

Hintergrundinfos (Version H)

Vorwort

Diese Informationen sind an die Belange des Grundpraktikums angepasst. Die etablierten Lehrbücher sollen *nicht* ersetzt, sondern ergänzt werden. *Anspruchsvollere* Themen erscheinen auf einem Niveau, welches dem physikalischen Grundpraktikum zugänglich ist.

Um anschauliche Assoziationen zu fördern, stellen wir vergrößerte Szenen vor. Wie bei „Karikaturen“ werden Details beiseite geschoben, damit wesentliche Aussagen um so prägnanter hervortreten. Es handelt sich um Modellvorstellungen der »klassischen« Physik, meistens um eine kinetische Betrachtung des idealen Gases. Für W 11 und W 5 wird „nach Drude“ eine Modellierung vorgestellt, die „kubistisch“ stark vergrößert wurde, jedoch in sich konsistent ist und qualitative mentale Vorstellungen fördert.

Lehrbücher binden die Nicht-Gleichgewichts-Erscheinungen *Wärmeleitfähigkeit* und *Thermoelektrizität* regelmäßig in den Formalismus der Transporttheorie¹ ein, „zu hoch“ fürs Grundpraktikum. Da nur wenige Seiten lang, wird die Beschreibung der Leitfähigkeiten für Ladung und Wärme „nach Drude“ im Abschnitt 5 vorgestellt. Eine Vertiefung im Abschnitt 11 erfasst dann auch Seebeck- und Peltier-Effekt.

Für den Versuch W 5 wichtige Informationen stehen im Teil 7 „Experimenteller Zugang“. Die Teile 8 „Anwendungsgebiete in der Praxis“ und 9 „Proviant“ starten mit geringen Anforderungen. Mit Abschnitt 9 beginnt auf Seite 65 die Beschreibung der Thermoelektrizität wie eine Expedition in das Gebiet der Nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik. Als mathematisches Rüstzeug genügt Erstsemester-Niveau.

Die Beschreibung thermoelektrischer Erscheinungen ist zu einem Quasi-Lehrbuch angewachsen, welches die Aufmerksamkeit auf den sprichwörtlichen Wald (die Hauptsätze der klassischen Thermodynamik) lenkt, den man vor lauter Bäumen (Formeln und Formalismen) aus dem Blick zu verlieren droht. Im Grunde ist es eine Rückbesinnung auf die ersten fünf Jahrzehnte ab 1854, nachdem William Thomson (Lord Kelvin) die zwei nach ihm benannten Relationen² herausfand.

Es wird mit Taylor-Entwicklung und „hinreichend kleinen“ Änderungen gerechnet, nicht mit Differenzialen, weil die Detailschärfe meist auf mesoskopische (und gröbere) Maßstäbe beschränkt bleibt. Letzteres rechtfertigt zugleich die klassische Sichtweise. Auf Thermodynamische Potenziale wird bewusst verzichtet, denn ihre Variablen sind Mittelwerte über Ensembles und müssten im Grenzgebiet zur Nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik kritisch hinterfragt werden.³

Betonung liegt auf der Anwendung empirisch begründeter Formeln und „Gesetze“ in Kombination mit Erhaltungsprinzipien und den Hauptsätzen⁴ der klassischen Thermodynamik. Anforderungen an die „physikalische Denke“ und an das Ausnutzen von „Prinzipien“ nehmen dabei zu.

Das Inhaltsverzeichnis ist eine Selektions-Hilfe

Inhaltsverzeichnis

1 [W (allg.)] Maßstäbe – was »mesoskopisch« und »Ensemble« bedeutet

6

¹ Weitere Stichworte: Boltzmann-Transportgleichung, Thermodynamik irreversibler Prozesse

² in diesen Hintergrundinfos durchgängig als Kelvin-Relationen bezeichnet

³ Das gilt allerdings auch für das Konzept des lokalen Gleichgewichtes und für weitere stillschweigende Annahmen.

⁴ Nullter, erster und zweiter Hauptsatz – ohne den dritten, da sich »klassische Physik« damit nicht sonderlich gut verträgt.

2	[W7] Zweiter Hauptsatz und Carnot-Effizienzen	7
2.1	[W7][W10] Clausius-Clapeyron-Gleichung	7
2.1.1	Eine reversible thermodynamische Hilfsmaschine	8
3	[W9] Wärmekapazität gewöhnlicher Gase, interpretiert mit dem klassischen Idealen Gas	10
3.1	[W9] Dilemma am Anfang des vorigen Jahrhunderts	10
3.1.1	Freiheitsgrade, mechanische bzw. thermodynamische	10
3.1.2	Gleichverteilungsprinzip	11
3.2	[W9] Versuchsziele	11
3.2.1	Kalorimetrie „im Verborgenen“	11
3.3	[W9] Anleihen bei der Quantenmechanik	14
3.3.1	Die Heisenberg'sche Unschärferelation:	14
3.4	[W9] zur Vorbereitungs-Aufgabe „Theoretische Werte“	15
4	[W5][W11] Ähnlichkeiten bei Ladungs- und Wärmeströmen, -Ansammlungen	16
4.1	[W5,W11] Transport von einem Ort zu einem anderen...	16
4.2	[W5,W11] Zu- und Abfluss am festen Ort im Laufe der Zeit	16
4.3	[W5,W11] Was der Begriff »Stromdichte« mit „Wind“ oder „Strömung“ zu tun hat	17
4.4	[W5,W11 (vertieft)] Konvektion versus Diffusion	19
4.5	[W5,W11] Ströme und Flüsse	20
5	[W11] Anwendung des Idealen Gases auf Ladungsträger im Festkörper	22
5.1	[W11] Begriffsbildungen	22
5.1.1	Driftgeschwindigkeit im gewöhnlichen Leben	22
5.1.2	Stoßzeit τ des „Elektronengases“	22
5.1.3	Weglänge ℓ des „Elektronengases“	23
5.1.4	Thermische Zufallsbewegung (random walk)	23
5.2	[W11] Elektrische Leitfähigkeit	23
5.3	[W11] Wärmeleitfähigkeit	24
5.3.1	Seitenblick auf die Wärmeleitfähigkeit des ruhenden idealen Gases und auf Konvektion	25
5.4	[W11] Wiedemann-Franz-Beziehung, Lorenz-Zahl	25
5.5	[W11] Magnetwiderstand	26
5.6	[W11] Wärmekapazität (klassisch) und Neu-Interpretation der Teilchendichte n	26
6	[W5] Einstieg in die Thermoelektrizität	28
6.1	Peltier-Effekt, Definition des Peltier-Koeffizienten	28
6.1.1	Klassisch-anschauliche Erklärung des Peltier-Effektes und Berechnung von Π	29
6.2	Seebeck-Effekt, Definition des Seebeck-Koeffizienten	29
6.2.1	Der Seebeck-Koeffizient als „Thermokraft“	30
6.2.2	Klassisch-anschauliche Erklärung des Seebeck-Effektes	31
6.3	Thomson'sche Wärme – lineare Energie-Umsetzung in beide Richtungen	32
6.4	Joule'sche Wärme – Einbahnstraße nicht-linearer Energie-Umsetzung	33
6.4.1	Zur Äquivalenz der Zweipole Strom- bzw. Spannungsquelle „mit Innenwiderstand“	33
6.5	Kelvin-Relation: thermodynamische Verwandtschaft von Seebeck- und Peltier-Effekt	35
6.5.1	Bestimmung des klassischen Seebeck-Koeffizienten α	36
7	[W5] Experimenteller Zugang zu Seebeck- und Peltier-Effekt im Praktikumsversuch	38
7.1	[W5] zur graphischen Auswertung (Wärmestrom)	39
7.2	[W5] Symbolsalat: Nomenklatur-Melange aus Elektrizitäts- und Wärmelehre	39
7.3	[W5] Vom Thermopaar zum Peltier-Modul bzw. zur Thermosäule	40
7.3.1	Richtungen, Vorzeichen und Polaritäten vereinbaren!	42

7.4	[W5 (Physik III)] Wärme- und Energiestrom-Wege	42
7.4.1	Bilanz der Energieströme	43
7.4.2	Leerlaufspannung, Thermoelement	45
7.4.3	Thermogenerator	45
7.4.4	Wärmepumpe	46
7.4.5	Vom Abstrakten zum Experiment: Messgröße „Klemmenspannung“	48
7.5	[W5 (Physik III)] Praktische Grenze des Peltier-Kühlers	49
7.5.1	Thermoelektrische Gütezahl; thermoelectric figure of merit	51
7.5.2	Die Lorenz-Zahl in der thermoelektrischen Gütezahl	52
7.5.3	Quantitative Erwartung am simplen Modell	52
7.6	[W5 (Physik III)] Effizienzen von Peltierkühler und Thermogenerator	54
7.6.1	Optimale Effizienzen, die man in der Literatur findet	54
7.6.2	Notwendig zur Herleitung: Vereinfachende Annahmen	55
7.6.3	Leistungszahl des Peltier-Kühlers	55
7.6.4	Leistungszahl des Peltier-Moduls als Heizwärmepumpe	58
7.6.5	Wirkungsgrad des Thermoelektrischen Generators	58
7.6.6	[W5 (bei Interesse)] Modell-Vergleich mit typischen Modulparametern	60
8	[W5] Anwendungsgebiete in der Praxis	62
8.1	[W5] Praktischer Nutzen des Seebeck-Effektes (Thermospannung, -Strom)	62
8.1.1	Thermoelement – Sonde zur Temperaturmessung	62
8.1.2	Thermosäule – Messung kleiner Temperaturunterschiede	62
8.1.3	Thermoelektrische Sicherung – Stromfluss wird genutzt	63
8.1.4	Thermogenerator – zur „Gewinnung“ elektrischer Energie	63
8.2	[W5] Halbleiter-basierende Thermopaare	64
8.3	[W5] Praktischer Nutzen des Peltier-Effektes	64
8.4	[W5] Thermoelektrische Module aus p- und n-leitenden Materialien	64
9	[W5] Gebündelte Einzelthemen – „Proviant“ zur Thermoelektrizität	65
9.1	[W5] Einleitung, Überblick	65
9.2	[W5] Erscheinungen charakterisieren und voneinander unterscheiden	66
9.2.1	Begriffe und Gesichtspunkte festklopfen	66
9.2.2	Abgrenzung der thermoelektrischen Effekte gegen „Konkurrenten und Begleiter“	71
9.3	[W5 (Physik III)] Gegenüberstellung: Kontaktspannung versus Thermoelektrizität	72
9.3.1	Warum die Kontaktspannung nicht Ursache der Thermokraft sein kann	73
9.3.2	Was in der Realität als Kunstfehler/Pfusch/Stümperei gilt	74
10	[W5] „Kletterpartie“: Herleitung der Kelvin-Relationen	75
10.1	[W5 (Physik III)] Grundlegende Unterscheidung: Reversibel oder irreversibel	75
10.1.1	Energie-Transport und -Umwandlung, umkehrbar (reversibel)	75
10.1.2	Nicht-umkehrbare (isotherme) Wärmeproduktion	76
10.1.3	Nicht-umkehrbarer Wärmetransport	76
10.2	[W5 (Physik III)] Herleitung der Kelvin-Relation (vereinfacht)	76
10.2.1	Kritische Würdigung mit Kommentaren und Hinweisen	78
10.3	[W5 (Physik III)] Zusammenstellung der für Thermoelektrizität wichtigen Gesichtspunkte	79
10.3.1	Linearität und konstante Koeffizienten	79
10.3.2	Joule'sche Wärme: Inhomogener Beitrag der linearen DGL.en	80
10.4	[W5, vertieft] Nachtrag: Betrachtungen zum Thomson-Effekt	81
10.4.1	Nachweis des Thomson-Effektes	82
10.4.2	Überschlägige „was wäre, wenn?“ -Rechnung	83
10.5	[W5, vertieft] Schlussbetrachtung: Eine Differenzialgleichung für die thermoelektrische Wärmetransport-Bilanz	86

11 Anhang zu W5	90
11.1 Das Sein des thermischen Gleichgewichts – und stationäre Arten des Nicht-Seins	90
11.2 Insel für „Klassische Thermoelektrizität“	90
11.2.1 Zutaten	91
11.2.2 Modell-Annahmen und Materialkonstanten der p- und n-Leiter	91
11.2.3 (Isothermer) Peltier-Koeffizient	93
11.2.4 (Isotherme) Elektrische Leitfähigkeit	94
11.2.5 (Isothermer) Peltier-Effekt, mit \vec{E} -Feld formuliert	95
11.3 Die „kubistische“ Modellierung	95
11.3.1 Spielregeln und Konventionen für die „kubistische“ Modellierung	95
11.3.2 Einschränkung auf „kubistische“ Bewegungsrichtungen im Temperaturgefälle	97
11.3.3 Präparation einer stationären Situation mit Temperaturgefälle in x -Richtung	97
11.3.4 Der konvektive Teilchenstrom	101
11.3.5 Der diffusive Teilchenstrom	102
11.3.6 Ein » <i>mikroskopischer thermischer Doppler-Effekt</i> «	106
11.3.7 Die diffusiven Wärmeströme	106
11.3.8 Missbrauch der „kubistischen“ Modellierung: Thermoelektrisches Feld in Ladungsstrom-loser Situation (Leerlauf)	107
11.3.9 Missbrauch der „kubistischen“ Modellierung: Wärmeleitung ohne Ladungs-Strom	109
11.3.10Thermospannung	110
11.4 Abschließende Würdigung der „kubistischen“ Modellierung	111
11.5 Diskussion häufiger Fehl-Interpretationen	112
11.6 Versuch(ung), genauer als „kubistisch“ zu rechnen	112

Standortbestimmung

Manche Praktikumsversuche kommen mit der **Gleichgewichts**-Thermodynamik aus:

- In W 3 hat man es zu tun mit einer ruhenden Gassäule oder mit abgeschlossenen Gasmengen, die man vor der Messwert-Ablesung zur Ruhe kommen ließ.
- In W 7 wird das dynamische Gleichgewicht bei Koexistenz zweier Aggregatzustände studiert.
- In W 9 wird *mechanische* Energie eines schwingenden Kolbens in innere Energie eines eingeschlossenen Gases (periodisch) umgesetzt. Quasistatischer Ablauf wird dabei stillschweigend angenommen.

Bei anderen Versuchen geschieht *Wärmeübertragung* in (theoretisch) quasi-statischer Weise, d.h. man nimmt zu jedem Zeitpunkt das Vorliegen einer Gleichgewichts-Situation „mit **vernachlässigbaren** Störeinflüssen“ an.

- In W 8 bzw. W 0 werden die zwei Situationen „vor“ und „nach“ der gewollten Wärmezufuhr als Gleichgewichtszustände betrachtet, die störende Wärmeübertragung zwischen Umgebung und Inventar des Kalorimeters als quasi-statischer Vorgang. .
- In W 10 (genauer: bei dem als Referenz dienenden Carnot-Prozess) wird für die reversibel durchzuführenden adiabaten bzw. isothermen Teilprozesse ein quasi-statischer Ablauf vorausgesetzt.

Prinzipielle Unvollkommenheiten der in W 10 gewählten Prozessführung sind als Störeinflüsse zwar nicht vernachlässigbar; sie verursachen Entropie-Zunahme und vermindern die Effizienz. Bei der Kompressions-Wärmepumpe mit Kondensator und Verdampfer zwingen Drosselventil und der Temperaturunterschied vom frisch komprimierten bis zum kondensierenden Wärmeträger dem Ablauf eine Richtung auf – er ist nicht mehr reversibel. Diese Erscheinung wird zur Kenntnis genommen, ist für den Versuch aber nicht von „messtechnischem“ Interesse.

Experimentell bestimmt werden (elektrische) Antriebs-Energie, Temperaturen und umgesetzte Wärmemengen, was einen **Vergleich praktischer** Leistungszahlen mit den *theoretischen* des Carnot-Prozesses ermöglicht.

In den Versuchen W 5 und W 11 werden Situationen studiert, die grundsätzlich nicht als thermisches Gleichgewicht gelten können, weil sie einen fortwährenden Transport von Wärme und/oder ein fortbestehendes Temperaturgefälle innerhalb zusammenhängender Materie **erfordern**.

Diese beiden Versuche behandeln beileibe **nicht** die allgemeinsten Möglichkeiten „jenseits des thermischen Gleichgewichtes“. Ins Blickfeld rücken vielmehr **kleine, (zeitlich) stationäre Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht**, bei denen jederzeit die gleiche makroskopische Situation vorliegt – insbesondere besitzt jedes betrachtete, räumlich feststehende makroskopische Volumenelement einen (bis auf statistische Schwankungen) konstanten Energiegehalt. Man darf eine zwar vom Ort abhängige, aber zeitlich konstante Temperatur einführen und von einem lokalen (Strömungs-) Gleichgewicht sprechen.

- In W 11 werden „nur“ Wärmeströme experimentell studiert, allerdings in verschiedenen, zu vergleichenden Materialien.
- In W 5 wird eine vorgegebene Anordnung studiert, in der ein Durchfluss elektrischer Ladung mit Durchfluss von Wärme verknüpft ist, und in der sich ein bestehender Temperaturunterschied als elektrischer Potenzialunterschied bemerkbar macht.

1 [W (allg.)] Maßstäbe – was »mesoskopisch« und »Ensemble« bedeutet

In physikalischen Beschreibungen wird gerne auf „Maßstäbe“ Bezug genommen, von „extrem groß“ (kosmologisch, astronomisch) über „extrem schnell“ (relativistisch) zu sehr klein (atomar, molekular) bis „extrem klein“ (Elementarteilchen, Kernbausteine). Oft sind die Übergänge fließend: Beispielsweise schließen sich bei der Stern-Entstehung Kernbausteine, Relativistik und Kosmologie nicht gegenseitig aus; die inzwischen im Alltag angekommene GPS-Technologie muss Effekte der allgemeinen Relativitätstheorie berücksichtigen. . . In der Thermodynamik benötigt man ein *Ensemble* „genügend vieler“ Teilchen, um Mittelwerte für Druck, Energie, Entropie, Temperatur, Volumen, Teilchenzahl u.a. in „hinreichender Genauigkeit“ verwenden zu können. In diesem Kontext spricht man vom *mesoskopischen* Maßstab, der gewöhnlich zwischen *mikroskopischem* – darunter versteht man atomare oder sub-atomare Abmessungen, die zwingend Quantenmechanik erfordern – und *makroskopischem* Weltbild des Alltags liegt.

Mit etwas Willkür assoziiere ich „mesoskopischen Maßstab“ mit (Linear-)Abmessungen im Bereich von $100\text{ nm} \cdot \cdot \cdot 1\text{ }\mu\text{m}$ für Ensembles aus ungefähr 10^8 Teilchen. Bei dieser Teilchenzahl wird eine gewisse „Körnigkeit“ evident, denn ein regelmäßig befüllter Würfel besitzt gerade noch 464 Teilchen längs einer Kante, was bei 100 nm Kantenlängen einen Abstand von gut 0.2 nm oder 2 \AA bedeutet. Höhere Anforderungen an „Präzision“ lassen sich ohne Vergrößerung des Ensembles erfüllen, wenn die Mittelung über die *Schar* erweitert wird um eine Mittelung über die *Zeit*.

Überschlagsrechnung: Ein Mol flüssiges Wasser beansprucht 18 cm^3 für 6×10^{23} Moleküle, d.h. 10^{-6} m^3 für 10^{23} Atome. Ein Würfel mit 100 nm Kantenlänge besitzt das Volumen 10^{-21} m^3 und fasst daher 10^8 Atome. Diese Teilchendichte ist repräsentativ für Atome *kondensierter Materie*. Weil Gase unter Normbedingungen ein Molvolumen von 22.4 dm^3 beanspruchen, das gut drei Zehnerpotenzen größer ist, liegt ihr typischer mesoskopischer Maßstab bei $1\text{ }\mu\text{m}$. Bei weiterer Verdünnung (Fein- oder gar Hochvakuum) werden die mesoskopischen Abmessungen makroskopisch – dermaßen verdünntes Gas hat in kleinen Behältern oder engen Rohren keine „eigene“ Temperatur mehr.

Faustregel: Ein Faktor von ungefähr 200 liegt jeweils zwischen

- 5 Å – **mikroskopisch (Atome, Moleküle, Nanotechnologie)**
- 100 nm – **mesoskopisch (Mikromechanik)**
- 20 µm – **makroskopisch (Feinmechanik, wie z.B. in Armbanduhren)**
- 4 mm – **makroskopisch (handlich)**
- 80 cm – **makroskopisch (Kühlschrank-groß)**

Die drei gegeneinander abgesetzten makroskopischen Maßstäbe sind im Alltag an Schatten-werfenden Hindernissen für elektromagnetischer Strahlung erfahrbar: Wärmestrahlung und sichtbares Licht / Satellitenempfang / Mobiltelefon und WLAN.

2 [W7] Zweiter Hauptsatz und Carnot-Effizienzen

2.1 [W7][W10] Clausius-Clapeyron-Gleichung

Zur formal korrekten Herleitung der *Clausius-Clapeyron-Gleichung* werden in Lehrbüchern *thermodynamische Potentiale* herangezogen. Wir wählen stattdessen einen (auf gewöhnlichem Verdampfen und Kondensieren basierenden) Zugang, der sich z.B. mit Hilfe des *Mollier-Diagramms* aus W 10 gut nachvollziehen lässt.

Die folgende Betrachtung ist auch in Lehrbüchern (z.B. Gerthsen) zu finden, allerdings bei Weitem nicht so ausführlich. Extensive Größen wie Volumen, Arbeit, Wärme sollen für ein Mol des Arbeitsmediums gelten.

Wir konstruieren eine Wärmekraftmaschine, die zwischen zwei Reservoirs mit (infinitesimal benachbarten) Temperaturen $T_{\text{kalt}} = T_{\text{cond}}$ und $T_{\text{warm}} = T_{\text{kalt}} + \Delta T = T_{\text{evap}}$ arbeitet. Ihr Arbeitszyklus besteht aus sechs Teilschritten, die sich im Mollier-Diagramm unmittelbar verfolgen lassen. Wir achten darauf, dass jeder Teilschritt reversibel geführt wird, d.h. diese Betrachtung ist idealisiert (rein theoretisch). Als Konsequenz muss diese Maschine, dem zweiten Hauptsatz zufolge, den *Carnot-Wirkungsgrad* besitzen.

1. Isobare und isotherme Kondensation bei Druck p_{cond} und Temperatur T_{cond} : Der (erste) Phasenübergang, bei dem latente Wärme und die Volumenänderung $\Delta V = V_{\text{gas}} - V_{\text{liq}}$, also auch mechanische Arbeit $\Delta V \cdot p_{\text{cond}}$ in nicht-infinitesimalem Umfang auftreten. Hier wird mechanische Arbeit „investiert“ und Wärme an das „kalte“ Reservoir abgegeben.
2. Isotherme Kompression der Flüssigkeit bis zum Zieldruck $p_{\text{evap}} = p_{\text{cond}} + \Delta p$. Auch hier wird mechanische Arbeit investiert. Die Volumenabnahme der Flüssigkeit ist $\propto \Delta p$.
3. Isobare Erwärmung der Flüssigkeit auf die zum Verdampfen erforderliche Temperatur $T_{\text{evap}} = T_{\text{cond}} + \Delta T$. Wir delegieren diese Herausforderung an eine reversible Heizwärmepumpe (Teilschritt B 1 in Abschnitt 2.1.1), die Antriebsenergie erfordert und dem kalten Reservoir Wärme entzieht. Die Volumenänderung der Flüssigkeit⁵ ist $\propto \Delta T$.
4. Isobares und isothermes Verdampfen bei p_{evap} und T_{evap} : Der (zweite) Phasenübergang, bei dem latente Wärme und mechanische Arbeit in nicht-infinitesimalem Umfang auftreten. Wärme wird dem „warmen“ Reservoir entnommen, mechanische Arbeit „produziert“.
5. Isotherme Expansion des Gases auf den Ausgangsdruck p_{cond} . Auch hier wird Wärme dem „warmen“ Reservoir entnommen und mechanische Arbeit „produziert“. Die Volumenzunahme des Gases ist $\propto \Delta p$.
6. Isobare Abkühlung der Gases auf die Ausgangstemperatur T_{cond} , damit Teilschritt 1 folgen kann. Wir delegieren diese Herausforderung an eine reversible Wärmekraftmaschine (Teilschritt A 2 in Abschnitt 2.1.1). Die Volumenabnahme des Gases ist $\propto \Delta T$, mechanische Arbeit wird aufgenommen.⁶

Nach Übertragung dieses Zyklus in ein $p - V$ -Diagramm wird die netto umgesetzte mechanische Arbeit von der umschlossenen Fläche repräsentiert, die aus einem großen Trapez und zwei kleinen Dreiecken besteht. Das eine Dreieck ist durch die Schritte 2 und 3 bestimmt, das andere durch 5 und 6. Die Flächen der Dreiecke gehen wie $\Delta p \cdot \Delta T$, die Fläche des Trapezes wird zu $\Delta p \cdot \Delta V$. Bei infinitesimalem ΔT verschwinden die Dreiecksflächen relativ zu der Trapezfläche. Wegen Energieerhaltung unterscheiden sich die latenten Wärmen beim Kondensieren und Verdampfen genau um die Trapezfläche. Im Vergleich zu den latenten Wärmen ist dieser Unterschied wie Δp infinitesimal klein. Für unsere Belange ist r

⁵ Im Normalfall dehnt sich die Flüssigkeit aus und verrichtet Arbeit. Das Vorzeichen ist hier aber unwesentlich – uns ist Proportionalität zur infinitesimalen Größe ΔT wichtig, wir wollen diese Volumenänderung als infinitesimal abstempeln.

⁶ Wie im Teilschritt 3 geht es um die Proportionalität zu ΔT – Vorzeichen ist unwichtig.

die aus dem wärmeren Bad aufgenommene Wärme und die Trapezfläche die gewonnene mechanische Arbeit, für die wegen reversibler Prozessführung der Carnot-Wirkungsgrad gilt:

$$\frac{\text{mech. Arbeit}}{\text{Wärmezufuhr}} = \frac{\Delta p \cdot \Delta V}{r} \stackrel{!}{=} \frac{\Delta T}{T_{\text{warm}}} = \eta_{\text{Carnot}} \quad (1)$$

Umstellen ergibt die Clausius-Clapeyron-Gleichung, wie sie in W 7 angeführt wird:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{r}{\Delta V \cdot T} \quad (2)$$

Will man eine analoge Betrachtung an einem „anormalen“ Phasenübergang wie der Schmelzlinie des Wassers mit negativem dp/dT durchführen, so hat die Forderung $T_{\text{warm}} > T_{\text{kalt}}$ Priorität: Der Zyklus muss weiterhin bei T_{warm} Wärme aufnehmen und netto mechanische Arbeit verrichten, d.h. im $p - V$ -Diagramm im Uhrzeigersinn umlaufen. Das erzwingt die Abfolge

1. (warm) Schmelzen unter Kontraktion
2. isotherme Kompression mit Kontraktion
3. isobares Abkühlen mit Expansion
4. (kalt) Erstarren unter Expansion
5. isotherme Entspannung mit Expansion
6. isobares Erwärmen mit Kontraktion.

mit dem zunächst überraschenden Ergebnis, dass der nutzbare Überschuss an mechanischer Arbeit beim *Abkühlen und Erstarren* freigesetzt wird. Aus dem täglichen Leben ist wohlbekannt, dass frostbedingte Straßenschäden eine Folge dieses Überschusses sind, dessen theoretischem „Nutzen“ allerdings meist widersprochen wird. . .

2.1.1 Eine reversible thermodynamische Hilfsmaschine

Die für Lehrzwecke gewählten Kreisprozesse zur Behandlung thermodynamischer Maschinen arbeiten in der Regel zwischen genau zwei Wärmebädern mit konstanten Temperaturen, weil sich dann ein Hinweis auf den zweiten Hauptsatz und ein Vergleich mit dem *Carnot-Wirkungsgrad* anbietet: Genau bei vollständig *reversibler* Prozessführung wird letzterer erzielt, sonst ist er geringer.

Unsere Hilfsmaschine ist anders: Sie arbeitet zyklisch mit einer geeignet großen Menge eines (idealen) Gases, ist jedoch Bestandteil einer größeren Maschine und macht Gebrauch vom selben „kalten“ Wärmebad (T_{kalt}) wie jene und von derselben Quelle/Senke für mechanische Arbeit, nicht aber von ihrem „warmen“ Wärmebad (T_{warm}). Als Besonderheit dient das Arbeitsmedium der größeren Maschine als Wärme-Reservoir mit „der höheren“, allerdings variablen Temperatur. Die Arbeitsmedien werden nie miteinander vermischt – es wird lediglich einen Teilzyklus lang thermischer Kontakt hergestellt. Primär wollen wir herausarbeiten, dass alle Teilschritte (theoretisch) reversibel sind.⁷

Laufrichtung als Wärmekraftmaschine

- A 1. Isentrope (reversibel adiabatische) Kompression. Temperatur steigt von anfangs T_{kalt} auf T_{warm} unter Aufnahme mechanischer Arbeit.
- A 2. Mit dem Medium der größeren Maschine (Teilschritt 6) in Wärmekontakt: Reversible nicht-adiabatische Expansion unter Abgabe mechanischer Arbeit⁸ und Wärmefreisetzung aus der größeren Maschine, bis die beiden Arbeitsmedien gemeinsame Temperatur bei T_{kalt} angekommen ist.

⁷ Die Effizienz der Hilfsmaschine ist Nebensache; man könnte sie bestimmen, was aber eine Zerlegung in „unendlich viele“ Folgen isothermer und adiabatischer Teilschritte erfordert – für die diskreten Zwischentemperaturen gelten Carnot-Effizienzen.

⁸ Die Arbeit der größeren Maschine ist darin nicht enthalten

A 3. Mit dem T_{kalt} -Wärmebad im Wärmekontakt: Reversible isotherme Kompression bis zum Startzustand unter Wärmeabgabe und Aufnahme mechanischer Arbeit.

Die Schritte A 1 und A 3 erfolgen unabhängig von der „größeren Maschine“. Wie das Arbeitsmedium der größeren Maschine wieder zu T_{warm} gelangt, ist für diese Hilfsmaschine ohne Bedeutung – die Schritte 1, 2, 4 und 5 sind thermisch isoliert gegenüber Hilfsmaschine(n), und für 3 stellt man ggf. eine zweite Hilfsmaschine bereit.

Laufrichtung als Wärmepumpe

B 1. Mit dem Medium der größeren Maschine in Wärmekontakt, Anfangstemperatur beträgt T_{kalt} : Reversible nicht-adiabatische Kompression unter Aufnahme mechanischer Arbeit⁸ und Wärmeabgabe an die größere Maschine, bis die beiden Arbeitsmedien gemeinsame Temperatur bei T_{warm} angekommen ist.

B 2. Isentrope (reversibel adiabatische) Expansion. Temperatur fällt von anfangs T_{warm} auf T_{kalt} unter Abgabe mechanischer Arbeit.

B 3. Mit dem T_{kalt} -Wärmebad im Wärmekontakt: Reversible isotherme Expansion bis zum Startzustand unter Wärmehaufnahme und Abgabe mechanischer Arbeit.

Die Schritte B 2 und B 3 erfolgen unabhängig von der „größeren Maschine“. Wie das Arbeitsmedium der größeren Maschine wieder zu T_{kalt} gelangt, ist für diese Hilfsmaschine ohne Bedeutung.

Randbemerkung: In der beschriebenen Weise genügt *eine* Hilfsmaschine, die abwechselnd als Wärmekraftmaschine bzw. Wärmepumpe genutzt wird: Ihre Teilschritte lassen sich zum Zyklus $A 1 \rightarrow A 2[6] \rightarrow A 3 \rightarrow B 1[3] \rightarrow B 2 \rightarrow B 3 \rightarrow A 1 \dots$ kombinieren, der mit dem Zyklus $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3[B 1] \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6[A 2] \rightarrow 1 \dots$ der größeren Maschine an zwei Stellen synchronisiert ist.

3 [W9] Wärmekapazität gewöhnlicher Gase, interpretiert mit dem klassischen Idealen Gas

3.1 [W9] Dilemma am Anfang des vorigen Jahrhunderts

Die molare Wärmekapazität C_V vieler Gase, die die Zustandsgleichung ($pV = nRT$, n =Stoffmenge) idealen Gase gut erfüllen, wird mit der klassischen kinetischen Gastheorie (für Punktmassen) nicht zufriedenstellend beschrieben.

Die kinetische Theorie des idealen Gases führt unmittelbar auf die Zustandsgleichung des idealen Gases, welche empirisch universell auch für reale Gase zutrifft, sofern deren Partikel elektrisch neutral sind, ihre Anzahldichte gering (verdünntes Gas) und die Temperatur deutlich größer als ihre Kondensations-temperatur ist – notwendige Voraussetzung dafür, dass die Bewegung des einzelnen Gasparkels „fast immer“ ein ungestörter freier Flug ist.

Für Gase, deren Partikel einzelne Atome sind (z.B. Edelgase⁹), trifft auch die Vorhersage dieser kinetischen Theorie der Massensysteme für die molare Wärmekapazität zu; letztere ist ausschließlich der kinetischen Energie der Massensystem-Bewegung zugeordnet.

Mit dieser Zuordnung steht die klassische Theorie (Modellbeschreibung) vor der ersten gravierenden *Einschränkung* ihrer Anwendbarkeit:

3.1.1 Freiheitsgrade, mechanische bzw. thermodynamische

Der Versuch W9 zeigt, dass die molare Wärmekapazität C_V von „Molekül-Gasen“ (neutrale Gasparkel, bestehend aus Verbund mehrerer Atome) größer ist als der universelle Wert für „Einzelsystem-Gase“. Zudem wächst C_V mit der „Komplexität“ der Gasmoleküle.

Zur Deutung dieser experimentell belegten Tatsache wird die klassische Modellbeschreibung *erweitert* um *innere Freiheitsgrade* der Molekülbewegung. Nun wird unterschieden zwischen der

- *Bewegung des Massenschwerpunktes* – nur diese macht sich beim Impulsübertrag¹⁰ an makroskopischen Hindernissen (z.B. Behälterwänden) als *Druck* bemerkbar, kann gemäß erstem Hauptsatz ($\Delta U = \Delta Q + \Delta W$) als Abgabe mechanischer Arbeit ($-\Delta W = p\Delta V$) ausgenutzt werden und erscheint in der Differenz der Wärmekapazitäten C_p und C_V – und der
- *Gesamtheit aller Beiträge* zur inneren Energie U , welche den Energiegehalt einer gegebenen Gasmenge ausmacht und für C_V maßgebend ist.

Unterschiedliche Ausprägung dieser Anteile wirkt sich unmittelbar auf den Adiabatenkoeffizient aus: $\kappa = \frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{C_p - C_V}{C_V}$. Je mehr thermische Energie (anteilig) auf Formen von „Nicht-Schwerpunkts-Bewegung“ entfällt, desto weniger unterscheidet sich κ vom Wert Eins. Als diesbezüglichen Grenzfall ansehen kann man:

1. Das *Wärmebad* dient häufig als Hilfsmittel zur theoretischen Beschreibung isothermer Abläufe, nämlich als Quelle oder Senke beliebig großer Wärmemengen ΔQ bei konstanter Temperatur, ohne die Bilanz mechanischer Arbeitsumsätze zu ändern ($\Delta W = 0$). Gewissermaßen besitzt es ausschließlich innere Freiheitsgrade, und davon beliebig viele.
2. Die Poisson-Gleichung geht für $\kappa \rightarrow 1$ über in ($pV = \text{const}$), das Gesetz von Boyle-Mariotte für isotherme Zustandsänderungen des idealen Gases.

Die Mechanik des kräftefreien *starr*en Körpers liefert zwei Beiträge zur Bewegungsenergie des (starr)en Moleküls; sie stammen aus Translation des Massenschwerpunktes in drei Raumdimensionen und Rotationen um drei Hauptträgheitsachsen durch den Massenschwerpunkt. Die Anzahl unabhängiger Koordinaten (Dimensionalität) zur Beschreibung seiner Bewegung nennt man Anzahl der *mechanischen Freiheitsgrade*, hier also sechs. Trägt ein mechanischer Freiheitsgrad einen nicht-verschwindenden Summanden

⁹ bei höherer Temperatur weiterhin die Dämpfe „niedrigsiedender“ Metalle

¹⁰ Mittelwert über die Wand-Stöße vieler Moleküle

zur Bewegungsenergie bei, so gilt er auch als *thermodynamischer Freiheitsgrad*. Liegen alle Massenpunkte auf der Figurenachse, so ist letztere immer eine der drei Hauptträgheitsachsen und hat Trägheitsmoment Null. Ein derartiges Molekül besitzt weiterhin sechs mechanische Freiheitsgrade (einer davon ist „langweilig“), aber nur fünf thermodynamische.

3.1.2 Gleichverteilungsprinzip

Unter der Annahme (Hypothese, Postulat), dass im thermischen Gleichgewicht alle thermodynamischen Freiheitsgrade gleichberechtigt am Energiehaushalt teilhaben, ergeben sich drei verschiedene molare Wärmekapazitäten C_V für klassische ideale Gase starrer Partikel. Sie werden von der Partikelgestalt bestimmt und stehen deshalb zueinander im Verhältnis 3 : 5 : 6.

Wie im vorigen Abschnitt angesprochen, lässt sich die Energie innerer Molekül-Freiheitsgrade nicht unmittelbar in makroskopische mechanische Arbeit umsetzen. Eine Konsequenz des Gleichverteilungsprinzips ist allerdings, dass z.B. bei (quasistatischer) adiabater Expansion zwar nur die Schwerpunktimpulse bei Wandstößen die mechanische Arbeit verrichten, zugleich aber weitaus mehr Stöße im Inneren des Gasvolumens für den Fortbestand des thermischen Gleichgewichts sorgen und dabei auch „innere“ Bewegungsenergie in Schwerpunktbewegung umsetzen – ein Defizit an Schwerpunktsenergie relativ zur Energie innerer Freiheitsgrade wird umgehend ausgeglichen. Versuch W9 nutzt das aus: das Gas wirkt wie eine mechanische Feder, die mit der Masse des Kolbens mechanische Energie im Wechsel austauscht. Die (indirekte) Teilhabe innerer Freiheitsgrade am mechanischen Energieumsatz macht der mechanischen Messung *alle* Freiheitsgrade zugänglich. Im Vergleich zu einem Gas ohne innere Freiheitsgrade wird beim Gas mit inneren Freiheitsgraden die Temperaturänderung verringert, welche die Kolbenbewegung begleitet. Letztlich fällt dadurch die effektive Federkonstante des Gases kleiner aus.

Tatsächlich lassen sich mit dieser (um innere Freiheitsgrade des starren Körpers) erweiterten klassischen Theorie einige Molekül-gase beschreiben – dazu gehören Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle der Luft – aber nur in beschränkten Temperaturbereichen.

3.2 [W9] Versuchsziele

1. Im Versuch W9 soll experimentell bestätigt werden, dass die Befunde an Argon und Luft mit der bislang skizzierten klassischen Beschreibung verträglich sind.
2. Dabei müssen Unvollkommenheiten des Messverfahrens angemessen gewürdigt, d.h. herausgearbeitet und diskutiert werden – insbesondere werden die mit jedem Gas in Kontakt stehenden Wandoberflächen an dessen Temperaturwechseln teilhaben und sich gemäß Glchg (5) wie zusätzliche innere Freiheitsgrade bemerkbar machen.
3. Außerdem gilt es zu zeigen, dass das (ebenfalls lineare) CO_2 -Molekül vom Befund für Luft so weit abweicht, dass man das nicht einfach als „Messunsicherheit“ abtun kann. Das Auswerteverfahren bedient sich deshalb statistischer Kenngrößen einer „Zufallsvariablen“, welche als Steigung von Ursprungsgeraden visualisiert wird, und bestimmt ihre Standardabweichung.

3.2.1 Kalorimetrie „im Verborgenen“

Die Apparatur¹¹ ist primär für Resonanzversuche in der Mechanik konzipiert – mit variabler (positionsabhängiger) Federkonstante. Sie wurde an der hiesigen Physik um Gasmanipulationshilfen ergänzt und thematisch in die Thermodynamik platziert:

Die Apparatur stellt nämlich ein (spezialisiertes) Kalorimeter dar! Anders als bei den Versuchen W5, W8, W10 dient nicht Wasser, sondern ein Gas als „fluides“ Medium, dessen Temperaturänderung ΔT in Abhängigkeit einer Energiezufuhr untersucht wird.

Im Wortsinn ist ein Kalorimeter ein Messgerät für Wärmemengen – man geht in der Regel davon aus, dass eine zugeführte bzw. umgesetzte Wärmemenge bestimmt werden soll. Bei vielen Anwendungen ist

¹¹ Der Anbieter Leybold Didactic nennt sie „Gasfeder-Resonanzgerät“

der Wärmeumsatz mit einer Temperaturänderung verknüpft, die als Messgröße genutzt wird. Wegen des ersten Hauptsatzes sind folgende Vorgehensweisen von grundlegender Bedeutung:

- Isochorer Wärmeumsatz an eingesperrter Gasmenge
- Isobarer Wärmeumsatz im Vakuum ($p = 0$) – üblich an Festkörpern bei Temperaturen weit unter merklicher Verdampfung
- Isobarer Wärmeumsatz bei endlichem Druck (häufig 1 bar) an (vorzugsweise strömenden) Gasen oder Flüssigkeiten, aber auch an Festkörpern oder „Schüttgut“ in einem fluiden Druck- und Wärmeübertragungsmedium mit bekannten Eigenschaften.

Der prinzipielle Vorzug einer Kalorimetrie im Vakuum oder bei festem Volumen besteht im Wegfall mechanischer (Ausdehnungs-)Arbeit, die apparativen Herausforderungen bei endlichen Drücken bestehen aber im Konstanthalten des Probenvolumens und im Wärmekontakt der Behälterwände mit dem Material der Probe. Quasistatische oder stationäre isobare Verfahren sind in der Praxis beliebt, da Herstellung bzw. Kontrolle des Druckes nicht unmittelbar am Messobjekt „zupacken“ muss – ein wichtiger Gesichtspunkt bei Bestimmung von Reaktions- oder Phasenumwandlungswärmen. Allerdings muss die Volumenänderung berücksichtigt werden, entweder durch Messung oder mittels Zustandsgleichung.

An gasförmigen Medien sind beide Verfahrensweisen (isobar bzw. isochor) praktikabel und bedeutsam, da ihre Befunde (molare Wärmekapazitäten C_p und C_V) Rückschlüsse auf die Gestalt der Gasteilchen und auf Wechselwirkung zwischen ihnen erlauben. Unter der **Vorbedingung** „idealen“ Verhaltens (nicht-wechselwirkende Massepunkte, Zustandsgleichung $pV = nRT$) gilt $C_p - C_V = R$, und die Information zur Gestalt der Gasteilchen ist bereits im Quotient $\kappa = C_p/C_V$ enthalten, weil dann $C_V = R/(\kappa - 1)$ gilt.

Also:

1. **Adiabater Einschluss:**

Wände halten ein fluides Medium gefangen. Zur Position der Stirnfläche eines Kolbens bei x_0 gehört das „Messvolumen“ V_0 . Zudem sollen sie den Wärmeaustausch mit der Außenwelt unterdrücken.

2. **Mechanische Energiezufuhr:**

Durch Verschiebung des Kolbens wird Kompressionsarbeit ΔW am Medium verrichtet und in einen Zuwachs ΔU seiner inneren Energie verwandelt,¹² wodurch die Temperatur um ΔT ansteigt:

$$F \cdot (-\Delta x) = p \cdot (-\Delta V) = \Delta W = \Delta U.$$

Kraft F bzw. Druck p verändern sich allerdings beim Verschieben des Kolbens, es gilt

$$\Delta U = \int_{U(x_0)}^{U(x_0+\Delta x)} dU = \int_{T_0}^{T_0+\Delta T} \frac{dU}{dT} \cdot dT = - \int_{x_0}^{x_0+\Delta x} F(x) \cdot dx = - \int_{V_0}^{V_0+\Delta V} p(V, T(V)) \cdot dV$$

Zur korrekten Beschreibung ist eine *Differenzialgleichung* (DGL) erforderlich:

$$dU = -p(V, T(V)) \cdot dV$$

Gemäß kinetischer Theorie ist die innere Energie des idealen Gas proportional zur Temperatur T , aber unabhängig von Druck und Volumen. Es gilt nämlich $dU = c_V \cdot dT = n \cdot C_V \cdot dT$. Im Allgemeinen – siehe Abschnitt 3.3 – ist C_V schwach temperaturabhängig, was hier aber nicht stört. Außerdem folgt aus der Zustandsgleichung ($pV = nRT$) des idealen Gases

$$p = (nR) \cdot (T/V) = n \cdot (C_p - C_V) \cdot (T/V) \quad . \text{ Die DGL lautet nun } C_V \cdot \frac{dT}{T} = -(C_p - C_V) \cdot \frac{dV}{V}$$

¹² Dank des ersten Hauptsatzes sind Beiträge von Wärme und mechanischer Arbeit zur inneren Energie gleichberechtigt. Beim gewöhnlichen Kalorimeter wird die innere Energie nur durch Wärmezufuhr erhöht, in der vorliegenden Apparatur nur durch mechanische Arbeit. Obwohl in ihnen keine Temperaturmessung erfolgt, werden manche Detektoren an Teilchenbeschleunigern dennoch als Kalorimeter bezeichnet, weil sie die Energie messen, welche von den Projektilen im Detektor-Innenen *abgegeben* wird.

3. Rückmeldung der Temperaturänderung:

Das Gas ist Messobjekt und Messgerät¹³ zugleich, denn es meldet seine Temperaturänderung in mechanischer Weise als Druck- bzw. Kraftänderung: $\Delta W \rightarrow \Delta U \rightarrow \Delta T \rightarrow \Delta p \rightarrow \Delta F$

Für ein *ideales* Gas folgt die Abhängigkeit zwischen ΔT und ΔF aus der Zustandsgleichung:

$$\Delta F = A \cdot \Delta p \text{ und } (V_0 + \Delta V) \cdot (p_0 + \Delta p) = nR \cdot (T_0 + \Delta T)$$

4. Adiabatenexponent als Befund:

„Mechanische Energiezufuhr“ wird mit $C_p - C_V$ beschrieben (nämlich mit der rechten Seite der DGL), die Wirkung dieser Energiezufuhr als Temperaturänderung ΔT und „Rückmeldung“ (ΔF) hingegen mit C_V (linke Seite der DGL). Integrieren obiger DGL liefert die Poissongleichung.

Zufuhr $\int F(x) dx$ und Rückmeldung $F(x)$ sind mechanisch gekoppelt (Kolbenbewegung). Die Versuchsanleitung schildert den Weg zur Bestimmung einer Federkonstanten D , die das Verhältnis (Adiabatenexponent) $\kappa = C_p/C_V = 1 + (C_p - C_V)/C_V$ enthält.

5. Deutung mit Freiheitsgraden f_{Gas} der Moleküle:

Beschreibt man das untersuchte Gas anhand der kinetischen Theorie mit der Anzahl f_{Gas} seiner Freiheitsgrade, so gilt $\kappa = 1 + 2/f_{\text{Gas}}$. Umgekehrt folgt $f_{\text{Gas}} = 2/(\kappa - 1)$.

6. Realität „Kalorimeterkonstante“:

Wenn sich die Temperatur der fluiden Kalorimeterfüllung ändert, nehmen gewisse Regionen der Apparatur daran teil – Zonen der Behälterwände, die das Fluid unmittelbar berühren (unvermeidlich), weiterhin Thermometer und Rührwerkzeuge (soweit vorhanden). Diese Teilnehmer sind formstabil, bei Kompression des Fluids zapfen sie dem Fluid ausschließlich Wärme $\Delta Q_{\text{Behälter}} = K(V_0) \cdot \Delta T$ ab – die Berechnungsvorschrift für mechanische Arbeit bleibt unverändert, insbesondere die Differenz $n \cdot (C_p - C_V)$.

Annahme: Die vom Volumen abhängige Wärmekapazität $K(V_0)$ des Behälters ist einfach¹⁴ proportional zu V_0 , d.h. $K(V_0) = (V_0/V_{\text{mol}}) \cdot \tilde{K} = n \cdot \tilde{K}$. Die Größe \tilde{K} nennen wir *Kalorimeterkonstante*, eine Gerätekonstante mit der Maßeinheit¹⁵ $[\tilde{K}] = \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. Bei nur kleinen Auslenkungen des Kolbens aus der Ruhelage gilt $n = V_0/V_{\text{mol}} \simeq V/V_{\text{mol}}$. Wie üblich ist V_{mol} das Molvolumen des idealen Gases bei der (Durchschnitts-)Temperatur des Experiments. Der Anleitung entsprechend sind $C_p = (f_{\text{Gas}} + 2) \cdot R/2$ und $C_V = f_{\text{Gas}} \cdot R/2$ die aufs Mol bezogenen Wärmekapazitäten des gewählten Gases für isobare bzw. isochore Prozessführung. Auf das betrachtete Gasvolumen werden sie erst mittels $n = V_0/V_{\text{mol}}$ umskaliert, dieselbe Skaliervorschrift gilt für \tilde{K} .

Die dem Gas zugewandte Rohrwand-Fläche steigert sowohl C_p als auch C_V um \tilde{K} :

$$C_{p,\text{eff}} = C_p + \tilde{K} = (f_{\text{Gas}} + 2) \cdot R/2 + \tilde{K} \quad C_{V,\text{eff}} = C_V + \tilde{K} = f_{\text{Gas}} \cdot R/2 + \tilde{K} \quad (3)$$

Unverändert bleibt die Differenz $C_{p,\text{eff}} - C_{V,\text{eff}} = C_p - C_V = R$.

Der Zusammenhang zwischen Kompressionsarbeit und Temperaturanstieg lautet jetzt:

$$C_{V,\text{eff}} \cdot \frac{dT}{T} = -(C_{p,\text{eff}} - C_{V,\text{eff}}) \cdot \frac{dV}{V} \quad (4)$$

Beim Bruch dV/V ist unerheblich, ob V aufs Mol oder die aktuelle Stoffmenge bezogen wird.

Wie zuvor liefert (4) die Poisson-Gleichung, nun mit dem neuen Adiabatenexponenten

$$\kappa_{\text{mess}} = \frac{C_{p,\text{eff}}}{C_{V,\text{eff}}} = 1 + \frac{C_{p,\text{eff}} - C_{V,\text{eff}}}{C_{V,\text{eff}}} = 1 + \frac{R}{f_{\text{Gas}} \cdot R/2 + \tilde{K}} = 1 + \frac{2}{f_{\text{Gas}} + \tilde{f}} = 1 + \frac{2}{f_{\text{mess}}} \quad (5)$$

7. Fazit:

Der Einfluss der Behälterwand lässt sich als Zusatzbeitrag $\tilde{f} = 2\tilde{K}/R$ zu den Freiheitsgraden f_{Gas} des Gases schreiben: $f_{\text{mess}} = f_{\text{Gas}} + \tilde{f}$.

\tilde{f} hängt von der Apparatur ab, nicht vom Gas.

¹³ der Mess-Ingenieur würde wohl *Messgrößen-Umformer* dazu sagen

¹⁴ proportional zur Länge eines schlanken Zylinders, d.h. Beiträge von Boden und Decke vernachlässigt.

¹⁵ Fallstrick: der Term „mol“ wird durch den Skalierfaktor $n = (V_0/V_{\text{mol}})$ verursacht, nicht vom Gerät!

3.3 [W9] Anleihen bei der Quantenmechanik

In der Literatur (und als Vorlesungsstoff) liefert H_2 , das einfachste und leichteste zweiatomige Molekül, ein Paradebeispiel für die Gültigkeitsgrenzen der klassischen Beschreibung: Es gibt drei auffällige Temperaturbereiche, wobei das Molekül zunächst nur drei Freiheitsgrade besitzt (unterhalb ca. 70 K), dann fünf (ab 300 K bis ca. 600 K) und schließlich sieben (oberhalb 3000 K). Eine graphische Darstellung »Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität von Wasserstoff (-Molekülgas)«¹⁶ gibt es im Halliday-Resnick: Physik I und im Physikbuch von Dransfeld-Kienle-Kalvius.

Erst die Quantenphysik steuert Argumente zum Verständnis dieser Befunde bei. Für die Belange des Grundpraktikums begnügen wir uns mit folgender Kernaussage der Quantenmechanik:

3.3.1 Die Heisenberg'sche Unschärferelation:

Das Produkt aus Ortsunsicherheit und Impulsunsicherheit¹⁷ beträgt mindestens $\hbar/2$.

1. Der Massenschwerpunkt (d.h. das Molekül) darf sich „überall“ im Raum aufhalten – seine individuelle Position ist für das Vorliegen des Systemzustandes „thermisches Gleichgewicht“ irrelevant. Im Gegenzug ist nach den Regeln der Quantenmechanik die kräftefreie Schwerpunktbewegung mit jeder beliebigen konstanten Geschwindigkeit *erlaubt*.¹⁸

Es gibt kein Hindernis, die Teilchengeschwindigkeiten entsprechend der Maxwell-Boltzmann-Verteilung beizubehalten. Die drei thermodynamischen Freiheitsgrade der Schwerpunktsbewegung überstehen den Wechsel von klassischen zu quantenmechanischen Regeln unbeschadet.

2. Die Rotation eines starren Körpers um Achsen durch seinen Massenschwerpunkt ist räumlich auf das Innere einer Kugel um eben diesen Schwerpunkt eingegrenzt – ihr Volumen V_{Ort} bestimmt die größtmögliche Ortsunsicherheit. Im dazu komplementären dreidimensionalen „Impulsraum“ muss jeder quantenmechanisch *erlaubte* Zustand ein Volumen von mindestens $(\hbar/2)^3/V_{\text{Ort}}$ „für sich allein“ beanspruchen. Die erlaubten Energien¹⁹ für Rotations-Zustände weisen Mindest-Abstände untereinander auf, das Energiespektrum ist *diskret*.

Ist die Temperatur des Gases so niedrig, dass die beim Stoß zweier Moleküle zur Umverteilung verfügbare thermische Energie – in Summe typisch $3 \cdot k_B T$ – deutlich kleiner bleibt als der Energieabstand vom Rotations-Grundzustand zum nächstliegenden „angeregten Zustand“, dann kann kein Molekül eine Rotation starten – diese Bewegungsform und ihre Freiheitsgrade ist/sind „eingefroren“.

Damit wird das Tieftemperatur-Plateau in C_V von H_2 mit dem Wert für drei Freiheitsgrade einsichtig, ebenso der „weiche Anstieg um zwei Freiheitsgrade“ auf das Raumtemperatur-Plateau.

3. Moleküle sind nicht starr – die für ihr Bestehen verantwortlichen anziehenden und abstoßenden Kräfte heben sich nur gegenseitig auf – es gibt ein Minimum in der Abhängigkeit der potenziellen Energie von den relativen Atomabständen, welches die Gleichgewichtskonfiguration (Ruhelage) kennzeichnet. Auslenkung aus der Ruhelage ist möglich, sobald dazu Energie bereit steht – Moleküle können schwingen, d.h. ihre Gestalt ändern. Der Massenschwerpunkt wird davon nicht beeinflusst.

Verglichen mit dem Kugelvolumen der Rotation ist das für Oszillation beanspruchte „variable, ergo unsichere“ Volumen deutlich kleiner. Als Konsequenz sind die Mindestabstände zwischen den diskreten Schwingungsenergien deutlich größer als zwischen Rotationsenergien.

Ist die Temperatur des Gases noch so niedrig, dass die zur Umverteilung verfügbare thermische Energie beim Stoß zweier (möglicherweise) rotierender Moleküle – in Summe typisch $(5 \cdot \cdot \cdot 6) \cdot k_B T$

¹⁶ Füttert man eine bekannte Suchmaschine mit allen drei hervorgehobenen Brocken, führt der Link [www.ecs.hs-osnabrueck.de/...](http://www.ecs.hs-osnabrueck.de/) zu einem kurzen (30 kB) PDF mit solch einem Graph

¹⁷ mit m als Skalierfaktor also gleichbedeutend mit Geschwindigkeitsunsicherheit

¹⁸ man sagt: Das zugehörige Spektrum der kinetischen Energie ist *kontinuierlich*.

¹⁹ Bekanntlich ist $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$, und der rechte Ausdruck hat auch in der Quantenmechanik Bestand.

– deutlich kleiner bleibt als der Energieabstand vom Schwingungs-Grundzustand zum nächstliegenden „angeregten Zustand“, dann kann kein Molekül in Schwingung versetzt werden – diese(r) Freiheitsgrad(e) ist/sind „eingefroren“.

Ist die Temperatur allerdings hoch genug, dass die Gasmoleküle munter schwingen, dann ist eine Besonderheit zu beachten, welche schon in klassischer Sichtweise evident ist:

Die Energie eines (ungedämpften) Oszillators ist zeitlich konstant, aber sie pendelt zeitabhängig zwischen potenzieller Energie und kinetischer. Beim harmonischen Oszillator sind die zeitlichen *Mittelwerte* der beiden Energieformen gleich (Gleiche Beiträge von Sinus und Cosinus zum zeitlicher Mittelwert der Summe $\sin^2(t) + \cos^2(t) = 1$). Stoßen zwei Moleküle aufeinander, können sie Energie nur über den Impuls austauschen: im Sinne des idealen Gases ist ihr Stoß ein infinitesimal kurzes Ereignis – für interne Ortsveränderungen ist keine Zeit. Deshalb gilt der Mittelwert der *kinetischen* Schwingungsenergie als ein voller Repräsentant bei der Zählung thermodynamischer Freiheitsgrade. Eine Änderung dieses Mittelwertes (z.B. mittels Wärmezufuhr zwecks Messung der Wärmekapazität) erfordert aber doppelt soviel Energieumsatz wie bei nur einem thermodynamischen Freiheitsgrad, weil der Mittelwert der *potenziellen* Schwingungsenergie in gleichem Maße geändert werden muss.

Merke: Beim Zusammenstellen (Aufzählen) der *thermodynamischen* Freiheitsgrade hat jeder „mechanische (geometrische) Freiheitsgrad“ des harmonischen Oszillators *doppelte Gewichtung*.

Damit haben wir eine Erklärung für die neuerliche Zunahme um weitere zwei thermodynamische Freiheitsgrade für die noch nicht dissoziierten Moleküle in heißem Wasserstoffgas – für ein System aus einer Feder mit zwei Massen gibt es *eine* Fundamentalschwingung, also *zwei* thermische Freiheitsgrade.

4. Für (Fundamental-)Schwingungen eines gestreckten Moleküls, die lediglich längs seiner Achse erfolgen (Dehn- oder Streck-Schwingungen), muss man „deutlich weniger Platz einplanen“ als für Schwingungen quer zur Achse,²⁰ weil sich die Schwingungsebene(n) für letztere nicht vorab festlegen lassen. Als Konsequenz beginnen die Freiheitsgrade von „Biege- oder Knick-Schwingungen“ bei tieferen Temperaturen „aufzutauen“ als jene von Streckschwingungen.

3.4 [W9] zur Vorbereitungs-Aufgabe „Theoretische Werte“

Freiheitsgrade idealer Atom- und zweiatomiger Molekülgase sind Lehrbuchstoff. Im Folgenden spezialisieren wir auf das CO₂-Molekül bzw. auf dreiatomige lineare Moleküle.

Mit dem Grundwissen der vorigen Abschnitte können Sie

- im ersten Arbeitsschritt die mechanischen Freiheitsgrade des CO₂-Moleküls (es hat lineare Gestalt, quasi eine Hantel mit zentraler Zusatzmasse: O=C=O) nach Bewegungsform (Translation, Rotation, longitudinale Dehn- und transversale Biegeschwingungen) klassifizieren und die Anzahl voneinander unabhängiger Fundamentalbewegungen bestimmen (insbesondere die Anzahl unabhängiger Fundamental-*Schwingungen*).
- Im zweiten Anlauf zählen Sie die zugehörigen thermodynamischen Freiheitsgrade.
- Im dritten Durchgang legen Sie dar, in welcher Reihenfolge diese Freiheitsgrade „auftauen“ werden (beim Aufwärmen von sehr tiefen Temperaturen an aufwärts).

Mit Seitenblick auf die ähnlich schweren Nachbarn Stickstoff und Sauerstoff im Periodensystem und auf die Freiheitsgrade von N₂ bzw. O₂ diskutieren Sie die Hypothese, dass bei Raumtemperatur die Dehnschwingungen noch „eingefroren“ sind, die Biegeschwingungen des CO₂ jedoch schon „im Auftauen begriffen“ sein könnten – in diesem Stadium kann ein Bruchteil (Faktor *zwischen* 0 und 1, der Einfachheit halber gehen wir von 50 % aus) ihrer thermodynamischen Freiheitsgrade zum Tragen kommen.

²⁰ Bewegung mit ruhendem Schwerpunkt, Molekül hat mindestens zwei Federn und drei Massen

4 [W5][W11] Ähnlichkeiten bei Ladungs- und Wärmeströmen, -Ansammlungen

Ströme (Wasser-, Wärme-, elektrische) verbinden *Raum* (Orte) mit dem Lauf der *Zeit*: Örtliche Unterschiede im *Jetzt*, d.h. zwischen „hier“ und „dort“, geben Anlass zu Veränderungen, indem sie Ströme antreiben. Ströme wiederum bewirken Unterschiede im *Hier*, nämlich zwischen „vorher“ und „nachher“.

4.1 [W5,W11] Transport von einem Ort zu einem anderen...

Stromdichte ist proportional zum \square -Gefälle

Fourier'sches Gesetz der Wärmelehre und *Ohm'sches Gesetz* der Elektrizitätslehre sind von derselben mathematischen Gestalt – hier zunächst in Vektorschreibweise für die Wärmestromdichte ${}^w\vec{j}$, die dem Temperaturgefälle ($-\text{grad } T$) folgt, und für die (Ladungs-) Stromdichte ${}^e\vec{j}$, die dem Gefälle des elektrischen Potentials folgt:

$${}^w\vec{j} = \lambda \cdot (-\text{grad } T) \qquad {}^e\vec{j} = \sigma \cdot (-\text{grad } \varphi) = \sigma \cdot \vec{E} \qquad (6)$$

Strom ist proportional zur örtlichen \square -Differenz

Vereinfachen wir die Geometrie zu einer homogen eindimensionalen Situation, in der ein „Leiterstück“ mit Querschnittsfläche A über die Distanz d hinweg „durchströmt“ wird, dann haben wir die gängigen Beziehungen für Leiter mit Wärme- bzw. elektrischer Leitfähigkeit und Abmessungen (Länge, Querschnittsfläche), nämlich eine Proportionalität des Stromes zur Temperatur- bzw. Potentialdifferenz:

$${}^w\dot{Q} = {}^wI = \lambda \cdot \frac{A}{d} \cdot (\Delta T) = {}^wG \cdot \Delta T = \frac{\Delta T}{{}^wR} \qquad {}^e\dot{Q} = {}^eI = \sigma \cdot \frac{A}{d} \cdot U = {}^eG \cdot U = \frac{U}{{}^eR} \qquad (7)$$

4.2 [W5,W11] Zu- und Abfluss am festen Ort im Laufe der Zeit

Zeitliche \square -Differenz und Ansammlung sind zueinander proportional

Bei Ansammlung von Wärmemengen bzw. Ladungen setzt sich die Analogie fort:

$$\Delta {}^wQ = {}^wC \cdot (T_{\text{danach}} - T_{\text{zuvor}}) \qquad \Delta {}^eQ = {}^eC \cdot (U_{\text{danach}} - U_{\text{zuvor}}) \qquad (8)$$

$${}^w\dot{Q} = {}^wC \cdot \dot{T} \qquad {}^e\dot{Q} = {}^eC \cdot \dot{U} \qquad (9)$$

Die häufige Übereinstimmung in Namensgebung und/oder Symbolen für

wQ	eQ	Wärme	<i>heat</i>
${}^w\vec{j}$	${}^e\vec{j}$	Ladung	<i>charge</i>
wI	eI	Stromdichte	<i>current density</i>
λ	σ	Strom	<i>current</i>
${}^wG = 1/{}^wR$	${}^eG = 1/{}^eR$	Leitfähigkeit	<i>conductivity</i>
	$\varrho = 1/\sigma$	Leitwert	<i>conductance</i>
wR	eR	spez. Widerstand	<i>resistivity</i>
wC	eC	Widerstand	<i>resistance</i>
		Kapazität	<i>capacity</i>

hängt unmittelbar mit diesen Analogien zusammen.

Um Verwechslungen auszuschließen, werden in Anleitungen und Ergänzungs-Texten zu diesem Versuch die ansonsten gleichlautenden Größen mit hoch- und vorangestelltem Buchstaben der jeweiligen Begriffswelt zugeordnet, beispielsweise als wI für Wärmestrom, eI für elektrischen Strom.

4.3 [W5,W11] Was der Begriff »Stromdichte« mit „Wind“ oder „Strömung“ zu tun hat

Luft- und Wasserströmungen

Wind (Luftströmung) und Strömung in fließenden Gewässern sind wohlbekannte Erscheinungen unseres Alltags. Je nach Kontext ändert man die Begriffe ab, spricht bei Luftströmungen z.B. von Gegenwind, Rückenwind, Seitenwind (Autofahrer), Aufwind (beim Fliegen), Fallwind (bestimmte Wetterlagen), Böe, Sturm, Windhose... Einige geläufige Kennzeichnungen bei Wasserströmungen lauten Wirbel, Strudel, Sog, reißend, stehend. Mit dem von Ort und Zeit abhängigen Vektorfeld $\vec{j}(\vec{r}, t)$ der *Stromdichte* lassen sich alle diese Erscheinungen quantitativ erfassen und beschreiben – »Stromdichte« ist ein sehr allgemeines, vielfältig nutzbares Konzept.

Driftgeschwindigkeit ist gleich Wind- bzw. Strömungs- bzw. Fließgeschwindigkeit

Bei alltäglichen Luft- und Wasserströmungen stellt man sich gewöhnlich ansehnlich große Materialmengen in kompakten Volumina vor (Größenordnung Gramm, entsprechend Liter Luft oder Kubikzentimeter Wasser), die sich im Laufe der Zeit fortbewegen und dabei ihre Gestalt allmählich ändern können, insbesondere im Wechselspiel mit „Hindernissen“. In der Thermodynamik betrachtet man ein Volumen *mesoskopischer* Abmessungen, welches ein Teilchen-Ensemble enthalten möge. Unter *Driftgeschwindigkeit* verstehen wir die Geschwindigkeit²¹ $\vec{v}_D(\vec{r}, t)$, mit der sich der momentan am Ort \vec{r} ausgeguckte Schwerpunkt einer gedachten Materialmenge bewegt. Es geht um zwar kleine, aber endlich große Materialmengen, bei denen nicht die Momentangeschwindigkeit eines einzelnen Moleküls interessiert, sondern die vektoriell gemittelte Geschwindigkeit eines *Ensembles*.

Driftgeschwindigkeit ist der Mittelwert der Geschwindigkeitsvektoren aller N_0 im gewählten Volumen V_0 betrachteten²² Teilchen:

$$\vec{v}_{\text{Drift}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\sum_{i=1}^{N_0} (1 \cdot \vec{v}_i)}{\sum_{i=1}^{N_0} 1} = \frac{1}{N_0} \cdot \sum_{i=1}^{N_0} \vec{v}_i = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{N_0} \cdot \sum_{i=1}^{N_0} \vec{r}_i \right) \quad (10)$$

Die expliziten Ziffern »1« in den Summen des linken Bruches stehen für die *Teilchenzahl*, die in jedem Summanden als Gewichtung wirkt. Später (in Glchg (22)) wird eine allgemeinere Gewichtung verwendet – das ändert die Maßeinheit, so dass man dort nicht mehr von „Geschwindigkeit“ spricht, sondern von einem „Diffusions-Term“.

Kompressible versus inkompressible Medien bzw. Strömung

Als Flüssigkeit beansprucht ein Gramm Wasser ein (weitgehend) unveränderliches Volumen von etwa einem Milliliter – es ist (weitgehend) inkompressibel, seine (Massen-)Dichte m/V ist (weitgehend) konstant. Bei inkompressiblen Medien ist Kenntnis der Driftgeschwindigkeit äquivalent zur Kenntnis der Materialmengen-Transport-Rate: Volumendurchsatz entspricht unmittelbar dem Materialdurchsatz. Bei Gasen (wie z.B. Luft, aber ebensogut das letztendlich an Haushalte verteilte Erdgas) kann die Dichte m/V in weiten Grenzen variieren, sie wird maßgeblich vom Druck beeinflusst: Bei gleicher Fließgeschwindigkeit und gleichem Rohrquerschnitt wird in einer Druckluftleitung bzw. Gas-Pipeline erheblich mehr Masse pro Zeiteinheit transportiert als in Leitungen, in denen das Gas lediglich Atmosphärendruck aufweist. Für die Abrechnung des gelieferten „Energieträgers Erdgas“ ist die Gasmenge (oder -masse) von

²¹ ein Vektorfeld, d.h. eine Funktion, die von den Variablen Ort und Zeit abhängt und als Funktionswert einen Geschwindigkeitsvektor liefert

²² hier wird das Ensemble als sog. *geschlossenes System* betrachtet, dessen Teilchen-Inventar über die Zeit erhalten bleibt.

Belang, zusätzlich zur Fließgeschwindigkeit (und einer Querschnittsfläche) muss man die Massendichte kennen:

$$\Delta m = \text{Massendichte} \times \text{Flächen-Normalenvektor} \times \text{Fließgeschwindigkeits-Vektor} \times \text{Zeitdauer} \quad (11)$$

$$\Delta m = \frac{m_0}{V_0} \cdot \vec{A} \cdot \vec{v}_D \cdot \Delta t = \frac{m_0}{V_0} \cdot \Delta V \quad (12)$$

$$\left. \frac{\partial m}{\partial t} \right|_{\vec{A}} = \frac{m_0}{V_0} \cdot \vec{A} \cdot \vec{v}_D = \frac{m_0}{V_0} \cdot \frac{\partial V|_{\vec{A}}}{\partial t}(\vec{r}_0, t) \quad (13)$$

Die partielle (!) zeitliche Ableitung in Glchg (13) besagt, dass die Messung des Volumenstromes (Volumen pro Zeiteinheit) und die berechnete pro Zeiteinheit eintreffende bzw. hindurchfließende Masse für einen festen Ort gelten soll, und zwar dort, wo auch der Wert m_0/V_0 für die Massendichte gültig ist.

Volumenstrom

Der am festen Ort \vec{r}_0 als das Skalarprodukt aus Driftgeschwindigkeit und vorgegebener Flächennormale zu bestimmende Volumenstrom

$$\left. \frac{\partial V|_{\vec{A}}}{\partial t}(\vec{r}_0, t) \quad (14)$$

beruht auf einer „planen Fläche“ \vec{A} . Allgemein muss man über gekrümmte Flächen integrieren:

$$= \int_A \vec{v} \, d\vec{a} = \int_A \left(\frac{1}{N} \sum_i \vec{v}_i \right) d\vec{a} \quad (15)$$

Das ist etwas völlig anderes als die zeitliche Zu- oder Abnahme des Volumens, das ein einmal gewähltes Ensemble einnimmt, während es sich auf seiner Bahnkurve (»Stromlinie«) fortbewegt.

Definition einiger Stromdichten

In Analogie zur Wärmelehre (${}^w\vec{j}$) und Elektrizitätslehre (${}^e\vec{j}$) siedeln wir die Massenstromdichte in der Mechanik (${}^m\vec{j}$) an. Die Glchg (13) handelte bereits von Massentransport. Die Masse m_0 ist an das gewählte Volumen V_0 gebunden und ist (bei vernünftig klein gewähltem Betrag von V_0) dazu proportional, nämlich mit der Massendichte als Proportionalitätsfaktor, der unempfindlich gegenüber der genauen Volumenwahl ist. Die gleichen Zusammenhänge gelten beim Betrachten von über den Raum verteilter („verschmierter“) elektrischer Ladung oder von im Raum verteilter Wärme(energie). Man sagt dazu:

Die Masse m ist eine **extensive** Größe.

Die Massendichte m/V ist eine **intensive** Größe.

Die Ladung eQ ist eine **extensive** Größe.

Die Ladungsdichte ${}^eQ/V$ ist eine **intensive** Größe.

Die Wärme(energie) wQ ist eine **extensive** Größe.

Die Wärme(energie)dichte ${}^wQ/V$ ist eine **intensive** Größe.

Die Massen-Stromdichte ist definiert als das Produkt aus (der intensiven Größe) Massendichte und der Driftgeschwindigkeit, die Definitionen für Ladungs-Stromdichte und Wärme-Stromdichte lauten analog:

$${}^m\vec{j} = \frac{m_0}{V_0} \cdot \vec{v}_D \quad {}^e\vec{j} = \frac{{}^eQ_0}{V_0} \cdot \vec{v}_D \quad {}^w\vec{j} = \frac{{}^wQ_0}{V_0} \cdot \vec{v}_D \quad (16)$$

Einige weitere Stromdichten:

Wie man leicht einsieht, sind folgende Größen ebenfalls an das im Volumen V_0 betrachtete Ensemble gebunden und *extensiv*: Partikel-Anzahl (N), Entropie (S), Volumen (V). Ergo:

$$\underbrace{\frac{N_0}{V_0} \cdot \vec{v}_D}_{\text{Teilchen-Stromdichte}} \quad \underbrace{\frac{{}^w Q_0}{T_0 \cdot V_0} \cdot \vec{v}_D}_{\text{Entropie-Stromdichte}} \quad \vec{v}_D = \underbrace{\frac{V_0}{V_0} \cdot \vec{v}_D}_{\text{Volumen-Stromdichte}} \quad (17)$$

Bei der Formulierung $S(T_0) = {}^w Q_0 / T_0$ wird angenommen, dass im betrachteten Volumen ein *lokales thermisches Gleichgewicht* besteht und demzufolge eine *lokale Temperatur* vorliegt.

Die Bedeutungsgleichheit von Fließgeschwindigkeit, Driftgeschwindigkeit und Volumen-Stromdichte ist nicht einfach nur lustig,²³ sondern fördert die Bildung eingängiger Fließtext-Merksätze:

Eine extensive »Größe«²⁴ ist mit ihrer Stromdichte verknüpft durch die Regeln:

1. »Größen«-Stromdichte
ist gleich (»Größen«-Stromdichte) mal (Volumen pro Volumen).
ist gleich (»Größe« pro Volumen) mal (Volumen-Stromdichte)
2. Volumen-Stromdichte, Drift- und Fließgeschwindigkeit sind bedeutungsgleich.

Der erste Merksatz ist vielfältig anwendbar, der zweite hilft bei der Übertragung von Text in Formeln.

Ankündigung einer »eigenwilligen« Schreibweise für Stromdichten

Die extensiven Ausgangsgrößen für Stromdichten sind *skalar*. Den ersten zwei in (17) gebildeten Stromdichten fehlt die Vereinbarung spezieller Symbole. Aus Symbol-ökonomischen Erwägungen setze ich²⁵ einfach einen Vektor-Pfeil auf die skalare Ausgangsgröße X , um ihr die Bedeutung „zugehörige Stromdichte“ zu erteilen in der Bedeutung

$$\vec{X} \quad \text{derart, dass} \quad \frac{\partial X}{\partial t} \Big|_A = \int_A \vec{X} \, d\vec{a} = \frac{X_0}{V_0} \int_A \vec{v}_D \, d\vec{a} \quad (18)$$

Also:

$$\underbrace{\vec{m}}_{\text{Massen-Stromdichte}} \stackrel{\text{def}}{=} m \vec{j} \quad \underbrace{e \vec{Q}}_{\text{Ladungs-Stromdichte}} \stackrel{\text{def}}{=} e \vec{j} \quad \underbrace{{}^w \vec{Q}}_{\text{Wärme-Stromdichte}} \stackrel{\text{def}}{=} {}^w \vec{j} \quad (19)$$

$$\underbrace{\vec{N}}_{\text{Teilchen-Stromdichte}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{N_0}{V_0} \cdot \vec{v}_D \quad \underbrace{\vec{S}}_{\text{Entropie-Stromdichte}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{S_0}{V_0} \cdot \vec{v}_D \quad \underbrace{\vec{V}}_{\text{Volumen-Stromdichte}} \stackrel{\text{def}}{=} \vec{v}_D \quad (20)$$

4.4 [W5,W11 (vertieft)] Konvektion versus Diffusion

Die bisher angesprochene Alltagsvorstellung strömender Flüssigkeiten oder Gase betrifft *Konvektion*, d.h. Mitführung der betrachteten Größe und ihrer Träger gemeinsam mit einer Fortbewegung des Volumens, welches das Ensemble beherbergt.

Es gibt aber auch extensive Größen (X), die zeitlich fortwährend zwischen verschiedenen Trägern ausgetauscht werden – ein wichtiges Beispiel wird in Abschnitt 5.3 zur Wärmeleitung behandelt. Hier spricht

²³ bzw. eine Fußnote wert

²⁴ d.h.: Eine beliebig wählbare Größe – Hauptsache, sie ist extensiv. . .

²⁵ damit stehe ich nicht allein

man von *Diffusion*, das bedeutet einerseits Durchdringung der Bahnen einzelner Teilchen und andererseits Zerstreung (Verteilung, Weitergabe) der betrachteten Größe. Der Massenschwerpunkt²⁶ des Ensembles kann dabei durchaus ruhen, obwohl die Größe X das Volumen „durchquert“.

Die Definition der Stromdichte darf sich im Falle der Diffusion also nicht einfach an den Ortsvektoren der Teilchen orientieren, sondern auch am Beitrag jedes Teilchens zum Transport: Die bisherige Mittelungsvorschrift ist nicht allgemein genug.

Zur Bildung der „ X -Stromdichte“ haben wir bisher (Konvektion) die Geschwindigkeit jedes Teilchens mit einheitlich derselben²⁷ Dichte (X /Volumen) multipliziert:

$$\vec{X} = \frac{X}{V} \cdot \vec{v}_D = \frac{X}{V} \cdot \left(\frac{1}{N} \cdot \sum_1^N \vec{v}_i \right) = \frac{1}{N} \cdot \sum_1^N \frac{X}{V} \cdot \vec{v}_i = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{1}{N} \cdot \sum_1^N X \cdot \vec{v}_i \right) \quad (21)$$

Nun wird jedem Teilchen (i) individuell eine Geschwindigkeit \vec{v}_i und ein Beitrag X_i oder eine Dichte $(X/V)_i$ zugeordnet:

$$\vec{X} = \frac{1}{N} \cdot \sum_1^N \frac{X_i}{V} \cdot \vec{v}_i = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{1}{N} \cdot \sum_1^N X_i \cdot \vec{v}_i \right) \quad (22)$$

$$= \frac{1}{N} \cdot \sum_1^N \left(\frac{X}{V} \right)_i \cdot \frac{V_i}{V} \cdot \vec{v}_i = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{1}{N} \cdot \sum_1^N \left(\frac{X}{V} \right)_i \cdot V_i \cdot \vec{v}_i \right) \quad (23)$$

Das Inventar des für Summation in Frage kommenden Volumens enthält weiterhin eine „große“ Zahl N von Teilchen. Die Mittelwertbildung $\frac{1}{N} \sum_1^N$ wird durch ein Integral über eine Wahrscheinlichkeits(dichte)-Verteilung ersetzt, in der die Geschwindigkeiten \vec{v}_i durch eine „passende“²⁸ Wahrscheinlichkeitsverteilung repräsentiert werden. Hier geht die *Vorgeschichte* (die „Vergangenheit“) jedes Teilchens ein, nicht aber seine „Zukunft“. Die geklammerten Ausdrücke der rechten Seiten von Gleichungen (22) und (23) sind deshalb unsymmetrisch gegenüber dem Lauf der Zeit, nämlich unumkehrbar oder *irreversibel*. Man nennt sie *Diffusions-Terme*. Mit ihnen haben wir eine *Diffusionsstromdichte* gebildet.

Diese Begriffsbildung ist nachlässig, es sollte genau genommen „Diffusions-bedingte X -Stromdichte“ oder „ X -Diffusionsstrom-Dichte“ heißen.

Anmerkung: Manche Stromdichten sind nur als Konvektion sinnvoll. Beispielsweise steht und fällt der Entropiebegriff der Gleichgewichts-Thermodynamik – gemeint ist $\Delta S = \Delta^w Q / T$ – mit der Sinnhaftigkeit der lokalen Temperatur: ein einzelnes Teilchen taugt nicht als Ensemble.²⁹ Als weiteres Beispiel ist die Volumenstromdichte aka³⁰ Driftgeschwindigkeit *per definitionem* konvektiv.

4.5 [W5,W11] Ströme und Flüsse

Integriert man eine »Größen«-Stromdichte über eine Trenn- oder Grenzfläche, so besitzt das entstandene *Flächenintegral* $\int_A \vec{j} \cdot d\vec{a}$ natürlich immer die Maßeinheit [»Größe«]/[»Zeit«]. Es hat in der Praxis mehrere gleichbedeutende Namen: Strom, Fluss, Durchfluss, Durchsatz. Einige Beispiele: (Ladungs-)Strom $^e I = ^e \dot{Q}$, (Wärme-)Strom $^w I = ^w \dot{Q}$, (Volumen-)Durchsatz \dot{V} , (Massen-)Durchfluss \dot{m} .

Allerdings versteht man unter „Fluss-Integral“ ganz allgemein das Flächenintegral eines Vektorfeldes und spricht dementsprechend von elektrischem Fluss ($\int_A \vec{E} d\vec{a}$), Induktionsfluss ($\Phi = \int_A \vec{B} d\vec{a}$), Kraftfluss

²⁶ oder ggf. der Mittelwert aller Ortsvektoren \vec{r}_i der betrachteten Teilchen i

²⁷ d.h. ein (!) Mittelwert für das ganze Volumen

²⁸ Beispielsweise kann sie sich an der Temperatur orientieren, die am Ort des jüngsten Stoßes herrschte, und der zugehörigen *Maxwell-Boltzmann*-Verteilung.

²⁹ Der Entropiebegriff lässt sich zwar auf Nicht-Gleichgewichte verallgemeinern, setzt aber immer ein Ensemble voraus.

³⁰ aus dem Englischen »a.k.a.« *also known as*

$(\int_A \vec{F} d\vec{a})$, Impulsfluss ($\int_A \vec{p} d\vec{a}$)... Die Maßeinheit solcher Flussintegrale lässt sich allgemein lediglich als [»Integrand«] mal [»Fläche«] angeben, sie hat nicht notwendig eine Zeit im Nenner. In der Regel beschränkt man den Begriff »Strom« auf Flüsse, die tatsächlich eine Ableitung nach der Zeit, besser noch eine Geschwindigkeit enthalten – deren Flussintegrale in der Regel über »Stromdichten« gebildet wurden.

5 [W11] Anwendung des Idealen Gases auf Ladungsträger im Festkörper

5.1 [W11] Begriffsbildungen

5.1.1 Driftgeschwindigkeit im gewöhnlichen Leben

Grundsituation seien Urlauber in Ruder- oder Tretbooten, die ziellos auf einem See (stehendes Gewässer) bei Windstille umher fahren. Sobald Wind weht, wirkt eine zusätzliche Kraft auf die Boote und verursacht „Abdrift“, d.h. alle Boote erhalten (vektoriell) eine Zusatzgeschwindigkeit aufgeprägt. Das ist die *Drift(geschwindigkeit)*. Sie ist der zusätzliche Geschwindigkeitsbeitrag, der einer ansonsten zufälligen Bewegung hinzugefügt wird infolge einer zusätzlichen Kraft.

5.1.2 Stoßzeit τ des „Elektronengases“

In einem elektrisch leitfähigen Festkörper postulieren wir die Existenz beweglicher Ladungsträger (Leitungselektronen). Die ortsgebundenen Atomrümpfe bewirken zweierlei: Sie sorgen zum Einen dafür, dass der Festkörper nach außen hin elektrisch ladungsneutral erscheint. Zum Anderen überlagern sich die elektrostatischen Kräfte im Inneren auf wundersame Weise derart, dass die Leitungselektronen sich wie Partikel eines idealen Gases quasi kräftefrei bewegen können (Elektronengas). Bei gewohnten Umweltbedingungen findet thermische Bewegung statt: Zufallsbewegung³¹ des Elektronengases und eine Vielzahl überlagerter Schwingungen der Atomrümpfe an ihren Plätzen. Durch Stoß tauscht ein Leitungselektron hin und wieder Energie und Impuls mit Atomrümpfen aus. Zwischen aufeinanderfolgenden Stößen liegt eine Zeit τ_{Flug} des freien Fluges, die sogenannte (*mittlere*) *Stoßzeit*.

Grundsätzlicher Gesichtspunkt, klassisch nicht zu verstehen

Die Atomrümpfe sind bereits aus elektrostatischen Gründen mit den Leitungselektronen innig verbunden. Stöße der Leitungselektronen untereinander spielen keine Rolle, d.h. sind vernachlässigbar. Deshalb, und wegen Ortsfestigkeit der Atomrümpfe, dürfen wir konkrete Mittelwerte der kinetischen Theorie des idealen Gases nicht übernehmen, insbesondere nicht den *Druck* und die durch ihn beschriebene Ausdehnungsarbeit, ebensowenig die Zustandsgleichung des klassischen idealen Gases. Zum Beispiel entfällt die Ausdehnungsarbeit (d.h. der Unterschied zwischen c_p und c_v) des im Festkörper gefangenen Elektronengases, weil/wenn wir es als inkompressibel betrachten.

Die quantenmechanische Behandlung des Festkörpers ergibt, dass die quasi kräftefreie Bewegung der Leitungselektronen umso besser gelingt, je regelmäßiger das periodische Raumgitter der Atomrümpfe ist (Bloch-Theorem). Abweichungen von der strengen Periodizität geben Anlass zu Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Rümpfen, die man formal wie Stöße beschreiben kann.

Mit folgenden Vereinfachungen vermeiden wir Berechnungen von Mittelwerten über Wahrscheinlichkeitsverteilungen:

Erste vereinfachende Annahme: Die Stoßzeit sei einheitlich – jeweils genau eine Zeitdauer τ_{Flug} steht den Teilchen für freien Flug zur Verfügung.

Diese Vereinfachung genügt zur schnellen Herleitung einer mikroskopischen Beziehung für die elektrische Leitfähigkeit. Auf dem Weg zum Magnetwiderstand und zur Wärmeleitfähigkeit vereinfachen wir zusätzlich wie folgt:

³¹ thermische Energieverteilung und zufällig verteilte Bewegungsrichtungen

5.1.3 Weglänge ℓ des „Elektronengases“

Zweite vereinfachende Annahme: In einer Region mit Temperatur T habe die kinetische Energie der Translation für jedes Elektron einheitlich denselben Wert, nämlich $m v^2/2 = (f/2) \cdot k_B T$ mit den bekannten $f = 3$ Freiheitsgraden, wie man sie in der molaren Wärmekapazität $c_V = (f/2) \cdot N_A k_B$ wiederfindet³². Als Folge der ersten Vereinfachung geben wir der *mittleren freien Weglänge* ℓ die Bedeutung der einheitlichen Strecke für den freien Flug: $\ell_{\text{Flug}} = v \cdot \tau_{\text{Flug}}$.

5.1.4 Thermische Zufallsbewegung (random walk)

Zum anschaulichen Verständnis der Wärmeleitfähigkeit verwenden wir eine

Dritte vereinfachende Annahme: Die thermische Zufallsbewegung im *kontinuierlichen* dreidimensionalen Raum ersetzen wir (in Kombination mit beiden vorangehenden Annahmen) durch eine Zufallsbewegung im *diskreten* dreidimensionalen Raum. Dazu denkt man sich den Raum zusammengesetzt aus Würfeln der Kantenlänge ℓ_{Flug} . Jedes Partikel verlässt während seiner Flugzeit τ_{Flug} den Würfel des jüngsten Stoßes, durchquert genau eine der sechs Würfelflächen und vollzieht den nächsten Stoß im Nachbarwürfel.

In der vorliegenden Betrachtung hat τ_{Flug} die Bedeutung der Zeitdauer zwischen zwei aufeinander folgenden Stößen. Im Gegensatz dazu wird in Lehrbüchern die Relaxationszeit verwendet, wobei man die Momentaufnahme eines Teilchen-Ensembles betrachtet. Die Relaxationszeit ist der über alle Teilchen genommene Mittelwert über die seit dem jüngsten Stoß des jeweiligen Teilchens vergangene Zeit. Im Bilde unserer ersten Vereinfachung ist dieser Mittelwert halb so groß wie die gesamte Flugzeit: $\tau_{\text{Flug}} = 2 \cdot \tau_{\text{relax}}$

5.2 [W11] Elektrische Leitfähigkeit

Ziel: Der Faktor σ in der Grundgleichung des ohmschen Gesetzes

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (24)$$

soll ausgedrückt werden durch mikroskopische Parameter eines „Ladungsträger-Gases“: Einzel-Ladung q , Einzel-Masse m , Teilchenkonzentration (Anzahldichte) n , Stoßzeit τ .

Ein homogenes elektrisches Feld \vec{E} bewirkt eine konstante Beschleunigung $\vec{a} = (q/m) \cdot \vec{E}$ auf eine Ladung q der Masse m und beeinflusst die Geschwindigkeit während der Zeitdauer τ_{Flug} des freien Fluges seit t_0 (dem jüngsten Stoß):

$$\vec{v}(t) = \vec{v}(t_0) + (t - t_0) \cdot \frac{q}{m} \cdot \vec{E} \quad (25)$$

Der rechte Summand, d.h. die vom \vec{E} -Feld bewirkte anwachsende Zusatzgeschwindigkeit, ergibt am Ende des freien Fluges eine Abdrift von

$$\Delta \vec{r}_D = \frac{\tau_{\text{Flug}}^2}{2} \cdot \frac{q}{m} \cdot \vec{E} \quad (26)$$

Unter Driftgeschwindigkeit versteht man diejenige *zeitlich konstante* Zusatzgeschwindigkeit, welche dieselbe Abdrift ergibt:

$$\vec{v}_D = \frac{\Delta \vec{r}_D}{\tau_{\text{Flug}}} = \frac{\tau_{\text{Flug}}}{2} \cdot \frac{q}{m} \cdot \vec{E} \quad (27)$$

³² Es ist keine Ausdehnungsarbeit im Spiel, das Gleichverteilungsprinzip für die innere Energie ist von der Zustandsgleichung des idealen Gases unabhängig.

Übergang vom *Partikel* zur *elektrischen Stromdichte* mit Hilfe der Anzahldichte n bzw. Ladungsdichte $n \cdot q$:

$$\vec{j} = (n \cdot q) \cdot \vec{v}_D = \frac{\tau_{\text{Flug}}}{2} \frac{n \cdot q^2}{m} \cdot \vec{E} \quad , \text{ also } \quad \sigma = \frac{\tau_{\text{Flug}}}{2} \frac{n \cdot q^2}{m} \quad (28)$$

Der Lehrbuch-Wert $\sigma = \tau_{\text{relax}} n q^2 / m$ ist *nur scheinbar* doppelt so groß wie in (28).

5.3 [W11] Wärmeleitfähigkeit

Ziel: Der Faktor λ in der Grundgleichung der Wärmeleitung

$${}^w\vec{j} = \lambda \cdot (-\text{grad}T) \quad (29)$$

(Fourier'sches Gesetz) soll ausgedrückt werden durch dieselben mikroskopischen Parameter des zuvor betrachteten „Ladungsträger-Gases“:

Einzel-Masse m , Teilchenkonzentration (Anzahldichte) n , Stoßzeit τ .

Nun kommen Temperatur T und Weglänge ℓ_{Flug} ins Spiel (siehe Abschnitt 5.1.3); die Einzel-Ladung q ist nicht von Belang, denn statt des elektrischen Feldes wird ein Temperaturgefälle vorausgesetzt. Anders als in Abschnitt 5.2 gibt es keine dauerhaft beschleunigenden Kräfte auf die Gaspartikel.³³

Die kleinsten sinnvollen Zeiträume und Abmessungen sind τ_{Flug} und ℓ_{Flug} , wenn es darum geht, mathematische Grenzprozesse in die physikalische Vorstellung eines Gases zu übertragen, nämlich: Die Wärmestromdichte ${}^w\vec{j}$ auszudrücken durch diejenige Energie (Wärmemenge ΔQ), welche netto während des Ablaufs einer Zeitdauer ($\Delta t = \tau_{\text{Flug}}$) durch eine Wandfläche ($A = \ell_{\text{Flug}}^2$) hindurch transportiert wurde, die normal zum Temperaturgefälle ($-\text{grad}T$) orientiert ist. O.B.d.A. soll A in der ($x=x_0, y, z$)-Ebene liegen und das Temperaturgefälle in positive x -Richtung weisen. Das Ziel lautet nun:

$$j_x = \frac{\Delta Q}{\tau_{\text{Flug}} \cdot \ell_{\text{Flug}}^2} = \lambda \cdot \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (30)$$

Wir betrachten zwei Würfel mit achsenparallelen Kanten der Länge ℓ_{Flug} , welche bei x_0 eine Wandfläche gemeinsam haben, so dass die Mittelpunkte der Würfel auf der x -Achse bei $x_0 \pm (\ell_{\text{Flug}}/2)$ liegen.

Bei x_0 seien vorgegeben: die Temperatur $T|_{x_0}$ und ein Temperaturgefälle in x -Richtung, d.h. $(-\frac{dT}{dx}|_{x_0})$ habe einen positiven Wert. Der »linke Würfel« ist *im Mittel* etwas „wärmer“ als $T|_{x_0}$, der »rechte Würfel« etwas „kälter“. Nach Taylor-Entwicklung um x_0 für

$$T_{\text{links}} = T|_{x_0 - \ell_{\text{Flug}}/2} \quad \text{und} \quad T_{\text{rechts}} = T|_{x_0 + \ell_{\text{Flug}}/2} \quad (31)$$

beträgt der Temperaturunterschied

$$\Delta T = T_{\text{links}} - T_{\text{rechts}} = \ell_{\text{Flug}} \cdot \left(-\frac{dT}{dx} \Big|_{x_0} \right) \quad (32)$$

Jeder Würfel enthält $n \cdot \ell_{\text{Flug}}^3$ Teilchen. Gemäß Abschnitt 5.1.4 tritt $1/6$ dieser Anzahl im Zeitraum τ_{Flug} von links nach rechts über und transportiert die Energie Q_{\rightarrow} nach rechts. Ebenso viele „kältere“ Teilchen treten in Gegenrichtung von rechts nach links über, bringen also die Energie Q_{\leftarrow} nach links.

$$Q_{\rightarrow} = \frac{n \cdot \ell_{\text{Flug}}^3}{6} \cdot \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T_{\text{links}} \quad \quad \quad Q_{\leftarrow} = \frac{n \cdot \ell_{\text{Flug}}^3}{6} \cdot \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T_{\text{rechts}} \quad (33)$$

³³ Das ist nicht ganz korrekt – das thermoelektrische Feld ist dafür verantwortlich, dass pro Zeitschritt ebenso viele Teilchen von links nach rechts wie von rechts nach links fliegen. Im Abschnitt 11 ab Seite 90 werden solche Zusammenhänge konsistent modelliert und diskutiert; auch die Betrachtungsweise des vorliegenden Abschnittes 5.3 wird dabei gerechtfertigt.

Bilanz der Energietransporte:

$$\Delta Q = Q_{\rightarrow} - Q_{\leftarrow} = \frac{n\ell_{\text{Flug}}^3}{4} \cdot k_B \cdot \Delta T = \frac{n\ell_{\text{Flug}}^4}{4} \cdot k_B \cdot \left(-\frac{dT}{dx} \Big|_{x_0} \right) \quad (34)$$

Wärmestromdichte:

$$j_x = \frac{\Delta Q}{\tau_{\text{Flug}} \cdot \ell_{\text{Flug}}^2} = \frac{n\ell_{\text{Flug}}^2}{4\tau_{\text{Flug}}} \cdot k_B \cdot \left(-\frac{dT}{dx} \Big|_{x_0} \right) \quad , \text{ also } \quad \lambda = \frac{n\ell_{\text{Flug}}^2}{4\tau_{\text{Flug}}} \cdot k_B \quad (35)$$

Wir ersetzen $\ell_{\text{Flug}}^2 = \tau_{\text{Flug}}^2 \cdot v^2$ und $v^2 = 3k_B T/m$ entsprechend der zweiten Vereinfachung:

$$\lambda = \frac{3}{2} \frac{\tau_{\text{Flug}}}{2} \frac{n \cdot k_B^2}{m} \cdot T \Big|_{x_0} \quad (36)$$

Wie zuvor sind Lehrbuch-Angaben nur scheinbar doppelt so groß wie (36), da sie auf τ_{relax} beruhen.

5.3.1 Seitenblick auf die Wärmeleitfähigkeit des ruhenden idealen Gases und auf Konvektion

Die Partikel eines ruhenden Gasvolumens stoßen mit ihresgleichen (oder ggf. mit Gefäßwänden); hier gibt es keine andersartigen Hindernisse. Der Energiegehalt eines Gasvolumens wird von der inneren Energie U bestimmt, deren Änderung bei Wechsel in ein benachbartes Raumgebiet mit anderer Temperatur bei konstantem Druck mit zusätzlicher Ausdehnungsarbeit verbunden ist.

Bewegt sich eine makroskopische Materialmenge per Konvektion (also mit einer von Null verschiedenen Driftgeschwindigkeit \vec{v}_D) durch Regionen, in denen sie Wärme aufnimmt, so wird der Zusammenhang zwischen ΔQ und ΔT von c_p bestimmt – örtliche Druckunterschiede gleichen sich viel schneller aus als Temperaturunterschiede.

Im stationären Zustand verrichtet ein makroskopisch ruhendes Gases hingegen keine mechanische Arbeit, obwohl mikroskopisch (Wärme-)Energie von „wärmeren“ Regionen in „kältere“ gelangt: Mit elastischen Stößen „mischen“ sich „wärmere“ und „kältere“ Teilchen im Volumenelement ℓ^3 ohne Änderung der inneren Energie. Die Herleitung der Beziehung (36) bleibt im Rahmen unserer dritten vereinfachenden Annahme unverändert.

$$\lambda_{\text{id. Gas}} = \frac{f}{2} \frac{\tau_{\text{Flug}}}{2} \frac{n \cdot k_B^2}{m} \cdot T \quad (37)$$

Bei üblichen Teilchendichten n geht τ_{Flug} invers zu n , mithin ist $\lambda_{\text{id. Gas}}$ unabhängig von n .

Der „Grundsätzliche Gesichtspunkt“ von Seite 22 kommt diesmal nicht zur Geltung; die klassische Betrachtung ist angebracht. Dennoch darf man die Aussage (37) bezüglich innerer Freiheitsgrade (d.h. für $f > 3$) nicht allzu ernst nehmen, da der Gleichverteilungssatz nur im thermischen Gleichgewicht gilt, welches bei bestehendem Temperaturgefälle nicht vorliegt.

5.4 [W11] Wiedemann-Franz-Beziehung, Lorenz-Zahl

Der Quotient aus den Beziehungen (36) und (28) lautet

$$\frac{\lambda}{\sigma} = \frac{3}{2} \cdot \frac{k_B^2}{q^2} \cdot T \quad (38)$$

So steht es auch in Lehrbüchern als Ergebnis der »klassischen« Betrachtung (sofern eine solche ins Lehrbuch aufgenommen wurde).

Quantenmechanische Behandlung des freien Elektronengases führt auf

$$\frac{\lambda}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B^2}{q^2} \cdot T = L \cdot T \quad L = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2} \quad , \quad (39)$$

im Einklang mit der Mehrzahl experimenteller Befunde. Der Faktor L heißt *Lorenz-Zahl*.³⁴

5.5 [W11] Magnetwiderstand

Unter dem Einfluss eines homogenen Magnetfeldes \vec{B} führt die Lorentzkraft $\vec{F} = q \cdot \vec{v} \times \vec{B}$ dazu, dass die in der Zeit τ_{Flug} durchlaufenen Bahnkurven nicht mehr Teilstücke von Geraden, sondern von Schraubenlinien sind.

Für die Bahngeschwindigkeit gilt gemäß Abschnitt 5.1.3 weiterhin $v^2 = (3/m) \cdot k_B T$, aber die Distanz zwischen aufeinanderfolgenden Stoß-Orten ist nun kürzer als die Länge $s = v \cdot \tau_{\text{Flug}}$ der Bahnkurve.

Diese Konsequenz gilt (auch) für die Abdrift Δr_D , also auch für Driftgeschwindigkeit und elektrische Leitfähigkeit.

Außerdem wird die Szenerie der Zufallsbewegung verzerrt, weil die Lorentzkraft nur die Bahnbewegung senkrecht zu \vec{B} beeinflusst. Anschaulich ist aber klar, dass die effektive Kantenlänge der in Abschnitt 5.1.4 betrachteten Würfel ebenfalls schrumpft.

Die Resultate (28) und (36) für elektrische bzw. Wärmeleitfähigkeit werden vom Magnetfeld in einer Weise verändert, die nicht von der Stoßzeit allein beschrieben werden kann. Die Auswirkung jedenfalls ist evident: Beide Leitfähigkeiten werden geringer.

Die quantenmechanische Behandlung von Magnetfeld-Auswirkungen auf das Elektronengas im Festkörper führt auf eine Reihe nicht-klassischer Effekte. Insbesondere werden die Leitfähigkeiten bei Steigerung der Feldstärke nicht einfach nur monoton geringer, sondern fallen und wachsen im Wechsel. Derartige Quantenoszillationen findet man auch im Seebeck- und Peltier-Effekt.

Stichworte dazu: Landau-Bahnen und Landau-Niveaus

Prominente »Effekte« dazu:

de Haas - van Alphen -Effekt, Shubnikov - de Haas -Effekt, Quanten-Hall-Effekt

5.6 [W11] Wärmekapazität (klassisch) und Neu-Interpretation der Teilchendichte n

Strukturlose Partikel eines klassischen idealen Gases besitzen drei thermodynamische Freiheitsgrade der Translation und tragen deshalb zur inneren Energie $(3/2) \cdot k_B T$ bei, woraus die molare Wärmekapazität $c_V = 3R/2$ folgt.

Mit V_{mol} als Molvolumen bilden wir die *Volumen-bezogene Wärmekapazität* (Maßeinheit: $\text{JK}^{-1} \text{ m}^{-3}$)

$$\frac{c_V}{V_{\text{mol}}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{N_A}{V_{\text{mol}}} \cdot k_B = \frac{3}{2} \cdot n \cdot k_B \quad (40)$$

Für „das Elektronengas in elektrisch leitenden Festkörpern“ zeigt das Experiment, dass dieser Befund der klassischen Theorie nicht zutrifft – siehe Versuch W8 – auch bei metallischen Materialien findet man praktisch nur die Wärmekapazität der Gitterschwingungen (Dulong-Petit-Regel).

³⁴ nach Ludwig Lorenz, nicht zu verwechseln mit Hendrik Antoon Lorentz, nach dem Lorentzkraft und Lorentz-Transformation benannt sind.

Quantenmechanische Behandlung des Elektronengases in Metallen zeigt, dass nur ein geringer Anteil³⁵ der Leitungselektronen an „der thermischen Bewegung“ teilnehmen kann.

Stichworte dazu: Pauli-Prinzip, Fermi-Statistik, Fermi-Energie, entartetes Elektronengas.

Diese Erkenntnisse aus der Quantenmechanik bauen wir „mit der Brechstange“ in unsere anschaulich-klassische Szenerie ein:

Die Anzahldichte n (Anzahl der Gasteilchen pro Volumen) interpretieren wir neu als »Anzahl der thermisch aktiven³⁶ Gasteilchen pro Volumen« – für die Zählung ziehen wir nur solche Elektronen in Betracht, welche im Rahmen der verfügbaren thermischen Energie in andere, bislang freie, Quantenzustände wechseln können.

Auf diese Weise lässt sich n in (40) gemäß experimenteller Befunde „zurechtbiegen“; für elektrische (28) und Wärmeleitfähigkeit (36) gibt es ja noch die Stoßzeit als weiteren Parameter im Produkt $n \cdot \tau$.

³⁵ bei Raumtemperatur ungefähr ein Hundertstel

³⁶ Deja-vu: In W9 ist die Quantenmechanik im Spiel, wenn man von „eingefrorenen“ Freiheitsgraden und ihrem „allmählichen Auftauen mit wachsender Temperatur“ spricht.

6 [W5] Einstieg in die Thermoelektrizität

Die eher qualitativ-anschauliche Seite – parallel dazu sollte das beim Versuch W9 angesiedelte „Weltbild idealer Gase“ präsent sein.

2013-09-05 CDB

Als Thermoelektrizität fasst man die drei Erscheinungen »Seebeck-Effekt«, »Peltier-Effekt« und »Thomson-Effekt«³⁷ zusammen.

Nachfolgend werden Peltier- und Seebeck-Effekt vorgestellt. Der Thomson-Effekt ist im Versuch W 5 nicht experimentell zugänglich, daher wird er im Folgenden zunächst meist ignoriert oder ausgeschlossen. Er wird erst³⁸ im Abschnitt 10.4 thematisiert.

Die thermoelektrischen Effekte werden von Erscheinungen begleitet, die als *nicht-thermoelektrisch* gewertet werden, nämlich von

- der vom Temperaturgefälle getriebenen „gewöhnlichen“ *Wärmeleitung* – beschrieben mit dem »Fourier'schen Gesetz«,
- dem vom elektrischen Potenzialgefälle getriebenen „gewöhnlichen“ *Ladungstransport* – beschrieben mit dem »Ohm'schen Gesetz«, und/oder
- der Produktion »Joule'scher Wärme«.

Die Unterscheidung zwischen thermoelektrischen und nicht-thermoelektrischen Erscheinungen wird im Abschnitt 9 »Gebündelte Einzelthemen« ab Seite 65 vertieft.

6.1 Peltier-Effekt, Definition des Peltier-Koeffizienten

Auch **ohne Temperaturgefälle**: Elektrischer Stromfluss ist nicht nur mit elektrischem Potenzialgefälle verknüpft (eine rein elektrische Erscheinung), sondern geht auch einher mit Transport von Wärme³⁹ (eine thermo-elektrische Erscheinung).

Abstrahiertes⁴⁰ Erscheinungsbild: Gemeinsam mit elektrischem Strom (Maßeinheit: $[^e I]=A$) „fließt“ in einem leitfähigen Material auch ein Wärmestrom (Maßeinheit: $[^w I]=Js^{-1}=W$) ohne Rücksicht auf Temperaturgefälle – also auch dann, wenn gar kein Temperaturgefälle besteht, und sogar einem ggf. bestehendem Temperaturgefälle entgegen.

Diese als Folge elektrischer Stromdichte $^e \vec{j}$ (Maßeinheit: $[^e j]=A m^{-2}$) verursachte Wärmestromdichte $^w \vec{j}$ (Maßeinheit: $^w j=W m^{-2}$) ist proportional zur Ursache:

$$^w \vec{j}_{\text{Peltier}} = \Pi \cdot ^e \vec{j} \qquad ^w I_{\text{Peltier}} = ^w \dot{Q}_{\text{Peltier}} = \Pi \cdot ^e I = \Pi \cdot ^e \dot{Q} \quad (41)$$

Der Proportionalitätsfaktor heißt »Peltier-Koeffizient« und besitzt die Maßeinheit $[\Pi] = W A^{-1} = V$.

Das Symbol Π wurde gewählt wegen prominenter Reservierung der Symbole P für Leistung (Mechanik, Elektrik) bzw. Polarisierung (Elektrik), p für Druck (Mechanik, Thermodynamik), und π (Mathematik).

Der für den Peltier-Effekt nötige Ladungs-Strom produziert in der Realität Joule'sche Wärme. Diese fällt bei Verkleinerung der Stromstärke quadratisch und kann in der Theorie relativ zur Peltierwärme „verschwindend klein“ gemacht werden:

$$^w \dot{Q}_{\text{Peltier}} + ^w \dot{Q}_{\text{Joule}} = \Pi \cdot ^e I + ^e R \cdot ^e I^2 = \Pi \cdot ^e I \cdot \left(1 + ^e I \cdot \frac{^e R}{\Pi} \right) \quad (42)$$

$$\lim_{^e I \rightarrow 0} \frac{^w \dot{Q}_{\text{Peltier}} + ^w \dot{Q}_{\text{Joule}}}{^w \dot{Q}_{\text{Peltier}}} = 1 \quad (43)$$

³⁷ nicht zu verwechseln mit dem *Joule-Thomson-Effekt*! Zu der Entdeckung beider Effekte trug Sir William Thomson (Lord Kelvin) maßgeblich bei.

³⁸ spät, aber immerhin

³⁹ genauer: von Entropie

⁴⁰ Soll heißen: aus einer Vielzahl experimenteller Befunde frei-präparierte Formulierung

Diese „Strategie beliebig verringerter Störungen“ wird in der (Theorie der) Thermodynamik häufig bemüht, beispielsweise bei „quasi-statischen Zustandsänderungen“ und beim „isothermen Wärmeübergang“, um „theoretisch reversible“ Abläufe zu beschreiben.

6.1.1 Klassisch-anschauliche Erklärung des Peltier-Effektes und Berechnung von Π

Die beweglichen Ladungsträger stelle man sich als Gas aus einheitlich geladenen⁴¹ Masse„punkten“ vor, die ähnlich wie in Versuch W 9 der thermischen Bewegung unterliegen und deshalb (kinetische) Energie besitzen, die gemäß Gleichverteilungssatz im Mittel $mv^2/2 = 3kT/2$ beträgt. Mit den Hilfsgrößen⁴² Driftgeschwindigkeit \vec{v}_{Drift} (Einheit: $[\nu_{\text{Drift}}]=\text{m s}^{-1}$), (Teilchen-)Anzahldichte n (Einheit: $[n]=\text{m}^{-3}$) und (Teilchen-)Anzahl-Stromdichte $^{(1)}\vec{j}$ (Einheit: $[^{(1)}j]=\text{s}^{-1} \text{m}^{-2}$) gilt

$${}^e\vec{j} = (n \cdot {}^e q) \cdot \vec{v}_{\text{Drift}} = {}^e q \cdot {}^{(1)}\vec{j} \quad \text{und} \quad {}^w\vec{j}_{\text{Peltier}} = (\text{mittlere Energie eines Teilchens}) \cdot {}^{(1)}\vec{j} \quad (44)$$

$${}^w\vec{j}_{\text{Peltier}} = \frac{3kT}{2} \cdot {}^{(1)}\vec{j} = \frac{3kT}{2} \cdot \frac{{}^e\vec{j}}{{}^e q} = \frac{3}{2} \frac{kT}{{}^e q} \cdot {}^e\vec{j} \quad , \text{ also} \quad \Pi = \frac{3}{2} \frac{kT}{{}^e q} \quad (45)$$

Kommentar: Zwar ist der Peltier-Koeffizient abhängig von der Temperatur, aber er ist unabhängig vom Temperaturgefälle. Darin unterscheidet sich der Peltier-Effekt grundlegend von der „gewöhnlichen“ Wärmeleitung, die vom *Fourier'schen Gesetz* beschrieben wird, und deren Proportionalitätsfaktor λ (Maßeinheit $[\lambda]=\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) als Wärmeleitfähigkeit bezeichnet wird.

6.2 Seebeck-Effekt, Definition des Seebeck-Koeffizienten

Auch **ohne elektrischen Stromfluss**: Temperaturgefälle ist nicht nur mit Wärme(leitungs)strom verknüpft (eine rein thermische Erscheinung), sondern geht auch einher mit einem elektrischen Potenzialgefälle (eine thermo-elektrische Erscheinung).

Abstrahiertes Erscheinungsbild: Gemeinsam mit einem Temperaturgefälle ($-\text{grad } T$) (Maßeinheit seines Betrages: $[|\text{grad } T|]=\text{K m}^{-1}$) „entsteht“ in einem leitfähigen Material auch ein elektrisches Feld \vec{E}_{thermo} (Maßeinheit: $[E]=\text{V m}^{-1}$), sofern man seine Entstehung nicht beeinflusst – das Material soll also „elektrisch isoliert“ im Temperaturgefälle angeordnet sein. Dieses sogenannte »thermoelektrische Feld« ist proportional zur Ursache:

$$\vec{E}_{\text{thermo}} = \alpha \cdot \text{grad } T \quad (46)$$

Der Proportionalitätsfaktor heißt »Seebeck-Koeffizient« und besitzt die Maßeinheit $[\alpha] = \text{VK}^{-1}$. Auch die Bezeichnung »absolute Thermokraft« ist für den Seebeck-Koeffizienten üblich – die Silbe „Kraft“ führt in die Irre, wie sich gleich bei der Schilderung zur EMK zeigen wird.

Das Symbol α fand ich in Theorie-Büchern – keines der prominent reservierten Symbole S (Entropie), s (Strecke), σ (elektrische Leitfähigkeit) und Σ (Summationszeichen) kam für den Seebeck-Koeffizienten in Frage.

Wichtig – gehört mit zum Erscheinungsbild:

Dieses *elektrische* Feld wird von *nicht-elektrischen* Vorgängen verursacht. Primär sind solche nicht-elektrische Vorgänge fähig, einen Teilchenstrom zu treiben und ein Druck- und/oder Konzentrationsgefälle zu erzeugen, was in der Regel als treibende *Kraft* umschrieben wird. Nun handelt es sich um elektrisch geladene Teilchen – und in der Elektrizitätslehre hat sich die Bezeichnung »elektromotorische

⁴¹ im leitenden Festkörper sind das Elektronen mit negativer Elementarladung, (${}^e q = -e$), die sich unter besonderen Umständen (Halbleiter) zu einer „verschwoerenen Gemeinschaft verbünden“ können, die so tut, als bestünde sie aus positiv geladenen »Quasiteilchen« (${}^e q = +e$).

⁴² Es sind bedeutsame, grundlegende Größen. Lediglich in der aktuellen Rechnung kürzen sie sich kurz nach ihrer Einführung schon wieder heraus...

Kraft« (EMK) etabliert zur Beschreibung der Fähigkeit, Ströme anzutreiben, also gerade die Energie bereitzustellen, die der „Verbraucher“ anschließend als Produkt Spannung mal Strom mal Zeit aufnehmen kann. Die EMK hat das entgegengesetzte Vorzeichen der Spannung, d.h.

$$U_{\text{thermo}}(A, B) = \int_{\text{Ort A}}^{\text{Ort B}} d\vec{s} \cdot \vec{E}_{\text{thermo}} = - (EMK)_{\text{thermo}} = - \frac{1}{e q} \int_{\text{Ort A}}^{\text{Ort B}} d\vec{s} \cdot \vec{F}_{\text{mech. antreibend}} \quad (47)$$

Deshalb kann man die Beziehung (46) auch schreiben als

$$\text{grad} (EMK)_{\text{thermo}} = \alpha \cdot (-\text{grad } T) = -\vec{E}_{\text{thermo}} \quad (48)$$

Damit wird zum Ausdruck gebracht, dass die „treibende“ Kraft in dieselbe Richtung zeigt wie z.B. der „Antrieb“ der gewöhnlichen Wärmeleitung, nämlich in die vom Temperaturgefälle vorgegebene.

Erfahrungsgemäß bereitet die Unterscheidung zwischen (Spannung versus EMK) bzw. (Quelle elektrischer Energie versus Verbrauchern solcher Energie) beträchtliches Durcheinander. Aus diesem Grund ist der ausführlichen Vereinbarung der Zählrichtungen ein eigener Abschnitt (nämlich 7.3.1) gewidmet.

6.2.1 Der Seebeck-Koeffizient als „Thermokraft“

Solange der Seebeck-Koeffizient $\alpha(T)$ ausschließlich von der örtlichen Temperatur $T(\vec{r})$, aber nicht explizit von Ortskoordinaten abhängt⁴³, kann man das thermoelektrische Feld \vec{E}_{thermo} wie von Glchg. (6) gewohnt als Gefälle eines Potentials auffassen⁴⁴ und eine Thermospannung durch Integration der Glchg. (46) angeben:

$$\begin{aligned} U_{\text{thermo}}(A, B) &= \int_A^B \vec{E}_{\text{thermo}} d\vec{s} = \int_A^B \alpha(T(\vec{r})) \text{grad } T \cdot d\vec{s} \\ &= \int_{T(A)}^{T(B)} \alpha(T) dT \end{aligned} \quad (49)$$

Dabei sind A und B zwei Orte, an denen die Temperaturen $T(A)$ bzw. $T(B)$ vorliegen mögen. Es erfolgte eine Variablen-Substitution $\text{grad } T \cdot d\vec{s} \rightarrow dT$.

Diese Beziehung (49) wird in der Versuchsanleitung wiederholt ausgenutzt. Man kann sie „nach der Temperatur differenzieren“ für folgende

Definition:⁴⁵ Als *absolute Thermokraft* α bezeichnet man die auf eine kleine Temperaturdifferenz dT bezogene (und durch sie hervorgerufene) Thermospannung dU_{thermo} :

$$\alpha(T) = \left. \frac{dU_{\text{thermo}}}{dT} \right|_T \quad (50)$$

Diese einen Leiter charakterisierende Material„konstante“ hängt durchaus von der Temperatur ab. Wir werden über weite Strecken hinweg α als konstant annehmen; erst im Abschnitt 10.4 wird der Einfluss von $d\alpha/dT$ untersucht (ab Seite 81).

⁴³ Wir beschränken uns hiermit auf das Innere chemisch homogener Materialien

⁴⁴ Im allgemeinen Fall handelt sich um das sog. *elektrochemische* Potenzial, welches auch über Materialgrenzen hinweg gültig bleibt.

⁴⁵ das ist äquivalent zur Glg. (46)

6.2.2 Klassisch-anschauliche Erklärung des Seebeck-Effektes

Die Vorgehensweise besteht aus zwei Schritten:

- Erst wird der Einfluss eines stationären Temperaturgefälles als „kleine“ Störung an einem idealen Gas neutraler Teilchen dargelegt – das Resultat ist ein Gefälle in der Teilchendichte.
- Danach wird bedacht, dass sich ein »Elektronengas« im Festkörper wegen der Coulomb-Kräfte zwischen geladenen Teilchen gegenüber Änderungen der Anzahldichte sperren wird: Es ist die ortsfeste Anordnung der Atomrümpfe, welche (im Maßstab nur weniger Atomabstände) die Anzahldichte der frei beweglichen Ladungen praktisch unveränderlich fixiert. Das Gas geladener Teilchen ist so »inkompressibel« wie die zugehörige, über nur wenige Atomabstände „geglättete“ Hintergrund-Ladungsdichte der Atomrümpfe.

Im Temperaturgefälle „ruhendes“ ideales Gas (anhand Zustandsgleichung)

Ein *ideales Gas* aus N Teilchen befinde sich in einem in x -Richtung langgestreckten Behälter, dessen Volumen V wir uns als Aneinanderreihung vieler kleiner Teilvolumina ΔV vorstellen. Längs des Behälters werde ein Temperaturgefälle aufrecht erhalten – es gibt ein „warmes Ende“ und ein „kaltes Ende“. Da der Behälter „genügend lang“ und das Temperaturgefälle „genügend klein“ ist, darf man für jedes der kleinen Teilvolumina ein *lokales Gleichgewicht* annehmen und eine lokale Temperatur $T(x)$ verwenden.

Wir lösen die Zustandsgleichung des idealen Gases auf nach der (Anzahl-) Dichte n der Gasteilchen:

$$p \cdot V = \frac{N}{N_A} \cdot R \cdot T = N \cdot k_B \cdot T \quad (51)$$

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B \cdot T} \quad (52)$$

Der Druck p ist einheitlich (ruhendes Gas); mit der lokalen Temperatur $T(x)$ gibt es die lokale Anzahldichte $n(x)$

$$n(x) = \frac{\Delta N(x)}{\Delta V} = \frac{p}{k_B \cdot T(x)} \quad (53)$$

Offensichtlich ist die Teilchendichte am „kalten Ende“ größer und am „warmen Ende“ kleiner als der Durchschnittswert N/V . Dies hilft beim qualitativen Verständnis des *Seebeck-Effektes*, da es bedeutet:

Am kalten Ende entsteht ein Überschuss beweglicher Teilchen, am warmen Ende ein Mangel.

Ein inkompressibles Gas im Temperaturgefälle

wird bereits die „Aufforderung“ zur örtlichen Anhäufung von Teilchen mit einem erhöhten Druck in der Zielregion beantwortet. Als Alternative zur „ruhig daliegenden, aber angespannten“ Situation lassen wir ausweichende Reaktionen zu – einem Ansturm lebhafter Teilchen von der warmen Seite her darf das Inventar einer kühleren Region in Richtung noch kühlerer Regionen (oder eines Teilchen-aufnehmenden Reservoirs) in dem Maße ausweichen, dass die Anzahldichte konstant bleibt.

In einem chemisch homogenen elektrischen Leiter werde ein Temperaturgefälle aufrechterhalten. Dieses ruft einen Diffusionsstrom der Ladungsträger hervor, der sowohl Energie als auch elektrische Ladung transportiert. Der Diffusionsstrom hat zwei Ursachen:

- Einmal folgt aus der Geschwindigkeitsverteilung, dass ein Teilchen beim Verlassen einer wärmeren Region höhere Energie fortträgt, und zwar mit einer im Mittel größeren Geschwindigkeit, als es beim Eintritt aus der kühleren Nachbarschaft in diese Region einbringt. Der fortwährende Transport von Energie durch die diffundierenden Teilchen äußert sich als Wärmeleitung. Es gibt weitere

Mechanismen des Wärmetransportes; beispielsweise tragen Gitterschwingungen im Festkörper zur Wärmeleitung bei, auch im nicht elektrisch leitenden.

Stimmen die Teilchendichten in benachbarten Regionen (warm/kühl) überein, dann werden pro Zeiteinheit, wegen der unterschiedlichen Geschwindigkeitsverteilungen, mehr „warme“ Teilchen in die kühle Region auswandern, als „kühle“ Teilchen in die warme Region eindringen. Netto bedeutet dies einen Teilchenfluss „in Richtung kühlerer Regionen“.⁴⁶ Dieser sog. *Transportbeitrag* tritt in allen Leitern auf und ist rudimentär bereits anhand des idealen Gases ersichtlich: Bei festgehaltener Teilchendichte steigt der Druck mit der Temperatur.

- In Halbleitern ist zusätzlich die Anzahldichte frei beweglicher Ladungsträger normalerweise stark⁴⁷ temperaturabhängig. Aus wärmeren Regionen bewegen sich die dort in verstärktem Maße thermisch freigesetzten Ladungsträger nicht nur schneller, sondern auch in höherer Konzentration heraus, als es in Gegenrichtung der Fall ist.

Der *Transportbeitrag* ergibt bei Raumtemperatur absolute Thermokräfte in der Größenordnung $100\mu\text{VK}^{-1}$. Bereits die grob vereinfachte Berechnung in der Anleitung zu W 5 zeigt die Herkunft dieser Größenordnung auf. Dort wird auch thematisiert, dass bei Einsatz metallischer Leiter nur *Differenzen* der individuellen Thermokräfte zum Tragen kommen, die bei ausgesuchten Materialkombinationen in der Größenordnung $(10 \cdots 50)\mu\text{VK}^{-1}$ liegen.

Der in Halbleitern durch temperaturabhängige Ladungsträgerdichte verursachte Beitrag zur absoluten Thermokraft erreicht durchaus Werte in der Größenordnung mV/K. Als Begleiterscheinung nimmt die Leitfähigkeit bei Abkühlung um Zehnerpotenzen ab – für Peltierkühler und Thermogeneratoren höchst unerwünscht.

Der Transport von Ladung hat also einen fortwährenden elektrischen Strom zur Folge, solange erlaubt wird, dass die dabei drohenden Defizite/Überschüsse an Ladungsträgern in warmen/kühlen Regionen laufend ergänzt werden bzw. abfließen können.

Wenn jedoch der sog. „offene Leiter“ vorliegt, entsteht infolge der Anhäufung entgegengesetzter Ladungen an den Leiterenden ein (*thermo-*)elektrisches Feld und damit die *thermoelektrische* (oder *Thermo-*) Spannung. Wo kein stationärer elektrischer Strom mehr fließen darf, stellen sich die thermoelektrischen Felder innerhalb des Leiters in einer Weise ein (verändern ortsabhängig die potenzielle Energie geladener Teilchen und als Folge davon auch die Geschwindigkeitsverteilung), dass keine bevorzugte Richtung der Ladungsbewegung verbleibt.

In einer *stationären* Situation sind die Orts-abhängigen Ladungsanhäufungen $\Delta(n \cdot e q)$ und Felder \vec{E} *statisch*. Sie gehorchen dem Gauß'schen Satz der Elektrostatik:

$$\varepsilon_0 \cdot \text{div } \vec{E} = (\Delta(n \cdot e q))(\vec{r}) \quad (54)$$

Die örtliche Verteilung der thermoelektrisch verursachten Raumladungen ist durch die zwei Beziehungen (46) und (54) festgelegt – je nach „Profil“ der örtlichen Temperaturen sind auch „echte Raumladungen“ möglich: Es besteht keine zwingende Notwendigkeit, die im Leerlauf angehäuften Ladungen an Materialgrenzflächen zu verbannen.

6.3 Thomson'sche Wärme – lineare Energie-Umsetzung in beide Richtungen

Details werden vertagt auf Abschnitt 10.4. Wichtig ist vorerst nur eine Gegenüberstellung zur nachfolgenden Joule'schen Wärme:

⁴⁶ Im Abschnitt 11 (ab Seite 90) wird diese Situation mit einem anschaulichen klassischen Modell ausgiebig und konsistent durchgerechnet – dabei ergeben sich α , Π , σ und λ in einem gemeinsamen, untrennbaren Kontext.

⁴⁷ Das gilt nicht mehr, wenn der Abstand zwischen Donator-Niveau und Leitungsband-Unterkante deutlich kleiner als kT ist (25 meV bei Raumtemperatur); sinngemäß gespiegelt für Akzeptorniveaus. Gerade die in Halbleiter-Peltierelementen benutzten, „stark dotierten“ Materialien sind solch eine Ausnahme.

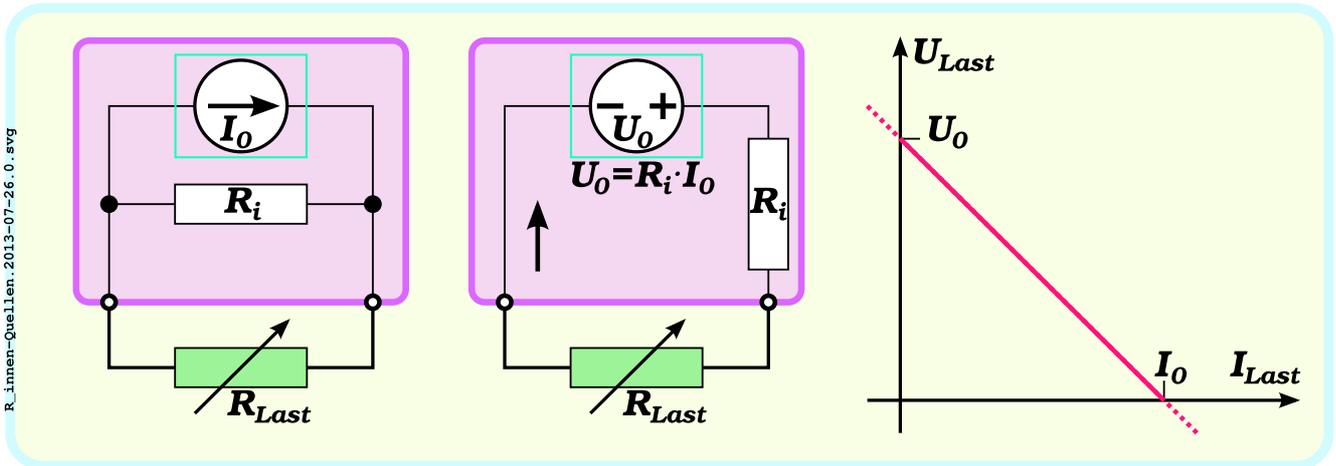


Abbildung 1: Äquivalenz Innenwiderstand-behafteter Quellen

Ein als *Black Box* betrachteter aktiver Zweipol mit linear fallender Strom-Spannungs-Kennlinie – der sog. *Widerstandsgeraden* – kann als Ersatzschaltbild wahlweise dargestellt werden mittels

- der Parallelschaltung aus einer (idealen) Stromquelle für den Kurzschluss-Strom I_0 und dem Innenwiderstand R_i (Übernahme des Stromes bei offenen Klemmen führt zur Leerlaufspannung $U_0 = R_i \cdot I_0$), oder
- der Serienschaltung aus einer (idealen) Spannungsquelle U_0 und dem Innenwiderstand R_i (Begrenzung des Stromes bei gebrückten Klemmen auf den Kurzschluss-Strom $I_0 = U_0/R_i$).

- Im Grenzfall „Strom $\rightarrow 0$ “ bleibt das Verhältnis Thomson-Wärme gegenüber Peltier-Wärme unverändert. Allerdings ist Thomson-Wärme auch proportional zum Temperaturgefälle – im Grenzfall „Temperaturgefälle $\rightarrow 0$ “ verbleibt nur die Peltier-Wärme.
- Thomson’sche Wärme enthält das Skalarprodukt zweier unabhängiger vektorieller Größen: Stromdichte mal Temperaturgefälle. Deshalb wird sie „vor Ort produziert oder absorbiert“. Sie lässt sich nicht vektoriell als Energie-Stromdichte beschreiben, sondern erfordert die Notation als räumliche (aufs Volumen bezogene) Leistungsdichte – das ist die Beschreibung einer Wärme-»Quelle« bzw. Wärme-»Senke«.

6.4 Joule’sche Wärme – Einbahnstraße nicht-linearer Energie-Umsetzung

Bereits beim Peltier-Effekt wurde in Glchg. (42) darauf hingewiesen, dass Joule’sche Wärme mit dem Quadrat des Stromes anwächst. Das hat zwei wichtige Konsequenzen:

- Im Grenzfall „Strom $\rightarrow 0$ “ tritt Joule’sche Wärme gegenüber Peltier-Wärme, Thomson-Wärme und auch Leitungs-Wärme in den Hintergrund.
- Joule’sche Wärme enthält das Skalarprodukt zweier vektoriellen Größen (die allerdings zueinander proportional sind). Deshalb wird sie „vor Ort produziert“ (aber nie absorbiert). Sie lässt sich nicht vektoriell als Energie-Stromdichte beschreiben, sondern erfordert die Notation als räumliche (aufs Volumen bezogene) Leistungsdichte – das ist die Beschreibung einer Wärme-»Quelle«.

6.4.1 Zur Äquivalenz der Zweipole Strom- bzw. Spannungsquelle „mit Innenwiderstand“

Abbildung 1 auf Seite 33 soll behilflich sein bei Diskussion der Vorstellung, wie die Thermospannung im Inneren eines homogenen Leiters im Temperaturgefälle stationär fortbestehen kann.

Räumlich unterschiedliche Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Geschwindigkeiten ergeben zunächst einen kinematisch getriebenen Ladungstransport (Thermodiffusions-Strom) bereits ohne Coulomb-Kräfte, d.h. ohne antreibendes elektrisches Feld. Bildet man ein (idealisiert symmetrisches) Thermopaar aus

n- und p-leitenden Materialien,⁴⁸ so ist er identisch mit dem Kurzschluss-Strom. Wird auf einer der beiden isothermen Seiten ein Lastwiderstand eingefügt, dessen Wert ${}^eR_{\text{Last}}$ im Bereich von Null bis unendlich einstellbar ist (wie auf Seite 43 im linken Teilbild der Abb. 2), findet man anhand der leicht messbaren Klemmenspannung und dem daraus berechneten Strom ${}^eI = U_{\text{Klemmen}}/{}^eR_{\text{Last}}$ eine lineare Strom-Spannungs-Kennlinie wie in Abb. 1.

Zwei grundlegend verschiedene Deutungs-Möglichkeiten bieten sich an:

1. »Stromquelle« mit Innenwiderstand eR_i parallel zu den »Klemmen«. Der Quellenstrom eI_0 ist proportional zum Temperaturunterschied ΔT . Er produziert Joule'sche Wärme ${}^eI_0^2 \cdot {}^eR_i$ bei Leerlauf (${}^eR_{\text{Last}} = \infty$), nicht jedoch bei Kurzschluss.
2. »Spannungsquelle« in Reihe mit Innenwiderstand eR_i von Klemme zu Klemme. Die Quellenspannung U_0 ist proportional zum Temperaturunterschied ΔT . Sie produziert Joule'sche Wärme $U_0^2/{}^eR_i$ bei Kurzschluss (${}^eR_{\text{Last}} = 0$), nicht jedoch bei Leerlauf.

In beiden Fällen sind Leerlauf-Spannung und Kurzschluss-Strom natürlich auch proportional zum Temperaturunterschied ΔT .

Zwischen diesen Möglichkeiten ist eine experimentelle Entscheidung möglich, indem man die Wärmebilanz (Zufuhr bei T_{warm} , Abfuhr bei T_{kalt}) in Abhängigkeit von ΔT sorgfältig misst, und zwar einmal für den Kurzschluss-, ein andermal für den Leerlauf-Fall – beides Situationen, in denen die »Black Box« keine elektrische Energie mit der Außenwelt austauscht. Analysiert wird die Differenz ${}^w\dot{Q}_{\text{warm}} - {}^w\dot{Q}_{\text{kalt}}$ der Wärmeströme auf Beiträge, die proportional zu $(\Delta T)^2$ sind. Befunde⁴⁹ unterstützen die Deutung mit »Spannungsquelle« und damit die Darlegungen des Abschnitts 11.5.

Folgende Aussagen sind also **beide falsch**: (a) Im Leerlauf wird zweimal Joule'sche Wärme produziert (einmal vom Thermostrom, ein zweites Mal vom Ausgleichsstrom). (b) Im Leerlauf wird einmal Joule'sche Wärme produziert, und zwar vom Ausgleichsstrom.

Es ist voreilig zu folgern, dass die Ursache der Thermospannung wegen ausbleibender „Leerlauf“-Wärme nicht im Inneren eines homogenen Leiters liegen könne. Anscheinend feiert die bildhafte Vorstellung „Im Inneren erzeugte Thermospannung müsste eigentlich auch innere Ausgleichsströme treiben“ mit jeder Generation experimentell orientierter Physiker eine Wiederauferstehung – anders ist kaum zu begreifen, dass Lehrbücher der Experimentalphysik, die Thermoelektrizität vorstellen, in einer (bislang) großen Mehrheit die Thermospannung als Ergebnis temperaturabhängiger Kontaktspannungen kolportieren.

Das thermoelektrische Feld ist eine Konsequenz mikroskopischer Prozesse, welche gerade nicht als Konstantstrom-Quelle gedeutet werden dürfen – für den Ladungstransport durch einen gedachten Parallelwiderstand stünden im homogenen Material schlicht keine Ladungsträger mehr zur Verfügung. Das wird auch auf Seite 43 in mittleren Teilbild der Abb. 2 visualisiert. Eine Reihenschaltung erfordert hingegen keine zusätzlichen Ladungsträger (für rein interne Ströme)...

... und bietet einen weiteren, praktischen Vorzug: Auch wenn Materialien mit unterschiedlichen Koeffizienten σ , λ und $|\alpha|$ zu einem Thermopaar, zur Thermosäule oder zum Peltier-Modul in Reihe geschaltet werden, gestattet die Kombination aus externer und interner Reihenschaltung das Umgruppieren und Zusammenfassen zu einer Summen-Leerlaufspannung und einem Summen-Innenwiderstand.

In Abschnitt 11 (ab Seite 90) wird ein stark vereinfachtes klassisches Modell eines inkompressiblen Ladungsträger-Gases im Temperaturgefälle vorgestellt. Anhand klar festgelegter „Spielregeln“ wird es konsequent durchgerechnet („Großes mentales Kino!“). Es liefert mit lediglich einem charakteristischen Modellparameter – der mittleren »Zeit des freien Fluges zwischen Stoßvorgängen« – Ergebnisse zu den vier Erscheinungen »Ohm'sches Gesetz«, »Peltier-Effekt«, »Seebeck-Effekt« und »Wärmeleitung«. Wichtig daran ist, dass alle vier Erscheinungen untrennbar miteinander verknüpft sind.

⁴⁸ ähnlich dem linken Teilbild der Abb. 2, gleicher Geometrie mit konstantem Leiterquerschnitt und gleichen Werte für λ , σ , $|\alpha|$

⁴⁹ Die Apparaturen von W 5 sind für solche Messungen aber „zu grob“.

6.5 Kelvin-Relation: thermodynamische Verwandtschaft von Seebeck- und Peltier-Effekt

Nicht nur im Modell des Abschnittes 11 gilt die sog. »Kelvin-Relation«

$$\Pi = \alpha \cdot T \quad (55)$$

, vielmehr ist das ein Beispiel für die »Onsager-Relationen«, das sind allgemeine (grundsätzliche) Zusammenhänge, die in der »Thermodynamik irreversibler Prozesse« bewiesen werden.

Die Formulierung (41) mit dem Peltier-Koeffizienten ist unmittelbar auf experimentelle Messgrößen zugeschnitten. Wir werden sie im Ablauf des Versuches W5 und seiner Auswertung beibehalten.

Vom Standpunkt der theoretischen Thermodynamik ist es allerdings angemessener, den Peltier-Effekt unter Ausnutzung der Kelvin-Relation wie folgt zu beschreiben: Gemeinsam mit elektrischem Strom eI fließt ein Entropie-Strom

$$\dot{S}_{\text{Peltier}} = \frac{\dot{Q}_{\text{Peltier}}}{T} = \alpha \cdot eI \quad (56)$$

Zur Vervollständigung soll hingewiesen werden auf die vier Möglichkeiten, die im Versuch W5 als stationär angenommenen „Antriebe“ und „Ströme“ in kausale Beziehungen zu setzen:

1. (bei offenem Leiter): Das Fourier'sche Gesetz verknüpft Wärmestrom mit Temperaturgefälle.
2. (bei offenem Leiter): Seebeck-Effekt: Temperaturgefälle verursacht Elektrisches Potenzialgefälle
3. (ohne Temperaturgefälle): Das Ohm'sche Gesetz verknüpft elektrisches Potenzialgefälle mit Ladungsstrom.
4. (ohne Temperaturgefälle): Peltier-Effekt: Ladungsstrom verursacht Wärmestrom.

Hier ist eine zyklische Abfolge ersichtlich:

	Gesetze:	Vorbedingungen
Effekte:	Wärmestrom \leftrightarrow Temperaturgefälle	$e\vec{j} = 0$
	Ladungsstrom \leftrightarrow Potenzialgefälle	grad $T = 0$
(Quelle)	Joule'sche Wärme	(keine)
(Quelle/Senke)	Thomson'sche Wärme	grad $T \neq 0$

Die gerichteten Pfeile (nur eine Spitze) weisen auf eine klare Kausalität hin – Ursache und Wirkung („Effekt“) sind nicht austauschbar. Die bidirektionalen Pfeile („Gesetz“) hingegen weisen auf eine Symmetrie hin:

- Erzwingt der Experimentator einen Wärmestrom und verwirklicht zugleich die Abwesenheit von Ladungsströmen, so stellt sich gemäß Fourier'schem Gesetz das Temperaturgefälle ein.
- Gibt der Experimentator die Temperaturen vor und verwirklicht zugleich die Abwesenheit von Ladungsströmen, so fließen Wärmeströme gemäß dem Fourier'schen Gesetz.
- Erzwingt der Experimentator einen Ladungsstrom und zugleich eine überall gleiche Temperatur, so stellt sich das elektrische Feld gemäß Ohm'schen Gesetz ein.
- Erzwingt der Experimentator einen Potentialverlauf und zugleich eine überall gleiche Temperatur, so fließen Ladungsströme gemäß dem Ohm'schen Gesetz.

Ganz nach Belieben kann der Experimentator dabei nicht walten, weil Erhaltungssätze für Energie und Ladung befriedigt werden müssen.

Bemerkenswert ist, dass die Randbedingung „elektrisches Potenzialgefälle verboten, Ströme erlaubt“ nicht dabei ist. Für Modellrechnungen und theoretische Betrachtungen ist diese nämlich wichtig. Um die vorhandenen Angaben darauf „umzurechnen“, wird die Gültigkeit des Prinzips der linearen Superposition angenommen/vorausgesetzt.

6.5.1 Bestimmung des klassischen Seebeck-Koeffizienten α

Eine detaillierte Beschreibung der elektrostatischen Situation aller (!) Ladungen im Festkörper ist einer einfachen Beschreibung nicht zugänglich.⁵⁰ Ersatzweise machen wir Gebrauch von dem Modell-Resultat für Π aus der Anleitung zu W5 bzw. aus Abschnitt 6.1.1 gemäß Gleich (45).

Wir könnten die Kelvin-Relation $\Pi = T\alpha$ unbesehen akzeptieren, damit und mit $q = e$ (Elementarladung) haben wir sofort

$$\alpha = \Pi/T = \frac{3}{2} \frac{k_B}{q} = 0.13 \text{ mVK}^{-1} \quad (57)$$

Für die Reihenschaltung der 254 Klötzchen des Peltier-Moduls führt das auf 33 mVK^{-1} . Bei 35 K Temperaturunterschied soll das Peltier-Modul als Thermogenerator demnach 1.15 V Leerlaufspannung zeigen – nahe an den experimentellen Beobachtungen.

Die seit vielen Jahrzehnten üblichen Drähte für Thermoelemente bestehen aus empirisch ausgewählten Metallen bzw. Legierungen, deren Leitungselektronen bei mindestens einem Material deutlich vom oben beschriebenen Modell abweichen (gäbe es keine Abweichungen, wären die Thermokräfte aller Metalle identisch). Thermokräfte üblicher Materialkombinationen für Thermopaare liegen im Bereich $(0.02 \dots 0.08) \text{ mVK}^{-1}$.

Statt die Kelvin-Relation als vorgegeben anzusehen, können wir auch selbst einen Zusammenhang zwischen dem Modellwert für Π und α herleiten. Dabei appellieren wir an dieselben Gesichtspunkte, welche W. Thomson vor mehr als 150 Jahren (und gut 75 Jahre vor Onsager) zur Formulierung der nach ihm benannten Kelvin-Relationen bewogen:

Im Betrieb als Wärmepumpe nimmt das Elektronengas den Peltier-Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{Kühl}}$ bei der Temperatur T_{kalt} auf und gibt den (größeren) Wärmestrom $\dot{Q}_{\text{Heiz}} = \dot{Q}_{\text{Kühl}} + \dot{W}_{\text{Antrieb}}$ bei der Temperatur T_{warm} ab.

Die Ströme in Gleichung (41) sind reversibel, man kann (beide zugleich) nach Belieben umkehren. Daraus und aus Beziehung (43) schließen wir:

Die zum *reversiblen Antrieb* des Wärmetransports erforderliche elektrische Leistung ${}^e P_{\text{rev}} = \dot{W}_{\text{Antrieb}}$ ist genau das Produkt aus Thermospannung U_{thermo} und elektrischer Stromstärke ${}^e I$; der zusätzliche Spannungsabfall am Innenwiderstand dient ausschließlich der irreversiblen Erzeugung Joule'scher Wärme.

$${}^e P_{\text{rev}} = \dot{Q}_{\text{Peltier-WP}}(T_{\text{warm}}) - \dot{Q}_{\text{Peltier-TG}}(T_{\text{kalt}}) = U_{\text{thermo}} \cdot {}^e I_{\text{Antrieb}} \quad (58)$$

Sicherheitshalber setzen wir eingangs voraus, dass α konstant sei – womöglich ein Mittelwert in einem genügend kleinen Temperaturintervall.

$$= \alpha \cdot (T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}) \cdot {}^e I_{\text{Antrieb}} \quad (59)$$

Aufgelöst nach α

$$\alpha = \frac{\dot{Q}_{\text{Peltier-WP}}(T_{\text{warm}}) - \dot{Q}_{\text{Peltier-WP}}(T_{\text{kalt}})}{(T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}) \cdot {}^e I_{\text{Antrieb}}} = \frac{\Pi(T_{\text{warm}}) - \Pi(T_{\text{kalt}})}{T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}} \quad (60)$$

Einsetzen von (45) liefert (57).

In Nachhinein war unsere Vorsichtsmaßnahme unnötig – α ist tatsächlich⁵¹ konstant.

⁵⁰ egal ob klassisch oder quantenmechanisch

⁵¹ natürlich nur im Rahmen des groben Modells

Dem zweiten Hauptsatz wird damit Genüge getan: es ergeben sich genau die Carnot-Leistungszahlen

$$\frac{w\dot{Q}_{\text{Heiz}}}{eP_{\text{rev}}} = \frac{\frac{3}{2} \frac{I}{q} \cdot k_B T_{\text{warm}}}{\frac{3}{2} \frac{I}{q} \cdot k_B \cdot (T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}})} = \frac{T_{\text{warm}}}{T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}} \quad (61)$$
$$\frac{\dot{Q}_{\text{Kühl}}}{eP_{\text{rev}}} = \frac{\frac{3}{2} \frac{I}{q} \cdot k_B T_{\text{kalt}}}{\frac{3}{2} \frac{I}{q} \cdot k_B \cdot (T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}})} = \frac{T_{\text{kalt}}}{T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}}$$

Warnung: Die hier vorgestellte Rechnung ist *nicht* allgemein, da sie den Befund (45) eines groben klassischen Modells verwendet. Eine abstrakte, von Modell-Annahmen unabhängige Betrachtung (für empirische Funktionen $\Pi(T)$ und $\alpha(T)$) steht im Abschnitt 10.2 und ergibt schließlich auch eine weitere Kelvin-Relation (nämlich für den Thomson-Koeffizienten $\mu(T)$).

7 [W5] Experimenteller Zugang zu Seebeck- und Peltier-Effekt im Praktikumsversuch

Umgang mit empirisch eingeführten Größen und Begriffen für Seebeck- und Peltier-Effekt, die gewöhnliche Wärmeleitung und den elektrischen Widerstand einschließlich Joule'scher Wärmeproduktion. Zum praktisch-experimentellen Verständnis unabdingbar. Die ersten Abschnitte haben unmittelbaren Bezug zu den Aufgaben des Praktikumsversuches und seiner Auswertung.

Später geht es deutlich darüber hinaus (Grenzen des Peltierkühlers, Güteziffer, Effizienzen), bleibt aber weiterhin in experimenteller Reichweite. Insbesondere können Sie mit den experimentellen Befunden (einschließlich G 7) die Güteziffer des Moduls berechnen und daraus die bestenfalls erreichbaren Werte für den Wirkungsgrad des Moduls (als Thermogenerator) vorhersagen, weiterhin die Leistungszahlen (als Wärmepumpe) und die Grenze für den vom Peltierkühler überwindbaren Temperaturunterschied nebst dem dazu erforderlichen Betriebsstrom – eine ganze Menge praktisch bedeutsamer Informationen.

Gegenstand der Untersuchung ist ein handelsübliches »Peltier-Modul«, eine kompakte, flache Anordnung vieler (hier: 127) gleicher Halbleiter-Thermopaare als industriell gefertigtes Serienprodukt. In der Praktikumsapparatur ist es zwecks Messung von Wärmemengen bzw. Wärmeströmen mit zwei Kalorimeter-Gefäßen gut wärmeleitend verbunden und mechanisch fixiert. Die gesamte Anordnug⁵² wurde unter Zwischenlage von Styroporplatten und -Flocken in ein Aluminiumgehäuse verpackt. Die zwei Klemmen des Moduls sind an Steckbuchsen (für „Laborkabel“) geführt.

Für die Betriebsweise als *Wärmepumpe* steht ein Labornetzgerät bereit. Für die Betriebsweise als *Thermogenerator* dient ein ohmscher Widerstand als Verbraucher, außerdem werden heißes Wasser und Eiskwürfel bereitgestellt.

Die Werte elektrischer Messgrößen (in der Hauptsache die Klemmenspannung) werden mit einem üblichen Digitalmultimeter bestimmt. Thermometer, Rührfüße und Stoppuhr ermöglichen die Bestimmung der Temperaturen und letztlich der Wärmeströme, die den zwei Gefäßen zugeführt bzw. entnommen werden.

Da ein „fertiges thermoelektrisches Modul“ vor Ihnen steht, beschränken sich die experimentellen Handgriffe auf

- sinnvolle Wahl und elektrische Verbindung der Komponenten, möglichst mit kurzem Funktionstest (Betreuungsperson gibt Hinweise).
- Befüllen der Kalorimeter und Inbetriebnahme
- Rühren, rühren, rühren... , zuweilen ablesen und protokollieren.

Anders als vor dreißig Jahren – „gugg emol, ein eleggdrisch Temmomeder midd Lichdzeischer“ – liegt das Ziel der Auswertung nicht in der Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten oder einer „Kalibrierungskurve“, denn das Peltier-Modul ist für die Verwendung als Thermometer eher ungeeignet. Vielmehr soll der praktische Nutzen des Moduls explizit bestimmt werden, d.h. die Leistungszahlen der Wärmepumpe bzw. der Wirkungsgrad des Thermogenerators. Entsprechend kommen grundlegende Kenntnisse zu Energiemessungen und thermodynamischen Maschinen zur Anwendung.

Die Befunde der Versuchsauswertung ermöglichen zudem die Berechnung aller wichtigen Kenngrößen des Moduls bis hin zur thermoelektrischen Güteziffer, mit denen sich wiederum die Bedingungen für bestmögliche Effizienz (und die zugehörigen Effizienzen) vorhersagen lassen.

Die Grundlagen dazu werden im Laufe dieses Abschnitts dargelegt. Anders als in den üblichen Lehrbüchern werden alle Schritte der Herleitung präsentiert – das stört zuweilen zwar den Lesefluss, lädt aber zum (sporadischen?) Nachrechnen ein.

⁵² Ein unverkleidetes Anschauungs-Exemplar steht zum Detail-Studium bereit.

7.1 [W5] zur graphischen Auswertung (Wärmestrom)

Andere Versuche (W 8, W 10) bestimmen Wärmemengen auf eine Weise, die beschrieben ist in W 0, der *Anlage zu kalorimetrischen Versuchen*, sich auf Glchg. (8) stützt und wegen der Flächenbetrachtung als *integrales* Verfahren einzuordnen ist.

Beim vorliegenden Versuch W 5 ist das „W 0-Verfahren“ nicht verwendbar, weil der jeweils andere Behälter eine „zusätzliche Umgebung“ darstellt, die bedeutende Wärmeströme verursacht, aber die Vorbedingungen für W 0 verletzt.

Wir setzen in W 5 ein *differenzielles* Verfahren ein, bei dem man (für einen gewählten Zeitpunkt) die Steigung \dot{T} bestimmt. Die zu diesem Zeitpunkt umgesetzte *Wärmeleistung* ${}^w\dot{Q}$ folgt dann aus Glchg. (9); sie umfasst allerdings alle Beiträge, erwünschte und unerwünschte, interessante und störende.

7.2 [W5] Symbolsalat: Nomenklatur-Melange aus Elektrizitäts- und Wärmelehre

Speziell für die Belange dieses Versuches werden wir Begriffe und Formelsymbole für physikalische Größen aus zwei „Welten“ benötigen. Die den geläufigen Alphabeten entnommenen Symbole werden dabei mehrdeutig – es gibt einfach zu wenige davon. Aus diesem Grunde werden wir häufig zu vorangestellten „Welt-Exponenten“ und nachgestellten „sprechenden Indizes“ greifen, um einheitliche Grundsymbole beibehalten zu können.

Außerdem wird durchgängig an die bildhafte Vorstellung „strömender Medien“ appelliert mit Begriffen und Symbolen, die in beiden Welten zwar gleich *lauten*, aber nicht gleich *sind*, sondern lediglich *einander entsprechen*.

Prominent

Allgegenwärtig übliche Größen und Konstanten:

Symbol	Begriff	Maßeinheit	Kommentar
π	Kreis-Zahl	1	mathematisch
A	Fläche	m^2	oft mathematisch/geometrisch
$d\vec{a}$	(gerichtetes) Flächenelement	m^2	mathematisch-geometrisch
V	Volumen	m^3	oft mathematisch/geometrisch
n	Anzahl-Dichte	m^{-3}	meist mathematisch/geometrisch
s, r, d	Strecke, Radius, Distanz	m	oft mathematisch/geometrisch
\vec{r}, x	Ortsvektor, -Koordinate	m	meist mathematisch/geometrisch
t	Zeit	s	meist mathematisch/geometrisch
v	Geschwindigkeit	m s^{-1}	meist mathematisch/geometrisch
m	Masse	kg	physikalisch
$W, {}^eW$	Arbeit	$\text{J}=\text{N m}=\text{W s}$	physikalisch bzw. elektrisch
$\dot{W}, {}^e\dot{W}$	Leistung, Energiefluss	$\text{J s}^{-1}=\text{N m s}^{-1}=\text{W}$	physikalisch bzw. elektrisch

Beschränkung

Wir werden manche Symbole bewusst in nur einer Bedeutung einsetzen, d.h. es nur im Kontext *einer* der zwei „Welten“ verwenden, obwohl auch der konkurrierende Begriff erhebliche Bedeutung hat.

Symbol	Begriff	Einheit	Welt	vermiedene Konkurrenten
F, \vec{F}	mech. Kraft	N	E	freie Energie
G	Leitwert	(s.u.)	E, W	freie Enthalpie
U	Spannung, Potenzialdifferenz	V	E	innere Energie
E, \vec{E}	elektrisches Feld	V m^{-1}	E	Energie
ϱ	spezifischer el. Widerstand	Ωm	E	Massendichte, Ladungsdichte

Individuen

Andere Symbole besitzen im Rahmen der im Blickfeld liegenden klassischen Gebiete Elektrizitäts- und Wärmelehre eine prominente Bedeutung:

Symbol	Begriff	Einheit	Welt	mögliche Konkurrenten
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	W	Wellenlänge
σ	el. Leitfähigkeit	$\text{A m}^{-1} \text{V}^{-1}$	E	Standardabweichung
T	Temperatur	K	W	Periodendauer
k	Boltzmann-Konstante k_B	J K^{-1}	W	Wellenzahl, -vektor
R	allg. Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	W	Radius, Widerstand
L	Lorenz-, „Zahl“	$\text{V}^2 \text{K}^{-2}$	W	Selbstinduktivität
p	(hydrostatischer) Druck	N m^{-2}	W	Impuls
φ	Potenzial	V	E	Winkel

Speziell für W5 vereinbart

Folgende Größen werden für den Versuch W5 durchgängig mit einer speziellen Bedeutung genutzt:

Symbol	Begriff	Einheit	Welt	Kollisionen mit:	Welt
α	Seebeck-Koeffizient	V K^{-1}	W5	S : Entropie	W
Π	Peltier-Koeffizient	$\text{V} = \text{W A}^{-1}$	W5	P : Leistung, Polarisierung	M, E
μ	Thomson-Koeffizient	V K^{-1}	W5	reduz. Masse, Permeabilität	M, E
η	Wirkungsgrad (WKM)	1	W5		
ε	Leistungszahlen (KM, HWP)	1	W5	Suszeptibilität	E
z bzw. zT	thermoelektrische Güteziffer	K^{-1} bzw. 1	W5	Ortskoordinate	allg.

Es gibt in einzelnen Abschnitten auch weitere Hilfsgrößen – sie sind nicht relevant, denn sie dienen zur Vereinfachung (Verkürzung) der Schreibweise in Formel-Rechnungen.

Intuitiv korrespondierende Größen bei Transportvorgängen

Begriff	W-Größe	Einheit	E-Größe	Einheit	Anmerkung
Wärme bzw. Ladung	wQ	$\text{J} = \text{W s} = \text{N m}$	eQ	$\text{C} = \text{A s}$	die bewegte Größe
Änderung	${}^w\dot{Q}$	$\text{J s}^{-1} = \text{W}$	${}^e\dot{Q}$	$\text{C s}^{-1} = \text{A}$	Bilanzierung
Strom ($I = \dot{Q}$)	wI	W	eI	A	Transport, Fluss
Widerstand	wR	K W^{-1}	eR	$\text{V A}^{-1} = \Omega$	(Zweipol-Beschreibung)
Leitwert ($G = 1/R$)	wG	W K^{-1}	eG	A V^{-1}	(Zweipol-Beschreibung)
Kapazität	wC	J K^{-1}	eC	A s V^{-1}	(Zweipol-Beschreibung)
Gefälle	(-grad T)	K m^{-1}	(-grad φ)	V m^{-1}	(Verursacher)
Teilchenladung			eq	$\text{C} = \text{A s}$	(mikroskopisch diskret)
Energiedichte	wq	J m^{-3}			(nur Wärmeleit.glchg.)

Beachte: Die nebeneinandergestellten Größen sind vom physikalischen Charakter her grundverschieden, ihre Maßeinheiten ebenso. Die Korrespondenz ist Thema eines eigenen Abschnittes (siehe Abschnitt 4 ab Seite 16), weil formal bedeutsam und hilfreich für die Anschauung.

7.3 [W5] Vom Thermopaar zum Peltier-Modul bzw. zur Thermosäule

In diesem Abschnitt sollen die Beziehungen zwischen Kenngrößen einer als *Black Box* geltenden Baugruppe und jenen der intern eingesetzten Komponenten zusammengestellt werden. Nachfolgend bezeichnen wir diese Baugruppe einfach als *Modul*. Wir bleiben nahe am Versuch und betrachten die elektrische Reihenschaltung aus N Thermopaaren mit identischen Eigenschaften und »Arbeitstemperaturen« – darunter verstehen wir die Temperaturen T_{warm} und T_{kalt} der zwei Wärmebäder, mit denen jedes Thermo-

paar (ähnlich der Abb. 2 auf Seite 43) in innigem Wärmekontakt steht. Weiterhin sei \bar{T} die mittlere Temperatur und ΔT der Temperaturunterschied:

$$\begin{aligned} \bar{T} &= (T_{\text{warm}} + T_{\text{kalt}})/2 & T_{\text{warm}} &= \bar{T} + \Delta T/2 \\ \Delta T &= T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}} & T_{\text{kalt}} &= \bar{T} - \Delta T/2 \end{aligned} \quad (62)$$

Zur Vereinfachung nehmen wir an, dass der Unterschied ΔT hinreichend klein ist, um für alle temperaturabhängigen Materialparameter einfach die Werte zur mittleren Temperatur \bar{T} verwenden zu dürfen. Außerdem nehmen wir an, dass wir nichtlineare Effekte in den Kontaktregionen⁵³ im Versuch vernachlässigen dürfen.

Je ein Schenkel jedes Thermopaars bestehe aus p-leitendem bzw. n-leitendem Material,⁵⁴ mit Thermokräften α_p bzw. α_n . Unter α_{pn} verstehen wir die Thermokraft eines Materialpaares. Sie soll positiv sein (das wird im folgenden Abschnitt 7.3.1 verdeutlicht). Nach Vereinbarung von warmer und kalter Seite werden die „Polaritäten“ der elektrischen Kontaktierungen festgelegt:

Ein Temperaturgefälle in die „vorgeschriebene“ Richtung wird vorausgesetzt. Stellt man dann eine externe Verbindung (Kurzschluss) vom Plus-Pol eines Thermopaars zu seinem Minus-Pol her, so fließt „der technische Strom“ in dieser externen Leitung von Plus nach Minus.

Im Inneren des Thermopaars fließt der technische Strom dann von Minus nach Plus (Knotenregel), denn mechanische Einflüsse (Stöße an Atomrümpfen, die um ihre Ruhelage schwingen) treiben die Ladungsträger weiterhin an, auch wenn wegen des Kurzschlusses das elektrische Feld „zusammengebrochen“ ist.⁵⁵

Die Thermospannungen der Paare werden aufaddiert (Reihenschaltung) zur Thermospannung U_{TherMo} des Moduls.

$$U_{\text{TherMo}} \stackrel{\text{def}}{=} \alpha_{\text{Modul}} \cdot \Delta T = N \cdot \alpha_{pn} \cdot \Delta T \quad (63)$$

Der elektrische (Innen-) Widerstand des Moduls wird ebenfalls additiv gebildet:

$$\begin{aligned} U_{\text{ohmsch}} \stackrel{\text{def}}{=} eR_{\text{Innen,Modul}} \cdot eI &= N \cdot (eR_p + eR_n) \cdot eI \\ &+ (eR_{\text{Verbindungen,warm}} + eR_{\text{Verbindungen,kalt}} + eR_{\text{Verbindungen,Klemmen}}) \cdot eI \end{aligned} \quad (64)$$

In der Regel dürfen die Beiträge der Verbindungen zwischen den Halbleiter-Klötzchen und zu den Anschlüssen zur Außenwelt vernachlässigt werden.

Jedes Klötzchen hat Wärmekontakt zu beiden Wärmebädern – die zur gewöhnlichen Wärmeleitung (WL) gehörigen Wärmeströme werden addiert (Thermische Parallelschaltung). Beiträge der Verbindungsmaterialien zum Wärmewiderstand werden in (65) erwähnt, danach aber vernachlässigt.

$$\begin{aligned} {}^w\dot{Q}_{\text{WL,Modul}} \stackrel{\text{def}}{=} {}^wG_{\text{Modul}} \cdot \Delta T &= \frac{N \cdot \Delta T}{{}^wR_p + {}^wR_{p\text{-Verbindung,kalt}} + {}^wR_{p\text{-Verbindung,warm}}} \\ &+ \frac{N \cdot \Delta T}{{}^wR_n + {}^wR_{n\text{-Verbindung,kalt}} + {}^wR_{n\text{-Verbindung,warm}}} \end{aligned} \quad (65)$$

$$\simeq N \cdot ({}^wG_p + {}^wG_n) \cdot \Delta T \quad (66)$$

⁵³ In der Anordnung gemäß Abb. 2 kann man Temperaturgefälle im Bereich der Material-Übergänge offenbar nicht völlig vermeiden.

⁵⁴ so stark dotiert, dass die Konzentration der beweglichen Ladungsträger bei Raumtemperatur nahezu konstant (unabhängig von T) ist – ungefähr 1/1000 bis 1/100 von der in Metallen

⁵⁵ Für diese Vorstellung nehmen wir als zusätzliche Vereinfachung an, die Querschnitte der n- und p-leitenden Schenkel seien so aufeinander abgestimmt, dass Kurzschluss-Strom des Moduls und Kurzschluss-Strom jedes einzelnen Schenkels übereinstimmen, d.h. das thermoelektrische Feld in jedem Schenkel individuell verschwunden ist. Das „große Kino“ im Abschnitt 11 gibt dieser Annahme eine verständliche Motivation.

7.3.1 Richtungen, Vorzeichen und Polaritäten vereinbaren !

Die Vereinbarung soll möglichst intuitiv und zwanglos (im Sinne von „natürlich“) ausfallen, daher orientiert sie sich an der Situation des Thermogenerators gemäß der linken Teilbilder in den Abbildungen 2 (Seite 43) und 3 (Seite 44).

Ausgangspunkt sind zwei Wärmereservoirs, mit denen ein Thermopaar bzw. ein Peltier-Modul in Kontakt steht. Ihre Temperaturen seien T_{warm} und T_{kalt} , die Differenz $\Delta T = T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}$ soll positiv⁵⁶ sein. Die zwei elektrischen Verbindungsstellen/Kontaktstellen zu einer äußeren Beschaltung heißen »Klemmen«. Plus-Pol und Minus-Pol wurden kurz zuvor auf Seite 41 vereinbart, die elektrische Spannung U_{Klemmen} dazwischen heißt »Klemmenspannung«. Im stromlosen Fall (offene Klemmen) ist sie positiv und identisch mit der Thermospannung. Letztere ist also auch positiv, ergo ist *per Vereinbarung* die Thermokraft α_{paar} des Thermopaars (bzw. α_{Modul} des Moduls) positiv. Die Thermospannung wird⁵⁷ einen positiven Strom ${}^e I = {}^e I_{\text{Last}}$ durch den externen Widerstand ${}^e R_{\text{Last}}$ treiben. Solch ein positiver Strom ${}^e I$ wird den Peltier-Wärmestrom ${}^w \dot{Q}_{\text{Peltier-TG}}(T_{\text{warm}})$ aus dem warmen Reservoir abziehen und dem kalten Reservoir den Peltier-Wärmestrom ${}^w \dot{Q}_{\text{Peltier-TG}}(T_{\text{kalt}})$ zuführen. Weil wir den von der Wärmeleitung verursachten Wärmestrom ${}^w \dot{Q}_{\text{WL}}$ positiv zählen (natürliche Richtung), gelten auch die in dieselbe Richtung wie ${}^w \dot{Q}_{\text{WL}}$ strömenden Peltier-Wärmeströme als positiv. Damit ist *per Vereinbarung* auch der Peltier-Koeffizient des Thermopaars bzw. Moduls positiv.

Bei positivem elektrischen Strom⁵⁸ liefert ein Thermopaar auf der kalten Seite einen Peltier-Wärmestrom ab und nimmt auf der warmen Seite einen Peltier-Wärmestrom auf – siehe Hausaufgabe zur Vorbereitung. Thermokraft und Peltierkoeffizient des Thermopaars sind per Vereinbarung positiv. Jeweils das linke Teilbild der Abbildungen 2 und 3 passt zu dieser Vereinbarung.

$${}^w \dot{Q}_{\text{Peltier,Modul}}(T) \stackrel{\text{def}}{=} \Pi_{\text{Modul}}(T) \cdot {}^e I = N \cdot \Pi_{\text{pn}}(T) \cdot {}^e I = N \cdot \alpha_{\text{pn}} \cdot T \cdot {}^e I = \alpha_{\text{Modul}} \cdot T \cdot {}^e I \quad (67)$$

Beziehung (67) bedeutet an den Übergängen zu den Wärmebädern: Wenn der Strom ${}^e I$ außerhalb der *Black Box* vom Pluspol zum Minuspol fließt, wird der Peltier-Wärmestrom ${}^w \dot{Q}_{\text{Peltier,Modul}}(T_{\text{warm}})$ aus dem warmen Bad entnommen und der (kleinere) Peltier-Wärmestrom ${}^w \dot{Q}_{\text{Peltier,Modul}}(T_{\text{kalt}})$ an das kalte Bad abgegeben. Der Unterschied wurde in elektrische Leistung zum Antrieb von ${}^e I$ umgewandelt.

$$U_{\text{TherMo}} \cdot {}^e I = {}^w \dot{Q}_{\text{Peltier,Modul}}(T_{\text{warm}}) - {}^w \dot{Q}_{\text{Peltier,Modul}}(T_{\text{kalt}}) = \alpha_{\text{Modul}} \cdot \Delta T \cdot {}^e I \quad (68)$$

Obige Situationsbeschreibung ist zugleich die praktische Definition der Stromrichtung, wie sie für die Apparatur vereinbart wurde: Die rote Anschluss„klemme“ (eine Steckbuchse in roter Kunststoffhülse) wird zum Pluspol, wenn der große Behälter⁵⁹ B2 wärmer als der kleine Behälter B1 ist. Schließt man einen Widerstand ${}^e R_{\text{Last}}$ an, dann fließt der Strom ${}^e I$ und gilt als positiv: ${}^e I = {}^e I_{\text{Last}}$.

7.4 [W5 (Physik III)] Wärme- und Energiestrom-Wege

Der Übersichtlichkeit halber betrachte man ein einzelnes Thermopaar aus einem n- und einem p-leitenden Material (Abbildung 2) – beispielsweise die zwei Schenkel eines Halbleiter-Peltierelements, die innerhalb eines Moduls zur Vermeidung von p-n-Übergängen mit Kontakt(brücke)en aus sehr gut leitenden Metallstücken (M) kombiniert wurden. Eine p-M-n-Brücke werde auf der Temperatur T_{warm} gehalten (sei mit einem Wärmebad der Temperatur T_{warm} verbunden), die zwei Übergänge (p-M und n-M) zur

⁵⁶ Will man den Grenzfall gleicher Temperaturen einbeziehen, so ist „nicht-negativ“ zu verwenden.

⁵⁷ sobald man den Stromkreis in entsprechender Weise vervollständigt

⁵⁸ technische Stromrichtung, wie zuvor auf Seite 41 für den Kurzschluss angesprochen

⁵⁹ auch „Becher“ und „Bottich“ haben B als Anfangsbuchstaben. . .

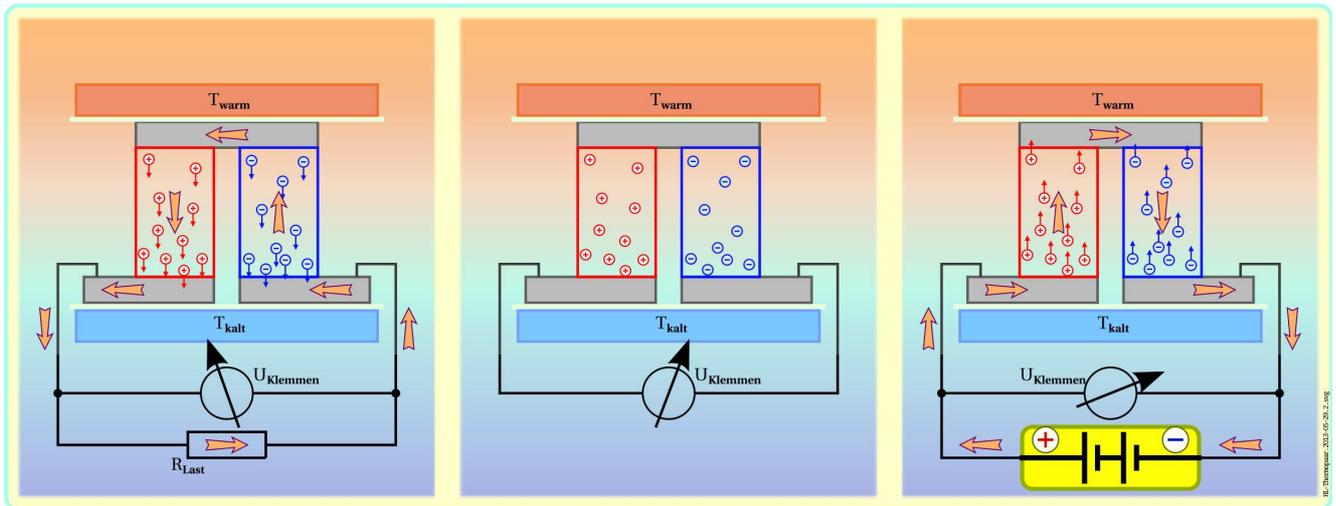


Abbildung 2: Die drei Betriebszustände eines Halbleiter-Thermopaars

Augenmerk liegt auf der Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger, welche zugleich Wärme-Energie in Form der Peltier-Wärme transportieren. Bei Stromfluss in geschlossenen Leiterschleifen ist die »technische« Stromrichtung wiederholt eingezeichnet.

Die Kupferbrücken oben und unten ermöglichen einen Wärmeübergang zu den Halbleiter-Säulen über die gesamte Querschnittsfläche – das ist die optimale praktische Lösung der Aufgabe, Temperaturgefälle in der Kontaktregion zu minimieren. (Nicht-lineare) Einflüsse der Materialkontakte auf die Thermospannung des Thermopaars bzw. des gesamten Peltier-Moduls vernachlässigen wir deshalb.

externen elektrischen Beschaltung auf der Temperatur T_{kalt} . Wir werden nachfolgend die Verbindungsstellen zur externen Beschaltung als „Klemmen“ bezeichnen.

Der Unterschied $\Delta T = T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}$ möge klein genug sein, damit temperaturabhängige Materialparameter Thermokraft, Wärme- und elektrische Leitfähigkeit durch ihre mittleren Werte $\alpha(\bar{T})$, $\lambda(\bar{T})$ und $\sigma(\bar{T})$ hinreichend genau beschrieben werden. Außerdem soll sich bereits ein stationärer Zustand eingestellt haben.

7.4.1 Bilanz der Energieströme

Der elektrische Strom ${}^e I$ durch das Peltier-Modul kann Null sein (Leerlauf), positiv sein (belasteter Thermogenerator, der Strom ${}^e I = {}^e I_{\text{Last}} > 0$ wird „vom Temperaturunterschied angetrieben“), oder unter Einsatz äußeren Zwanges in negative Richtung bewegt werden. Obacht: Hier wird nichts „umgepolt“ – die Thermospannung bleibt unverändert und mit ihr die Polarität der Klemmen, wenn die Stromstärke ${}^e I$ zwischen negativen und positiven Werten *kontinuierlich*⁶⁰ verändert wird.

Wegen dieser Möglichkeit, kontinuierlich zwischen Wärmekraftmaschinen- und Wärmepumpen-Betrieb zu wechseln, verwenden wir in der Beschreibung der Energieströme dieses Versuches zwei Sätze äquivalenter Größen, die sich nur im Vorzeichen unterscheiden – jeweils durch spezielle Begriffswahl an die Erwartungen *einer* Betriebsweise angepasst. Sie werden gerade dann positiv, wenn sie die erwartete, zur Betriebsweise passende Richtung nehmen. Siehe hierzu die Illustrationen der Abbildung 3: Die Pfeile zeigen in die jeweils erwartete Richtung.

⁶⁰ mathematisch gesprochen: Klemmenspannung ist an der Stelle „Strom ist Null“ stetig.

Thermogenerator (TG) als Wärmekraftmaschine (WKM)	Peltier-Wärmepumpe (WP) als Heizwärmepumpe (HWP), Kältemaschine (KM)
(Nutz- Last-) Strom ${}^e I, {}^e I_{\text{nutz}}, {}^e I_{\text{Last}}$	Antriebsstrom ${}^e I_{\text{Antrieb}} = -{}^e I_{\text{nutz}}$
Nutzleistung ${}^e \dot{W}_{\text{nutz}}$	Antriebsleistung ${}^e \dot{W}_{\text{Antrieb}} = -{}^e \dot{W}_{\text{nutz}}$
Wärmezuffluss ${}^w \dot{Q}_{\text{warm}}$	(Heiz-) Wärmeabgabe ${}^w \dot{Q}_{\text{Heiz}} = -{}^w \dot{Q}_{\text{warm}}$
Wärmeabfluss ${}^w \dot{Q}_{\text{kalt}}$	Wärmeentzug, -aufnahme ${}^w \dot{Q}_{\text{Kühl}} = -{}^w \dot{Q}_{\text{kalt}}$
Peltierwärme ${}^w \dot{Q}_{\text{Peltier-TG}}$	Peltierwärme ${}^w \dot{Q}_{\text{Peltier-WP}} = -{}^w \dot{Q}_{\text{Peltier-TG}}$
Wirkungsgrad WKM $\eta_{\text{WKM}} = \frac{{}^e \dot{W}_{\text{nutz}}}{{}^w \dot{Q}_{\text{warm}}}$	Leistungszahl HWP $\varepsilon_{\text{Heiz}} = \frac{{}^w \dot{Q}_{\text{Heiz}}}{{}^e \dot{W}_{\text{Antrieb}}}$
	Leistungszahl KM $\varepsilon_{\text{Kühl}} = \frac{{}^w \dot{Q}_{\text{Kühl}}}{{}^e \dot{W}_{\text{Antrieb}}}$

Den Zwang erkennt man an der „Initiative“: »geben, nehmen, heizen, kühlen, antreiben«, die natürliche Ablaufrichtung an der „Entspannung“: »strömen, fließen, nutzen«.

Zwar wurden die Vorzeichen vom Seebeck- und Peltier- Koeffizienten (α und Π) primär für die „natürliche“ Ablaufrichtung vereinbart, sie bleiben aber universell anwendbar: Umkehr des elektrischen Stromes (Wechsel der Tabellenspalte) hat keinen Einfluss auf die Thermospannung. Auch der Koeffizient Π bleibt unverändert, denn die Peltier-Wärmeströme zu/von den Wärmebädern wechseln ihre Richtung gemeinsam mit dem elektrischen Strom.

Autor: Dr. Claus-D. Bredl

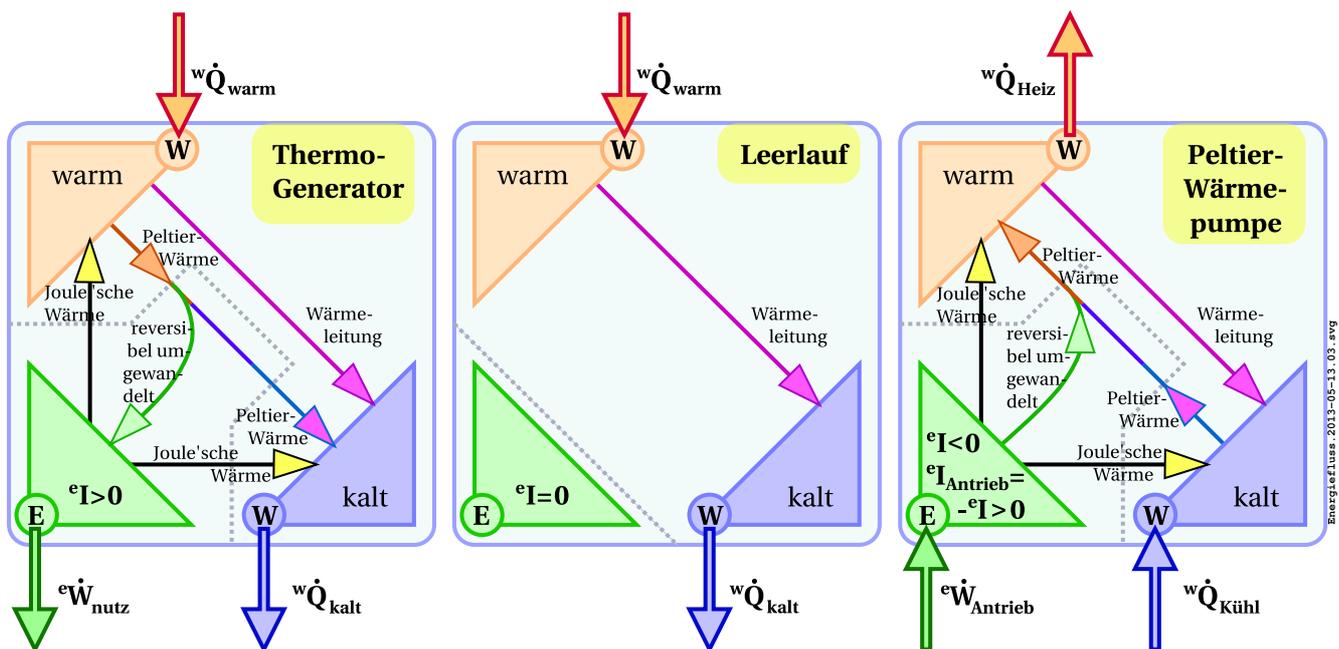


Abbildung 3: Die drei Betriebszustände eines Peltier-Moduls

Quadratische Umrandung soll Modulbegrenzung andeuten, Kontakte zu zwei Wärmebädern als Übergabeknoten für Wärmeströme und eine Koppelstelle zum Entnehmen bzw. Einbringen elektrischer Leistung sind augenfällig.

Im Betrieb als Wärmepumpe werden die äußeren Energieströme „anders herum“ gezählt (und daher anders benannt). Trotz Richtungsumkehr wurde der innere Strom „Peltierwärme“ aus Platzgründen nicht umbenannt – in der formalen Beschreibung wird jedoch unterschieden per ${}^w \dot{Q}_{\text{Peltier-WP}} = -{}^w \dot{Q}_{\text{Peltier-TG}}$.

W+

7.4.2 Leerlaufspannung, Thermoelement

Für die erste Betrachtung soll kein stationärer elektrischer Strom fließen. Das ist der einfachste Fall für die Praxis: Keine Umwandlungen zwischen elektrischer Energie und Wärme(energie).

Als externe Beschaltung kommt höchstens ein Spannungsmessgerät mit stromloser Wirkungsweise (ein *Elektrometer*) zum Einsatz, welches die elektrostatischen Kräfte zwischen Ladungen ausnutzt⁶¹. Im einfachsten Fall befindet sich die gesamte externe Beschaltung auch auf der Temperatur T_{kalt} , um thermoelektrische Effekte dort ausschließen zu können.

Zwei praktisch bedeutsame Erscheinungen lassen sich nun beobachten:

- Wärmestrom ${}^w\dot{Q}_{\text{WL}}$ vom warmen ins kalte Bad infolge der gewöhnlichen Wärmeleitung:

$${}^w\dot{Q}_{\text{WL}} = {}^wG \cdot \Delta T \quad {}^wG = \frac{A}{d} \cdot \lambda \quad \Delta T = T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}} \quad (69)$$

Wegen Energieerhaltung ist der das warme Bad verlassende Wärmestrom ${}^w\dot{Q}_{\text{warm}}$ genau so groß wie der in das kalte Bad eintretende Wärmestrom ${}^w\dot{Q}_{\text{kalt}}$. Wir zählen ${}^w\dot{Q}_{\text{warm}}$ und ${}^w\dot{Q}_{\text{kalt}}$ positiv, weil sie diese „natürliche“, der Wärmeleitung gemäße Richtung nehmen.

- Thermospannung U_{Thermo} tritt auf, im elektrisch stromlosen Fall ist sie gleich der *Klemmenspannung*.

$$U_{\text{Klemmen}} \stackrel{eI=0}{=} U_{\text{Thermo}} = \alpha_{\text{Thermopaar}} \cdot \Delta T \quad (70)$$

Vorzeichen-Vereinbarung für $\alpha_{\text{Thermopaar}}$ gemäß Abschnitt 7.3.1 (Seite 42).

Hier spielt der elektrische Widerstand eR des Thermopaars formal noch keine Rolle – *endlich* muss er sein, da *elektrisch leitfähige* Materialien vorausgesetzt wurden.

**Praktischer Nutzen der Leerlaufspannung:
Anwendung als Thermometer, d.h. zur Informationsgewinnung.**

7.4.3 Thermogenerator

Hier lautet das Ziel, externe Energie (als Energiestrom ${}^e\dot{W}_{\text{nutz}}$) zu gewinnen aus einem »dem Temperaturgefälle abwärts folgenden« Wärmestrom, der also die „natürliche“ Richtung nimmt.

Ertrag in elektrischer Form erhält man, sobald die Thermospannung einen elektrischen Strom antreibt, der durch einen mit den Klemmen verbundenen *externen Verbraucher* fließt, die sogenannte *Last*. Deshalb spricht man vom *belasteten* (Thermo-)Generator, vom *Laststrom* ${}^eI_{\text{Last}}$ durch den *Lastwiderstand* ${}^eR_{\text{Last}}$ und der »Klemmenspannung unter Belastung«. Der Laststrom ${}^eI_{\text{Last}}$ fließt natürlich auch durch das ihn antreibende Thermopaar, muss also dessen Innenwiderstand ${}^eR_{\text{Innen}}$ überwinden.

$${}^eI_{\text{Last}} = \frac{U_{\text{Thermo}}}{{}^eR_{\text{Innen}} + {}^eR_{\text{Last}}} \quad (71)$$

Die *extern nutzbare* Leistung besteht aus der an die Last abgegebenen (elektrischen) Leistung $U_{\text{Last}} \cdot {}^eI_{\text{Last}}$.

$${}^e\dot{W}_{\text{nutz}} = U_{\text{Last}} \cdot {}^eI_{\text{Last}} = {}^eR_{\text{Last}} \cdot {}^eI_{\text{Last}}^2 \quad (72)$$

$$= {}^eR_{\text{Last}} \cdot \left(\frac{U_{\text{Thermo}}}{{}^eR_{\text{Innen}} + {}^eR_{\text{Last}}} \right)^2 = {}^eR_{\text{Last}} \cdot \left(\frac{\alpha \cdot \Delta T}{{}^eR_{\text{Innen}} + {}^eR_{\text{Last}}} \right)^2 \quad (73)$$

Der gewöhnliche **Wärmeleitungs-Strom** ${}^w\dot{Q}_{\text{WL}}$ folgt der erwarteten Fließrichtung: er

⁶¹ Heutzutage verwendet man Feldeffekt-Transistoren

- verlässt das warme Reservoir → steigert ${}^w\dot{Q}_{\text{warm}}$ um ${}^w\dot{Q}_{\text{WL}} = {}^wG \cdot \Delta T$,
- geht in das kalte Reservoir hinein → steigert ${}^w\dot{Q}_{\text{kalt}}$ um ${}^w\dot{Q}_{\text{WL}} = {}^wG \cdot \Delta T$.

Der mit dem elektrischen Laststrom gekoppelte **Peltier-Wärmestrom** geht in die „natürliche“ Richtung: er

- verlässt das warme Reservoir → steigert ${}^w\dot{Q}_{\text{warm}}$ um ${}^w\dot{Q}_{\text{Peltier-TG}}(T_{\text{warm}}) = \Pi(T_{\text{warm}}) \cdot {}^eI_{\text{Last}}$,
- fließt in das kalte Reservoir → steigert ${}^w\dot{Q}_{\text{kalt}}$ um ${}^w\dot{Q}_{\text{Peltier-TG}}(T_{\text{kalt}}) = \Pi(T_{\text{kalt}}) \cdot {}^eI_{\text{Last}}$.

Der im Inneren des Thermopaars entstehenden **Joule'schen Wärme** stehen zwei Strömungsrichtungen offen:

- zum warmen Reservoir hin → verringert ${}^w\dot{Q}_{\text{warm}}$ um $\nu \cdot {}^w\dot{Q}_{\text{Joule}} = \nu \cdot {}^eR_{\text{innen}} \cdot {}^eI_{\text{Last}}^2$,
- zum kalten Reservoir hin → steigert ${}^w\dot{Q}_{\text{kalt}}$ um $(1 - \nu) \cdot {}^w\dot{Q}_{\text{Joule}} = (1 - \nu) \cdot {}^eR_{\text{innen}} \cdot {}^eI_{\text{Last}}^2$.

Die Zahl ν zur Beschreibung der Aufteilung liegt zwischen Null und Eins; wir werden $\nu=0.5$ verwenden.

Energieströme des Thermogenerators zusammengefasst:

Fast alle Ströme fließen in die „natürliche“ Richtung. Wärme wird teilweise in elektrische Energie umgewandelt (reversibel), elektrische Energie teilweise in Joule'sche Wärme (irreversibel).

$${}^w\dot{Q}_{\text{warm}} = {}^wG \cdot (T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}) + \Pi(T_{\text{warm}}) \cdot {}^eI - \nu \cdot {}^eR_{\text{innen}} \cdot {}^eI^2 \quad (74)$$

$${}^w\dot{Q}_{\text{kalt}} = {}^wG \cdot (T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}) + \Pi(T_{\text{kalt}}) \cdot {}^eI + (1 - \nu) \cdot {}^eR_{\text{innen}} \cdot {}^eI^2 \quad (75)$$

Energieerhaltung:

$$\begin{aligned} {}^e\dot{W}_{\text{nutz}} &= {}^w\dot{Q}_{\text{warm}} - {}^w\dot{Q}_{\text{kalt}} \quad \text{wegen} \quad {}^w\dot{Q}_{\text{warm}} = {}^w\dot{Q}_{\text{kalt}} + {}^e\dot{W}_{\text{nutz}} \\ {}^e\dot{W}_{\text{nutz}} &= (\Pi(T_{\text{warm}}) - \Pi(T_{\text{kalt}})) \cdot {}^eI - {}^eR_{\text{innen}} \cdot {}^eI^2 \\ &= ((\Pi(T_{\text{warm}}) - \Pi(T_{\text{kalt}})) - {}^eR_{\text{innen}} \cdot {}^eI) \cdot {}^eI \end{aligned} \quad (76)$$

$$= U_{\text{nutz}} \cdot {}^eI_{\text{nutz}} = U_{\text{Klemmen}} \cdot {}^eI_{\text{Last}} \quad (77)$$

Der letzte Ausdruck verwendet Begriffe des aktuellen Versuches.

7.4.4 Wärmepumpe

In der Praxis will man zuweilen⁶² kontinuierlich Wärme aus einer Region herauschaffen, die dort störenderweise kontinuierlich „einsickert“. Wegen des zweiten Hauptsatzes kann man die zu entziehende Wärme nicht einfach komplett in eine andere Energieform umwandeln; man muss also Wärme *transportieren*. Sind lediglich wärmere Regionen vorhanden, aber kein kälteres Reservoir verfügbar, dann soll „Wärme vom Kalten ins Warme gepumpt“ werden, also entgegengesetzt zur „natürlichen“ Richtung. Zum Erzwingen der „unnatürlichen“ Richtung »den Temperaturanstieg hinauf« muss von externer Seite her ein Energiestrom (Leistung) ${}^e\dot{W}_{\text{Antrieb}}$ bereitgestellt, d.h. aufgewendet werden.

Verglichen mit Leerlauf- und Generator-Betrieb droht die Beschreibung komplexer zu werden, weil die „von außen sichtbaren“ Ströme umgekehrt wurden, d.h. die Definition der als positiv geltenden Richtung abweicht. Wir bringen zusätzliche, „intuitiv passende“ Größen ins Spiel (rechte Spalte der Tabelle von Seite 44):

Bei erklärtem Willen, Wärme zu pumpen, spricht man von den zwei Wärmeströmen ${}^w\dot{Q}_{\text{Kühl}}$ und ${}^w\dot{Q}_{\text{Heiz}}$. Sie werden entgegengesetzt zu ${}^w\dot{Q}_{\text{kalt}}$ und ${}^w\dot{Q}_{\text{warm}}$ gezählt – positiv bedeutet „der Erwartung des Betreibers entsprechend“. Auch der Aufwand ${}^e\dot{W}_{\text{Antrieb}}$ zählt der Erwartung entsprechend positiv, wenn er dem System „Wärmepumpe“ zum Zweck des Wärmetransportes *zugeführt* wird.

⁶² Der Haushaltskühlschrank ist ein gutes Beispiel dafür

Die Koeffizienten Π , eR und wG werden nicht angetastet. Auch die Thermospannung bleibt unverändert, d.h. ist unabhängig von der Stromrichtung.

Im Inneren sind die Richtungen der von Wärmeleitung und „Reibung“ stammenden Wärmeströme unverändert. Die Umkehr des elektrischen Stroms ${}^eI \rightarrow -{}^eI = {}^eI_{\text{Antrieb}}$ lässt hingegen den Peltier-Wärmestrom in Gegenrichtung fließen, wofür wir

$${}^w\dot{Q}_{\text{Peltier-WP}} = -{}^w\dot{Q}_{\text{Peltier-TG}} = \Pi \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}} \quad (78)$$

schreiben werden.

Joule'sche Wärme entsteht auch weiterhin:

$${}^w\dot{Q}_{\text{Joule}} = {}^eR_{\text{Innen}} \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}}^2 \quad (79)$$

Zum Antrieb aufzubringen sind zwei Bestandteile: Der eigentliche Pumpvorgang erfordert (mindestens) so viel Leistung, wie es der zweite Hauptsatz für den Betrieb einer idealen Wärmepumpe verlangt. Zusätzliche Leistung wird benötigt, um den inneren elektrischen Widerstand des Thermopaars zu „überwinden“, was zur Produktion der Joule'schen Wärme führt.

$${}^e\dot{W}_{\text{Antrieb}} = U_{\text{Thermo}} \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}} + {}^w\dot{Q}_{\text{Joule}} \quad (80)$$

Zwar ist die Fließrichtung des gewöhnlichen **Wärmeleitungs-Stromes** ${}^w\dot{Q}_{\text{WL}}$ unverändert positiv,⁶³ doch nun gilt sie als unerwünscht: Dieser Wärmestrom

- verlässt das warme Reservoir \rightarrow vermindert ${}^w\dot{Q}_{\text{Heiz}}$ um ${}^w\dot{Q}_{\text{WL}} = {}^wG \cdot \Delta T$,
- geht in das kalte Reservoir hinein \rightarrow vermindert ${}^w\dot{Q}_{\text{Kühl}}$ um ${}^w\dot{Q}_{\text{WL}} = {}^wG \cdot \Delta T$.

Der „zum Pumpen“ gewünschte **Peltier-Wärmestrom** ist so gerichtet, dass er

- ins warme Reservoir hinströmt \rightarrow steigert ${}^w\dot{Q}_{\text{Heiz}}$ um ${}^w\dot{Q}_{\text{Peltier-WP}} = \Pi(T_{\text{warm}}) \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}}$,
- dem kalten Reservoir entzogen wird \rightarrow steigert ${}^w\dot{Q}_{\text{Kühl}}$ um ${}^w\dot{Q}_{\text{Peltier-WP}} = \Pi(T_{\text{kalt}}) \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}}$.

Der im Inneren des Thermopaars entstehenden **Joule'schen Wärme** stehen zwei Strömungsrichtungen offen:

- zum warmen Reservoir hin \rightarrow steigert ${}^w\dot{Q}_{\text{Heiz}}$ um $\nu \cdot {}^w\dot{Q}_{\text{Joule}} = \nu \cdot {}^eR_{\text{Innen}} \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}}^2$,
- zum kalten Reservoir hin \rightarrow verringert ${}^w\dot{Q}_{\text{Kühl}}$ um $(1 - \nu) \cdot {}^w\dot{Q}_{\text{Joule}} = (1 - \nu) \cdot {}^eR_{\text{Innen}} \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}}^2$.

Die Zahl ν hat dieselbe Bedeutung wie beim Thermogenerator im Abschnitt 7.4.3.

Offensichtlich gilt ${}^eI_{\text{Antrieb}}^2 = (-{}^eI)^2 = {}^eI^2$.

Betrachtung der Konsistenz von Polaritäten und Richtungen ist Gegenstand der Hausaufgabe!

Energieströme der Wärmepumpe zusammengefasst

$${}^w\dot{Q}_{\text{Heiz}} = -{}^wG \cdot (T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}) + \Pi(T_{\text{warm}}) \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}} + \nu \cdot {}^eR_{\text{Innen}} \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}}^2 \quad (81)$$

$${}^w\dot{Q}_{\text{Kühl}} = -{}^wG \cdot (T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}) + \Pi(T_{\text{kalt}}) \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}} - (1 - \nu) \cdot {}^eR_{\text{Innen}} \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}}^2 \quad (82)$$

Energieerhaltung:

$$\begin{aligned} {}^e\dot{W}_{\text{Antrieb}} &= {}^w\dot{Q}_{\text{Heiz}} - {}^w\dot{Q}_{\text{Kühl}} \quad \text{wegen} \quad {}^w\dot{Q}_{\text{Heiz}} = {}^e\dot{W}_{\text{Antrieb}} + {}^w\dot{Q}_{\text{Kühl}} \\ {}^e\dot{W}_{\text{Antrieb}} &= (\Pi(T_{\text{warm}}) - \Pi(T_{\text{kalt}})) \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}} + {}^eR_{\text{Innen}} \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}}^2 \\ &= ((\Pi(T_{\text{warm}}) - \Pi(T_{\text{kalt}})) + {}^eR_{\text{Innen}} \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}}) \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}} = U_{\text{Klemmen}} \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}} \quad (83) \end{aligned}$$

Wichtiger Hinweis: Die Beziehungen (81), (82) und (83) enthalten keine Neuigkeiten – sie sind mathematisch äquivalent zu (74), (75) und (76). In erster Linie unterstützen sie die Intuition (rechtes Drittel der Abbildung 3), weil sie Größen verwenden, die in der Betriebsweise als Peltier-Wärmepumpe erwartungsgemäß positiv sind.

⁶³ nämlich erwartungsgemäß von Warm nach Kalt

7.4.5 Vom Abstrakten zum Experiment: Messgröße „Klemmenspannung“

Die vorangegangenen Formeln stehen in Verbindung mit der Abbildung 3, welche die Vorgänge innerhalb einer *Black Box* separiert in einen, der „immer“ stattfindet, solche, die in „nur eine Richtung“ zeigen, sobald sie wirken, und schließlich umkehrbare, die proportional zum Strom eI sind.

Zur quantitativen Beschreibung genügen recht wenige Parameter, nämlich

	Parameter	Anforderungen
Vorgaben:	$T_{\text{warm}}, T_{\text{kalt}}$ eI	$T_{\text{warm}} > T_{\text{kalt}} > 0$ reell (Vorzeichen frei)
Material- bzw. Bauteilparameter:	$\Pi(T_{\text{warm}}), \Pi(T_{\text{kalt}})$ ${}^wG = 1/{}^wR, {}^eR_{\text{Innen}}$ $\nu, (1 - \nu)$	positiv reell positiv reell zwischen 0 und 1

- Der elektrische Gleichstrom eI ist eine freie Variable, die wir vom Wert 0 ausgehend in beide Richtungen steigern können (in gewissen Grenzen, die wir umschreiben als „hinreichend kleine“ Stromstärken. . .) Seine Polarität (bzw. die der Anschlussklemmen) ist wie im Abschnitt 7.3.1 festzulegen, damit Abb. 3 zutrifft.
- Peltierkoeffizienten und Thermokraft α hängen zusammen: $\Pi(T) = T \cdot \alpha(T)$ (Kelvin-Relation). In den bisherigen Gleichungen für Thermogenerator bzw. Wärmepumpe haben wir jedoch noch keinen Gebrauch von dieser Relation gemacht. Sie gelten für die Materialkombination des Thermopaars bzw. für das gesamte Modul und sind vereinbarungsgemäß positiv.
- Bei hinreichend kleinem Temperaturunterschied⁶⁴ gilt $\nu = 1/2$.

Die letzte Abbildung in der Versuchsanleitung ist eng verwandt mit dem linken Teilbild von Abb. 3 – nur die Bezeichnungen wurden an die apparativen Gegebenheiten angepasst.⁶⁵ Man übertrage die bisherigen Befunde an einem Thermopaar sinngemäß auf die Anordnung der N Thermopaare eines Moduls in der Weise, wie sie im Umfeld der Beziehung 100 auf Seite 51 erläutert wird. Anschließend gilt beispielsweise ${}^wR_{\text{par}} = 1/{}^wG$ und ${}^eR'' = \nu \cdot {}^eR_{\text{Innen}}$, und die Peltier-Wärmeströme fließen in die (reversible) Wärmekraftmaschine (WKM) hinein bzw. aus ihr heraus.

Bei offenem Stromkreis (${}^eI=0$) ist die Klemmenspannung genau die vom Seebeck-Effekt verursachte Thermospannung U_{thermo} ; bei Stromfluss in die von U_{thermo} unterstützte Richtung (z.B. durch einen die Klemmen verbindenden Lastwiderstand) verringert sich die Klemmenspannung um den Spannungsabfall am Innenwiderstand.

$$U_{\text{Klemmen}} = U_{\text{thermo}} - U_{\text{Innen}}({}^eI) = \alpha \cdot (T_{\text{PM2}} - T_{\text{PM1}}) - {}^eR_{\text{Innen}} \cdot {}^eI \quad (84)$$

Dank der Kelvin-Relation $\Pi = \alpha \cdot T$ gilt

$$= (\Pi_{\text{PM2}} - \Pi_{\text{PM1}}) - ({}^eR' + {}^eR'') \cdot {}^eI \quad (85)$$

Rückschau auf Gleichungen (75) bis (77) bestätigt, dass die von einem äußeren „Verbraucher“ nutzbare Leistung gleich dem Unterschied zwischen zu- und abfließendem Wärmestrom ist (Energieerhaltung):

$${}^e\dot{W}_{\text{nutz}} = {}^eI \cdot U_{\text{Klemmen}} \stackrel{!}{=} {}^w\dot{Q}_{2 \rightarrow \text{PM}} - {}^w\dot{Q}_{\text{PM} \rightarrow 1} \quad (86)$$

Die Messungen am Thermogenerator liefern ausreichend Information, um diese Situation *quantitativ* zu beschreiben. Allerdings setzen wir dazu $T_{\text{PM1}} = T_1$ und $T_{\text{PM2}} = T_2$, vernachlässigen also die Wärmewiderstände wR_1 und wR_2 zwischen jedem Wasserbad zu den Thermopaaren im Peltier-Modul.

Der in Aufgabe 7 vorgezeigte Lösungsweg verwendet die Kelvin-Relation wie folgt:

⁶⁴ und konstanter Querschnittsfläche der betrachteten Leiterstücke

⁶⁵ Die Zuordnung korrespondierender Größen kann als Verständnisaufgabe angesehen werden. . .

1. Wir brauchen als Erstes Thermokraft α und Innenwiderstand ${}^eR_{\text{innen}}$. Beispielsweise gilt

$$\alpha \cdot (T_2 - T_1) = \alpha \cdot (T_{\text{PM}2} - T_{\text{PM}1}) = U_{\text{Klemmen}} + {}^eR_{\text{innen}} \cdot {}^eI = U_{\text{Klemmen}} \cdot (1 + {}^eR_{\text{innen}}/{}^eR_{\text{Last}}) \quad (87)$$

2. Die Widerstände ${}^eR'$ und ${}^eR''$ dürfen wir als gleich groß annehmen ($\nu = 1/2$), weil die einzelnen Halbleiter-Klötzchen homogene Quader sind. Joule'sche Wärme tritt gleichberechtigt aus beiden Enden aus. Damit folgt

$${}^w\dot{Q}' = {}^w\dot{Q}'' = {}^eI^2 \cdot {}^eR_{\text{innen}}/2 \quad (88)$$

3. der Wärmewiderstand ${}^wR_{\text{par}}$ parallel zur (idealisierten) Wärmekraftmaschine WKM wird vom Wärmestrom ${}^w\dot{Q}_{\text{par}}$ durchflossen. Bereits berechnen können wir

$${}^w\dot{Q}_{2 \rightarrow \text{WKM}} = \Pi_{\text{PM}2} \cdot {}^eI = \alpha \cdot T_{\text{PM}2} \cdot {}^eI \quad (89)$$

Danach bestimmen wir

$${}^w\dot{Q}_{\text{par}} = {}^w\dot{Q}_{2 \rightarrow \text{PM}} + {}^w\dot{Q}'' - {}^w\dot{Q}_{2 \rightarrow \text{WKM}} = (T_{\text{PM}2} - T_{\text{PM}1})/{}^wR_{\text{par}} \quad (90)$$

und lösen schließlich nach ${}^wR_{\text{par}}$ auf.

7.5 [W5 (Physik III)] Praktische Grenze des Peltier-Kühlers

Hier liegt das Augenmerk ausschließlich auf dem „kalten Ende“ eines Peltierkühlers, dort liegt das Reservoir, dem Wärme *entzogen* werden soll. Es wird sich herausstellen, dass bei „zu großem“ Temperaturunterschied der gewünschte Wärmeentzug unmöglich wird.

Zur dortigen Wärmestrom-Bilanz tragen gemäß Glchg. (82) bei:

- erwünschte Wärme-Entnahme, mittels Peltier-Wärmestrom:
 ${}^w\dot{Q}_{\text{Peltier-WP}} = \Pi(T_{\text{kalt}}) \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}}$
- unerwünschte Wärmezufuhr vom „warmen Ende“ her, wegen gewöhnlicher Wärmeleitung:
 ${}^w\dot{Q}_{\text{WL}} = {}^wG \cdot \Delta T$
- unerwünschte Zufuhr Joule'scher Wärme, die vom elektrischen Strom und dem davon verursachten Spannungsabfall am Innenwiderstand des Leiters produziert wird:
 ${}^w\dot{Q}_{\text{Joule,kühl}} = (1 - \nu) \cdot {}^eR_{\text{innen}} \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}}^2$
Die Zahl ν liegt zwischen Null und Eins, wir werden immer von $\nu = (1 - \nu) = 1/2$ ausgehen.

Für konkrete Berechnung einer stationären Situation nehmen wir ein Leiterstück⁶⁶ mit Länge d (Distanz zwischen kaltem und warmem Ende) und Querschnittsfläche A , durch das der Strom ${}^eI_{\text{Antrieb}}$ in die Richtung getrieben wird, welche Wärme-Entnahme aus dem kalten Reservoir unterstützt.

Die folgenden Rechenschritte finden „zweispurig“ statt, einmal mit Zweipol-Parametern, das andere Mal mit Material- und Geometrie-Parametern. Die Größen T_{kalt} , T_{warm} , ΔT , λ , σ , ρ , R , G haben die übliche Bedeutung (vgl. Abschnitt 4 auf Seite 16). Mit $\nu = 1/2$ wird Glchg. (82) zu

$$\begin{aligned} {}^w\dot{Q}_{\text{Kühl}} &= -\frac{{}^eR_{\text{Innen}}}{2} \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}}^2 + \Pi(T_{\text{kalt}}) \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}} - {}^wG \cdot \Delta T \\ &= -\frac{d}{2A\sigma} \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}}^2 + \Pi(T_{\text{kalt}}) \cdot {}^eI_{\text{Antrieb}} - \frac{A}{d} \cdot \lambda \cdot \Delta T \end{aligned} \quad (91)$$

Offensichtlich ist ${}^w\dot{Q}_{\text{Kühl}}({}^eI)$ ein Polynom zweiten Grades in ${}^eI_{\text{Antrieb}}$; sein Graph (siehe Abbildung 4) ist eine Parabel, die sich nach unten öffnet. In Grenzfall $\Delta T = 0$ besitzt die Parabel den Ursprung als Nullstelle, ihr Scheitel (bei positivem ${}^w\dot{Q}_{\text{Kühl}}$) und eine zweite Nullstelle liegen im (bzw. am unteren Rand des

⁶⁶ z.B. in Gestalt eines Quaders oder Zylinders

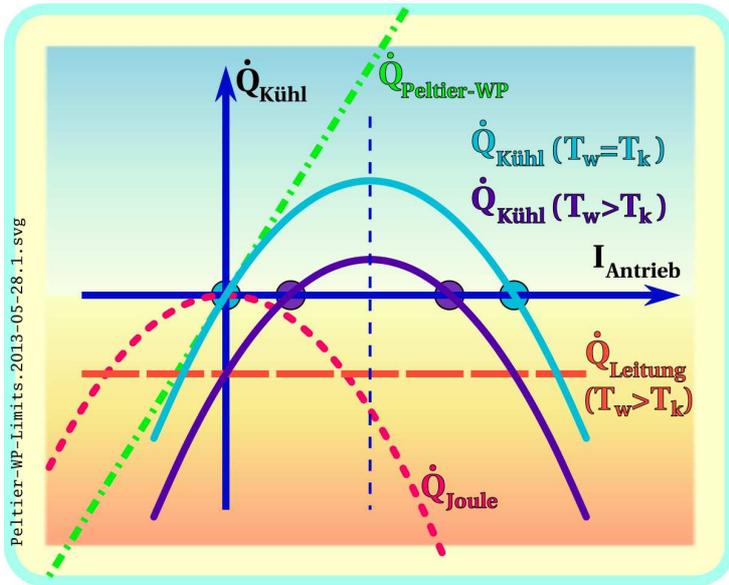


Abbildung 4: Kühlleistungs-Bilanz der Peltier-Kältemaschine

Gebrochene Linien stellen Einzel-Beiträge dar: Peltierwärme, Joule'sche Wärmeentwicklung, Beitrag der Wärmeleitung. Die beiden durchgehenden Parabeln sind Graphen der nutzbaren Kühlleistung (entzogener Wärmestrom). Die obere Parabel ($\Delta T = 0$) wird infolge Wärmeleitung nach unten verschoben ($T_{\text{warm}} > T_{\text{kalt}}$). Position der Scheitel (optimaler Antriebsstrom) ist durch vertikale Hilfslinie markiert. Nullstellen der Parabeln (Grenzen des Nutzintervalls) sind deutlich kenntlich gemacht.

ersten Quadranten. Vergrößerung des Parameters ΔT bewirkt ausschließlich eine Parallelverschiebung dieser Parabel „nach unten“ – erst rücken die Nullstellen zusammen, kollabieren in den Scheitelpunkt und verschwinden schließlich (bilden ein konjugiert komplexes Paar).

Hier die Nullstellenbestimmung (Π , ${}^e R$ und ${}^e I_A$ als Abkürzung für $\Pi(T_{\text{kalt}})$, ${}^e R_{\text{Innen}}$ bzw. ${}^e I_{\text{Antrieb}}$):

$$0 \stackrel{!}{=} {}^e I_A^2 - 2 \frac{\Pi}{{}^e R} \cdot {}^e I_A + 2 \frac{{}^w G \cdot \Delta T}{{}^e R} \quad 0 \stackrel{!}{=} {}^e I_A^2 - 2 \sigma \frac{A}{d} \cdot \Pi \cdot {}^e I_A + 2 \sigma \frac{A^2}{d^2} \cdot \lambda \cdot \Delta T \quad (92)$$

$${}^e I_{A\pm} = \frac{\Pi}{{}^e R} \pm \sqrt{\frac{\Pi^2}{{}^e R^2} - 2 \frac{{}^w G \cdot \Delta T}{{}^e R}} \quad {}^e I_{A\pm} = \frac{A}{d} \cdot \left(\Pi \sigma \pm \sqrt{(\Pi \sigma)^2 - 2 \Delta T \lambda \sigma} \right)$$

$${}^e I_{A\pm} = \frac{\Pi}{{}^e R} \cdot \left(1 \pm \sqrt{1 - 2 \frac{{}^w G {}^e R}{\Pi^2} \cdot \Delta T} \right) \quad {}^e I_{A\pm} = \frac{A}{d} \cdot \Pi \sigma \cdot \left(1 \pm \sqrt{1 - 2 \Delta T \frac{\lambda}{\Pi^2 \sigma}} \right) \quad (93)$$

Der Betriebsstrom ${}^e I_{A,\text{Scheitel}}$ für den Scheitel (Maximum von ${}^w \dot{Q}_{\text{Kühl}}$) hängt nicht von ΔT ab. Er liegt mittig zwischen den Nullstellen und beträgt

$${}^e I_{A,\text{Scheitel}} = \frac{\Pi(T_{\text{kalt}})}{{}^e R} = \frac{\alpha}{{}^e R} \cdot T_{\text{kalt}} \quad {}^e I_{A,\text{Scheitel}} = \frac{A}{d} \cdot \Pi(T_{\text{kalt}}) \cdot \sigma = \frac{A}{d} \cdot \alpha \sigma \cdot T_{\text{kalt}} \quad (94)$$

Wichtige Beobachtung: Die Abmessungen des Leiters bilden lediglich einen Vorfaktor. Sie haben keinen Einfluss darauf, ob es zwei, eine, oder keine reellen Nullstellen gibt. Die relativen Anteile aller Beiträge zum Wärmestrom ${}^w \dot{Q}_{\text{Kühl}}$ sind von den Abmessungen des Quaders oder Zylinders unabhängig.

Um überhaupt praktischen Nutzen zu erzielen, muss ${}^w \dot{Q}_{\text{Kühl}}({}^e I_A)$ positive Werte annehmen können, d.h. ${}^e I_A$ sich zwischen zwei reellen Nullstellen befinden. ΔT darf also nicht „zu groß“ sein. Der (akademische) Grenzfall liegt vor, wenn ${}^w \dot{Q}_{\text{Kühl}}({}^e I_A)$ genau eine Nullstelle aufweist. Das Kriterium für praktischen Nutzen ist die Existenz reeller Nullstellen (Radikand in (93) nichtnegativ):

$$0 \leq \Pi^2(T_{\text{kalt}}) - 2 \Delta T \cdot {}^w G {}^e R \quad 0 \leq \Pi^2(T_{\text{kalt}}) \sigma - 2 \Delta T \cdot \lambda \quad (95)$$

$$2 \Delta T \leq \frac{\Pi^2(T_{\text{kalt}})}{{}^w G {}^e R} = \frac{\alpha^2}{{}^w G {}^e R} \cdot T_{\text{kalt}}^2 \quad 2 \Delta T \leq \frac{\Pi^2(T_{\text{kalt}}) \sigma}{\lambda} = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} \cdot T_{\text{kalt}}^2 \quad (96)$$

Wir definieren die bedeutsame Größe z

$$z \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\alpha^2}{w_G \cdot e_R} = \alpha^2 \cdot \frac{w_R}{e_R} = \alpha^2 \cdot \frac{e_G}{w_G} \qquad z \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\alpha^2}{\lambda \cdot \rho} = \alpha^2 \cdot \frac{\sigma}{\lambda} \quad (97)$$

Damit lautet die **notwendige Bedingung für Kühlwirkung**:

$$2 \cdot \frac{\Delta T}{T_{\text{kalt}}} \leq z \cdot T_{\text{kalt}} \quad (98)$$

Hinweis:

An den Bestwerten für die Effizienzen (Abschnitt 7.6.1 ab Seite 54) ist folgender Sachverhalt unmittelbar ersichtlich:

1. Wird T_{warm} gegenüber T_{kalt} zu groß, dann bleibt die Leistungszahl der Peltier-Wärmepumpe dauerhaft negativ – keine Kühlwirkung.
2. Für den Betrieb als *Thermogenerator* ist man nicht an eine Obergrenze für ΔT oder eine Untergrenze für T_{kalt} gebunden – Nutzleistung ist immer zu erzielen.

Hier bestimmen Eigenschaften wie Schmelztemperatur der Konstruktionsmaterialien (an erster Stelle die Lote an den Grenzflächen), mechanische Stabilität oder Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse (Korrosion) die Verwendungsgrenzen.

7.5.1 Thermoelektrische Güteziffer; thermoelectric figure of merit

Die Seiten der Ungleichung (98) sind dimensionslos und positiv. Man nennt die Größe

$$zT \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\alpha^2}{w_G \cdot e_R} \cdot T \qquad zT \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\lambda \cdot \rho} \cdot T = \frac{\alpha^2}{\lambda \cdot \rho} \cdot T \quad (99)$$

die *thermoelektrische Güteziffer* oder (englisch) *thermoelectric figure of merit*. Die linke Definition ist in der Praxis auf Peltier-Module anwendbar, die rechte lässt sich zur Beurteilung einzelner Materialien verwenden. Je größer diese Güteziffer ist, desto besser eignet sich der betreffende Leiter für die Verwendung in Peltier-Kühlern und Thermogeneratoren.

Zuweilen wird $z = \frac{\alpha^2}{\lambda \rho}$ als thermoelektrische Güte„ziffer“ bezeichnet; dimensionslos ist aber erst das Produkt zT – und auch nützlicher, wie die Abschnitte 7.6.3, 7.6.4 und 7.6.5 zu den Effizienzen thermoelektrischer Maschinen zeigen werden.

Für die Praxis ist bedeutsam, dass sich die Bilanz der Energieströme gemäß Glg. (91) verallgemeinern lässt auf Anordnungen aus N gleichartigen Thermopaaren in einem Peltier-Modul:

- Thermisch parallel, elektrisch in Serie: Die für Wärmestrom wirksame Querschnittsfläche wird ver- N -facht, also der Wärmeleitwert w_G ver- N -facht. Unverändert bleibt die für den elektrischen Strom maßgebende Querschnittsfläche, allerdings ver- N -facht sich die wirksame Distanz d für eI : der elektrische Widerstand eR_{innen} wird also auch ver- N -facht. Das Modul liefert die N -fache Thermospannung eines einzelnen Thermopaars; diese ver- N -fache „Thermokraft des Moduls“ geht quadratisch in die thermoelektrische Güteziffer ein und gleicht die Ver- N -fachungen von w_G und eR_{innen} aus – die Güteziffer lässt sich gleichermaßen für Modul und einzelnes Thermopaar berechnen:

$$z_{\text{Modul}} \cdot T = (zT)_{\text{Modul}} = \alpha_{\text{Modul}}^2 \cdot \frac{w_{R_{\text{par}}}}{eR_{\text{innen}}} \cdot T \quad (100)$$

Die Verallgemeinerung der thermoelektrischen Güteziffer auf Peltier-Moduln ermöglicht es, zusätzliche Quellen Joule’scher Wärme (Kontaktierungen und Verbindungsbrücken) einzubeziehen. Die Güteziffer gemäß Glg. (100) ist ein entscheidendes Merkmal für Verwendungsmöglichkeiten des Moduls.

7.5.2 Die Lorenz-Zahl in der thermoelektrischen Güteziffer

Trotz des Faktors T ist zT quasi konstant: Wenn wir auf die Lorenz-Zahl L der Wiedemann-Franz-Beziehung $\lambda/\sigma = L \cdot T$ zurückgreifen (Abschnitt 5.4 auf Seite 25), haben wir $T \cdot \sigma/\lambda = 1/L$ und

$$zT = \frac{\alpha^2}{L} \quad (101)$$

Hier zeigt sich die praktische Bedeutung des Seebeck-Koeffizienten: Zwar versteht es sich von selbst, dass man Thermopaare bevorzugt aus Materialien kombiniert, deren Thermokräfte entgegengesetzte Vorzeichen haben. Die Effizienz thermoelektrischer Bauteile steht und fällt aber mit der Verfügbarkeit von Materialien, die eine Thermokraft-*Anomalie*⁶⁷ und/oder eine anomal kleine Lorenz-Zahl im gewünschten Temperaturbereich besitzen.

7.5.3 Quantitative Erwartung am simplen Modell

Die Wiedemann-Franz-Beziehung stammt aus empirischen Beobachtungen. Sie weist darauf hin, dass die Träger elektrischer Ladung zugleich Wärme transportieren. *Beschreibung dieses gemeinsamen Transportes* nach den Spielregeln der Quantenmechanik führt zu Glchg. (39), einer bemerkenswert guten Übereinstimmung. Die ältere, klassische Betrachtung lieferte mit Glchg. (38) einen abweichenden Befund – die Abweichung ist jedoch nicht gravierend, da sie lediglich einen konstanten „Faktor von ungefähr Zwei“ ausmacht: Funktionelle Gestalt und die beteiligten Naturkonstanten sind korrekt.

Die simple Herleitung des Peltier-Koeffizienten (in der Versuchsanleitung bzw. Glchg. (45) auf Seite 29) beruht auf derselben Sicht des gemeinsamen Transportes von Ladung und Wärme und auf der Annahme, die Träger als ideales Gas beschreiben zu dürfen. Das nährt die Erwartung, dass sich der Befund (45) als Orientierungswert eignet. Die konsequente Untersuchung dieses Modells im Abschnitt 11 bringt alle vier Größen α , Π , σ , λ in einen globalen Zusammenhang, deshalb lautet der „Modellwert“ für die thermoelektrische Güteziffer:

$$(zT)_{\text{Modell}} = \frac{9}{4} \cdot \frac{2}{3} = \frac{3}{2} = 1.50 \quad (102)$$

Auf das Grenz-Kriterium (98) des Peltier-Kühlers übertragen heißt das:

$$\Delta T \leq 0.75 \cdot T_{\text{kalt}} \quad (103)$$

Wie man aus Datenblättern heutiger Peltier-Moduln sehen kann, sind auch sorgfältig produzierte⁶⁸ Exemplare von dieser Grenze noch ein Stück entfernt.

Typische Datenblatt-Angaben: Für $T_{\text{warm}} = 50^\circ\text{C}$ ist $\Delta T = 75\text{ K}$ der Grenzwert für „Wärmeabfuhr Null“. Das bedeutet also: $(T_{\text{warm}} = 323\text{ K}) \rightarrow (T_{\text{kalt}} = 248\text{ K}) \rightarrow (0.302 \cdot T_{\text{kalt}} = 75\text{ K}) \rightarrow (zT = 0.604)$.

Es muss bedacht werden, dass die Wärmeleitung durch Gitterschwingungen (Phononen) nicht berücksichtigt wurde. Ergänzt man im Nenner von (99) die »elektronische Wärmeleitfähigkeit« λ zur Summe $\lambda + \lambda_{\text{Phonon}}$, dann genügt $\lambda_{\text{Phonon}} = 1.5 \cdot \lambda$ zur Beschreibung der Realität.

Überdies tragen die Verbindungsbrücken zwischen den einzelnen Halbleiterkristallen ebenfalls zum „effektiven spezifischen Widerstand“ ρ des Moduls bei und senken die Güteziffer. Die Wärmeleitfähigkeit λ_{Phonon} der Gitterschwingungen dürfte also etwas kleiner als soeben abgeschätzte $1.5 \cdot \lambda$ sein.

⁶⁷ im Sinne von (beträglich) *abnormal* großer Seebeck-Koeffizient

⁶⁸ billige Massenware ist nicht ganz so gut

Warum Peltiermodule so flach sind...

Verringerung des Temperaturgefälles durch „Auseinanderziehen“ ist nicht eben hilfreich, wie bereits Glchg. (91) zeigt: Verzehnfacht man für gegebenen Temperaturunterschied die Distanz d und zugleich den Leiterquerschnitt A , so bleiben

- Leitungswiderstand
- Wärmestrom
- Betriebsstrom
- Joule'sche Wärmeproduktion

unverändert, aber der Materialeinsatz wurde ver Hundertfacht :- (

Darin liegt ein Grund für die kompakte (flache) Bauform der Peltier-Module: Optimierung vom Materialeinsatz (Volumen) im Vergleich zu den beiden Wärme-Übertragungsflächen und dem Platz, der für die Verbindungsbrücken zwischen den Kristallen benötigt wird. Außerdem verringert die Serienschaltung vieler relativ kleiner Kristalle den Betriebsstrom – man kann die Querschnittsfläche (insbesondere die „Dicke“) der senkrecht zu Temperaturgefälle und Wärmestrom verlaufenden Verbindungsbrücken gleichermaßen reduzieren.

Warum Halbleiter in Peltiermodulen „stark“ dotiert werden

Wegen der Wiedemann-Franz-Beziehung ändern sich Wärme-, elektrischer Ladungs- und Peltierwärmestrom proportional zueinander, wenn man Abmessungen und Temperaturen beibehält, aber die Konzentration der Ladungsträger ändert.

Das ist die Chance für das *Thermopaar aus p- und n- Halbleiter*, obwohl es bei „gewohnter“ Dotierung erheblich schlechter elektrisch leitet als z.B. Kupfer. Nun möchte man eine große Ladungsträger-Dichte erreichen, damit nicht etwa der Wärmetransport durch Gitterschwingungen eine dominierende Rolle spielt.⁶⁹ Anders als für Halbleiter der „herkömmlichen Elektronik“ sind die Kristalle der Peltier-Moduln „sehr hoch dotiert“, der spezifische Widerstand des Materials der Versuchsanordnung ist weniger als 1000-mal so groß wie der von Kupfer.

Trotzdem ist (bei n-Dotierung) das Leitungsband „noch fast leer“, anders als Leitungselektronen in Metallen sind die Majoritätsträger im Leitungsband der Halbleiter bei Raumtemperatur nicht entartet. Das mag ein Grund dafür sein, dass unsere simple Modellvorstellung eines idealen klassischen Gases auf „quantitativ gute“ Werte für Thermokraft und thermoelektrische Gütezahl führt.

Warum herkömmliche Metalle nicht für Peltierelemente taugen...

Nachfolgende Aussagen stützen sich auf empirische Materialeigenschaften (Literaturwerte, z.B. H. Kuchling: Taschenbuch der Physik)

Im Vergleich zu $260 \mu\text{V/K}$ (dem Doppelten der Einzel-Thermokraft eines idealen Gases abgeschirmter Elementarladungen bzw. dem, was p/n-Halbleiterpaare ermöglichen) liegen metallische Thermopaare deutlich schlechter, denn die Thermokraft der Materialkombination ist als Differenz zweier negativer Einzelkoeffizienten betraglich eher klein.

Paare mit (mindestens) einer ausgesuchten Metall-Legierung erreichen etwa $50 \mu\text{V/K}$ (um etwa einen Faktor 5 schlechter), zum Peltierbetrieb ist der Strom 5-mal und die Joule'sche Wärme 25-mal so groß im Vergleich zu einem p/n-Halbleiterpaar. Genau diese Verschlechterung (um den Faktor 25) zeigt sich in Glg. (101) für die Gütezahl. Netto-Wärmetransport ist also nur noch gegen wenige Kelvin Temperaturunterschied möglich.

Paare aus reinen, gut leitenden Metallen (Ag, Cu, Al) erreichen nur $(0.5 \dots 3) \mu\text{V/K}$ (um etwa Faktor 200 schlechter); die überwindbaren Temperaturunterschiede fallen um den Faktor 40 000 kleiner aus als zuvor bei Halbleiter-Thermopaaren, betragen einige ganz wenige Millikelvin.

⁶⁹ Der Vergleich mit Datenblatt-Angaben ($\rightarrow zT=0.604 \rightarrow \lambda_{\text{phonon}}=1.5 \lambda$) illustriert diesen Einfluss.

7.6 [W5 (Physik III)] Effizienzen von Peltierkühler und Thermogenerator

Diese Effizienzen können nie größer sein als im nächsten Abschnitt 7.6.1 aufgeführt. Von den Carnot-Effizienzen werden nur Bruchteile erreicht, die maßgeblich von der Gütezahl zT gemäß Glchg. (99) abhängen.

In den Abschnitten darauf folgen die Herleitungen bzw. Beweise.

7.6.1 Optimale Effizienzen, die man in der Literatur findet

In der Literatur findet man nur selten allgemein einsetzbare Formeln für die Effizienzen, die von praktischem Nutzen wären. Zwar werden einfach aussehende Formeln angegeben, aber meist ohne Herleitung und ohne Nennung der gemachten Annahmen. Um diese unbefriedigende Situation zu lindern, werden in diesen „Hintergrundinfos“ elementare Berechnungen⁷⁰ der Effizienzen (Wirkungsgrad und Leistungszahlen) ausführlich dargelegt – einschließlich der üblicherweise verschwiegenen Annahmen und Komplikationen.
C.D.Bredl (2013-05-01)

Die thermoelektrische Gütezahl zT aus Abschnitt 7.5.1 spielt in allen folgenden Effizienzen eine zentrale Rolle, nämlich in der Gestalt von

$$M = \sqrt{1 + z\bar{T}} \quad (104)$$

, wobei $\bar{T} = (T_{\text{kalt}} + T_{\text{warm}})/2$ (Mittelwert)

Optimaler Wirkungsgrad des Thermogenerators:

$$\eta_{\text{WKM,opt}} = \eta_{\text{WKM(Carnot)}} \cdot \frac{M - 1}{M + T_{\text{kalt}}/T_{\text{warm}}} \quad (105)$$

Fürs Optimum müssen externer Lastwiderstand und der Innenwiderstand des Thermopaars zusammenpassen gemäß

$${}^eR_{\text{Last,opt}} = M \cdot {}^eR_{\text{innen}} \quad (106)$$

Optimale Leistungszahlen der Peltier-Wärmepumpe:

$$\varepsilon_{\text{Kühl,opt}} = \varepsilon_{\text{Kühl(Carnot)}} \cdot \frac{M - T_{\text{warm}}/T_{\text{kalt}}}{M + 1} \quad (107)$$

$$\varepsilon_{\text{Kühl,opt}} + 1 = \varepsilon_{\text{Heiz,opt}} = \varepsilon_{\text{Heiz(Carnot)}} \cdot \frac{M - T_{\text{kalt}}/T_{\text{warm}}}{M + 1} \quad (108)$$

Der fürs Optimum erforderliche Betriebsstrom hängt ab vom Wärmeleitwert wG und der Thermokraft des Thermopaars (und vom Temperaturunterschied $\Delta T = T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}$):

$$I_{\text{opt(Peltier)}} = \frac{{}^wG \cdot \Delta T}{\alpha \bar{T}} \cdot (1 + M) \quad (109)$$

Anmerkung: Die Carnot-Effizienzen findet man z.B. im Abschnitt 10.1.1 (Seite 75).

⁷⁰ Bei Zitaten fremder Formeln schlägt der Dreckfuhrertefuel gerne zu. Um dem vorzubeugen, werden die nachfolgenden Angaben hier in diesem Abschnitt „zu Fuß“ hergeleitet!

7.6.2 Notwendig zur Herleitung: Vereinfachende Annahmen

Grundsätzlich wird eine *stationäre* Situation betrachtet – T_{kalt} und T_{warm} zeitlich konstant – und ein Thermopaar oder Modul gemäß Abschnitt 7.5 ab Seite 49. Vereinfachende Annahme bei Materialeigenschaften:

- Thermokraft α sei konstant, d.h. unabhängig von T . Damit vermeiden wir den Thomson-Effekt.

Sobald man für T_{kalt} und T_{warm} *praktisch brauchbare* Werte vorgibt, haben wir mit den vereinfachenden Annahmen:

- Wärmeleitfähigkeit λ sei konstant
- Elektrische Leitfähigkeit σ sei konstant

ein Problem: Die Lorenz-Zahl L der Wiedemann-Franz-Beziehung $\lambda/\sigma = L \cdot T$ (vgl. Abschnitte 5.4 und 7.5.2) wäre dann keine Konstante mehr.

Wenn man das nun repariert, nämlich abändert zu

- Wärmeleitfähigkeit λ sei konstant und
- Elektrischer Widerstand proportional zu T , d.h. $\sigma \cdot T$ sei konstant,

so wird die Berechnung, wie die Joule'sche Wärme zu den Wärmebädern abfließt, zu einem Problem mit einem nicht-linear ortsabhängigen Anteil in der Leistungsdichte der Wärmeproduktion. Sein Einfluss nimmt mit wachsender Unsymmetrie $\Delta T/\bar{T}$ zu.

Im symmetrischen Fall ($\Delta T \rightarrow 0$) fließt die Joule'sche Wärme natürlich zu gleichen Anteilen beidseitig ab. Als Ausweg bleibt, den Temperaturunterschied ΔT „hinreichend klein“ zu halten, indem man bei Bedarf jede Materialsäule als N gestapelte (logisch gepaarte) Scheiben auffasst, jede davon mit Dicke d/N . Damit geht eine Sequenz von Temperaturen einher, die bei hinreichend kleinen Stromdichten monoton ist:⁷¹

$T_{\text{kalt}} = T_{\text{kalt}}(n=1) < T_{\text{warm}}(1) = T_{\text{kalt}}(2) < \dots < T_{\text{warm}}(n-1) = T_{\text{kalt}}(n) < T_{\text{warm}}(n) < \dots < T_{\text{warm}}(N) = T_{\text{warm}}$.
Jedem Scheibenpaar wird individuell per mittlerer Temperatur \bar{T}_n eine konstante elektrische Leitfähigkeit $\sigma_n = \sigma(\bar{T}_n)$ zugeordnet. Das in dieser Weise diskretisierte Randwertproblem macht eine *iterative numerische* Lösung erforderlich – die „Zwischen“-Temperaturen $T_{\text{warm}}(1)$ bis $T_{\text{kalt}}(N)$ sind nämlich zu Beginn unbekannt. Wenn aber schon numerische Verarbeitung ansteht, dann macht man es gründlich (vergleiche mit Abschnitt 10.5 ab Seite 86), d.h. auch mit empirisch bestimmten Funktionen für $\sigma_n = \sigma(\bar{T}_n)$, $\alpha(\bar{T}_n)$ und $\lambda(\bar{T}_n)$, und berücksichtigt auch den Thomson-Effekt. Dieser Sachverhalt macht es unmöglich, allgemein gültige und zugleich einfache praktisch nutzbare Formeln anzugeben.

Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf ein einziges Scheibenpaar als Thermopaar, für das alle vorgenannten Vereinfachungen zutreffend seien.⁷² Für jede Einzel-Aussage muss gesondert überlegt werden, ob sie sich in einfacher Weise verallgemeinern lässt.

7.6.3 Leistungszahl des Peltier-Kühlers

Die Carnot-Leistungszahl der perfekten Kühlmaschine ist *die* Referenz, an der die „Wirksamkeit“ jeder praktischen Kühlanlage beurteilt wird. Der Befund (107) ist eine solche Beurteilung – allerdings nicht für ein konkretes Bauteil, sondern für das zum „Wärme Pumpen“ genutzte Wirkungsprinzip, welches wegen der „Konkurrenten und Begleiter“ (Abschnitt 9.2.2) unweigerlich Effizienz einbüßt. Die nachfolgend *berechnete* Leistungszahl des Peltierkühlers ist ein theoretischer⁷³ Bestwert, der jedoch nur bei einem bestimmten *optimalen* elektrischen Strom eI_{opt} erreicht wird.

Die Leistungszahl eines realen Peltier-Moduls (oder gar einer als System betrachteten Kühleinrichtung) wird geringer sein.

⁷¹ Pathologische Situationen wie Wärmestau bei großen Stromdichten ergeben nicht-monotone Temperatursequenzen.

⁷² Im Grunde wurde bereits Abschnitt 7.5 unter diesen Annahmen betrachtet – das Temperaturintervall von T_{kalt} bis T_{warm} wurde etwas schwammig als *hinreichend klein* charakterisiert.

⁷³ im Sinne von „anhand gewisser Annahmen berechnet“

Die Herleitung

Offenbar verursacht das bloße Bereitstellen eines Peltier-Moduls einen *schädlichen* Wärmestrom in das zu kühlende Reservoir hinein, dem durch Antrieb eines geeignet gerichteten elektrischen Gleichstroms ${}^e I_{\text{Antrieb}}$ entgegen zu wirken ist. Steigert man ${}^e I_{\text{Antrieb}}$ von Null aus, ist die Leistungszahl $\varepsilon_{\text{Kühl}}({}^e I_{\text{Antrieb}}; T_{\text{kalt}}, T_{\text{warm}})$ anfangs negativ, wechselt ab der ersten Nullstelle von ${}^w \dot{Q}_{\text{Kühl}}$ gemäß Gleichungen (91) und (92) sein Vorzeichen auf positiv und wird ab der zweiten Nullstelle erneut negativ.

Diese Leistungszahl beträgt wegen Glchgen (82), (83) und der Kelvin-Relation ($\Pi = T\alpha$)

$$\varepsilon_{\text{Kühl}} = \frac{{}^w \dot{Q}_{\text{Kühl}}}{{}^e \dot{W}_{\text{Antrieb}}} = \frac{-{}^w G \Delta T + \alpha \cdot T_{\text{kalt}} \cdot {}^e I_{\text{Antrieb}} - {}^e R_{\text{innen}} \cdot {}^e I_{\text{Antrieb}}^2 / 2}{\alpha \cdot \Delta T \cdot {}^e I_{\text{Antrieb}} + {}^e R_{\text{innen}} \cdot {}^e I_{\text{Antrieb}}^2} \quad (110)$$

Die Carnot-Leistungszahl der Kältemaschine herausziehen:

$$= \frac{T_{\text{kalt}}}{\Delta T} \cdot \frac{\alpha \cdot {}^e I_{\text{Antrieb}} - {}^w G \cdot \Delta T / T_{\text{kalt}} - {}^e R_{\text{innen}} \cdot {}^e I_{\text{Antrieb}}^2 / (2T_{\text{kalt}})}{\alpha \cdot {}^e I_{\text{Antrieb}} + {}^e R_{\text{innen}} \cdot {}^e I_{\text{Antrieb}}^2 / \Delta T} = \varepsilon_{\text{Kühl(Carnot)}} \cdot \varepsilon_{\text{rel(Peltier)}} \quad (111)$$

Notationsverkürzung in den Folgerechnungen: ${}^w G \leftrightarrow G$, ${}^e R_{\text{innen}} \leftrightarrow R$, ${}^e I_{\text{Antrieb}} \leftrightarrow I$

$$\varepsilon_{\text{rel(Peltier)}} = \frac{\varepsilon_{\text{Kühl}}}{\varepsilon_{\text{Kühl(Carnot)}}} = \frac{\alpha I - G \Delta T / T_{\text{kalt}} - R I^2 / (2T_{\text{kalt}})}{\alpha I + R I^2 / \Delta T} \quad (112)$$

Dies ist immer kleiner als Eins und wird bei großen Beträgen für I unvermeidlich negativ. Kandidaten für (reelle) Ströme I gesucht, bei denen ein Extremum vorliegt: Nullstellen der Ableitung bestimmen...

$$0 \stackrel{!}{=} (\alpha - I \cdot R / T_{\text{kalt}}) \cdot (I \cdot \alpha + I^2 \cdot R / \Delta T) - (I \cdot \alpha - G \Delta T / T_{\text{kalt}} - I^2 \cdot R / 2T_{\text{kalt}}) \cdot (\alpha + I \cdot 2R / \Delta T) \quad (113)$$

$$= I^2 \cdot (-R\alpha / \Delta T - R\alpha / 2T_{\text{kalt}}) + I \cdot 2GR / T_{\text{kalt}} + G\alpha \Delta T / 2T_{\text{kalt}} \quad (114)$$

Zuweilen nutzen wir (62) aus: $\Delta T = T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}$, $\bar{T} = \frac{T_{\text{warm}} + T_{\text{kalt}}}{2}$, $T_{\text{kalt}} = \bar{T} - \frac{\Delta T}{2}$, $T_{\text{warm}} = \bar{T} + \frac{\Delta T}{2}$

$$0 \stackrel{!}{=} I^2 - I \cdot \frac{2G\Delta T}{\alpha \bar{T}} - \frac{G\Delta T^2}{R\bar{T}} \quad (115)$$

$$I_{\pm} = \frac{G\Delta T}{\alpha \bar{T}} \pm \sqrt{\frac{G^2 \Delta T^2}{\alpha^2 \bar{T}^2} + \frac{G\Delta T^2}{R\bar{T}}} = \frac{G\Delta T}{\alpha \bar{T}} \cdot \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{\alpha^2 \bar{T}}{GR}} \right) = \frac{G\Delta T}{\alpha \bar{T}} \cdot \left(1 \pm \sqrt{1 + \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} \cdot \bar{T}} \right) \quad (116)$$

Sinnvoll ist wegen Glchg. (93) nur die Stromrichtung mit demselben Vorzeichen wie Π bzw. α

$$I_{\text{opt(Peltier)}} = \frac{{}^w G \Delta T}{\alpha \bar{T}} \cdot \left(1 + \sqrt{1 + z\bar{T}} \right) = \frac{{}^w G \Delta T}{\Pi(\bar{T})} \cdot \left(1 + \sqrt{1 + z\bar{T}} \right) \quad (117)$$

Dies ist Glchg. (109). $z\bar{T}$ ist die zur mittleren Temperatur \bar{T} gehörende thermoelektrische Gütezahl gemäß Abschnitt 7.5.2 ab Seite 52.

Die Betriebsströme für „die größte Effizienz“ (Glchg. (117)) und „den größten entziehbaren Wärmestrom“ (Glchg. (94)) sind in der Regel verschieden. Wenn der Temperaturunterschied von vornherein zu groß ist, sind beide Betriebsströme weiterhin definiert, ergeben aber negative Werte für Effizienz bzw. „fortgeschaffte Wärme“.

Interpretation einiger Terme: wG ist Wärmeleitwert, ${}^wG\Delta T$ also der zur gewöhnlichen Wärmeleitung gehörige Wärmestrom. Ferner haben wir in $\alpha\bar{T} = \Pi(\bar{T})$ den Peltier-Koeffizienten für die mittlere Temperatur \bar{T} . Der optimale Peltier-Wärmestrom ist mit dem Leitungs-Wärmestrom verknüpft:

$$\Pi(\bar{T}) \cdot {}^eI_{\text{opt}} = {}^wG\Delta T \cdot (1 + \sqrt{1 + z\bar{T}}) = {}^wG\Delta T \cdot (1 + M) \quad (118)$$

Die Größe M ist in den weiteren Rechnungen nützlich. Es gilt:

$$M = \sqrt{1 + z\bar{T}} \quad z\bar{T} = M^2 - 1 = (M + 1) \cdot (M - 1) \quad (119)$$

Der bestenfalls erzielbare Anteil, den ein Peltierkühler von der Carnot-Leistungszahl der Kältemaschine erzielen kann, ergibt sich durch Einsetzen von ${}^eI_{\text{opt}}$ in die Glchg (112).

$$\varepsilon_{\text{rel(Peltier),opt}} = \frac{\varepsilon_{\text{Kühl,opt}}}{\varepsilon_{\text{Kühl(Carnot)}}} = \frac{\alpha I_{\text{opt}} - G\Delta T/T_{\text{kalt}} - RI_{\text{opt}}^2/(2T_{\text{kalt}})}{\alpha I_{\text{opt}} + RI_{\text{opt}}^2/\Delta T} \quad (120)$$

$$= \frac{\alpha \frac{G\Delta T}{\alpha\bar{T}} \cdot (1 + M) - \frac{G\Delta T}{T_{\text{kalt}}} - \frac{R}{2T_{\text{kalt}}} \cdot \frac{G^2\Delta T^2}{\alpha^2\bar{T}^2} \cdot (1 + M)^2}{\alpha \frac{G\Delta T}{\alpha\bar{T}} \cdot (1 + M) + \frac{R}{\Delta T} \cdot \frac{G^2\Delta T^2}{\alpha^2\bar{T}^2} \cdot (1 + M)^2} \quad (121)$$

lokal kürzen, weiterhin $G\Delta T/\bar{T}$ global kürzen:

$$\begin{aligned} &= \frac{(M + 1) - \frac{\bar{T}}{T_{\text{kalt}}} - \frac{\Delta T}{2T_{\text{kalt}}} \cdot \frac{RG}{\alpha^2\bar{T}} \cdot (M + 1) \cdot (M + 1)}{(M + 1) + \frac{RG}{\alpha^2\bar{T}} \cdot (M + 1) \cdot (M + 1)} \cdot \frac{M - 1}{M + 1} \\ &= \frac{z\bar{T} - \frac{\bar{T}}{T_{\text{kalt}}} \cdot (M - 1) - \frac{\Delta T/2}{T_{\text{kalt}}} \cdot (M + 1)}{z\bar{T} + (M + 1)} \\ &= \frac{z\bar{T} - \frac{1}{T_{\text{kalt}}} \cdot (M \cdot (\bar{T} + \Delta T/2) - (\bar{T} - \Delta T/2))}{z\bar{T} + (M + 1)} = \frac{z\bar{T} - \frac{1}{T_{\text{kalt}}} \cdot (M \cdot T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}})}{z\bar{T} + (M + 1)} \\ &= \frac{M^2 - 1 - \left(M \cdot \frac{T_{\text{warm}}}{T_{\text{kalt}}} - 1\right)}{M^2 - 1 + M + 1} = \frac{M^2 - M \cdot \frac{T_{\text{warm}}}{T_{\text{kalt}}}}{M^2 + M} = \frac{M - \frac{T_{\text{warm}}}{T_{\text{kalt}}}}{M + 1} \end{aligned} \quad (122)$$

Dies ist Glchg. (107).

Probe-/Kontroll-Rechnung des Grenzpunktes (Leistungszahl-Optimum hat den Wert Null):

$$M = \frac{T_{\text{warm}}}{T_{\text{kalt}}} \quad (123)$$

Daraus wollen wir zT_{kalt} berechnen

$$zT_{\text{kalt}} = z\bar{T} \cdot \frac{T_{\text{kalt}}}{\bar{T}} = (M^2 - 1) \cdot \frac{T_{\text{kalt}}}{\bar{T}} = \frac{T_{\text{kalt}}}{\bar{T}} \cdot \left(\frac{T_{\text{warm}}^2}{T_{\text{kalt}}^2} - 1\right) = \frac{1}{T_{\text{kalt}}\bar{T}} \cdot (T_{\text{warm}}^2 - T_{\text{kalt}}^2) \quad (124)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{T_{\text{kalt}}\bar{T}} \cdot (T_{\text{warm}} + T_{\text{kalt}}) \cdot (T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}) = \frac{1}{T_{\text{kalt}}\bar{T}} \cdot 2\bar{T} \cdot \Delta T \\ zT_{\text{kalt}} &= 2 \frac{\Delta T}{T_{\text{kalt}}} \end{aligned} \quad (125)$$

So soll es gemäß Glg. (98) auch sein :-)

7.6.4 Leistungszahl des Peltier-Moduls als Heizwärmepumpe

Solange nur die drei Energieströme ${}^w\dot{Q}_{\text{Heiz}}$, ${}^w\dot{Q}_{\text{Kühl}}$ und ${}^e\dot{W}_{\text{Antrieb}}$ in Betracht kommen, gilt

$$\varepsilon_{\text{Heiz}} = \varepsilon_{\text{Kühl}} + 1 \quad \text{wegen} \quad {}^w\dot{Q}_{\text{Heiz}} = {}^w\dot{Q}_{\text{Kühl}} + {}^e\dot{W}_{\text{Antrieb}} \quad (126)$$

Deshalb ergibt $\varepsilon_{I_{\text{opt}}(\text{Peltier})}$ gemäß Glchg.(117) größtmögliche Leistungszahlen sowohl zum Kühlen als auch zum Heizen. Wir machen Gebrauch von (120):

$$\varepsilon_{\text{Heiz,opt}} = \varepsilon_{\text{Kühl,opt}} + 1 = \varepsilon_{\text{Kühl(Carnot)}} \cdot \frac{M - T_{\text{warm}}/T_{\text{kalt}}}{M + 1} + 1 \quad (127)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{T_{\text{kalt}}}{T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}} \cdot \left(\frac{1}{T_{\text{kalt}}} \cdot \frac{M \cdot T_{\text{kalt}} - T_{\text{warm}}}{M + 1} \right) + \frac{T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}}{T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}} \\ &= \frac{1}{T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}} \cdot \left(\frac{M \cdot T_{\text{kalt}} - T_{\text{warm}}}{M + 1} + T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}} \right) \\ &= \frac{1}{T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}} \cdot \frac{M \cdot T_{\text{kalt}} - T_{\text{warm}} + M \cdot (T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}) + (T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}})}{M + 1} \\ &= \frac{1}{T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}} \cdot \frac{M \cdot T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}}{M + 1} = \frac{T_{\text{warm}}}{T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}} \cdot \frac{M - T_{\text{kalt}}/T_{\text{warm}}}{M + 1} \end{aligned} \quad (128)$$

$$= \varepsilon_{\text{Heiz(Carnot)}} \cdot \frac{M - T_{\text{kalt}}/T_{\text{warm}}}{M + 1} \quad (129)$$

Dies ist die Glchg. (108).

7.6.5 Wirkungsgrad des Thermoelektrischen Generators

Sinngemäß wie beim Peltier-Kühler dient nun die „perfekte Wärmekraftmaschine“ und ihr Carnot-Wirkungsgrad als Referenz.

Für bestmöglichen Wirkungsgrad ist auch hier eine Optimierung des Betriebsstromes bzw. ein Anpassen des äußeren Lastwiderstandes an den Innenwiderstand des Thermogenerators notwendig. Zunächst geben wir den Wirkungsgrad allgemein an – mit seiner Abhängigkeit vom Lastwiderstand – das ist die Beziehung (136). Extremwertbestimmung (Nullsetzen der Ableitung) führt auf den optimalen Lastwiderstand für maximalen Wirkungsgrad⁷⁴ gemäß Glg. (139) bzw. (106). Mit diesem optimalen Lastwiderstand liefert (136) schließlich die Beziehung (105).

Die Herleitung

Das bloße Bereitstellen eines Thermopaars verursacht bereits einen Wärmestrom aus dem warmen Wärmereservoir heraus („Aufwand“), ohne elektrische Leistung an einen externen Verbraucher („Nutzen“) zu erzielen. Der Wirkungsgrad in dieser Situation ist also Null.

Beim Peltier-Kühler bestand die *von außen vorgebbare Größe* im elektrischen Strom, weil eine externe Energiequelle vorhanden war. Beim Thermogenerator hingegen steckt die einzige elektrische Energiequelle im Generator selbst: Es gibt Thermospannung. Außerhalb des Generators variierbar ist jedoch der Verbraucher – bei der betrachteten stationären Situation (Gleichspannung, Gleichstrom) ein ohmscher Widerstand ${}^eR_{\text{Last}}$.

Der externe Lastwiderstand soll sich am Innenwiderstand des Generators orientieren: Die positiven Koeffizienten ξ und β repräsentieren den Lastwiderstand bzw. gesamten elektrischen Widerstand gemäß:

$${}^eR_{\text{Last}} \stackrel{\text{def}}{=} \xi \cdot {}^eR_{\text{innen}} \quad \beta = \frac{{}^eR_{\text{innen}} + {}^eR_{\text{Last}}}{{}^eR_{\text{innen}}} = 1 + \frac{{}^eR_{\text{Last}}}{{}^eR_{\text{innen}}} = 1 + \xi \quad (130)$$

⁷⁴ Für maximale Nutzleistung gilt wie gewohnt ${}^eR_{\text{Last}} = {}^eR_{\text{innen}}$

Die Thermospannung treibt den Strom ${}^e I$ durch die Serienschaltung aus Innen- und Lastwiderstand:

$${}^e I = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\alpha \cdot \Delta T}{{}^e R_{\text{innen}}} \quad (131)$$

Dieser Strom bedeutet Abgabe elektrischer Leistung an den Lastwiderstand:

$${}^e \dot{W}_{\text{nutz}} = {}^e R_{\text{Last}} \cdot {}^e I^2 = \frac{\beta - 1}{\beta^2} \cdot \frac{\alpha^2 \cdot \Delta T^2}{{}^e R_{\text{innen}}} \quad (132)$$

Der aufgenommene Wärmestrom gemäß Glchg. (74) (mit $\nu = 1/2$) und Glchg. (131) beträgt

$${}^w \dot{Q}_{\text{warm}} = {}^w G \cdot \Delta T + \alpha \cdot T_{\text{warm}} \cdot \frac{1}{\beta} \frac{\alpha \cdot \Delta T}{{}^e R_{\text{innen}}} - \frac{1}{2\beta^2} \frac{\alpha^2 \cdot \Delta T^2}{{}^e R_{\text{innen}}} \quad (133)$$

Wir nutzen die Beziehung $z = \frac{\alpha^2}{{}^w G \cdot {}^e R_{\text{innen}}}$ (Glchg. (99)) zur Vereinfachung aus:

$$= {}^w G \Delta T + {}^w G \Delta T \cdot \frac{z \cdot T_{\text{warm}}}{\beta} - {}^w G \Delta T \cdot \frac{z \cdot \Delta T}{2\beta^2} = {}^w G \Delta T \cdot \left(1 + \frac{z \cdot T_{\text{warm}}}{\beta} - \frac{z \cdot \Delta T}{2\beta^2} \right) \quad (134)$$

Nun können wir den Wirkungsgrad des Thermogenerators als Funktion des „relativen“ Lastwiderstandes und der Temperaturen angeben:

$$\eta_{\text{Thermopaar}}(\beta) = \frac{{}^e \dot{W}_{\text{nutz}}}{{}^w \dot{Q}_{\text{warm}}} = \frac{{}^e R_{\text{Last}} \cdot {}^e I^2}{{}^w \dot{Q}_{\text{warm}}} = \frac{{}^w G \Delta T \cdot \beta^{-2} \cdot (\beta - 1) \cdot z \cdot \Delta T}{{}^w G \Delta T \cdot \beta^{-2} \cdot (\beta^2 + \beta \cdot z \cdot T_{\text{warm}} - z \cdot \Delta T / 2)} \quad (135)$$

$$= \frac{\Delta T}{T_{\text{warm}}} \cdot \frac{(\beta - 1) \cdot z \cdot T_{\text{warm}}}{\beta^2 + \beta \cdot z \cdot T_{\text{warm}} - z \cdot \Delta T / 2} \quad (136)$$

Der Vorfaktor $\Delta T / T_{\text{warm}}$ ist genau der Carnot-Wirkungsgrad der perfekten Wärmekraftmaschine, an dem sich auch der Thermogenerator zu messen hat.

Extremum von $\eta_{\text{Thermopaar}}(\beta)$ suchen durch Nullsetzen der Ableitung...

$$0 \stackrel{!}{=} z T_{\text{warm}} \cdot (\beta^2 + \beta z T_{\text{warm}} - z \Delta T / 2) - (\beta - 1) \cdot z T_{\text{warm}} \cdot (2\beta + z T_{\text{warm}}) \quad (137)$$

$$0 \stackrel{!}{=} \beta^2 + \beta z T_{\text{warm}} - z \Delta T / 2 - (\beta - 1) \cdot (2\beta + z T_{\text{warm}})$$

$$0 \stackrel{!}{=} \beta^2 \cdot (-1) + \beta \cdot (+2) + z(T_{\text{warm}} - \Delta T / 2)$$

$$0 \stackrel{!}{=} \beta^2 - 2\beta - z\bar{T} \quad , \text{ die Lösungen sind: } \beta_{\pm} = 1 \pm \sqrt{1 + z\bar{T}} \quad (138)$$

Notwendig ist $\beta \geq 1$, daher

$$\beta_{\text{optim}} = 1 + \sqrt{1 + z\bar{T}} \quad \text{und} \quad \xi_{\text{optim}} = \sqrt{1 + z\bar{T}} \stackrel{\text{def}}{=} M \quad (139)$$

Einsetzen in Glchg. (130) liefert Glchg. (106).

Mit dem klassischen Modellwert der thermoelektrischen Gütezahl $(zT)_{\text{Modell}} = 1.5$ gemäß Beziehung (102) gilt $M \simeq 1.58$. Bei realistischem $(zT) = 0.6$ (siehe Seite 52) ist der optimale Lastwiderstand

„nur noch“ 25 % größer als der Innenwiderstand des Thermopaars. Grundsätzlich erzielt man die *maximale elektrische Leistung* bei *Anpassung*, d.h. ${}^eR_{\text{Last}} = {}^eR_{\text{innen}}$, wobei der Wirkungsgrad etwas geringer ausfällt als optimal.

Nun setzen wir $\beta_{\text{optim}} = M + 1$ in (136) ein und nutzen zwischendurch aus, dass $z\bar{T} = M^2 - 1$ ist:

$$\frac{\eta_{\text{Thermopaar,opt}}}{\eta_{\text{Carnot}}} = \frac{z \cdot T_{\text{warm}} \cdot M}{(M + 1)^2 + (M + 1) \cdot z \cdot T_{\text{warm}} - z \cdot \Delta T / 2} \quad (140)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{M \cdot z \cdot T_{\text{warm}}}{(M + 1)^2 + M \cdot z \cdot T_{\text{warm}} + z \cdot (T_{\text{warm}} - \Delta T / 2)} \\ &= \frac{M \cdot z \cdot T_{\text{warm}}}{(M + 1)^2 + M \cdot z \cdot T_{\text{warm}} + z\bar{T}} = \frac{M \cdot z\bar{T} \cdot T_{\text{warm}} / \bar{T}}{(M^2 + 2M + 1) + M \cdot z \cdot T_{\text{warm}} + (M^2 - 1)} \\ &= \frac{M \cdot z\bar{T}}{2M(M + 1)\bar{T} / T_{\text{warm}} + M \cdot z\bar{T}} = \frac{(M + 1)(M - 1)}{2(M + 1)\bar{T} / T_{\text{warm}} + (M + 1)(M - 1)} \\ &= \frac{M - 1}{2\bar{T} / T_{\text{warm}} + M - 1} = \frac{M - 1}{(T_{\text{warm}} + T_{\text{kalt}}) / T_{\text{warm}} + M - 1} = \frac{M - 1}{M + T_{\text{kalt}} / T_{\text{warm}}} \quad (141) \end{aligned}$$

Hiermit ist Glchg. (105) erreicht.

Faustregel: Wenn die thermoelektrische Gütezahl *ungefähr* zwischen 0.5 und 0.7 liegt, kann ein thermoelektrischer Generator *ungefähr* ein Zehntel des Carnot-Wirkungsgrades erzielen.

Ergebnisse des Versuchs W5 sind hiermit im Einklang.

7.6.6 [W5 (bei Interesse)] Modell-Vergleich mit typischen Modulparametern

In diesem Stadium (Modellrechnungen) werden wir uns an Versuchsparametern orientieren, aber den Modellwert $\alpha = 0.13 \text{ mVK}^{-1}$ einsetzen:

1. Betriebsart Wärmepumpe: Versuch startet mit $T_{\text{kalt}} = T_{\text{warm}} = \bar{T} = 20^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$; infolge der verschiedenen Behältergrößen bleibt \bar{T} auch weiterhin nahezu unverändert. Die $N = 127$ Thermopaare im Modul lassen mit $\Pi = NT\alpha = 9.7 \text{ WA}^{-1}$ einen Peltier-Wärmestrom von etwa 24 W beim Betriebsstrom 2.5 A erwarten.

Dass der Innenwiderstand des Moduls bei 2.6Ω liegt, sei hier vorab verraten. Die Joule'sche Wärme liegt demnach bei etwa 16 W. Sie ist elektrisch bereitzustellen und wird gleichberechtigt über beide Seiten des Peltiermoduls abzuführen sein. Bei einheitlicher Temperatur auf beiden Seiten bedeutet das:

Betriebsleistung 16 W; Wärme-Aufnahme 16 W; Wärme-Abgabe 32 W.

Soll das Peltiermodul Wärme vom Kalten ins Warme befördern (z.B. von 10°C nach 30°C), wird sein Wärmewiderstand ${}^wR = 1/{}^wG$ wichtig. Er lässt sich aus thermoelektrischer Gütezahl, Innenwiderstand, Thermokraft und Arbeitstemperatur berechnen – versuchsweise setzen wir den Datenblatt-Befund von Seite 52 ein:

$$\frac{1}{{}^wG} = \frac{zT}{T} \frac{{}^eR}{\alpha^2} = \frac{0.604 \cdot 2.6}{293 \cdot 33^2} \times 10^6 \frac{\text{V}}{\text{KAV}^2} = 4.9 \text{ KW}^{-1} \quad (142)$$

Dies ist allerdings eine obere Grenze: Der Innenwiderstand ${}^eR_{\text{innen}}$ enthält Beiträge von 256 Kupferbrücken und 512 Lötstellen; der Gesamtwiderstand der 254 aktiven Klötzchen ist entsprechend etwas geringer. Zudem wird ein zusätzlicher Wärmetransport von Gitterschwingungen getragen. Der Wärmewiderstand des realen Moduls⁷⁵ liegt typisch bei 2 KW^{-1} . Er verschuldet im Beispiel 10 W Wärmestrom von Warm (30°C) nach Kalt (10°C), der die Bilanz verschiebt zu

⁷⁵ Die Moduln in W5 wurden spätestens im Jahr 1992 beschafft. Damals waren die Gütezahlern – siehe (143) – offenbar deutlich geringer als heutzutage (2012/2013).

Betriebsleistung 16 W; Wärme-Aufnahme 6 W; Wärme-Abgabe 22 W.

Außerdem ist elektrisch eine Thermospannung (siehe Glg. (57)) von etwa 0.66 V zu überwinden, weil die Peltierwärme proportional zur absoluten Temperatur am kalten Ende kleiner, am warmen Ende größer geworden ist:

Betriebsleistung 17.6 W; Wärme-Aufnahme 5.2 W; Wärme-Abgabe 22.8 W.

Bei (auf die Hälfte verringert) nur 10 K Temperaturunterschied (von 15 °C nach 25 °C) hat man mit 5 W Wärmeleitungs-Strom und 0.33 V Thermospannung zu rechnen:

Betriebsleistung 16.8 W; Wärme-Aufnahme 10.6 W; Wärme-Abgabe 27.4 W.

Diese Werte liegen bemerkenswert nahe an den experimentellen Beobachtungen.

2. Betriebsart Thermogenerator: Nach 10 min Betriebsdauer beträgt T_{warm} ungefähr 36 °C, gemeinsam mit dem Eiswasser gilt $\bar{T} \simeq 18 \text{ °C} = 291 \text{ K}$. Abschätzungen für Thermospannung und Betriebsströme verbleiben dem geneigten Leser als Übung. Hier sollen lediglich zwei Orientierungswerte für den Wirkungsgrad bestimmt werden – einmal anhand der „Datenblatt“-Güteziffer $(zT)_{\text{aktuell}} = 0.604$, gleichbedeutend zu $M_{\text{aktuell}} = 1.266$, ein andermal anhand der (aus Modell-Thermokraft und Realitäts-näherem Wärmewiderstand zusammengezimmerten) Güteziffer

$$(zT)_{\text{typisch}} = \bar{T} \alpha^2 \cdot \frac{wR}{eR} = 291 \cdot 33^2 \times 10^{-6} \frac{\text{KV}^2}{\text{K}^2} \cdot \frac{2 \text{ KA}}{2.6 \text{ WV}} = 0.244 \cdot \frac{\text{V}^2 \text{ KA}}{\text{KV}^2 \text{ A}} = 0.244 \quad (143)$$

$$M_{\text{typisch}} = \sqrt{1 + zT} = 1.115 \quad (144)$$

$$\frac{T_{\text{kalt}}}{T_{\text{warm}}} = \frac{273}{309} = 0.883 \quad \eta_{\text{WKM(Carnot)}} = \frac{T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}}{T_{\text{warm}}} = \frac{36}{309} = 0.117 \quad (145)$$

Mit $M_{\text{aktuell}} = 1.266$: $\eta_{\text{WKM,opt}} = 0.117 \cdot 0.124 = 1.45 \%$

Mit $M_{\text{typisch}} = 1.115$: $\eta_{\text{WKM,opt}} = 0.117 \cdot 0.058 = 0.67 \%$

Die experimentellen Befunde passen gut zu diesen Erwartungen.

8 [W5] Anwendungsgebiete in der Praxis

Eine Aufstellung praktischer Anwendungsgebiete, hauptsächlich hinsichtlich des Seebeck-Effektes. Einsatzmöglichkeiten des Peltier-Effektes stecken verstreut bereits in dem Abschnitt „Produktive Arbeit“.

8.1 [W5] Praktischer Nutzen des Seebeck-Effektes (Thermospannung, -Strom)

Die Anwendungsgebiete gehören zur Allgemeinbildung für (Experimental-)Physiker, Ingenieure, Techniker,...

Materialwahl und Konstruktionsmerkmale richten sich nach Einsatzgebiet und mechanischen Eigenschaften.

- Die seit vielen Jahrzehnten übliche Verwendung des Seebeck-Effektes nutzt *metallische* Leiter und Drähte zur Temperaturmessung (Informationsbeschaffung) per *Thermoelement*.
- Ein Stromkreis aus *Thermopaar* und Elektromagnet sorgt für Haltekräfte (Sicherung gegen Störfälle). Im Interesse großer Stromstärke sind hierbei relativ dicke Metallbügel üblich.
- Beim *Thermogenerator* ist Wärmeaufnahme zwecks *Umwandlung* in *extern verfügbare* elektrische Energie das Hauptmerkmal; ohne dotierte Halbleiter-Paarungen geht hier praktisch nichts.

8.1.1 Thermoelement – Sonde zur Temperaturmessung

Das *Thermoelement* – es liefert bei einfachstem Aufbau und ohne „Hilfsenergie“ ein elektrisch nutzbares „Signal“ – soll das *Messobjekt* möglichst wenig beeinflussen.⁷⁶ Thermoelemente sind von so großer praktischer Bedeutung bei Bestimmung der Temperatur von/an „Objekten“, dass bestimmte Materialzusammensetzungen für „Thermodrähte“ international genormt wurden: Kombiniert man Drähte aus zwei solchermaßen genormten Materialien und ein Spannungsmessgerät zu einer Masche entsprechend Abb. 1 der Anleitung und hält einen Materialübergang auf bekannter (Referenz-)Temperatur, so lässt sich die Temperatur der zweiten Übergangsstelle anhand der Thermospannung aus einer (Norm-)Tabelle entnehmen – ohne individuelle Kalibrierung. Um die Situation am Messort möglichst wenig zu stören, und um vom Widerstand der Leitungen unabhängig zu sein, verwendet man die *Thermospannung* als Messsignal („stromlose“ Messung).

Vorzüge sind: Prinzipiell einfacher Aufbau, die durch Verwendung möglichst dünner Drähte minimierbare Beeinflussung des „Untersuchungsobjektes“, großer Temperaturbereich und eine dank elektrischer Weiterleitung mögliche räumliche Trennung zwischen Messstelle und Anzeige. Mit zwei Vorrats-Rollen „Thermodraht“ lassen sich auf die Schnelle beliebig viele Temperatursensoren „basteln“, die man nacheinander mit einem einzigen Voltmeter „ablesen“ kann.

Nachteilig ist die geringe Größe (μV , wenige mV) der Nutzspannung.

8.1.2 Thermosäule – Messung kleiner Temperaturunterschiede

In Einzelfällen sind die (isothermen) Regionen der beiden maßgebenden Temperaturen räumlich relativ eng benachbart und mechanisch starr zueinander angeordnet, wie beispielsweise beim *Bolometer* (Messgerät für Intensität der in ihm absorbierten elektromagnetischen Strahlung). Elektrisch gesehen besteht eine Thermosäule aus mehreren oder vielen gleichartigen Thermoelementen, die zwecks Summation ihrer Spannungen in Serie geschaltet sind. Heutzutage werden auch Techniken der Mikrostrukturierung genutzt, um die vielen filigranen elektrischen (Halb-)Leiter zwischen den beiden isothermen Regionen zu verwirklichen.

Hinweis: Im deutschen Sprachgebrauch versteht man *Thermosäule* (engl.: *thermopile*) meist im soeben genannten engen Sinne als Strahlungsmessgerät, ähnlich wie man *Thermoelement* als Temperatur-Messgerät einordnet. Der rück-übersetzte Begriff *Thermopaar* (engl.: *thermocouple*) ist weniger eng gefasst

⁷⁶ In Abbildung 5 wurden eben deshalb Thermoelemente als Messfühler dargestellt.

und wird auch für Thermogeneratoren verwendet – außerdem für das einzelne Peltierelement in einem Peltierblock (*thermoelectric module, peltier module*)

8.1.3 Thermoelektrische Sicherung – Stromfluss wird genutzt

Ein kurzgeschlossenes Thermopaar und das vom resultierenden Strom erzeugte Magnetfeld wird (auch in Haushaltsgeräten) für Sicherheitseinrichtungen genutzt:

Gasheizgeräte (Herd, Heizbrenner) Sollte Gas unverbrannt ausströmen, bleibt die normalerweise per Flamme heiß gehaltene Kontaktstelle kalt, und das durch Thermostrom magnetisch offengehaltene Gasventil schließt. Von Bedeutung ist, dass diese Betriebsüberwachung ohne elektrische oder mechanische „Hilfsenergie“ auskommt, sobald die Flamme ordnungsgemäß brennt.

Frontlader-Waschmaschinen Eine Kontaktstelle des Thermopaars ist auf Temperatur der Wasserfüllung, die andere auf Raumtemperatur. Ein vom Thermostrom betriebener Elektromagnet blockiert den Öffnungsmechanismus des Frontverschlusses auch dann, wenn jede andere Energiezufuhr ausgefallen sind, so lange, bis sich die Wasserfüllung genügend abgekühlt hat.

8.1.4 Thermogenerator – zur „Gewinnung“ elektrischer Energie

Wie Thermoelement oder Thermosäule, d.h. ein Thermopaar oder viele davon elektrisch in Serie geschaltet. Hier will man eine möglichst große elektrische *Nutzleistung* erzielen, d.h. ein Optimum des Produktes aus elektrischem Strom und der an einem *Lastwiderstand* anstehenden Spannung. Alle Beiträge zum Gesamtwiderstand des Stromkreises bestimmen den Strom bei gegebener Thermospannung – am Lastwiderstand kommt nur ein Teil der Thermospannung zur Wirkung, der andere Teil fällt an Verbindungsleitungen und dem *Innenwiderstand* des Thermogenerators ab. Bei der Konstruktion gilt es diesen anderen Teil möglichst klein zu halten.

Prinzipbedingt (Stichwort: *Wiedemann-Franz-Beziehung*) bleibt der Wirkungsgrad des Thermogenerators nicht nur erheblich geringer als der thermodynamische Bestwert – siehe Abschnitt 7.6 – er bleibt auch deutlich unter den Wirkungsgraden herkömmlicher realer Lieferanten elektrischer Energie, die sich Wärmequellen zunutze machen. Bewährte Verfahren bauen nämlich Wärmeleitungs-Barrieren auf und nutzen ein zwischengeschaltetes „Übertragungs-Vehikel für die Wärmeenergie“, welches diese Barrieren reversibel passieren kann: In üblichen Kraftwerken treibt *Dampf* Turbinen und letztlich die Generatoren – Wärmeleitung entlang der Leitungsrohre oder innerhalb des Dampfes ist vernachlässigbar. Photovoltaik wird von *Photonen* angetrieben, welche von der heißen Sonnenoberfläche stammen – dazwischen ist Vakuum. . .

Sobald man etwa hundert Watt benötigt, ist das bekannteste Einsatzgebiet von Thermogeneratoren in Raumsonden, deren Mission in Jahrzehnten gezählt wird und die sich weit von der Sonne entfernen oder das Sonnensystem sogar verlassen. Als Wärmequelle führen diese Sonden ein radioaktives Nuklid mit sich, das allein durch seine Zerfallswärme schon Rotglut erreicht (also kein Kernreaktor, in dem Kettenreaktionen ablaufen, die eine Regelung erfordern !) Diese Anordnung (als *Isotopenbatterie* bekannt) kommt völlig ohne bewegliche Teile aus. Suchbegriff: (*radioisotope*) *thermoelectric generator*

In letzter Zeit wird untersucht, ob sich der Über-Alles-Wirkungsgrad von Automobilen mit Verbrennungsmotor verbessern lässt, indem ein signifikanter Teil der elektrischen Bordnetz-Energie per Thermogenerator aus der ohnehin produzierten Abgas-Wärme bezogen wird. Allerdings schwanken die Betriebsparameter der Wärmequelle sehr, je nach Motorbelastung im Stand- und Fahrbetrieb; starke Temperaturschwankungen, fortdauernde Vibrationen und chemisch aggressive Umweltsubstanzen waren kein Thema in Weltraumsonden, sind es aber im Automobil. . .⁷⁷ Suchbegriff: *automobile exhaust thermoelectric generator*

⁷⁷ Meinung des Autors: Einfacher (weniger Aufwand) wäre es, die *Standheizung* in PKW, LKW oder Wohnwagen um einen Thermogenerator zu ergänzen, der sie und das Heizgebläse auch bei abgeschaltetem Fahrzeugmotor mit „Strom“ versorgt und ein wenig zum Laden der Wohnwagen- bzw. Fahrzeugbatterie beiträgt. Anhand von Abschnitt 7.6.5 ab Seite 58 ist mehr als 5 % Wirkungsgrad zu erwarten, ausgehend von 550°C an der Brennkammer und 100°C an der kalten Seite

8.2 [W5] Halbleiter-basierende Thermopaare

Zur Illustration mögen linkes bzw. rechtes Drittel der Abb. 2 (Seite 43) dienen, wobei das Temperaturgefälle nicht benötigt wird.

Die überragende praktische Bedeutung von Halbleitern für den Einsatz in Peltierelementen bzw. Peltierblöcken hat zwei Gründe:

Zum Einen lässt sich per Dotierung das Vorzeichen der beweglichen Ladungen wählen – in einem Schenkel des Halbleiter-Peltierelements wird Wärme in Richtung des (technischen) elektrischen Stromes transportiert, im anderen Schenkel entgegen dem elektrischen Strom: Als Differenz der Wärmeströme kommt die Summe ihrer Beträge an den Kontaktstellen zur Wirkung.

Zum Anderen lässt sich (und muss man auch) die Konzentration n der Ladungsträger und damit die elektrische Leitfähigkeit per Dotierung so weit steigern, dass die Wärmeleitung der Ladungsträger diejenige der Gitterschwingungen übertrifft – Beweggründe dafür findet man im Abschnitt 7.5 ab Seite 49.

Halbleiter als Thermogenerator: Wegen dieser von Beginn an hohen Ladungsträgerkonzentration wird die Überhöhung des Seebeck-Effektes (per Konzentrationszunahme bei Erwärmung) drastisch verringert. Das ist der Preis, der bei Thermogeneratoren auf Halbleiterbasis zu zahlen ist: Verminderung des Anteils der von Gitterschwingungen getragenen kontraproduktiven Wärmeströme kostet Thermokraft.

Halbleiter als Thermometer: Umgekehrt besitzen die auf große Thermokraft optimierten Halbleiter-Thermoelemente eine geringe, stark temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit – daher liegt es nahe, Halbleiter unmittelbar als Widerstandsthermometer zu nutzen.

Ein weiteres Verfahren ist technisch bedeutsam: Die Durchlassspannung über einem p-n-Übergang ist vorhersagbar temperaturabhängig, was in integrierten Schaltungen ausgenutzt wird.

8.3 [W5] Praktischer Nutzen des Peltier-Effektes

Praktische Bedeutung für Wärmepumpen gewann der Peltier-Effekt erst mit Verständnis der Halbleiter und ihrer großtechnischen Produktion.

Das Halbleiter-Peltier-Modul

Der normale Bürger findet Halbleiter-basierende Peltier-Kühler heutzutage in „Camping-Kühlboxen für die 12 V-Bordsteckdose“. Wissenschaft, Technik und Militär profitieren von Peltier-gekühlten Infrarot-Sensoren und allgemein von der Verminderung des Einflusses thermischer Rauschquellen.

Suchbegriff: *peltier module*

(Anregung für eigene Internet-Recherchen mit der allseits bekannten Suchmaschine: Materialien für Halbleiter, Keramiken, Verbindungen; Bauformen; Datenblätter...)

8.4 [W5] Thermoelektrische Module aus p- und n-leitenden Materialien

Die Anordnung des Thermopaars der Abb. 2 (Seite 43) macht die Wichtigkeit von p-leitenden Materialien augenfällig. Experimenteller Beweis für die Existenz von p-Leitung geschieht im Magnetfeld per Hall-Effekt, siehe Versuch E 13.

Von zentraler praktischer Bedeutung: negative und (effektiv) positive Ladungsträger verfügbar – in allen aktiven Wegstrecken wird in die Wunschrichtung transportiert.

Siehe Versuchsanleitung W5 ; -)

des Thermogenerators. Wärmeabfuhr an einen Wasserkreislauf ist gesichert, geheizt wird gleichmäßig, Vibrationen von Flammen, Gebläse, Brennstoffpumpe und Wasserumwälzung sind nicht der Rede wert. Eine gängige PKW-Standheizung kann etwa 7 kW Heizleistung liefern; sie drosselt sich automatisch bei genügend heißem Wasserkreislauf. Schon bei nur 2 kW Heizleistung sind mehr als 100 W elektrische Nutzleistung erreichbar – das genügt vollauf.

9 [W5] Gebündelte Einzelthemen – „Proviant“ zur Thermoelektrizität

Eine Zusammenstellung unterschiedlich schnell aufnehmbarer und verdaulicher Aussagen. Mehrere (d.h. wiederholte) Besuche empfohlen – Aufteilen in „kleine Portionen“

Obligatorisch sind Kenntnisse der Grundlagen, wie sie in der Anleitung W5 stehen.

Es empfiehlt sich, die Grundzüge aus Abschnitt 4 zur Kenntnis zu nehmen. Makroskopische Materialparameter wie σ , λ , Π , α gelten meist als vorgegeben.

Die Hauptsätze der Thermodynamik werden vorausgesetzt. Der Zusammenhang reversibler Vorgänge mit den Carnot-Effizienzen und der Entropie-Erhaltung wird wiederholt angesprochen.

Abschnitte 9.1 bis 10 dienen als Referenz und zur Vertiefung, können aber auch zur gründlichen Vorbereitung herangezogen werden – eine Art Werkstatt oder Vorratskammer.

Abschnitt 11 ist eigenständig. Er schildert eine Modell-Welt, die auf klassische, anschauliche Weise den Zusammenhalt von σ , λ , Π , α und das Wesen des thermoelektrischen Feldes aufzeigt.

9.1 [W5] Einleitung, Überblick

In vielen Lehrbüchern der Experimentalphysik werden Thermoelektrische Erscheinungen nur gestreift oder gar nicht thematisiert, weil sie als „Thermodynamik außerhalb des thermischen Gleichgewichtes“ eingeordnet wurden.

Es geht jedoch um das „Grenzgebiet“, wo die Abweichungen vom Gleichgewicht noch so klein sind, dass eine linearisierte Beschreibung (Taylor-Entwicklung bis zur ersten Ordnung) zulässig ist und in hinreichend kleinen – aber weiterhin endlich großen⁷⁸ Regionen – ein »lokales Gleichgewicht« und eine »lokale Temperatur« angenommen werden darf. Für solche lokalen Gleichgewichtssituationen sind die Hauptsätze der (Gleichgewichts-)Thermodynamik weiterhin anwendbar.

Zusammenstellung der Kern-Aussagen, die diese Abhandlung nachvollziehbar darzulegen beabsichtigt:

- Peltier- und Thomson-Effekt sind reversible (umkehrbare) thermodynamische Erscheinungen beim Transport elektrischer Ladung im Inneren leitfähiger⁷⁹ Festkörper. Die Umkehrbarkeit bezieht sich auf das Verhalten bei Umkehrung der elektrischen Stromrichtung.
- Voraussetzung für die Umkehrbarkeit ist das Vorhandensein „passender“ elektrischer Felder, mit deren Hilfe die Umsetzung von Peltier-Wärme an Orten verschiedener Temperaturen mit den Carnot-Effizienzen stattfindet – die Differenz der Wärmeströme wird reversibel in elektrische Leistung $U \cdot eI$ umgesetzt. Der Seebeck-Effekt stellt genau diese sog. thermoelektrischen Felder bereit. Zum stationären zeitlichen Fortbestehen dieser Felder muss ein vom thermischen Gleichgewicht abweichender Systemzustand aufrecht erhalten werden – Temperaturgefälle sind mit Wärmestrom ${}^w\dot{Q}_{WL}$ bzw. Wärmestromdichten ${}^w\vec{j}_{WL}(\vec{r})$ in der Gestalt von (irreversibler) Wärmeleitung verbunden, was die Entropie des Systems fortwährend wachsen lässt.
- Die erste von zwei sog. Kelvin-Relationen formuliert die Bedingung, welche das „Passend-Sein“ der thermoelektrischen Felder garantiert, damit der Peltier-Effekt reversibel ist. Sie besagt, dass der Peltier-Effekt Entropie transportiert, die wegen Reversibilität eine Erhaltungsgröße ist. Allerdings ist die Peltier-Entropie-Dichte proportional zum im Allgemeinen temperaturabhängigen Seebeck-Koeffizienten, der Thermokraft $\alpha(T)$.
- Die zweite Kelvin-Relation sorgt dafür, dass bei örtlich veränderter Thermokraft $\alpha(T(\vec{r}))$, wie sie sich aus temperaturabhängiger Thermokraft $\alpha(T)$ und Temperaturgefällen ($-\text{grad } T$)

⁷⁸ Man sagt auch: auf mesoskopischem Maßstab – irgendwo zwischen mikroskopischem (oder atomarem/molekularem) und makroskopischem (im Alltag sichtbarem) Maßstab.

⁷⁹ Die Atomrümpfe müssen an ihren Plätzen bleiben, Ionen-Leitung ist ausdrücklich ausgeschlossen.

ergibt, die Peltier-Entropie weiterhin erhalten bleibt – ortsabhängig veränderte Peltier-Entropieströme⁸⁰ geben Anlass zu Entropie-Quellen bzw. Entropie-Senken, die genau den Thomson-Effekt ausmachen.

- In der Praxis machen sich die Peltier-Entropiestromdichten am festen Beobachtungs-Ort \vec{r} als Wärmestromdichten bemerkbar gemäß der Regel »Wärmestromdichte = $T(\vec{r})$ mal Entropiestromdichte«. Analoges gilt für die Dichte der Thomson-Wärmeproduktion/-Absorption als Produkt aus örtlicher Temperatur und Thomson-Entropieproduktion/-Absorption.
- Das stationäre thermoelektrische Feld ist über den Gauß'schen Satz der Elektrostatik mit ortsfesten Oberflächen- und/oder Raumladungen verknüpft, die es ohne Temperaturgefälle nicht gibt. Andere Oberflächen/Raumladungen, die an Materialoberflächen und -übergängen bestehen, existieren aber bereits im thermischen Gleichgewicht. Situationen, in denen sich beide „Raumladungs-Gruppierungen“ ins Gehege kommen, verletzen die Grundlagen unserer Betrachtungen, nämlich das lineare Superpositionsprinzip, weil die Abstands-abhängige Coulomb-(Zweiteilchen-)Wechselwirkung nicht-linear ist.

Der Seebeck-Koeffizient für solche Übergangs-Regionen wird verfälscht, er kann sich vom Wert des homogenen Materials erheblich unterscheiden. Das muss in der praktische Anwendung des Seebeck-Effektes zur präzisen Thermometrie beachtet werden: Chemisch inhomogene Regionen wie z.B. Materialübergänge (Kontakte) und ein Puffergebiet drumherum müssen penibel einheitliche Temperatur aufweisen, um zu vermeiden, dass die dort aufgebauten (Gleichgewichts-)Raumladungen der Kontakt-Felder bzw. Kontaktspannungen in (nichtlineare) Wechselwirkung treten mit (stationären Ungleichgewichts-)Raumladungen der thermoelektrischen Felder bzw. Thermospannungen. Präzise Thermometrie auf Grundlage des Seebeck-Effekts muss daher „im Leerlauf“, d.h. ohne elektrischen Stromfluss stattfinden, weil die ansonsten unvermeidliche Joule'sche Wärme per Wärmeleitung abfließen müsste – Temperaturgefälle wären unausweichlich.

9.2 [W5] Erscheinungen charakterisieren und voneinander unterscheiden

Es gibt „beliebig viele“ Möglichkeiten, vom Zustand des Gleichgewichtes abzuweichen. Wir beschränken uns auf

- Elektrisch leitfähige Festkörper, und zwar nur auf Metalle und Halbleiter: In diesen kann elektrischer Strom in einer Weise fließen, dass er sich interpretieren lässt als Transport sehr leichter, frei beweglicher Ladungen in einem ortsfesten Verbund relativ schwerer Atomrümpfe.
- Magnetfelder sollen vernachlässigt werden dürfen, das heißt: Ströme bleiben ausreichend klein, und die Materialien seien „unmagnetisch“, die Atomrümpfe besitzen also keine magnetischen Momente, das Material keine „internen“ Magnetfelder.
- Stationäre Situationen (Gleichstrom-Fälle), bei denen kleine Temperaturgefälle und/oder kleine elektrische Potenzialgefälle (elektrische Felder) die Abweichung vom Gleichgewicht ausmachen.
- Zur Stationarität gehört auch, dass sich die räumlichen Verteilungen von Energie und Ladung im Laufe der Zeit auch dann nicht ändern, wenn Energie- und Ladungsflüsse vorliegen. Damit das Sinn macht, beschränken wir das räumliche Sichtfeld und lassen zu, dass Austausch (Zu- und Abflüsse) von Energie und Ladung mit einer »Außenwelt« erfolgt – zum Fortbestehen einer stationären Ungleichgewichts-Situation ist das erforderlich.

9.2.1 Begriffe und Gesichtspunkte festklopfen

Wärme, räumlich verteilt

Wärme wQ ist eine⁸¹ Erscheinungsform von »Energie«. In einer Momentaufnahme zu einem Zeitpunkt t kann man ihre Verteilung im dreidimensionalen Raum als ein skalares Feld einer ortsabhängigen

⁸⁰ mathematisch: die Divergenz der Peltier-Entropie-Stromdichte

⁸¹ von mehreren

(Wärme-)Energiedichte beschreiben – in Analogie zur Ladungsdichte in der Elektrizitätslehre, welche die Verteilung der Ladung eQ im Raum beschreibt. Diese Dichten sind jeweils Volumen-bezogen, ihre Maßeinheiten sind $[{}^wQ]/[V] = \text{J m}^{-3}$ bzw. $[{}^eQ]/[V] = \text{C m}^{-3} = \text{A s m}^{-3}$.

Transport

Wärme lässt sich von einem Ort zum anderen »transportieren« – in Analogie zur Ladung in der Elektrizitätslehre beschrieben mit den Konzepten der (Wärme-)Stromdichte ${}^w\vec{j}$ und dem Wärmestrom ${}^w\dot{Q} = {}^wI = \int_A {}^w\vec{j} \cdot d\vec{a}$.

Im Abschnitt 4.3 hätte man die etwas eigenwillige Schreibweise analog zu Glchg.en (13), (14), (15) verwendet:

$${}^wI = \left. \frac{\partial {}^wQ}{\partial t} \right|_{\vec{A}}$$

Kanalisierte »Ströme«

Im Hinblick auf die Veranstaltung *Praktikum* sollen hier vordringlich die Erscheinungen *Wärme-Strom* ${}^w\dot{Q}$ und *Energie-Strom* \dot{W} behandelt werden. Beides sind *Leistungen*, für die wir *formale Analogien* zum (elektrischen) *Ladungs-Strom* ${}^eI = {}^e\dot{Q}$ ausnutzen werden: Wir stellen uns bildhaft vor, wie „Energienmengen“ (oder „Ladungsmengen“, oder Wassermengen, oder Sandladungen, oder ...) in vorgegebenen Kanälen (Leitungsdrähten, Rohren, Straßen,...) und durch gedachte Grenzflächen (Mess-Stellen für den Durchfluss) transportiert werden.

Quellen und Senken; erster und zweiter Hauptsatz

Wärme hat nur ein Vorzeichen (positiv), sie kann produziert (erzeugt) und absorbiert (verbraucht) werden – das ist deutlich anders als bei elektrischen Ladungen, wo es positive und negative gibt und die Summe aller Ladungen konstant bleiben muss.

Erster Hauptsatz der Wärmelehre: Weil Energie-Erhaltung gilt, kann Wärme nicht „aus dem Nichts entstehen“ oder „sich in Nichts auflösen“. Vielmehr bedeutet Erzeugung/Verbrauch von Wärme immer »Umwandlung zwischen Energieformen«.

Zweiter Hauptsatz der Wärmelehre: Weil das »Perpetuum mobile zweiter Art« unmöglich ist, braucht es zum „Versenken“ von Wärme mindestens eine weitere Region, aus der Wärme „herausquillt“.

Bei der Beschreibung örtlicher Produktion oder Absorption von Wärme⁸² spricht man von »Quellen« bzw. »Senken«.⁸³ Zu ihrer Beschreibung dient der Divergenz-Operator der Vektoranalysis.

Bewegte elektrische Ladung bzw. elektrische Ströme sind mit Magnetfeldern verknüpft, welche Anlass zu Induktionserscheinungen bzw. zur Lorentzkraft geben. Hierfür gibt es keine Entsprechung bei bewegter Wärme bzw. Wärmeströmen.

Wärmeleitungsgleichung

Wegen der Existenz von Quellen/Senken ist die „allgemeine“ Wärmeleitungs-(Differenzial-)gleichung komplizierter, wegen des Fehlens von Magnetfeld-Analogien aber auch einfacher als das System der Maxwell-Gleichungen. Kurzum, die Wärmeleitungsgleichung ist *anders*... Sie sprengt den Rahmen des Grundpraktikums. Diese Differenzialgleichung werden wir nicht weiter verfolgen. Der Vollständigkeit halber ist im „Anhang 10.5“ notiert, was die englische Wikipedia am 18. Juni 2013 dazu kundtat.

⁸² ein Vorgang, der mit wohlbestimmtem Wärmeumsatz erfolgt. Er bedeutet keine Fixierung der örtlichen Temperatur, kann sie aber beeinflussen und/oder von ihr abhängen. Darf nicht verwechselt werden mit dem theoretischen Konstrukt „Kontakt zu einem »Wärmebad«, einem Hilfsmittel fixierter Temperatur für „beliebigen“ Wärmeumsatz.

⁸³ In der Elektrostatik kennt man ebenfalls Quellen und Senken, aber nicht für das Vektorfeld der Ladungs-Stromdichte, sondern für das Vektorfeld der elektrischen Feldstärke. Zur mathematischen Beschreibung von Quellen/Senken dient der *Divergenz*-Operator in den den Maxwell-Gleichungen. Für eine Analogie zu Wärmeströmen hilft das aber nicht wirklich, weil die Divergenz der elektrischen stationären Stromdichte Null ist – Quellen/Senken elektrischer Ladung gibt es dabei nicht.

Fourier'sches Gesetz, Ohm'sches Gesetz

Bei Beschränkung auf vereinfachte Teil-Aspekte, nämlich auf Situationen, in denen Wärmeproduktion bzw. die Lorentzkraft vernachlässigbar sind, hat man die formal identischen Zusammenhänge des Fourier'schen bzw. Ohm'schen Gesetzes (6), welche jeweils eine Proportionalität herstellen zwischen dem Gefälle⁸⁴ einer ortsabhängigen skalaren Funktion⁸⁵ und den davon „angetriebenen“ Strömen.

Im sogenannten »stationären Zustand« ist diese Potenzialfunktion zeitlich konstant, wobei weiterhin Ströme fließen, d.h. Wärme bzw. Ladung fortbewegt wird. Diese Ströme sind »irreversibel« (nicht umkehrbar), weil zum Umkehren ihrer Bewegungsrichtung das gesamte „äußere Umfeld“ (nämlich die Potenzialfunktion) auch umgekehrt, d.h. grundlegend verändert werden müsste.

Wärmeleitung

Die (oft störende) Erscheinung *Wärmeleitung* tritt in allen realen thermodynamischen Situationen auf, die nicht global im thermischen Gleichgewicht sind, d.h. die nicht bereits eine einzige, einheitliche Temperatur angenommen haben. Dieses Phänomen ist dafür mitverantwortlich, dass thermodynamische Systeme sich „aufs thermische Gleichgewicht zubewegen“. Beispielhaft wird im Abschnitt 5.3 ab Seite 24 anschaulich dargelegt, wie „Durchmischung“ beweglicher Ladungsträger im Festkörper⁸⁶ mit dem Phänomen »Wärmeleitung« zusammenhängt.

Im thermischen Gleichgewicht ist die Entropie maximal.

Entropie-Fabrik

Wärmeleitung produziert Entropie, was sich am (Wärme-) Strom entlang eines (Temperatur-) Gefälles „von Warm nach Kalt“ leicht berechnen lässt. Hierbei verlässt $\Delta^w Q$ die warme Region (Abnahme um ΔS_{warm}) und tritt in die kalte Region ein (Zuwachs um ΔS_{kalt}), ohne dass dabei mechanische Arbeit verrichtet würde – Energie-Erhaltung gemäß erstem Hauptsatz.

$$0 \leq \sum \Delta S = \sum_i \frac{\Delta^w Q_i}{T_i} = \Delta S_{\text{kalt}} - \Delta S_{\text{warm}} = \frac{\Delta^w Q}{T_{\text{kalt}}} - \frac{\Delta^w Q}{T_{\text{warm}}} = \Delta^w Q \cdot \frac{T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}}{T_{\text{warm}} \cdot T_{\text{kalt}}} \quad (146)$$

$$= \frac{\Delta^w Q}{T_{\text{kalt}}} \cdot \frac{\Delta T}{T_{\text{warm}}} = \Delta S_{\text{kalt}} \cdot \eta_{\text{WKM(Carnot)}} = \frac{\Delta^w Q \cdot \eta_{\text{WKM(Carnot)}}}{T_{\text{kalt}}} = \frac{\Delta^w Q_{\text{nutzbar}}}{T_{\text{kalt}}} \quad (147)$$

Ein stationär von Warm nach Kalt per Wärmeleitung fließender Wärmestrom ${}^w \dot{Q}$ produziert Entropie statt Arbeit. Im Vergleich zu einer reversiblen Prozessführung wird völlig versäumt, aus dem vom warmen Bad kommenden Wärmestrom ${}^w \dot{Q}_{\text{warm}}$ soviel mechanische Arbeit wie nur möglich zu gewinnen – nämlich den gemäß Carnot-Wirkungsgrad nutzbaren Anteil ${}^w \dot{Q}_{\text{nutzbar}}$ – und lediglich den verbleibenden Rest ${}^w \dot{Q}_{\text{warm}} - {}^w \dot{Q}_{\text{nutzbar}}$ das kalte Bad erreichen zu lassen.

$$0 \leq \dot{S} = \frac{{}^w \dot{Q}_{\text{versäumter Nutzen}}}{T_{\text{kalt}}} \quad (148)$$

Joule'sche Wärme

Unter *Joule'scher Wärme* versteht man die aus elektrischer Energie *unumkehrbar* produzierte Wärme, als Partner der *Reibungswärme*, welche die *unumkehrbare* Umsetzung mechanischer Arbeit in Wärme bezeichnet. Im Abschnitt 5.2 ab Seite 23 zur elektrischen Leitfähigkeit wird anschaulich dargelegt, dass Stöße mit den ortsfesten Atomrümpfen sich als „Reibung“ bemerkbar machen, nämlich sich auswirken wie eine zur Driftgeschwindigkeit proportionale Gegenkraft. Joule'sche Wärme darf daher als eine spezielle Form der Reibungswärme aufgefasst werden.

⁸⁴ Gefälle von (etwas) \equiv ($-\text{grad}$ (etwas))

⁸⁵ Diese Funktion (etwas) spielt die Rolle eines »Potenzials«.

⁸⁶ bzw. Partikel in einem Gasvolumen

Es handelt sich dabei um eine *Wärmequelle* (mit räumlich verteilter Wärmeproduktion), die elektrische Energie unwiderruflich in Wärme umwandelt. Umkehr des Stromes⁸⁷ geht mit Umkehr der Spannung⁸⁸ einher; das Produkt behält sein Vorzeichen bei.

Die in der Praxis bekannteste Form Joule'scher Wärme entsteht im stromdurchflossenen elektrischen Widerstand. Bei Anwendung des Ohm'schen Gesetzes in der Gestalt $\vec{E} = \rho^e \vec{j}$ gilt für die räumlich verteilte Produktion Joule'scher Wärme

$$\frac{\dot{Q}_{\text{Joule}}^w}{\text{Volumen}} = \vec{E} \cdot \vec{j} = (\rho^e \vec{j}) \cdot \vec{j} \quad (149)$$

Bei kanalisierter Betrachtung – Distanz d , Querschnittsfläche A – findet man darin die altbekannte Formel $\dot{Q}_{\text{Joule}}^w = {}^e R \cdot I^2$

$$= \frac{A}{d} \cdot \left(\rho \cdot \frac{d}{A} \right) \cdot \left(\frac{I}{A} \right)^2 = \frac{{}^e R \cdot I^2}{A \cdot d} \quad (150)$$

Im Quadrat des elektrischen Stromes manifestiert sich die Nicht-Umkehrbarkeit. Liegt im betrachteten Volumen die Temperatur T vor, so bedingt Glchg. (149) eine Entropie-Produktion gemäß

$$\frac{\dot{S}_{\text{Joule}}}{\text{Volumen}} = \frac{\dot{Q}_{\text{Joule}}^w}{T \cdot \text{Volumen}} \geq 0 \quad (151)$$

Der zweite Hauptsatz verhindert eine Rückverwandlung Joule'scher Wärme in die ursprüngliche elektrische Energie: Das dazu benötigte »Perpetuum Mobile zweiter Art« existiert nicht.

Reibungswärme

Dies ist eine *Wärmequelle* (Erscheinung von Wärmeproduktion), die mechanische Energie unwiderruflich in Wärme umwandelt. Umkehr der Bewegungsrichtung geht mit Umkehr der Krafrichtung einher; das Produkt behält sein Vorzeichen bei.

Die mit der Reibungswärme verbundene Entropieproduktion ergibt sich in gleicher Weise wie bei der Joule'schen Wärme.

Kompressions- bzw. Expansionsarbeit

Diese *mechanische* Energieform kann (bei geeigneter⁸⁹ Prozessführung) zwecks Produktion (Kompressor) oder Aufnahme (Expansionsmaschine) von Wärme herangezogen werden. In sog. Strömungsmaschinen ist das sogar verträglich mit der Forderung eines »stationären Zustandes«, d.h. dem Vorliegen zeitlich konstanter, ortsabhängiger Funktionen für Temperatur, Druck, Dichte, Strömungsgeschwindigkeit, etc. Will man gute Effizienz erzielen, ist Konvektion willkommen, während es Diffusion zu vermeiden gilt.

Im übertragenen Sinne (Elektronengas statt Molekülgas) kann man ein als Wärmepumpe oder Thermogenerator betriebenes Thermopaar auffassen als „Strömungsmaschine ohne bewegte makroskopische Komponenten“.

Thermoelektrizität: Thomson-Wärme

Hiermit wird elektrische Energie *reversibel* in Wärme umgewandelt. Die Umkehrbarkeit erkennt man formal daran, dass in ihrer Differenzialgleichung⁹⁰ (182) der Wärmeumsatz $\dot{Q}_{\text{Thomson}}^w / (\text{Volumen})$ proportional ist zur elektrischen Stromdichte, aber keinen Einfluss auf elektrische Felder oder Temperaturen

⁸⁷ genauer: der Ladungs-Bewegungsrichtung

⁸⁸ genauer: der Richtung der Kraft, welche auf die Ladung(en) wirkt

⁸⁹ der Kraftvektor soll unabhängig von der momentanen Bewegungsrichtung sein

⁹⁰ sieht aus wie eine triviale lineare inhomogene Dgl. nullter Ordnung, was an einer bereits erfolgten Volumenintegration liegt. In der Notation „mit Divergenz“ ist es eine partielle Dgl. erster Ordnung

ausübt. Strom-Umkehr unter Beibehaltung von Spannungen bzw. Feldern kehrt die Energie-Umwandlung exakt um. Außerdem ist aus der Volumen-bezogenen Produktion/Absorption ersichtlich, dass der Thomson-Effekt eine Wärmequelle/-senke beschreibt.

Wegen des zweiten Hauptsatzes kann der Thomson-Effekt nie für sich allein auftreten (Wärmesenke ist auch Entropie-Senke); er ist auf den Peltier-Effekt angewiesen, mit dem Entropie reversibel (d.h. unverändert) auch zu Regionen anderer Temperatur transportiert werden kann.

Thermoelektrizität: Peltier-Wärme

Auch hier wird elektrische Energie *reversibel* in Wärme umgewandelt. Die Umkehrbarkeit erkennt man formal daran, dass in der Differenzialgleichung⁹¹ (41) der Wärmeumsatz ${}^w\dot{Q}$ proportional ist zum elektrischen Strom bzw. zur Stromdichte, aber keinen Einfluss auf elektrische Spannungen oder Felder ausübt. Strom-Umkehr unter Beibehaltung von Spannungen bzw. Feldern kehrt die Energie-Umwandlung exakt um.

Infolge des zweiten Hauptsatzes erfolgt die Konversion zwischen elektrischer Energie und Wärme nicht an *einem* Ort (bzw. in einem Volumenelement, das *eine* lokale Temperatur besitzt), sondern während der „Reise“ von einem Ort mit Temperatur T_A zu einem anderen Ort mit Temperatur T_B . Damit liegen die Voraussetzungen zur Betrachtung einer »*thermodynamischen Maschine*« vor.

Bei genauer Betrachtung unter Einsatz der ersten Kelvin-Relation (154) zeigt sich, dass der Peltier-Effekt einen *Transport* (keine *Produktion*!) von Entropie beschreibt:

$$\dot{S}_{\text{Peltier}} = \frac{\dot{Q}_{\text{Peltier}}}{T} = \frac{\Pi}{T} \cdot {}^eI = \alpha \cdot {}^eI \qquad {}^eI = \int_A {}^e\vec{j} \, d\vec{a} \qquad (152)$$

$$\vec{S}_{\text{Peltier}} = \frac{\Pi}{T} \cdot {}^e\vec{j} = \alpha \cdot {}^e\vec{j} \quad \text{derart, dass} \qquad \dot{S}_{\text{Peltier}} = \int_A \vec{S}_{\text{Peltier}} \, d\vec{a} \qquad (153)$$

Es ist zwar legitim, von Peltier-Wärme bzw. ihrem Auftreten, ihrer Zufuhr oder Abfuhr zu sprechen – am festen Ort bei *einer* Temperatur nämlich – es ist jedoch *Entropie*, die mittels Peltier-Effekt von Ort zu Ort über Temperaturunterschiede hinweg *transportiert* wird. Gemäß der Ankündigung von Seite 19 hat \vec{S} die Bedeutung »Entropie-Stromdichte« entsprechend der Vereinbarung (18). Ebendort wird angesprochen, dass Entropie-Transport notwendigerweise konvektiv und reversibel ist.

Ist α konstant, so folgt aus Abschnitt 10.1.1, dass der Transport dieser Peltier-*Entropie* die Arbeitsgrundlage einer abstrakten, reversiblen thermodynamischen Maschine bildet, welche die Carnot-Effizienzen erzielt. Sowohl die linke als auch die rechte Illustration der Abbildung 3 (Seite 44) weist darauf hin.

Änderungen der Peltier-*Entropie* infolge einer Temperatur-abhängigen Thermokraft bleiben weiterhin reversibel bezüglich Umkehr von eI . Entsprechend der zweiten Kelvin-Relation (155) machen sie den Thomson-Effekt aus, äußern sich als reversible Wärme-Quelle oder -Senke.

Will man den Peltier-Effekt in der Praxis ausnutzen, so wird man gemäß Abbildung 2 (Seite 43) ein *Thermopaar* verwenden, um Komplikationen bezüglich vergessener Thermospannungen und Peltier-Wärmeströme beim Schließen des elektrischen Stromkreises zu vermeiden. Damit sich die Peltier-Wärmeströme der beiden Schenkel konstruktiv addieren, sollen die Thermokräfte der gepaarten Materialien entgegengesetzte Vorzeichen aufweisen,

Will man hingegen den Thomson-Effekt experimentell untersuchen, beschränkt man sich auf ein einziges Material und erwartet unterschiedliche Temperaturen an den Mitten der zwei stromführenden Schenkel. Zum Nachweis solch einer Temperaturdifferenz kann man beispielsweise ein eigenständiges Thermoelement verwenden – siehe Abbildung 5 auf Seite 84.

⁹¹ Die Ströme enthalten eine zeitliche Ableitung der Ladungsbewegung

Erste und zweite Kelvin-Relation

Damit die thermoelektrischen Erscheinungen den ersten und den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik erfüllen und außerdem reversibel sind, müssen zwischen dem Seebeck-Koeffizient α gemäß Glchg. (46), dem Peltier-Koeffizient Π gemäß Glchg. (41) und dem Thomson-Koeffizient μ gemäß Glchg. (182) strikte Abhängigkeiten bestehen.⁹² Sie lauten (Temperaturabhängigkeit als tiefgestellte Variable angedeutet):

$$\Pi|_T = T \cdot \alpha|_T \quad \text{Erste Kelvin-Relation} \quad (154)$$

$$\mu|_T = T \cdot \left. \frac{d\alpha}{dT} \right|_T \quad \text{Zweite Kelvin-Relation} \quad (155)$$

Wegen dieser Beziehungen genügt die Kenntnis von $\alpha(T)$ oder von $\Pi(T)$, die beiden restlichen Koeffizienten berechnet man daraus. Seebeck- und Peltier-Effekt mit der ersten Kelvin-Relation haben große **praktische** Bedeutung. Thomson-Effekt und die zweite Kelvin-Relation ergeben sich als Konsequenz und sind in der Praxis eher unauffällig. Ihre **wissenschaftliche** Bedeutung ist aber erheblich:

Jede experimentelle Bestätigung beider Kelvin-Relationen (dazu muss also auch die Thomson-Wärme gemessen werden) ist zugleich experimenteller Beweis dafür, dass Seebeck- und Peltier-Effekt bereits im homogenen Materialvolumen stattfinden, d.h., nicht an/in irgendwelchen Grenzflächen oder Kontaktregionen lokalisiert sind.

Im Abschnitt 10 ist eine⁹³ Herleitung zu finden. Sie veranschaulicht (d.h. präsentiert ein Szenario für) einen Konvektionsvorgang, der Entropie transportiert.

9.2.2 Abgrenzung der thermoelektrischen Effekte gegen „Konkurrenten und Begleiter“

Die thermoelektrischen Effekte sind Seebeck-, Peltier- und Thomson-Effekt.

Im Abschnitt 9.2.1 wurden Peltier- und Thomson-Effekt klar abgegrenzt von andersartigen Möglichkeiten, Wärme zu transportieren, Wärme in andere Energien oder andere Energien in Wärme umzuwandeln.

Seebeck- und Peltiereffekt sind über die erste Kelvin-Relation untrennbar miteinander verknüpft, die zweite Kelvin-Relation bindet den Thomson-Effekt ein. Das alles beruht darauf, dass die thermoelektrischen Transport-Effekte *reversibel* sind. Leider werden thermoelektrische Effekte immer von irreversiblen Erscheinungen begleitet.

Die einfachste (und älteste) Anwendung besteht in Einsatz des Seebeck-Effekts für die Temperaturbestimmung mittels »Thermoelement«, welche „durch Vergleich“ mit einer Referenz-Temperatur stattfindet. Stromlose Messung der Thermospannung (Kompensator, Elektrometer, Feldeffekt-Transistor) vermeidet die Erzeugung Joule'scher Wärme. Nicht zu vermeiden ist Wärmeleitung in den Leiter-Materialien (vom trivialen Fall gleicher Temperaturen einmal abgesehen). Obwohl in dieser Betriebsart »Leerlauf« keine Joule'sche Wärme erzeugt wird (und weder Peltier- noch Thomson-Effekt auftreten), verursacht die Wärmeleitung während der Informationsgewinnung „Temperaturvergleich per Thermoelement“ ein irreversibles Anwachsen der Entropie. Das mittlere Teilbild der Abbildung 3 (Seite 44) verdeutlicht diese Situation.

- Kurzum: Das für den Seebeck-Effekt nötige Temperaturgefälle veranlasst in der Realität einen Wärmestrom per Wärmeleitung. Das ist ein diffusiver Vorgang und eine störende Begleiterscheinung, aber kein *thermoelektrischer* Effekt.

Im Abschnitt 5.3 ab Seite 24 wird anschaulich dargelegt, wie die „Durchmischung“ beweglicher Ladungsträger im Festkörper mit dem Phänomen »Wärmeleitung« zusammenhängt. Dichte-Unterschiede waren dabei nicht notwendig. Für die Thermospannung hingegen spielen Dichte-Unterschiede die wesentliche Rolle, was in Abschnitt 6.2.2 vorgestellt wird: Beim Wechsel in die

⁹² Die Zählweise ist willkürlich. Wir haben im Versuch nur mit Glchg (154) zu tun, daher ist das unsere „erste“ Kelvin-Relation.

⁹³ anschauliche, dem Grundpraktikum angemessene

Leerlauf-Situation entstehen sie als Flächen- und/oder Raumladungen und bringen die thermisch getriebene, zuvor in der Kurzschluss-Situation bestehende Driftbewegung (Thermo-Strom) zum Stillstand. Der thermische Antrieb (infolge Temperaturgefälle) besteht durchgängig; im Leerlauf hält er Konzentrationsunterschiede aufrecht, bei Kurzschluss eine Teilchendrift.

Bei den Anwendungen als thermodynamische Maschine (Thermogenerator oder Wärmepumpe) kommt der Peltier-Effekt zur Geltung.⁹⁴ Das Fließen eines elektrischen Stromes ist unausweichlich. (Bild 2 auf Seite 43, linkes bzw. rechtes Teilbild). Entsprechend ist auch die Entstehung Joule'scher Wärme (aus elektrischer Energie) unvermeidbar.

- Wenn eine *nicht-thermische* Energie unumkehrbar in Wärme umgewandelt wird – mechanische Arbeit in Reibungswärme, elektrische Arbeit in Joule'sche Wärme – so ist das ein unbeliebter Begleiter, aber *kein* thermoelektrischer Effekt, eben weil es keinen Weg zurück gibt.

9.3 [W5 (Physik III)] Gegenüberstellung: Kontaktspannung versus Thermoelektrizität

Chemisch homogen: überall gleiche chemische Zusammensetzung, insbesondere weder Konzentrationsänderungen bzw. örtlich wechselnde Materialien⁹⁵ noch Änderung der Kristallstruktur.⁹⁶

Diffusionsstrom: Sollte genau genommen *Diffusions-bedingter Teilchenstrom* heißen,⁹⁷ ist nämlich ein Integral des Skalarproduktes aus Flächennormalen-Einheitsvektor und Diffusions-bedingter Teilchenstromdichte, gebildet auf der Oberfläche eines Volumens oder der Grenzfläche zwischen zwei Raumregionen. Stellt begrifflich einen Spezialfall dar für den „Fluss aus einem Gebiet heraus bzw. durch eine Querschnittsfläche“. Kann herrühren von z.B. Konzentrationsgefälle in mehrkomponentigen Gasen, wenn man jede Komponente getrennt betrachtet.

Austrittsarbeit: diejenige Stufe (die Differenz) in der potenziellen Energie, welche an der Grenzfläche eines Leiters zum Vakuum existiert, und welche die innerhalb des Leiters frei beweglichen Ladungsträger am Verlassen des Leiters hindert⁹⁸: Diese Energie muss beim Austreten aus dem Leiter ins Vakuum aufgewendet werden.

Die Austrittsarbeit ist (schwach) von der Temperatur abhängig: Man denke z.B. an die thermische Ausdehnung eines Festkörpers, die seine Abmessungen verändert, was sich wiederum auf die potenzielle (elektrostatische) Energie aller Ladungsträger in seinem Inneren⁹⁹ auswirkt.

Kontaktspannung: Werden zwei Leiter A, B mit unterschiedlicher Austrittsarbeit in Kontakt gebracht, so ist der erste Übertritt eines Ladungsträgers z.B. von A nach B in der Energiebilanz äquivalent mit Aufwenden (A ins Vakuum verlassen) und Gewinn (aus dem Vakuum in B eintreten) von Austrittsarbeit. Also werden Ladungsträger in das Material mit der größeren Austrittsarbeit überwechseln. Als Folge des davon verursachten Ladungs-Ungleichgewichts wächst in der Kontaktregion ein elektrisches Feld soweit an, bis der Netto-Ladungstransfer zum Erliegen kommt – zwischen den Leitern ist eine elektrische Spannung entstanden, die Kontaktspannung. Dieser Vorgang spielt sich viel schneller ab als das Einstellen eines thermischen Gleichgewichts (bzw. einer stationären Temperaturverteilung).

Die Kontaktspannung ist dafür verantwortlich, dass der Netto-Ladungstransport über die Grenzfläche zweier Leiter zum Stillstand gekommen ist – ein dynamisches Gleichgewicht¹⁰⁰ – und ist temperaturabhängig infolge der temperaturabhängigen Verteilungsfunktionen der Ladungsträgerbewegung in beiden Materialien. Sie stellt lediglich die Differenz dar zwischen zwei Werten der elektrischen Potenzialfunktion an zwei Orten. Diese Orte sollen „genügend weit von der unmittelbaren Kontaktregion entfernt“ in

⁹⁴ Richtig gelesen: Auch der Thermogenerator wird vom Peltier-Effekt regiert, weil dieser die Kopplung zwischen primär erzeugter elektrischer Leistung und den notwendigen Wärmeströmen herstellt. In der Aufgabe G 7 der Versuchsauswertung wird dieser Zusammenhang ausgenutzt.

⁹⁵ wie beispielsweise Dotierungsprofile in modernen Halbleiterbauteilen

⁹⁶ wie bei Oberflächenhärtung durch örtliche Wärmebehandlung

⁹⁷ »Diffusion« ist keine extensive physikalische Größe, sondern ein Vorgang

⁹⁸ Wie Glühemission und Photoemission zeigen, bedeutet „hindern“ nicht dasselbe wie „verhindern“!

⁹⁹ negative Elektronen, positive Atomkerne

¹⁰⁰ ähnlich wie beim gesättigten Dampf über der flüssigen Phase

zwei unterschiedlichen Materialien liegen, müssen sich aber gemeinsam mit der Kontaktregion *bereits im thermischen Gleichgewicht befinden*. Die Kontaktspannung gibt nicht Auskunft über den *resultierenden* (und gemittelten!) Kraftvektor auf eine „Ladung, die den Spielregeln des herrschenden thermischen Gleichgewichts unterworfen ist“ – dieser¹⁰¹ Vektor ist definitionsgemäß nämlich Null – sondern nur über die elektrostatische *Komponente* am Summenvektor. Die Kontaktspannung ist nicht als EMK zu gebrauchen, mit der man Ladungen anders verschieben könnte als zwischen untereinander gleichberechtigten Konstellationen desselben thermischen Gleichgewichtes.

Merke: Die Kontaktspannung ist ein Merkmal des thermischen *Gleichgewichts*. Deshalb lässt sie sich nicht zum Antreiben (s.o.) von Strömen nutzen, deshalb trägt sie *nicht* zu thermoelektrischen Erscheinungen bei.

Praxisnahe Argumente dafür, dass Austrittsarbeit und Kontaktspannung *nicht* für die thermoelektrischen Erscheinungen verantwortlich sind: Einerseits *kann* man¹⁰² zur Messung der Thermospannung die Kontaktregionen auf einheitlicher Temperatur halten (also weder Temperaturgefälle noch Temperatursprung) – auf diese Weise sind »Kontaktspannung« und »Seebeck-Effekt« voneinander örtlich separiert. Andererseits gibt es den Thomson-Effekt bereits im chemisch homogenen Material – er erfordert ein Temperaturgefälle und einen temperaturabhängigen Seebeck-Koeffizienten, aber keine Kontakte unterschiedlicher Materialien. . .

Thermoelektrische Effekte treten erst auf, wenn das „großräumige“ thermische Gleichgewicht gestört wird. Es erscheint paradox: Thermoelektrizität – als eine Konsequenz des Ungleichgewichtes¹⁰³ – liefert für sich allein genommen *keinen* Beitrag zur (Wieder-)Herstellung des thermischen Gleichgewichts, denn ihre Effekte sind *reversibel* und lassen die Entropie unverändert. Um gemäß dem Nullten Hauptsatz dem Gleichgewicht näher zu kommen, muss die Störung des thermischen Gleichgewichtes *zusätzliche*¹⁰⁴ Erscheinungen nach sich ziehen, die nämlich irreversibel sein und die Entropie des Systems steigern müssen.

9.3.1 Warum die Kontaktspannung nicht Ursache der Thermokraft sein kann

Anmerkung vorab: Ein Einwand wird so häufig vorgebracht, dass er in der „leichten, erholsamen“ Abteilung „Anwendungen in der Praxis“ entkräftet wird, nämlich in Abschnitt 6.4.1 ab Seite 33.

Er lautet: „Der Seebeck-Effekt verursacht Thermostrom. Wenn der äußere Stromkreis unterbrochen ist, müsste eine im Material-Inneren erzeugte Thermospannung auch innere Ströme bewirken, die den Thermostrom zu Null kompensieren. Solche inneren Ströme müssten Joule'sche Wärme erzeugen, aber experimentell wird das nicht bestätigt. Ergo wird die Thermospannung nicht im Material-Inneren erzeugt, verbleiben also nur die Kontakt-Regionen.“

Thermospannung bzw. der Seebeck-Effekt ist ein Resultat nach Einstellung der Stationarität in einem thermischen Nicht-Gleichgewicht, um die Transport-Erscheinungen Peltier- und Thomson-Effekt reversibel zu halten, was nach dem zweiten Hauptsatz notwendig die Umwandlung von Wärme in elektrische Arbeit mit Carnot-Effizienz (!) erfordert, sobald man Peltierwärmen an Orten unterschiedlicher lokaler Temperatur betrachtet. Diese drei Erscheinungen bilden die thermoelektrischen Effekte *erster Ordnung*, d.h. sie sind *proportional* zum Nicht-Gleichgewicht (Namens-Bestandteil »*Thermo*« deutet aufs Temperaturgefälle in Seebeck- und Thomson-Effekt) und/oder zur Stromdichte der Transportgröße (Namens-Bestandteil »*Elektrizität*« deutet auf die elektrische Stromdichte in Peltier- und Thomson-Effekt). In reiner Form findet man sie „tief im Inneren“ chemisch homogener leitfähiger Festkörper.

Im Gegensatz dazu ist die Kontaktspannung ein Resultat, das von einem chemisch inhomogenen Umfeld verursacht wurde, nachdem man die Einstellung des thermischen Gleichgewichts abgewartet hat. Der zweite Hauptsatz verbietet die stationäre Gewinnung mechanischer bzw. elektrischer Energie aus einer Gleichgewichts-Situation mit einer einzigen Temperatur.

¹⁰¹ als Gefälle des sog. *elektrochemischen* Potentials darstellbare

¹⁰² u.a. muss dazu im Leerlauf gemessen werden

¹⁰³ und unter der Voraussetzung „kleiner“ Abweichungen

¹⁰⁴ d.h.: andere, nicht-thermoelektrische

9.3.2 Was in der Realität als Kunstfehler/Pfusch/Stümperei gilt

Für den Einsatz von Thermoelementen zur Temperaturmessung (Thermometrie) mit erhöhten Ansprüchen an die Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit gibt es eine wichtige empirische Regel: Jede Kontaktstelle muss im thermischen Gleichgewicht sein, Temperaturgefälle über eine Kontaktregion sind unbedingt zu vermeiden. Anderenfalls sind Verfälschungen der Temperaturanzeige möglich, die weitaus größer ausfallen als die Fehlerabschätzung aus Temperaturgradient und Abmessungen der Kontaktregion.

Erklären lässt sich solch ein übertriebener Fehler mit dem letzten Gesichtspunkt des vorigen Abschnittes: Die vom Temperaturgefälle getriebenen und im Strömungsgleichgewicht beibehaltenen Raumladungen des Seebeck-Effektes werden mit den Raumladungen überlagert, die den Potentialsprung verschiedener Austrittsarbeiten abschirmen sollen. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen diesen Raumladungen enthält Produkte beider Ladungsdichten, ist also nicht-linear und kann von der linearisierten Theorie nicht umfassend adäquat behandelt werden.

Es ist deshalb als wichtige Voraussetzung zu fordern, dass die (fürs elektrostatische Gleichgewicht zuständigen) Raumladungen der Kontaktspannung und die (beim Aufrechterhalten eines stationären Ungleichgewichtes) aus der Gleichgewichtskonstellation verschobenen Ladungen räumlich genügend weit separiert sind, damit ihre gegenseitige Coulomb-Beeinflussung vernachlässigbar bleibt.

Im Praktikumsversuch vernachlässigen wir solche nichtlinearen „Kontakt-Effekte“ aus den unvermeidlichen Temperaturgefällen über die Grenzflächen des Peltier-Moduls.¹⁰⁵ Zum Glück lautet das Versuchsziel nicht „Thermometrie mit dem Thermoelement“. Zu den deutlichen Schwankungen der Klemmenspannung bei ungleichmäßigem Rühren tragen sowohl Nicht-Stationarität als auch wechselnde Kontaktbeiträge maßgeblich bei.

¹⁰⁵ Der vom Hersteller vorgesehene Verwendungszweck ist ja auch nicht präzise Thermometrie, sondern ein möglichst wirksamer Wärmetransport.

10 [W5] „Kletterpartie“: Herleitung der Kelvin-Relationen

Vereinfachte, veranschaulichte Herleitung der Kelvin-Relationen. (Wir bleiben auf Grundpraktikums-Niveau; diese Herleitung verträgt sich mit der anschaulichen Vorstellungswelt des Drude-Modells, obwohl es von letzterem keinen Gebrauch macht.) Zusammenstellung der Annahmen und Forderungen, welche zur Begründung der Kelvin-Relation notwendig sind: »Nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik nahe am thermischen Gleichgewicht«. Sie ist für Studenten gedacht, die sich in Zukunft interessieren könnten für die Theorie-Themen irreversible Thermodynamik, linearisierte Boltzmann-Transportgleichung, Transportkoeffizienten und Onsager'sche Reziprozitätsbeziehungen.

Der mit einer Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten verbundene Thomson-Effekt wird quasi „im Nachhinein“ angesprochen, weil er aus diesen Betrachtungen unmittelbar folgt.

In diesem Abschnitt ist gründliches Nachdenken gefordert: Ausgehend von empirisch zu beschaffenden Seebeck- oder Peltier-Koeffizienten – halbwegs realistische Theorien sind nicht in Reichweite – führen thermodynamische Argumente im mehreren Schritten zur ersten Kelvin-Relation, später zum Thomson-Effekt gemeinsam mit der zweiten Kelvin-Relation.

Die Situation ist subtil: Obwohl ein stationäres Ungleichgewicht erzwungen wird, spekulieren wir darauf, dass die Hauptsätze der Gleichgewichts-Thermodynamik (nullter Hauptsatz samt Temperaturbegriff und zweiter Hauptsatz samt Entropiebegriff) weiter verwendbar bleiben, so lange die „Abweichungen vom Gleichgewicht nur genügend klein sind“. Als Ersatz für Differenzialrechnung (mit infinitesimalen Größen) müssen hypothetische „Beutel“ mit mesoskopischen Abmessungen herhalten. Außerdem werden Ladungs- und Wärmeströme ausgiebig linear superponiert.

Auf derartigen Überlegungen fußt die „Nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik nahe am thermischen Gleichgewicht“, ein spezialisiertes Teilgebiet der statistischen Physik.

10.1 [W5 (Physik III)] Grundlegende Unterscheidung: Reversibel oder irreversibel

Folgende drei Szenarien lassen sich eindeutig voneinander absetzen:

10.1.1 Energie-Transport und -Umwandlung, umkehrbar (reversibel)

Abstrakte Herleitung der Carnot-Effizienzen

Unter Einsatz einer reversibel zwischen zwei Wärmebädern mit Temperaturen T_{kalt} und T_{warm} arbeitenden thermodynamischen Maschine lässt sich eine Wärmedifferenz $\Delta Q = Q_{\text{warm}} - Q_{\text{kalt}}$ ohne Änderung der Systementropie in „Entropie-freie“ Arbeit ΔW umwandeln (ebenso in die umgekehrte Richtung, dem Thema des Versuchs W10).

$$\text{Entropie-Erhalt: } \frac{Q_{\text{warm}}}{T_{\text{warm}}} = \frac{Q_{\text{kalt}}}{T_{\text{kalt}}} \quad (156)$$

$$Q_{\text{warm}} = Q_{\text{kalt}} \cdot \frac{T_{\text{warm}}}{T_{\text{kalt}}} \quad (157)$$

$$\text{Energiebilanz: } \Delta W = Q_{\text{warm}} - Q_{\text{kalt}} = Q_{\text{warm}} \cdot \frac{T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}}{T_{\text{warm}}} = Q_{\text{warm}} \cdot \eta_{\text{WKM(Carnot)}} \quad (158)$$

Der Carnot-Wirkungsgrad der Wärmekraftmaschine $\eta = \frac{\Delta W}{Q_{\text{warm}}}$ ist ersichtlich, ebenso liefern (156) und (158) sofort die Carnot-Leistungszahlen der Kühlmaschine und der Heizwärmepumpe:

$$\varepsilon_{\text{Kühl(Carnot)}} = \frac{Q_{\text{kalt}}}{\Delta W} = \frac{T_{\text{kalt}}}{T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}} \quad \varepsilon_{\text{Heiz(Carnot)}} = \frac{Q_{\text{warm}}}{\Delta W} = \frac{T_{\text{warm}}}{T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}} \quad (159)$$

10.1.2 Nicht-umkehrbare (isotherme) Wärmeproduktion

Die vollständige Umwandlung einer *Entropie-freien* Energieform ΔW in Wärme ΔQ ist durchaus möglich, als praktisches Beispiel denke man an einen elektrischen Durchlauferhitzer, dessen Heizelemente bei gleichbleibendem Wasserdurchsatz auf konstanter Temperatur sind und dabei fortlaufend die zugeführte elektrische Energie als Wärme abgeben. Gemäß erstem Hauptsatz belässt man seine Innere Energie konstant, lässt den Vorgang isotherm¹⁰⁶ ablaufen. Die dabei produzierte Entropie

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{\Delta W}{T} \quad (160)$$

kann gemäß zweitem Hauptsatz nicht mehr verschwinden. Insbesondere ist die Joule'sche Wärme

$${}^w(\Delta Q) = \Delta t \cdot e_R \cdot e_I^2 \quad (161)$$

invariant gegen Umkehr der Stromrichtung.

10.1.3 Nicht-umkehrbarer Wärmetransport

Hier ist ausschließlich Wärme-Energie ΔQ im Spiel, die im Laufe der Zeit von einem warmen Reservoir bei T_{warm} in ein kühleres (bei T_{kalt}) strömt – einfach so, ohne Umsatz „Entropie-freier“¹⁰⁷ Energie, das ist grundverschieden von beiden zuvor betrachteten Szenarien.

Auch diesmal wächst die Entropie an: Zusammen mit ΔQ verlässt die Entropie $\Delta S_{\text{warm}} = \Delta Q/T_{\text{warm}}$ das warme Reservoir, und zusammen mit der unverändert großen Wärmemenge ΔQ gelangt die nun größere Entropie $\Delta S_{\text{kalt}} = \Delta Q/T_{\text{kalt}}$ in das kühle Reservoir. Siehe auch die „Entropie-Fabrik“ auf Seite 68.

$$\Delta S = \Delta S_{\text{kalt}} - \Delta S_{\text{warm}} = \Delta Q \cdot \frac{T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}}{T_{\text{warm}} \cdot T_{\text{kalt}}} > 0 \quad (162)$$

Diese Entropiezunahme ist unumkehrbar, der Vorgang irreversibel.

10.2 [W5 (Physik III)] Herleitung der Kelvin-Relation (vereinfacht)

Hier soll zunächst gerechnet werden; die Rechtfertigung folgt später.

Den Peltier-Koeffizienten betrachten wir (empirisch) als Funktion $\Pi(T)$. Ihre Abhängigkeit von der (absoluten) Temperatur T soll „einigermaßen glatt“ sein, damit eine Taylor-Entwicklung verwendbar ist:

$$\Pi(T_A + \Delta T) \simeq \Pi(T_A) + \Delta T \cdot \left. \frac{d\Pi}{dT} \right|_{T_A} \quad (163)$$

Eine Formulierung symmetrisch zu \bar{T} – analog zu Glchg (62) definiert – lautet

$$\Pi(T_B) - \Pi(T_A) \simeq \Delta T \cdot \left. \frac{d\Pi}{dT} \right|_{\bar{T}} \quad (164)$$

Wir nehmen als Vereinfachung an, der Seebeck-Koeffizient α sei konstant. Nun soll gezeigt werden, dass $\Pi(T)$ die Relation $\Pi = \alpha \cdot T$ erfüllt.

¹⁰⁶ infinitesimaler und quasistatischer Energieumsatz „Zufuhr=Abfuhr“ bzw. $\Delta W \rightarrow \Delta Q$ an einem endlich großen System

¹⁰⁷ im Praktikum sprechen wir meist von „mechanischer Arbeit“

Ein chemisch homogenes Leiterstück werden *stationär* vom elektrischen Strom ${}^e I_{\text{Antrieb}}$ durchflossen, welcher von einer externen Einrichtung erzwungen wird. Joule'sche Wärme wird gegenüber der Peltierwärme $\Pi \cdot {}^e I_{\text{Antrieb}}$ vernachlässigt (${}^e I_{\text{Antrieb}}$ sei hinreichend klein, vgl. (42) auf Seite 28).

Dem Leiterstück kann man nun mit thermodynamischen Sensoren von außen nicht ansehen, ob/dass ${}^e I_{\text{Antrieb}}$ fließt (Magnetfeld gehört zur Elektrodynamik), d.h. die Situation ist adiabatisch, ohne Wärmeaustausch.

Örtliche Temperatur-Variation entlang des Leiters ist zulässig, aber nicht grundsätzlich gefordert. Allerdings: Bei überall konstanter Temperatur wäre der Seebeck-Effekt sinnfrei, der Koeffizient α mangels Thermospannung unbestimmt.

Wir denken uns die von ${}^e I_{\text{Antrieb}}$ transportierte Ladung in einheitlich großen Häppchen $\Delta^e q$ in kleine schlaife Beutel verpackt (eingesperrt) – die Beutelwand soll mechanisch indifferent sein, d.h. der Druck im Beutel ebensogroß wie außerhalb sein, das Beutelvolumen sich den Erfordernissen anpassen können.

Den Stromfluss denken wir uns als stetige Fortbewegung einer Schlange aus solchen aneinander gereihten Beuteln. Jeweils nach Ablauf eines Zeitschrittes $\Delta t = \Delta^e q / {}^e I_{\text{Antrieb}}$ haben sich die Beutel um eine „Position“ weiterbewegt.

Zwei in dieser Weise benachbarte „Positionen“ A und B mögen Temperaturen T_A und $T_B = T_A + \Delta T$ aufweisen. Der in einem Zeitschritt von A nach B verschobene Beutel nimmt Peltierwärme $\Delta^e q \cdot \Pi(T_A)$ von Ort A mit, bringt nachher aber die Peltierwärme $\Delta^e q \cdot \Pi(T_B)$ am Ort B ein (so viel Wärme hat sein Vorgänger nämlich vom Ort B fortgetragen, und die muss für stationäre Prozessführung nachgeliefert werden). Also muss ihm während seiner Reise eine Energie

$$\Delta^w Q_{\text{Peltier}} = \Delta^e q \cdot (\Pi(T_B) - \Pi(T_A)) \quad (165)$$

zugeführt worden sein, und zwar adiabatisch, nämlich *nicht* in Gestalt von Wärme. Die Ladung $\Delta^e q$ durchläuft beim Übergang von A nach B die (thermo)elektrische Potenzialdifferenz $U_{\text{thermo}} = \alpha \cdot \Delta T$, das ändert ihre (potenzielle) Energie um $U_{\text{thermo}} \cdot \Delta^e q$ und muss die Energieänderung $\Delta^w Q_{\text{Peltier}}$ sein. (Sofern T_B größer ist als T_A und die Vorzeichen- und Richtungs-Vereinbarungen aus Abschnitt 7.3.1 eingerichtet wurden, ist U_{thermo} positiv und der als ${}^e I_{\text{Antrieb}}$ eingeprägte „technische“ Strom fließt *innerhalb* des Thermopaars von Plus nach Minus, führt dem Thermopaar elektrische Energie zu.)

$$U_{\text{thermo}} \cdot \Delta^e q = \Delta^e q \cdot (\Pi(T_B) - \Pi(T_A)) \quad (166)$$

$$\alpha \cdot (T_B - T_A) = \Pi(T_B) - \Pi(T_A) \quad (167)$$

$$\alpha \cdot \Delta T \stackrel{(164)}{=} \Delta T \cdot \left. \frac{d\Pi}{dT} \right|_{\bar{T}} \quad (168)$$

Wir finden in (168) eine unmittelbar integrierbare Differenzialgleichung:

$$\alpha = \frac{d\Pi}{dT} \quad (169)$$

$$\alpha \cdot (T - T_0) = \Pi(T) - \Pi(T_0) \quad (170)$$

$$\Pi(T) = \Pi(T_0) + \alpha \cdot (T - T_0) \quad (171)$$

Nun nutzen wir aus, dass (dank des Versteckens der individuellen Ladungsträger in „Beutel“) der Vorgang sowohl adiabatisch¹⁰⁸ als auch *reversibel*, insgesamt also isentrop abläuft. Was wir hier „Beutel“ nennen, wird vom Theoretiker gerne als „ein mit reibungsfrei verschiebbarer Wand wärmeisoliert verschlossenes Behältnis“ bezeichnet. Es verhindert eine (irreversible) Durchmischung mit „fremden“ Teilchen und (irreversiblen) Wärmeaustausch mit Nachbar-Regionen, ist für reversible Prozessführung also unerlässlich.

¹⁰⁸ Für adiabate Prozessführung verlangen wir, dass die Beutelwand wärmeisolierend sei.

Als willkommene Begleiterscheinung kann der Beutelinhalt für sich ein thermisches Gleichgewicht einnehmen und besitzt eine definierte Temperatur (nullter Hauptsatz).

Beim Verlassen von A trägt der Beutel die Entropie $S_A = \Pi(T_A) \cdot \Delta^e q / T_A$ fort, bei Ankunft in B bringt er die *ebenso große* Entropie $S_B = \Pi(T_B) \cdot \Delta^e q / T_B$.

$$\Pi(T_A) \cdot T_B = \Pi(T_B) \cdot T_A \quad (172)$$

$$\begin{aligned} \Pi(T_0) \cdot T_B + \alpha \cdot (T_A - T_0) \cdot T_B &= \Pi(T_0) \cdot T_A + \alpha \cdot (T_B - T_0) \cdot T_A \\ \Pi(T_0) \cdot (T_B - T_A) &= \alpha \cdot ((T_B T_A - T_0 T_A) - (T_A T_B - T_0 T_B)) \\ \Pi(T_0) \cdot \Delta T &= \alpha \cdot T_0 \Delta T \end{aligned}$$

$$\Pi(T_0) = \alpha \cdot T_0 \quad (173)$$

$$\Pi(T) \stackrel{(171)}{=} \Pi(T_0) + \alpha \cdot T - \alpha \cdot T_0 = \alpha \cdot T \quad (174)$$

Das ist die gewünschte Kelvin-Relation.

10.2.1 Kritische Würdigung mit Kommentaren und Hinweisen

Das soeben betrachtete Szenario ist ein reines »Gedankenexperiment«, welches nicht real durchführbar ist: Das Verstecken atomarer oder molekularer Details in „Beuteln“ soll die verbleibende Betrachtung reversibel machen. Anders ausgedrückt: Diffusion gilt als „abgeschaltet“, der Transport wird als reine Konvektion aufgefasst. Real lässt sich die „Durchmischung“ frei beweglicher Partikel hingegen nicht „abschalten“. Die Ausführungen zum Versuch W 11 arbeiten solch eine Durchmischung als Ursache der Wärmeleitung von Teilchengasen heraus – im Gedankenexperiment verbieten wir also diese Wärmeleitung.

1. Die Schlussfolgerungen (Befunde des Gedankenexperimentes) sind dennoch so lange legitim, wie die (empirisch verifizierte (!)) Beschreibung der sogenannten Transporterscheinungen auf *linearen* Differenzialgleichungen beruht. Es ist die Linearität, welche eine *formal* zerlegte Summation (Superposition) des Energiestromes aus linear *unabhängigen* Bestandteilen »Diffusions-basierte Wärmeleitungs-Strömung« und »thermoelektrisch bedingte Entropie-Konvektions-Strömung« ermöglicht.

Wenn die freien Variablen \vec{b} und \vec{c} unabhängig voneinander einstellbar sind und die Gültigkeit eines linearen Zusammenhanges

$${}^w\dot{Q}_{\text{Gesamt}}(\vec{b}, \vec{c}, \vec{A}) = {}^w\dot{Q}_{\text{Peltier}}(\vec{b}, \vec{A}) + {}^w\dot{Q}_{\text{WL}}(\vec{c}, \vec{A}) = \int_A ({}^w\vec{J}_{\text{Peltier}} + {}^w\vec{J}_{\text{WL}}) \cdot d\vec{a} = \int_A (\Pi\vec{b} + \lambda\vec{c}) \cdot d\vec{a} \quad (175)$$

mit konstanten Koeffizienten Π und λ für beliebige Wahl des Flächenstückes \vec{A} gesichert ist, dann sind auch die Summanden $\Pi\vec{b}$ und $\lambda\vec{c}$ voneinander unabhängig – Änderung des einen lässt den anderen unbeeinflusst.

Die Ausführungen zum obigen Beweis charakterisieren das Wesen des Peltier-Wärmestromes ${}^w\dot{Q}_{\text{Peltier}}$ und grenzen ihn ab von dem Wärmestrom der herkömmlichen Wärmeleitung ${}^w\dot{Q}_{\text{WL}}$:

$$\frac{\partial}{\partial e_I} {}^w\dot{Q}_{\text{Peltier}} = \Pi \quad \text{im Gegensatz zu} \quad \frac{\partial}{\partial e_I} {}^w\dot{Q}_{\text{WL}} = 0 \quad (176)$$

In Worten: den Peltier-Koeffizienten erhält man aus dem Gesamt-Wärmestrom als „Ableitung nach dem Vektor“ der elektrischen Stromdichte.

Der Gesamt-Wärmestrom erfüllt (als Strom-Summe) die „Summe der Differenzialgleichungen“ seiner Summanden. Das funktioniert deshalb, weil beide DGls linear und homogen sind, und weil

man Temperaturverläufe und elektrische Ströme unabhängig voneinander vorgeben kann.¹⁰⁹ Umgekehrt ist damit die eindeutige Zerlegung des Gesamt-Wärmestroms in einen nur(!) vom Temperaturgefälle und einen nur(!)¹¹⁰ von elektrischen Strom getriebenen Beitrag möglich.

2. Wir vermeiden eine detaillierte Betrachtung der Vorgänge innerhalb eines „Beutels“ – die Herleitung der Beziehung (45) ist viel zu naiv, als dass man damit material- und temperaturabhängige Seebeck-Koeffizienten begründen könnte. Die Größen $\Pi(T)$ und $\alpha(T)$ in (165) bzw. (184) sind phänomenologischer (empirischer) Natur. Sie unterliegen den Hauptsätzen der Thermodynamik.
3. Es muss jederzeit möglich sein, „kleine“ Volumina gedanklich „in Beutel zu packen“ – die Situation im Beutel darf sich dann nur vernachlässigbar wenig von einem thermischen Gleichgewicht unterscheiden, damit man ihr eine Temperatur zuordnen kann: *lokales Gleichgewicht*.
4. Die auf diese Weise legitimierten Temperaturen dürfen zwar örtlich verschieden sein, sollen am festen Ort aber konstant bleiben: *stationärer Zustand*.

Der Peltier-Wärmestrom lässt Temperatur und „Wärmegehalt“ eines Ortes¹¹¹ im Inneren eines chemisch homogenen Mediums unverändert: Die vom elektrischen Strom getriebenen eintreffenden Ladungsträger bringen genau soviel Energie mit, wie die abreisenden Ladungsträger mit sich nehmen. Der Seebeck-Effekt sorgt kontinuierlich für Energieerhaltung beim Ortswechsel durch Umsatz *elektrischer Arbeit* – netto wird am festen Ort keine Wärme umgesetzt. In der örtlichen Bilanz ist der Peltier-Effekt daher adiabatisch.

5. Es sind Quellen und Senken von Wärme-Energie im Spiel: Joule'sche Wärme und Thomson-Wärme. Sie äußern sich als „Divergenz-Glieder“ in partiellen Differenzialgleichungen wie Glchg (203). Der Umgang mit letzteren sprengt den Rahmen des Grundpraktikums.

Vorgriff auf Abschnitt 10.3.2: Das Auftreten der Joule'schen Wärme zwingt uns dazu, den *stationären* Zustand zu fordern – anderenfalls würde die Linearität der Differenzialgleichung einer Energieströmung zerstört. Wie die Thomson-Wärme „entsteht“ die Joule'sche Wärme ohne *Wärmezufuhr*, der Entstehungsprozess ist also adiabatisch; im Gegensatz zur Thomson-Wärme kann sie allerdings nicht „versenkt“ werden.

Vorgriff auf Abschnitt 10.4: Die Thomson-Wärme *entsteht/verschwindet* adiabatisch. Will man den geforderten *stationären* Zustand gewährleisten, so muss man *irgendwie sicherstellen*, dass sie auch ab- bzw. zugeführt wird. In der Praxis erfolgt der „externe Transport“ mittels Wärmeleitung – dazu zeigt Abschnitt 10.4.2 eine Beispielrechnung.

10.3 [W5 (Physik III)] Zusammenstellung der für Thermoelektrizität wichtigen Gesichtspunkte

Hier sollen keine Neuigkeiten vorgestellt werden; vielmehr tragen wir hier all die Annahmen und Voraussetzungen zusammen, die im Verwendungsgebiet der *linearisierten Boltzmann'schen Transportgleichung* genutzt werden.

10.3.1 Linearität und konstante Koeffizienten

Wir werden folgende Koeffizienten als konstant voraussetzen, die bei allgemeiner Behandlung als temperaturabhängig gelten – auf diese Weise entgeht uns zwar der *Thomson-Effekt*, die verbleibende Argumentation ist dafür erheblich übersichtlicher.

Im Einzelnen mögen Seebeck-Koeffizient α , Wärme- und elektrische Leitfähigkeiten λ und σ konstante (skalare) Parameter sein. In Abschnitt 7.6.2 ab Seite 55 wurde angesprochen, dass die Annahme gleichzeitiger Konstanz beider Leitfähigkeiten wegen der Wiedemann-Franz-Beziehung nur für kleine

¹⁰⁹ Bei partiellen Differenzialgleichungen beschränkt sich die Region beliebig vorgegebbarer Temperaturen und Stromdichten allerdings auf die „Ränder“ des betrachteten Volumens – ähnliches kennt man von den Maxwell-Gleichungen bei stationären Strömen.

¹¹⁰ Dies ist der Grund, warum die Beutelwände in Abschnitt (10.2) explizit als wärmeisolierend vorausgesetzt wurden

¹¹¹ eine ortsfest gedachte Region von der Größe eines „Beutels“

Temperaturintervalle legitim ist. Weiterhin beschränken wir uns auf die stationäre Situation, in der sich Temperaturen $T(\vec{r})$ und elektrische Felder $\vec{E}(\vec{r})$ nicht (mehr) zeitlich ändern.

Es geht uns dabei jeweils um eine stationäre »Situation« mit zwei Wärmebädern (vorgegebene Temperaturen), die ein den Zwischenraum überbrückender Leiter verbindet, der zugleich Teil eines Gleichstrom führenden elektrischen Stromkreises ist – beschrieben durch folgende ortsabhängige »Felder«

Temperaturgefälle ($-\text{grad } T(\vec{r})$) : örtlich variabel, zeitlich konstant;

Wärmestromdichte ${}^w\vec{j}(\vec{r})$, die durch Temperaturgefälle getrieben und/oder Ladungstransport getragen wird;

Ladungsstromdichte ${}^e\vec{j}(\vec{r})$, deren Antrieb vom äußeren Stromkreis und der „Kontaktgeometrie“ bestimmt wird;

Elektrische Felder $\vec{E}(\vec{r})$, die mit Temperaturgefälle und/oder ohmschen Spannungsabfall in Verbindung zu bringen sind.

Die »Situation« ist dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtheit der genannten Felder alle folgenden Bedingungen erfüllt:

- *Fourier'sches Gesetz ${}^w\vec{j}_{WL} = \lambda \cdot (-\text{grad } T)$*
- *Peltier-Wärmetransport ${}^w\vec{j}_{Peltier} = \Pi \cdot {}^e\vec{j}$*
- *Ohm'sches Gesetz $\vec{E}_{Ohm} = \varrho \cdot {}^e\vec{j} = \sigma^{-1} \cdot {}^e\vec{j}$*
- *Seebeck-Effekt $\vec{E}_{thermo} = \alpha \cdot \text{grad } T$*
- *Ladungserhaltung (Maxwell-Gleichung)*
- *Feldstärken aus ohmschem Gesetz und Seebeck-Effekt werden addiert (Maxwell-Gleichung für Serienschaltung)*
- *Wärmestromdichten aus gewöhnlicher Wärmeleitung und dem Peltier-Effekt werden addiert (Energieerhaltung, Parallelschaltung).*

Die ersten fünf Bedingungen sind lineare homogene (partielle) Differenzialgleichungen mit konstanten¹¹² Koeffizienten, die restlichen zwei konstatieren additive Superposition unmittelbar.

Kennt man zwei »Situationen«, welche obige Bedingungen erfüllen, dann erhält man durch Superposition (Summenbildung) eine dritte »Situation«, die obige Bedingungen ebenfalls erfüllt.

10.3.2 Joule'sche Wärme: Inhomogener Beitrag der linearen DGL.en

Die bislang ignorierte bzw. unterdrückte Joule'sche Wärme ist im allgemeinen Fall eine gravierende Komplikation, weil sie die Linearität der bisher verfügbaren Differenzialgleichungen zerstört:

$${}^w\dot{Q}_{\text{Joule}} = {}^eR \cdot I^2 \quad (177)$$

$${}^w\dot{q}_{\text{Joule}} = \varrho \cdot {}^e\vec{j} \cdot {}^e\vec{j} \quad (178)$$

Dabei ist wq die örtliche (Wärme-)Energiedichte. Ihre zeitliche Änderung ${}^w\dot{q}$ bedeutet in der vorangehenden Gleichung Wärmeproduktion auf Kosten elektrischer Energie (Energie-Umwandlung), die sich nicht umkehren lässt, weil die Richtungsinformation zu ${}^e\vec{j}$ verloren geht.

Sobald wir uns auf stationäre Situationen beschränken, verwandelt sich dieses Problem in eine formal leicht lösbare Aufgabe: Nun ist die Joule'sche Wärmeproduktion an jedem Ort ein zeitlich konstanter Parameter, der die Transit-Bilanz der Wärmeströme

$$0 = \sum \text{zu- und abfließende Wärmeströme} \quad (179)$$

¹¹² per eingangs vereinbarter Vereinfachung

(eine lineare, homogene DGL.) um einen inhomogenen Beitrag erweitert:

$${}^w\dot{q}_{\text{Joule}} = \sum \text{zu- und abfließende Wärmeströme} \quad (180)$$

Die „lokal produzierte“ Wärme muss ihren Entstehungsort verlassen, d.h. die Summe der abfließenden Wärmeströme wird um den Joule'schen Beitrag größer als die Summe der zufließenden.¹¹³

Bekanntlich erhält man die Lösungsgesamtheit einer linearen, inhomogenen DGL als Superposition (Summe) aus der Lösungsgesamtheit des homogenen Anteils und (irgend)einer partikulären Lösung des inhomogenen Problems. Um sich eine partikuläre Lösung zu beschaffen, darf man die Vorgaben (Randbedingungen) möglichst „einfach“ wählen.

Der Einfachheit halber sollen elektrische und Wärme-Ströme nur in x -Richtung „zeigen“, beispielsweise in einem kurzen Stab der Länge d , der in x -Richtung liegt und senkrecht dazu die Querschnittsfläche A aufweist.

Die Joule'sche Wärmeentwicklung ${}^w\dot{Q}_{\text{Joule}}$ ist *Quelle* zusätzlicher Wärmeströme. Betrachtet man einen »elektrischen Zweipol«, so ist die „Stärke“ dieser Quelle gegeben durch ${}^w\dot{Q}_{\text{Joule}} = {}^eR \cdot {}^eI^2$. Bei konstanter Leitfähigkeit σ ist die *Leistungsdichte* der Wärmeproduktion räumlich konstant und beträgt

$$\frac{{}^w\dot{Q}_{\text{Joule}}}{\text{Volumen}} = \vec{E}_{\text{ohmsch}} \cdot {}^e\vec{j} = \left(\frac{1}{\sigma} \cdot {}^e\vec{j}\right) \cdot {}^e\vec{j} = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{{}^eI}{A}\right)^2 = \frac{1}{A \cdot d} \cdot \varrho \cdot \frac{d}{A} \cdot {}^eI^2 = \frac{{}^eR \cdot {}^eI^2}{\text{Volumen}} \quad (181)$$

Diese zu ${}^eI^2$ proportionale Wärmeproduktion ist unabhängig von anderweitig getriebenen Wärmeströmen. Aus Symmetriegründen kann die im Volumen produzierte Joule'sche Wärme letztlich nur in positiver oder negativer x -Richtung zu den seitlichen Wärmebädern abfließen, und zwar zu gleichen Teilen.¹¹⁴

10.4 [W5, vertieft] Nachtrag: Betrachtungen zum Thomson-Effekt

In die Gedankenkonstruktion von Abschnitt 10.2 lässt sich der Thomson-Effekt nachträglich einbauen – entsprechend spät soll letzterer hier doch noch angesprochen werden.

Die Gleichung (178) gilt für die (volumenbezogene) Produktionsrate Joule'scher Wärme. Bei schlagartigem Umpolen des elektrischen Stromes ${}^e\vec{j} \rightarrow -{}^e\vec{j}$ bleibt ${}^w\dot{q}_{\text{Joule}}$ unverändert (irreversibel).

Der Thomson-Effekt äußert sich in einer gleichermaßen volumenbezogenen Produktionsrate *Thomson'scher* Wärme, die jedoch reversibel ist, weil sie proportional zu ${}^e\vec{j}$ ist und bei schlagartigem Umpolen ebenfalls das Vorzeichen wechselt:

$${}^w\dot{q}_{\text{Thomson}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{{}^w\dot{Q}_{\text{Thomson}}}{\text{Volumen}} = \mu \cdot {}^e\vec{j} \cdot (-\text{grad } T) \quad (182)$$

$$= T \cdot \frac{d\alpha}{dT} \cdot {}^e\vec{j} \cdot (-\text{grad } T) \quad \mu = T \cdot \frac{d\alpha}{dT} \quad (183)$$

Die Größe μ heißt Thomson-Koeffizient und hängt über eine zweite Kelvin-Relation mit dem Seebeck-Koeffizient zusammen, die aus (183) ersichtlich ist. Sie besitzt die gleiche Maßeinheit wie die Thermokraft: $[\mu] = \text{VK}^{-1}$.

Da er zusätzlich zum elektrischen Strom sowohl ein Temperaturgefälle als auch eine „Variation“ der Thermokraft erfordert, ist der Thomson-Effekt „von höherer Ordnung“ als der Peltier-Effekt (und der Seebeck-Effekt). Wichtig ist das deshalb, weil zur Beschaffung der ersten Kelvin-Relation $\Pi = \alpha T$ ein erster Lauf durch Abschnitt 10.2 in „niedriger Ordnung“ genügt – bei genauerem Betrachten der gleichen Situation machen wir in einem zweiten Anlauf von der ersten Kelvin-Relation Gebrauch.

¹¹³ In der allgemeinen, dreidimensionalen Beschreibung werden derartige „Quellen“ durch „Divergenz-Terme“ beschrieben.

¹¹⁴ Für die wenige Sätze zuvor angesprochene partikuläre Lösung wählen wir beidseitig gleiche Temperaturen. . .

Produktion bzw. Absorption Thomson'scher Wärme ist reversibel. Sie ist auch adiabat in dem Sinne, dass sie nicht durch *Austausch*, d.h. Transport von Wärme ins Spiel kommt, sondern wie die Peltier-Wärme¹¹⁵ aus elektrischer Energie stammt. Um diese Erscheinung „höherer Ordnung“ aber mit einem stationären Zustand kompatibel zu machen, muss die Wand der „Beutel“ nun *im Nachhinein* wärmedurchlässig sein, um der Thomson'schen Wärme einen Ausweg bereitzustellen. Wegen der bereits etablierten ersten Kelvin-Relation bleibt der Peltier-Effekt weiterhin adiabat, d.h. eine reine Transit-Erscheinung.

Ausgangspunkt ist Glchg. (165) in Verbindung mit Glchg. (164). Anwendung der Produktregel beim Ableiten von $\Pi(T) = T \cdot \alpha(T)$

$$\Delta^w Q_{\text{Peltier}} \simeq \Delta^e q \Delta T \left. \frac{d\Pi}{dT} \right|_{\bar{T}} = \Delta^e q \cdot \Delta T \cdot \left(\alpha(\bar{T}) + \bar{T} \left. \frac{d\alpha}{dT} \right|_{\bar{T}} \right) \quad (184)$$

$$\Delta^w Q_{\text{Peltier}} \simeq \Delta^e q \cdot \left(\Delta T \cdot \alpha(\bar{T}) \right) + \Delta^e q \cdot \left(\Delta x \cdot \left. \frac{dT}{dx} \right|_{\bar{T}} \right) \cdot \left(\bar{T} \left. \frac{d\alpha}{dT} \right|_{\bar{T}} \right) \quad (185)$$

Die linke Klammer von (185) enthält die thermoelektrische Potenzialdifferenz – zusammen mit $\Delta^e q$ nennt der erste Summand den Anteil, der adiabatisch als elektrische Energie zugeführt werden kann – und auch zugeführt wird, wie im ersten Durchgang bei der Herleitung der ersten Kelvin-Relation.

Der zweite Summand hingegen erscheint bzw. verschwindet in Gestalt von Wärme – im Gegensatz zur Joule'schen Wärme ist das ein reversibler Vorgang. Die rechte Klammer enthält den Thomson-Koeffizient. Die mittlere Klammer deutet an, dass wir nun die Gestalt der „Beutel“ als Zylinder oder Quader mit Querschnittsfläche A und Abstand Δx zwischen Trennwänden zum Vorgänger/Nachfolger annehmen. Die Umformung der Energiebilanz eines „Beutels“ auf die volumenbezogene Produktionsrate ist nun unmittelbar möglich: Der zweite Summand von (185) muss durch die Dauer des Zeitschrittes und das Beutelvolumen dividiert werden.

$$-\frac{^w\dot{Q}_{\text{Thomson}}}{\text{Volumen}} = -\frac{\Delta^w Q_{\text{Thomson}}}{\Delta t \cdot A \cdot \Delta x} = \frac{\Delta^e q}{\Delta t} \frac{\Delta x}{A \cdot \Delta x} \cdot \left(\left. \frac{dT}{dx} \right|_{\bar{T}} \right) \cdot \left(\bar{T} \left. \frac{d\alpha}{dT} \right|_{\bar{T}} \right) = \frac{^e I}{A} \cdot \left(\left. \frac{dT}{dx} \right|_{\bar{T}} \right) \cdot \mu(\bar{T}) \quad (186)$$

Das Minuszeichen auf der linken Seite von (186) stammt daher, dass die Energiebilanz des Beutels von außen her befriedigt werden muss – der Beobachter wechselt hier seinen Standpunkt. Überführt man (186) ins Dreidimensionale, so wird $^e I/A$ zur Stromdichte $^e \vec{j}$ und die Ortsableitung zum Gradienten... als Resultat hat man (183).

10.4.1 Nachweis des Thomson-Effektes

Wie groß ist der Effekt überhaupt – welche Anforderungen an Nachweisempfindlichkeit und Auflösung (Abtrennen von konkurrierenden bzw. dominierenden Phänomenen) sind von Beginn an einzuplanen?

1. Wärmeleitung – ihr Transit-Wärmestrom ist unausweichlich, da er ebenso wie die Produktion von Thomson-Wärme proportional zum Temperaturgefälle ist. Der Transit-Wärmestrom der Wärmeleitung ist unabhängig von elektrischem Strom, die Thomson Wärme proportional zu $^e I$: Grundsätzlich kann mit „genügend großem“ $^e I$ der Transit-Wärmestrom $^w \dot{Q}_{\text{WL}}$ in den Hintergrund gedrängt werden.
2. Peltier-Effekt – ähnelt einem Transit-Wärmestrom, ist aber ein Transit von Entropie, der ebenfalls proportional zu $^e I$ ist und sich am festen Ort als Wärmestromdichte äußert. Mit der Thomson-Wärme hat der Peltier-Effekt die Proportionalität zum elektrischen Strom gemeinsam. Zur Steigerung der Thomson-Wärme relativ zur Peltier-Wärme ist das Temperaturgefälle zu vergrößern,
3. Joule'sche Wärme, die konkurrierende *Volumen-bezogene Wärmeproduktion*, kann grundsätzlich gegenüber Peltier- und Thomson-Wärmeleistungen (linear mit $^e I$) beliebig in den Hintergrund gedrängt werden, weil proportional zu $^e I^2$.

¹¹⁵ Thomson-Wärme ergibt sich als Saldo von Peltier-Wärmen

Mit den zwei experimentellen „Stellschrauben“ »Temperaturgefälle« und »elektrische Stromstärke« lassen sich die Stärken von Wärmeleitung, Peltier-Wärme, Joule'scher Wärme und Thomson-Wärme gegeneinander verschieben.

- Wärmeleitung überwiegt für ${}^eI \rightarrow 0$ bei bestehendem Temperaturgefälle,
- Peltierwärme überwiegt bei konstanter Temperatur, solange eI klein genug bleibt,
- Joule'sche Wärme überwiegt, sobald eI genügend groß ist.
- Thomson-Wärme kann relativ zu den genannten drei Konkurrenten nicht nach Belieben gesteigert werden. Im besten Fall kann man das Auftreten der Peltier-Wärme (an Übergangsstellen unterschiedlicher Materialien) räumlich vom Ort des Thomson-Geschehens fernhalten – siehe Abbildung 5 auf Seite 84 – und die Thomson-Wärme relativ zur Wärmeleitung und der Joule'schen Wärme „optimieren“.

10.4.2 Überschlägige „was wäre, wenn?“ -Rechnung

Einmal angenommen, eines der aktiven Materialien des Peltier-Moduls hätte eine Thermokraft $\alpha(T)$, welche sich im Intervall von 10°C bis 30°C um knapp 1 % pro Kelvin ändert – überschlägig also

$$\alpha(20^\circ\text{C}) \simeq 130 \mu\text{VK}^{-1} \quad \frac{d\alpha}{dT} \simeq 1 \mu\text{VK}^{-2} \quad \mu(20^\circ\text{C}) \simeq 300 \mu\text{VK}^{-1} \quad (187)$$

Die elektrische Leitfähigkeit σ schätzen wir am Anschauungsexemplar ab. Die Kanten eines Klötzchens ergeben $d \simeq 2.2 \text{ mm}$ Länge und $A \simeq 1.35 \text{ mm} \times 1.45 \text{ mm} \simeq 2.0 \text{ mm}^2$ Grundfläche. Gesamtlänge der Serienschaltung $D = 254 \cdot d \simeq 560 \text{ mm}$,

$${}^eR = \frac{D}{A} \frac{1}{\sigma} \quad \sigma = \frac{D}{A} \frac{1}{{}^eR} \simeq \frac{560}{2 \cdot 2.5 \text{ mm}} \frac{1}{\Omega} \simeq 120 \text{ mm}^{-1} \Omega^{-1} = 1.2 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1} \Omega^{-1} \quad (188)$$

Wegen der vernachlässigten Verbindungsbrücken wurde ein wenig aufgerundet. Kupfer leitet ungefähr 500 mal so gut, die Brücken-Querschnittsflächen sind aber auch erheblich geringer als die der Klötzchen.

Wenn man daraus mit Hilfe der Wiedemann-Franz-Beziehung ($\lambda/\sigma = L \cdot T$, $L = 2.45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$) die Wärmeleitfähigkeit λ abschätzt, wird das Ergebnis zu klein ausfallen – der Beitrag des Kristallgitters zur Wärmeleitfähigkeit liegt etwa zwei Zehnerpotenzen unter dem von guten elektrischen Leitern (Metallen), ist beim vorliegenden Material ähnlich groß wie der Beitrag beweglicher Ladungsträger. Laut Wiedemann-Franz:

$$\lambda = L \cdot \sigma \cdot T \simeq 2.45 \cdot 1.2 \cdot 293 \cdot 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \simeq 0.86 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (189)$$

Zum empirischen Befund am Peltier-Modul mit 254 Klötzchen (${}^wR \simeq 2 \text{ KW}^{-1}$) gehört allerdings

$${}^wR = \frac{d}{254A} \frac{1}{\lambda} \quad \lambda = \frac{d}{254A} \frac{1}{{}^wR} \simeq \frac{2.2}{254 \cdot 2.0 \cdot 2} \text{ W mm}^{-1} \text{ K}^{-1} \simeq 2.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (190)$$

W+

Für die folgende Betrachtung nehmen wir diesen größeren Wert, was den Nachweis des Thomson-Effektes entsprechend erschweren wird.

Nun nehmen wir an, für die Anordnung von Abbildung 5 stünde ein flacher Quader mit den Abmessungen $7 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ zur Verfügung. Nach Sägen des Einschnittes könnte jeder Schenkel etwa 1.7 mm breit sein und 5 mm lang. Das »aktive« Volumen zum Aufbau des Temperaturgefälles ist dann etwa 2 mm lang, ganz ähnlich wie im Peltier-Modul, und besitzt eine Querschnittsfläche $A = 2.5 \text{ mm}^2$.

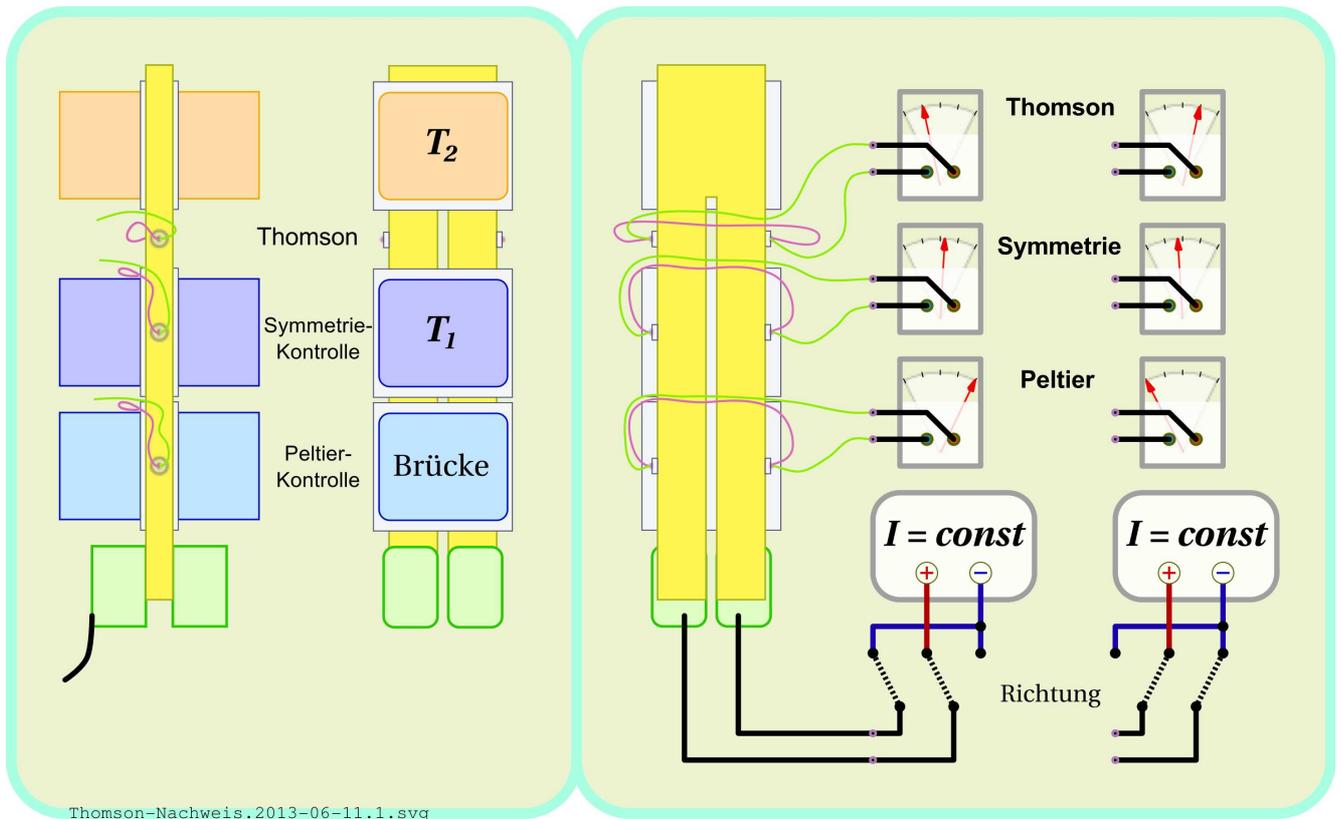


Abbildung 5: Nachweis des Thomson-Effektes

Die zu untersuchende Probe (einheitliches Material !) hat die Gestalt eines länglichen flachen Quaders mit einem Schlitz, was zwei miteinander verbundene, möglichst identische Schenkel ergibt. Beide Schenkel unterliegen stromlos dem gleichen Temperaturgefälle. Aufgezwungener elektrischer Strom I fließt einerseits mit, andererseits entgegen zum Temperaturgefälle, produziert bzw. absorbiert Thomson-Wärme, die per Wärmeleitung abfließen bzw. nachströmen muss. Auch Joule'sche Wärme wird produziert und muss per Wärmeleitung abfließen. Nach exakter Umkehr der Stromrichtung $I \rightarrow -I$ ist Joule'sche Wärme unverändert, die Thomson-Wärmen wechseln Vorzeichen.

Zwischen korrespondierenden Stellen der Schenkel entstehen Temperaturunterschiede, die (beispielsweise) mit Thermoelementen nachgewiesen werden.

Experimentelle Komplikation: An den Klemmen zur externen Stromquelle (Material wechselt) tritt Peltierwärme ein bzw. aus, deren Zu- bzw. Abfuhr per Wärmeübergang zu einer gut wärmeleitenden „Brücke“ erfolgt: Die Peltierwärmen müssen von der eigentlichen Messanordnung ferngehalten werden. Das wird in der Praxis nie perfekt gelingen. Daher empfiehlt es sich, das zwischen den Wärmebad-Klemmbanken bestehende Temperaturgefälle in einer solchen Richtung einzustellen, dass der Thomson-Effekt entgegengesetzt zum „Übersprechen“ des Peltier-Effektes wirkt.

Ganz links: Seitenansicht. Wärmekontakt wird zu gepaarten Klemmbanken unter Zwischenlage dünner, elektrisch isolierender Folien hergestellt. Auch die insgesamt sechs Wärmekontakte der drei Thermoelemente bleiben wegen zwischengelegter Folien von der Probe elektrisch isoliert. Elektrische Kontaktierung zur Stromquelle entweder angelötet oder ebenfalls mit Klemmbanken (natürlich ohne Trennfolien).

Im rechten Teilbild werden nur die weiter hinten liegenden Klemmbanken bzw. Folien dargestellt – für freien Blick auf die Thermoelemente. Nullpunkt aller Spannungsanzeigen liegt mittig.

Als »educated guess« starten wir mit Temperaturen 16 °C und 24 °C, der Temperaturunterschied $\Delta T = 8 \text{ K}$ ergibt also ein Gefälle von 4 K mm^{-1} . Der Wärmestrom durch *einen* Schenkel beträgt dann

$${}^w\dot{Q}_{\text{WL}} = \lambda \cdot A \cdot \frac{dT}{dx} = 2.2 \cdot 2.5 \cdot 4 \text{ mW} = 22 \text{ mW} \quad (191)$$

Nun schicken wir einen „ordentlich starken“ elektrischen Strom durch die Anordnung, nämlich so stark, dass die im aktiven Volumen erzeugte Wärme ${}^w\dot{Q}_{\text{Joule}}$ ebenso groß ist wie der Transit-Wärmestrom ${}^w\dot{Q}_{\text{WL}}$, d.h. die beiden „störenden“ Einflüsse sind gleich groß.

$${}^w\dot{Q}_{\text{Joule}} = {}^eR \cdot {}^eI^2 \quad (192)$$

$${}^eI^2 \stackrel{!}{=} {}^w\dot{Q}_{\text{WL}} \cdot \frac{A}{d} \cdot \sigma \simeq 22 \cdot \frac{2.5 \cdot 1.2 \cdot 10^5}{2} \text{ mA}^2 = 3.3 \text{ A}^2 \simeq (1.8 \text{ A})^2 \quad (193)$$

Die Thomson-Wärme im aktiven Volumen ergibt sich zu

$${}^w\dot{Q}_{\text{Thomson}} = \mu \cdot \frac{{}^eI}{A} \cdot (A \cdot d) \cdot \frac{dT}{dx} = 300 \mu\text{VK}^{-1} \cdot 1.8 \text{ A} \cdot 8 \text{ K} \simeq 4.3 \text{ mW} \quad (194)$$

Das ist schon gut wahrnehmbar, erreicht nämlich fast 20% der im selben Volumen produzierten Joule'schen Wärme. Der Thomson-Effekt bewirkt eine Unsymmetrie der Wärmeproduktionen in den aktiven Bereichen der zwei Schenkel: Die darin erzeugte Joule'sche Wärme erscheint zu gut 80% in dem einen Schenkel, zu knapp 120% in dem anderen. Man sieht sehr schön, dass der Thomson-Effekt insgesamt keine zusätzliche Wärme produziert – wie der Peltier-Effekt ist er reversibel.

Zum Abschluss benötigen wir die von homogener Wärmeproduktion verursachte Temperatursteigerung im Zentrum des beidseitig mit Wärmebädern verbundenen Volumens. Wegen der gezielten Wahl – Wärmeproduktion genau so groß wie der Transit-Wärmestrom, der von 8 K Temperaturdifferenz getrieben wird – bewirkt die Joule'sche Produktion eine zusätzliche Erwärmung des Zentrums um 1 K. Die Thomson-Wärme erzeugt in unserem Beispiel eine Unsymmetrie von knapp 0.4 K an den im Abbildung 5 gezeigten Messstellen. Natürlich ist die Größe dieser Unsymmetrie proportional zur Veränderung da/dT der Thermokraft, für die wir eingangs *willkürlich* den (ziemlich großen!) Wert $1 \mu\text{VK}^{-2}$ angesetzt hatten.

Der Vollständigkeit halber schätzen wir auch die Peltierwärme ab, welche an einer der zwei Anschlussklemmen austritt und an der anderen aufgenommen wird. Dazu vernachlässigen wir die Thermokraft der gewöhnlichen Anschlussdrähte (Kupfer) gegenüber der des Halbleitermaterials vom Peltier-Modul.

$${}^w\dot{Q}_{\text{Peltier}} = \alpha \cdot T \cdot {}^eI = 0.13 \text{ mVK}^{-1} \cdot 293 \text{ K} \cdot 1.8 \text{ A} \simeq 70 \text{ mW} \quad (195)$$

Dieser beträchtliche Wärmeumsatz ist (wie auch die Thomson-Wärme) proportional zu eI und in der Summe Null, stört aber erheblich bei einer Bestimmung der Thomson-Wärme. Die „Brücke“ in Abbildung 5 hat die Aufgabe, den Peltier-Wärmestrom möglichst vollständig vom der Austritts- in die Eintrittsregion übertreten zu lassen, und zwar per „Einladung zur Wärmeleitung außerhalb der Probe“.

Nebenrechnung: Stationärer Abfluss homogen produzierter Wärme

Eine homogene Säule (z.B. Quader oder Zylinder) mit Querschnittsfläche A sei an ihren Stirnflächen mit Wärmebädern der Temperatur T_{Rand} verbunden. Die Koordinate x wird längs der Säulenachse gezählt. Die Stirnflächen seien bei $x = \pm d/2$, d.h. ihr Abstand sei d .

Wir betrachten eine stationäre Situation, bei der gleichmäßig verteilt im Volumen kontinuierlich Wärme produziert wird – das Volumen stellt eine räumlich verteilte »Quelle« dar, z.B. für Joule'sche oder Thomson'sche Wärme – mit der Leistungsdichte

$${}^w\dot{q}_{\text{quell}} = \frac{{}^w\dot{Q}_{\text{quell}}}{A \cdot d} \quad {}^w\dot{Q}_{\text{quell}} = \int_{x=-d/2}^{x=d/2} ({}^w\dot{q}_{\text{quell}} \cdot A) dx = 2 \cdot \int_{x=0}^{x=d/2} ({}^w\dot{q}_{\text{quell}} \cdot A) dx \quad (196)$$

Ganz rechts kommt Spiegelsymmetrie zum Ausdruck: die produzierte Wärme fließt in gleicher Weise zu beiden Stirnflächen ab. Der Wärmestrom durch eine gedachte Grenzfläche bei Position $x \in [0, d/2]$ beträgt offensichtlich

$${}^w\dot{Q}_{\text{fließ}}(x) = \frac{{}^w\dot{Q}_{\text{quell}}}{2} \cdot \frac{x}{d/2} = \frac{{}^w\dot{Q}_{\text{quell}}}{d} \cdot x \quad (197)$$

Um stationär fließen¹¹⁶ zu können, benötigt er wegen ${}^w\vec{j} = \lambda \cdot (-\text{grad}(T))$ das Temperaturgefälle

$$-\left. \frac{dT}{dx} \right|_x = \frac{{}^w\dot{Q}_{\text{fließ}}(x)}{A} \cdot \frac{1}{\lambda} = \frac{{}^w\dot{Q}_{\text{quell}}}{A \cdot d \cdot \lambda} \cdot x = \frac{{}^w\dot{q}_{\text{quell}}}{\lambda} \cdot x \quad (198)$$

Durch Integration erhält man die ortsabhängige Temperatur

$$T(\tilde{x}) = T(0) + \int_0^{\tilde{x}} \frac{dT}{dx} dx = T(0) - \frac{{}^w\dot{q}_{\text{quell}}}{\lambda} \cdot \int_0^{\tilde{x}} x dx = T(0) - \frac{\tilde{x}^2}{2} \cdot \frac{{}^w\dot{q}_{\text{quell}}}{\lambda} \quad (199)$$

Bei den Stirnflächen gilt $T(\tilde{x} = \pm d/2) = T_{\text{Rand}}$. Damit Wärme in Richtung der Stirnflächen abfließt, muss die Temperatur im Zentrum der Säule größer sein

$$T(0) = T_{\text{Rand}} + \frac{d^2}{8} \cdot \frac{{}^w\dot{q}_{\text{quell}}}{\lambda} = T_{\text{Rand}} + \frac{1}{8} \cdot \frac{d}{A} \cdot \frac{{}^w\dot{Q}_{\text{quell}}}{\lambda} \quad (200)$$

Wir nutzen aus, dass das Fourier'sche Gesetz eine lineare DGL mit konstantem Koeffizient λ ist, und veranlassen zusätzlich (additiv zu ${}^w\dot{Q}_{\text{fließ}}$) einen Transit-Wärmestrom.

$$\frac{{}^w\dot{Q}_{\text{Transit}}}{A} = \lambda \cdot (-\text{grad } T) = \text{const.} \quad (201)$$

Diese DGL gilt es nach $T(x)$ aufzulösen:

$$\Delta T = T(x = -d/2) - T(x = +d/2) = \int_{-d/2}^{+d/2} \left(-\frac{dT}{dx}\right) dx = \int_{-d/2}^{+d/2} \frac{{}^w\dot{Q}_{\text{Transit}}}{A \cdot \lambda} dx = \frac{d}{A} \cdot \frac{{}^w\dot{Q}_{\text{Transit}}}{\lambda} \quad (202)$$

Aus den Gleichungen (200) und (202) lässt sich ein Merksatz folgern:

Besteht in einem kurzen Leiterstück stationär und homogen die Wärmeproduktion ${}^w\dot{Q}_{\text{quell}}$, so beträgt die im Zentrum entstandene Temperaturerhöhung („stationärer Wärmestau zur Überwindung des Wärmewiderstandes“) ein Achtel desjenigen Temperaturunterschiedes, der einen gleich großen Transit-Wärmestrom durch das Leiterstück treiben würde.

10.5 [W5, vertieft] Schlussbetrachtung: Eine Differenzialgleichung für die thermoelektrische Wärmetransport-Bilanz

Vereinzelt wurde erwähnt, dass eine „Differenzialgleichung mit Divergenz-Operator“ erforderlich ist, um die örtliche Bewegung (das Fließen) von (Wärme-)Energie zu beschreiben – eine Formulierung der Energie-Erhaltung. Wenn es Quellen/Senken gibt, wird sie bereits zur Behandlung stationärer Situationen benötigt. Bisher haben wir einen großen Bogen um diesen Formalismus gemacht.

¹¹⁶ die Erzeugung ist beendet, jetzt muss die Wärme abfließen und unterliegt dem Fourier'schen Gesetz

Zum Abschluss soll diese Differenzialgleichung doch vorgestellt und mittels Produktregel¹¹⁷ in Bestandteile zerlegt werden, die aus vorangegangenen Abschnitten bekannt sind.

Für den auf thermoelektrische Effekte gemünzten Fall findet man in der englischen Wikipedia (Nomenklatur adaptiert) eine Formulierung für ${}^w\dot{q}_{\text{lokal}}$, der zeitlichen Ansammlung von Wärme im Raum bzw. der Änderung der Energiedichte.

$${}^w\dot{q}_{\text{lokal}} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{{}^w\dot{Q}_{\text{lokal}}}{\text{Volumen}} = \text{div}(\lambda \cdot \text{grad } T) - \text{div}(\varphi \cdot {}^e\vec{j}) - \text{div}(\Pi \cdot {}^e\vec{j}) + {}^w\dot{q}_{\text{ext}} \quad (203)$$

Wenn sie innerhalb des betrachteten Gebietes liegt, könnte die „externe“ Wärmequelle ${}^w\dot{q}_{\text{ext}}$ beispielsweise von mechanischer Reibung oder aus radioaktivem Zerfall herrühren.¹¹⁸ Ansonsten dient sie zur Formulierung von Randbedingungen. Sie spielt die Rolle der »Inhomogenität« einer ansonsten linearen partiellen Differenzialgleichung (DGL). Diese DGL sieht „eigentlich ganz einfach“ aus, doch der Teufel steckt im Detail, nämlich in den Koeffizienten λ , φ und Π : Jeder kann von Ort, Zeit und Temperatur abhängen. In dieser allgemeinen Form eignet sich Glchg (203) nur für numerische Verfahren.

Forderungen zur Vereinfachung zielen darauf, diese Koeffizienten „so gut wie konstant zu machen“ oder durch andere Koeffizienten auszudrücken, die „so gut wie konstant“ sind.

1. **Stationärer Zustand** impliziert die Forderung, dass die Koeffizienten λ , φ und Π „nur noch“ von Ort und Temperatur abhängen können.

Natürlich ist nun die Energiedichte am festen Ort zeitlich konstant: ${}^w\dot{q}_{\text{lokal}} = 0$. Auch alle Stromdichten ${}^e\vec{j}$, ${}^w\vec{j}$ sind zeitlich konstant (Gleichstrom).

Verboten ist zudem die zeitlich fortschreitende Anhäufung elektrischer Ladung, was wegen des Erhaltungssatzes für elektrische Ladung die örtlichen Änderungen der elektrischen Stromdichte beeinflusst:

$$\text{div } {}^e\vec{j} = 0 \quad (204)$$

Der Beitrag „geladener Kondensatoren“ zum elektrischen Potenzial φ verschwindet – elektrisch leitfähiges Material wird stillschweigend vorausgesetzt – und Induktionsspannungen sind im Gleichstrom-Fall nicht vorhanden. Was bleibt, sind zeitlich konstante Potentialdifferenzen, die aufgrund des Ohm’schen Gesetzes von (bereits fließenden) Strömen verursacht werden

$$-\text{grad } \varphi = \vec{E}_{\text{ohmsch}} = \varrho \cdot {}^e\vec{j}$$

2. **Die Kelvin-Relation** für den Peltier-Koeffizienten $\Pi = T \cdot \alpha$ zeigt eine thermodynamisch wichtige Temperaturabhängigkeit auf, die man nicht unterschlagen darf: Die Peltierwärme ist genau so reversibel wie die elektrische Stromdichte. Letztere ist unabhängig von Entropie, ergo ist für den Peltier-Effekt die Entropie eine Erhaltungsgröße, die mit dem Seebeck-Koeffizienten verbunden ist:

$$\dot{S}_{\text{Peltier}}(T) = \frac{{}^w\dot{Q}_{\text{Peltier}}(T)}{T} = \frac{\Pi(T) \cdot {}^eI}{T} = \alpha(T) \cdot {}^eI \quad \text{auf 1-dim vereinfacht} \quad (205)$$

Im Dreidimensionalen Raum ist $\alpha \cdot {}^e\vec{j}$ eine Entropie-Stromdichte.

Vereinfachungen in die Richtung „nahezu konstant“ müssen auf $\alpha(T)$ angewendet werden, nicht auf $\Pi(T)$.

3. **Chemisch homogenes Medium** bedeutet, dass Materialeigenschaften wie Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit, Thermokraft zwar von der örtlichen Temperatur $T(\vec{r})$ abhängen dürfen, nicht aber zwischen Orten \vec{r} gleicher Temperatur unterscheiden können. Das impliziert zudem eine Unempfindlichkeit bezüglich Strömen.

¹¹⁷ fürs Differenzieren im Dreidimensionalen, was im dritten Semester zum Handwerkszeug gehört

¹¹⁸ Jedenfalls »nicht-elektrischen« Ursprungs sein

Unter diesen Voraussetzungen wird die Gestalt der DGI zwar kaum einfacher, aber ihre Koeffizienten hängen nur noch von der örtlichen Temperatur ab.

$${}^w\dot{q}_{\text{ext}}(\vec{r}) = -\text{div} \left(\lambda(T(\vec{r})) \cdot \text{grad } T(\vec{r}) \right) + \text{div} \left(\varphi(T(\vec{r})) \cdot {}^e\vec{j}(\vec{r}) \right) + \text{div} \left(T(\vec{r}) \cdot \alpha(T(\vec{r})) \cdot {}^e\vec{j}(\vec{r}) \right) \quad (206)$$

Auf die zwei Terme mit der elektrischen Stromdichte wenden wir die Produktregel für Differenziation an:

$${}^w\dot{q}_{\text{ext}}(\vec{r}) = \text{div} \left(\overbrace{\lambda(T(\vec{r})) \cdot (-\text{grad } T(\vec{r}))}^{= {}^w\vec{j}_{\text{WL}}} \right) + \varphi \cdot \overbrace{\text{div } {}^e\vec{j}}^{=0} - \overbrace{(-\text{grad } \varphi)}^{= \vec{E}_{\text{ohmsch}}} \cdot {}^e\vec{j} + (T \cdot \alpha) \cdot \underbrace{\text{div } {}^e\vec{j}}_{=0} + \text{grad } (T \cdot \alpha) \cdot {}^e\vec{j} \quad (207)$$

$$= \text{div}(\lambda \cdot (-\text{grad } T)) - (\rho \cdot {}^e\vec{j}) \cdot {}^e\vec{j} + T \cdot (\text{grad } \alpha(T(\vec{r}))) \cdot {}^e\vec{j} - \alpha \cdot (-\text{grad } T) \cdot {}^e\vec{j} \quad (208)$$

Kettenregel: $\text{grad } \alpha(T(\vec{r})) = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \text{grad } T$

$${}^w\dot{q}_{\text{ext}} = \text{div}(\lambda \cdot (-\text{grad } T)) - (\rho \cdot {}^e\vec{j}) \cdot {}^e\vec{j} - \left(T \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right) \cdot (-\text{grad } T) \cdot {}^e\vec{j} - \alpha \cdot (-\text{grad } T) \cdot {}^e\vec{j} \quad (209)$$

$$\underbrace{\text{div}(\lambda \cdot (-\text{grad } T))}_{\text{Quellen/Senken}} = \underbrace{(\rho \cdot {}^e\vec{j}) \cdot {}^e\vec{j}}_{\text{Joule'sche Wärme}} + \underbrace{\left(T \cdot \frac{d\alpha}{dT} \right) \cdot (-\text{grad } T) \cdot {}^e\vec{j}}_{\text{Thomson-Wärme}} + \underbrace{\frac{\Pi}{T} \cdot (-\text{grad } T) \cdot {}^e\vec{j}}_{\text{Peltier-Wärmestau (!)}} + {}^w\dot{q}_{\text{ext}} \quad (210)$$

$$\text{div}({}^w\vec{j}_{\text{WL}}) = \left(\mu + \frac{\Pi}{T} \right) \cdot (-\text{grad } T) + (\rho \cdot {}^e\vec{j}) \cdot {}^e\vec{j} + {}^w\dot{q}_{\text{ext}} \quad (211)$$

Hier finden wir also die Terme aus vorangegangenen Abschnitten wieder.

Bestandteile identifizieren

Die Differenzialgleichung (203) beschreibt *nur die örtliche* Energiedichte. Räumlich verteilte Energie-Quellen bzw. -Senken geben Anlass zu zeitlichen Energie-Änderungen am festen Ort und/oder zu Energie-Abfluss in bzw. -Zufluss aus Nachbarregionen.

Die Ausdrücke für Quellen von Joule'scher Wärme und Thomson-Wärme sind in Glch (211) evident vorhanden, außerdem die Umrechnung von Peltier-Entropie zur Peltier-Wärme.

Reine *Durchgangs*-Energieröme lassen die örtliche Energiedichte unberührt – ihre Divergenz ist Null – ähnlich wie bei den Maxwell-Gleichungen braucht man mehr als nur eine Differenzialgleichung, nämlich weiterhin

- das Fourier-Gesetz für die Transit-Wärmestromdichte der Wärmeleitung gemäß Glchg (6).
In Glchg (210) findet man die zur Wärmeleitung gehörige Wärmestromdichte ${}^w\vec{j}_{\text{WL}}$ nur als Operand der Divergenz. Letztere gibt die Regeln vor, nach denen sich die Temperatur einstellen muss, damit eine stationär *lokal produzierte* Wärme(leistung) per Wärmeleitung als Wärmestrom abfließen kann.
- eine Formulierung für den Peltier-Effekt als Durchgangs-Entropie(!)stromdichte, die man in Anlehnung an Beziehungen (20) schreiben könnte als

$$\vec{S} = \alpha \cdot {}^e\vec{j} \quad \text{derart, dass} \quad \frac{{}^w\dot{Q}_{\text{Peltier}}}{T} = \dot{S} = \int_A \vec{S} \, d\vec{a} \quad (212)$$

Der Seebeck-Term $\vec{E}_{\text{thermo}} \cdot {}^e\vec{j}$ in Glchg (210) beschreibt die *örtliche Änderung* der Peltierwärme, die mit *Temperaturwechsel* bei konstanter Entropie verbunden ist – er vermittelt zwischen dem Peltier-Entropiestrom und dem Beitrag des Peltier-Effektes zu örtlichen *Energiedichten*.

Der Beitrag ${}^w\dot{q}_{\text{ext}}$ enthält Wärmequellen, die weder von der (örtlichen) Temperatur noch vom elektrischen Stromfluss abhängen beispielsweise mechanische Reibung oder (zu einem kontinuierlichen Zustrom gemittelte) Zerfallswärme radioaktiver Materialbestandteile.

11 Anhang zu W5

11.1 Das Sein des thermischen Gleichgewichts – und stationäre Arten des Nicht-Seins

Streng genommen gelten die üblichen Aussagen der Thermodynamik nur für die Situation des »*thermischen Gleichgewichtes*«, beispielsweise die Hauptsätze und insbesondere der Temperaturbegriff. Künstlich erzwungene „kleine“ Abweichungen davon führen zu Ausgleichsvorgängen „in Richtung“ des Gleichgewichtes, die mit Transport von Teilchen bzw. Ladung und/oder Energie verbunden sind. Hält man die kleine Abweichung dauerhaft aufrecht, so stellt sich eine vom Gleichgewicht abweichende »*stationäre Situation*« ein. Abhängig von der Art der äußeren Störung sind folgende Situationen und „Gesetze“ bzw. „Effekte“ geläufig:

	Gleichgewicht →	Peltier-E.	Ohm-G.	Kurzschluss	Seebeck-E.	Fourier-G.
Temperaturgefälle ?	↪ nein	nein	nein	ja →	ja →	ja →
Teilchenstrom (Drift) ?	↪ nein	ja →	↪ ja	↪ ja	nein	nein
Elektrisches Feld ?	↪ nein	¬	ja →	nein	↪ ja	¬
Wärmestrom ?	↪ nein	↪ ja	¬	↪ ja	¬	↪ ja
Teilchendichte ?	↪ fest	fest	fest	fest	fest	fest

Legende:

- nein : Muss der Experimentator sicherstellen
- ja → : Die eigentliche Vorgabe/Ursache
- ↪ : Die erwartete Auswirkung, proportional zur Ursache
- ¬ : Nicht im Fokus, nebensächlich

Hinweis: Die Zeile »*Teilchendichte*« soll daran erinnern, dass die im Festkörper beweglichen Ladungsträger eine Symbiose mit dem „Hintergrund“ der Atomrümpfe eingegangen sind. Insbesondere die bei Halbleitern auftretende temperaturabhängige Konzentration beweglicher Ladungsträger soll hier ausdrücklich nicht bestehen.

11.2 Insel für „Klassische Thermoelektrizität“

WARNUNG: Alle nachfolgenden modellhaften Vorstellungen sind unwahr, d.h. von der Realität weit entfernt – in einem Wort: UNREALISTISCH. Erstens appellieren sie an die Anschauung und die klassische Mechanik, zweitens werfen sie alle statistischen Gesichtspunkte der Wärmebewegung (Wahrscheinlichkeitsverteilung der Geschwindigkeiten) über Bord und rechnen in einem starren Zeit-Takt und mit einem einzigen (Temperatur-abhängigen Funktions-)Wert für den Betrag der Geschwindigkeit. Drittens wird – sobald ein Temperaturgefälle im Spiel ist – die Integration im kontinuierlichen dreidimensionalen Raum grob eingeschränkt auf Abzählen von sechs Richtungen, entsprechend der sechs Flächen eines Würfels.

Es ist ein bemerkenswerter, aber lediglich glücklicher Zufall, dass man damit eine konsistente Ansammlung von Befunden erhalten kann.

Wegen seiner Anschaulichkeit („großes mentales Kino“) und der ersichtlichen Bedeutung von Konsistenz-Anforderungen vermittelt es dennoch wertvolle Einblicke in die Thematik von Thermoelektrizität und Transport-Erscheinungen.

Solange man sich dieser Vorbehalte bewusst ist, kann die Kenntnisnahme dieses glücklichen Zufalls als eine Bereicherung der physikalischen Beobachtungen empfunden werden – beispielsweise als Grundlage für anschauliche Argumentationen im Rahmen des Grundstudiums, aber auch als Erinnerung an Bedingungen, die als Messlatte für „bessere“ Modelle dienen könnten.

11.2.1 Zutaten

Drei Materialien

Universelle Vorstellung: Neutraler Festkörper, bestehend aus ortsfesten Gitter-Atomen, die (teilweise) ionisiert sind, und frei beweglichen Ladungsträgern einheitlicher (Elementar-)Ladung und Masse. Tiefer gehende Ursachenforschung ist nicht vorgesehen.

n-Leiter: Bewegliche Träger jeweils einer negativen Elementarladung. Die Schar dieser Ladungsträger ist so gut wie inkompressibel, denn die zugehörigen Atomrümpfe sind ortsfest und zur Neutralität des Festkörpers unverzichtbar. Damit ist ihre Anzahldichte $n_{(-)}$ eine Materialkonstante, ein Gesichtspunkt, der Auswirkungen auf die modellhafte Beschreibung stationärer Situationen im Temperaturgefälle haben wird.

Nicht-klassische Anmerkung: Ins Auge gefasst ist ein so stark n-dotierter Halbleiter, dass bei der gewählten Temperatur T_0 die obere Grenz-Konzentration beweglicher Ladungsträger praktisch schon erreicht ist.

p-Leiter: Bewegliche Träger jeweils einer positiven Elementarladung. Die Schar dieser Ladungsträger ist so gut wie inkompressibel, denn die zugehörigen Atomrümpfe sind ortsfest und zur Neutralität des Festkörpers unverzichtbar. Damit ist ihre Anzahldichte $n_{(+)}$ eine Materialkonstante, ein Gesichtspunkt, der Auswirkungen auf die modellhafte Beschreibung stationärer Situationen im Temperaturgefälle haben wird.

Nicht-klassische Anmerkung: Diese beweglichen positiven Ladungsträger sind sog. Quasiteilchen. Im Bändermodell spielt ein Ensemble von $N - \Delta N$ Elektronen Theater: Es tut so, als ob es aus ΔN (positiven) Quasiteilchen bestünde und weiterhin aus N (negativen) Elektronen, welche nicht (mehr) zur Leitung beitragen, weil sie ein komplett gefülltes Band ergeben. Auch hier soll die Grenz-Konzentration praktisch bereits erreicht sein.

Beliebig-Leiter: Ein Material, das im Vergleich zu p- und n-Leiter erheblich¹¹⁹ mehr bewegliche Ladungsträger enthält, und zwar sowohl vom p- als auch vom n-Charakter, je nach Bedarf. Entsprechend sollen elektrische und Wärme-Leitfähigkeit erheblich besser, d.h. die entsprechenden Leitungswiderstände vernachlässigbar gegenüber denen der ersten zwei Materialien sein. Zudem wird dieses Material auf einheitlicher Temperatur gehalten; um Auswirkungen eines Temperaturgefälles brauchen wir uns nicht zu sorgen.

Nicht-klassische Anmerkung im Bändermodell: Ins Auge gefasst ist ein Metall mit halb gefülltem Leitungsband, welches man wechselweise interpretieren kann als halb voll (mit gaaanz vielen negativen Ladungsträgern) oder als halb leer (mit gaaanz vielen positiven Quasiteilchen).

11.2.2 Modell-Annahmen und Materialkonstanten der p- und n-Leiter

Die Annahmen sind angeordnet in Richtung zunehmender Vergrößerung. Zur Behandlung des Peltier-Effektes genügen die Annahmen ›1‹ bis ›3‹, die elektrische Leitfähigkeit kommt zwar ohne ›2‹ aus, benötigt ansonsten aber ›1‹ bis ›7‹. Mit Hinzunahme eines Temperaturgefälles werden die restlichen Annahmen ebenfalls gebraucht.

›1‹ Im Wesentlichen betrachten wir ideale Gase mit strukturlosen Teilchen. Im thermischen Gleichgewicht ist der Mittelwert der Geschwindigkeits-Vektoren gleich Null.

¹¹⁹ Anzahldichte mindestens Faktor 1000 größer

- ›2‹ Wir machen Gebrauch vom Gleichverteilungssatz:
Jedes Teilchen trägt (im Mittel) die Energie $3kT/2$ mit sich, und zwar als kinetische Energie.
- ›3‹ Jedes Teilchen im \pm -Leiter habe einheitlich die Ladung ${}^e q = \pm e$. Dabei ist e die (absolute) Elementarladung.
- ›4‹ Eine wichtigen Besonderheit: Diese Gase sind inkompressibel,¹²⁰ das bedeutet konstante Konzentration n der Ladungsträger – ein Gesichtspunkt, der sich auf die modellhafte Beschreibung stationärer Situationen im Temperaturgefälle auswirken wird. Beim idealen Gas *neutraler* Partikel wäre die lokale (Anzahl-)Dichte bei konstantem Druck nämlich nicht konstant.
- ›5‹ Gleiche Masse (z.B. Elektronenmasse m) pro Träger.
- ›6‹ Gleiche Konzentration der Ladungsträger in n-Leiter und p-Leiter, $n = n_{(-)} = n_{(+)}$.
Diese Annahme hat (mit einigen weiteren) das Ziel, dass sich n-Leiter und p-Leiter *ausschließlich im Vorzeichen* ihrer Ladung unterscheiden. Dadurch werden ihre Leitfähigkeiten und (vom Vorzeichen abgesehen) Seebeck- und Peltier-Koeffizienten übereinstimmen – eine goldene Brücke zur *praktischen* Verwirklichung der »Kurzschluss-Situation ohne elektrischem Feld« mit Hilfe des „Beliebig-Leiters“.
- ›7‹ Es gibt eine einzige, konstante „Zeit des freien Ladungsträger-Fluges“ zwischen aufeinander folgenden Stößen mit Atomrümpfen – wir nennen sie τ oder zuweilen auch τ_{Flug} , um sie deutlich von der halb so großen Relaxationszeit τ_{relax} abzuheben.
- ›8‹ Unmittelbar nach einem Stoß ist die neue Fluggeschwindigkeit $v(T)$ von der Temperatur T des Start-Ortes bestimmt, und zwar nach dem Gleichverteilungssatz des klassischen idealen Gases:

$$\frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T \quad (213)$$

Insbesondere ist sie eindeutig bestimmt!

Diese Annahme stellt eine großzügige Vereinfachung dar, denn sie räumt alle mathematischen Herausforderungen aus dem Weg, die herrühren von Details der Teilchenbewegung wegen einer Wahrscheinlichkeitsverteilung ihrer Geschwindigkeitsvektoren.

- ›9‹ Unmittelbar nach einem Stoß ist die neue Flugrichtung \hat{v} völlig zufällig, d.h. ihre Wahrscheinlichkeitsverteilung räumlich isotrop.
Wie schon die vorangehende, so lässt sich auch diese Annahme nur so lange rechtfertigen, wie die „wahre“ Wahrscheinlichkeitsverteilung isotrop ist.
- ›10‹ Die bei ungestörtem freien Flug zurückgelegte Weglänge nennen wir ℓ . Sie ist durch den Start-Ort und die feste Flugzeit gegeben per

$$\ell^2 = \tau^2 \cdot v^2 = \tau^2 \cdot \frac{3 \cdot k \cdot T}{m} \quad (214)$$

In v und ℓ liegt ein Anlass für Komplikationen des vereinfachenden Ersatzes von Teilchengeschwindigkeiten gegen ihre Ensemble-Mittelwerte: Der Mittelwert $\langle v \rangle$ des Betrages der Teilchen-Geschwindigkeiten stimmt nur „ungefähr“ mit der Wurzel aus dem Mittelwert des Geschwindigkeits-Quadrates überein. Bei Einsatz der Boltzmann-Verteilung gilt (siehe z.B. Adam/Hittmair oder Schmiedel)

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} \cdot \sqrt{\frac{8}{3\pi}} = \langle v \rangle = \langle \sqrt{\vec{v}\vec{v}} \rangle \quad \sqrt{\frac{8}{3\pi}} = 0.921 \simeq 1 \quad (215)$$

¹²⁰ Grund sind *nicht* die Teilchenabmessungen (\rightarrow Flüssigkeit), sondern die innige elektrostatische Kopplung an den kompensierenden, ortsfesten Ladungshintergrund der Atomrümpfe.

Um diese Ungenauigkeit möglichst gut zu kompensieren, wollen wir Zwischen- und Endergebnisse in eine Gestalt nur mit τ_{Flug} und Temperaturen bringen, also ohne ℓ oder ν . Um das zu bewerkstelligen, gewinnen wir aus (214) folgende Beziehungen:

$$2\nu \cdot \frac{d\nu}{dT} = \frac{d\nu^2}{dT} = \frac{3 \cdot k}{m} \quad (216)$$

$$\frac{1}{\nu} \cdot \frac{d\nu}{dT} = \frac{3 \cdot k}{m} \cdot \frac{1}{2\nu^2} = \frac{3 \cdot k}{m} \cdot \frac{m}{6 \cdot k \cdot T} = \frac{1}{2 \cdot T} \quad (217)$$

Taylor-Entwicklung bis zur ersten Ordnung

($\Delta \vec{r} = \vec{r} - \vec{r}_0$) und ($\Delta T = T(\vec{r}) - T_0$) mit ($T_0 = T(\vec{r}_0)$):

$$T(\vec{r}) = T_0 + \Delta T = T_0 + \Delta \vec{r} \cdot \text{grad } T|_{\vec{r}_0} \quad (218)$$

$$\nu(T_0 + \Delta T) = \nu(T_0) \cdot \left(1 + \frac{1}{\nu(T_0)} \cdot \frac{d\nu}{dT} \Big|_{T_0} \cdot \Delta T\right) \stackrel{(217)}{=} \nu(T_0) \cdot \left(1 + \frac{\Delta T}{2 \cdot T_0}\right) \quad (219)$$

$$\frac{\nu(T)}{\nu(T_0)} = \frac{\ell(T)}{\ell(T_0)} = \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta T}{T_0}\right) \quad (220)$$

Sobald der Temperaturgradient parallel¹²¹ zur x -Achse ist, d.h. $T(\vec{r}) = T(x, y_0, z_0) = T(x)$, gilt:

$$\frac{T(x)}{T_0} = 1 + \frac{\Delta x}{T_0} \frac{dT}{dx} \Big|_{x_0} \quad (221)$$

$$\frac{\nu(x)}{\nu_0} = \frac{\ell(x)}{\ell_0} = 1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta x}{T_0} \frac{dT}{dx} \Big|_{x_0} \quad (222)$$

Wir führen den reinen Zahlenfaktor

$$\xi \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\Delta x}{\ell_0} \quad (223)$$

ein, außerdem den dimensionslosen „Entwicklungs-Parameter“ β – es sei also immer $|\beta| \ll 1$ –

$$\beta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\ell_0}{T_0} \cdot \frac{dT}{dx} \Big|_{T_0} \quad . \text{ Hiermit gilt} \quad (224)$$

$$\frac{\Delta x}{T_0} \frac{dT}{dx} \Big|_{x_0} = \xi \beta \quad , \text{ also} \quad \frac{\nu(x)}{\nu_0} = \frac{\ell(x)}{\ell_0} = 1 + \beta \xi / 2 \quad \text{und} \quad \frac{T(x)}{T_0} = 1 + \beta \xi \quad (225)$$

Die Beziehungen (225) werden wir wiederholt ausnutzen zur Berechnung von Wärme- und Thermodiffusions-Strömen.

11.2.3 (Isothermer) Peltier-Koeffizient

Es liegt eine einheitliche Temperatur T_0 vor. Es gibt daher keine Thermospannungen, höchstens ohmsche Spannungsabfälle bzw. ein elektrisches Feld $\vec{E} = \rho \cdot \vec{j}$ als Antwort auf eine vorgegebene Stromdichte \vec{j} . Wärmeproduktion beschränkt sich auf Joule'sche Wärme(energiedichte) gemäß $(\rho \cdot \vec{j}) \cdot \vec{j}$ und ist vernachlässigbar, denn sie geht quadratisch in $|\vec{j}|$.

Diese Situation ist dem thermischen Gleichgewicht noch sehr nahe: Überall einheitliche Temperatur; bei quasistatischem Ablauf (d.h. im Grenzfall $\epsilon I \rightarrow 0$) entfällt die Joule'sche Wärmeproduktion.

¹²¹ beide Richtungen kommen in Betracht, Gefälle wie Anstieg

Zwar ist das elektrische Feld proportional zur vorgegebenen elektrischen Stromdichte eine Störung, der Einfluss auf die Wärmeproduktion aber vernachlässigbar.

Mit Hilfe der Teilchen(anzahl)-Stromdichte $^{(1)}\vec{j}$ berechnen wir die Peltier-Wärmestromdichte $^w\vec{j}_{\text{Peltier}}$ aus der elektrischen Stromdichte $^e\vec{j}$ wie folgt:

$$^w\vec{j}_{\text{Peltier}} \stackrel{2\text{c}}{=} ^{(1)}\vec{j} \cdot \frac{3}{2} kT_0 \stackrel{3\text{c}}{=} \frac{^e\vec{j}}{e} \cdot \frac{3}{2} kT_0 \stackrel{\text{def}}{=} \Pi \cdot ^e\vec{j} \quad (226)$$

$$\Pi = \frac{3}{2} \frac{kT_0}{e} \quad (227)$$

Diese Rechnung ist sinngemäß auch im Kontext des Versuches W 5 zu finden, und zwar im Abschnitt 6.1.1 ab Seite 29.

11.2.4 (Isotherme) Elektrische Leitfähigkeit

Es liegt eine einheitliche Temperatur T_0 vor. Ohne ein elektrisches Feld (das bedeutet thermisches Gleichgewicht) wäre der vektorielle Mittelwert der Teilchengeschwindigkeiten Null.

Vorstellung: Zum Zeitpunkt t_0 erfahren alle Träger einen Stoßvorgang, danach bewegen sie sich über den Zeitraum τ im freien Flug. Die Geschwindigkeiten entwickeln sich für jedes Teilchen auf gleiche Weise additiv fort:

$$\vec{v}_i(t) = \vec{v}_i(t_0 + \Delta t) = \vec{v}_i(t_0) + \frac{e}m \cdot \vec{E} \cdot \Delta t \quad (228)$$

Während der gesamten Flugdauer bleibt $\vec{v}_i(t_0)$ gültig – dieser Bestandteil ist gleich seinem Zeitmittel über die Dauer τ . Das Zeitmittel des zweiten Summanden ist für alle Teilchen identisch:

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt' \cdot \vec{v}_i(t') = \vec{v}_i(t_0) + \frac{1}{\tau} \frac{e}m \cdot \vec{E} \int_0^\tau dt' \cdot t' = \vec{v}_i(t_0) + \frac{\tau}{2} \frac{e}m \cdot \vec{E} = \vec{v}_i(t_0) + \vec{v}_{\text{Drift}} \quad (229)$$

Bei Summation zum Volumen- oder Ensemble-Mittelwert ($\sum_i \vec{v}_i / \sum_i 1$) verschwindet $\vec{v}_i(t)$ wegen Isotropie der Start-Richtungen. Übrig bleibt die Driftgeschwindigkeit

$$\langle \vec{v}(\vec{E}) \rangle = \vec{v}_{\text{Drift}} = \frac{e}m \cdot \frac{\tau}{2} \cdot \vec{E} \quad (230)$$

Ergo gilt für Teilchenstromdichte $^{(1)}\vec{j}$ bzw. Ladungsstromdichte $^e\vec{j}$

$$^{(1)}\vec{j} = n \cdot \vec{v}_{\text{Drift}} = \frac{n \cdot e}m \cdot \frac{\tau_{\text{Flug}}}{2} \cdot \vec{E} \quad (231)$$

$$^e\vec{j} = e \cdot ^{(1)}\vec{j} = \frac{n \cdot e^2}{m} \cdot \frac{\tau_{\text{Flug}}}{2} \cdot \vec{E} = \sigma \cdot \vec{E} \quad \sigma = \frac{n \cdot e^2}{m} \frac{\tau_{\text{Flug}}}{2} \quad (232)$$

Diese Situationsbeschreibung und Rechnung ist auch im Kontext des Versuches W 11 zu finden, und zwar im Abschnitt 5.2 ab Seite 23.

Hinweis: Nimmt man Annahmen 8c und 9c hinzu, so bleibt obige Betrachtung auch im Temperaturgefälle gültig, denn es kommt nur auf die Startgeschwindigkeiten $\vec{v}_i(t_0)$ an – und deren Schar-Mittelwert ist weiterhin Null (man bildet ihn nun für jede Ebene isothermer Start-Orte separat). Deshalb darf (232) unverändert in der folgenden „kubistischen“ Modellierung genutzt werden.

11.2.5 (Isothermer) Peltier-Effekt, mit \vec{E} -Feld formuliert

Kombiniert man die Situationen der vorigen zwei Abschnitte, so lässt sich die Peltier-Wärmestromdichte als Folge der vom \vec{E} -Feld getriebenen Stromdichte ausdrücken

$${}^w\vec{J}_{\text{Peltier}} \stackrel{3c}{=} \frac{1}{e} \cdot \frac{3}{2} k T_0 \cdot {}^e\vec{j} = \left(\frac{3}{2} \frac{k}{e} \cdot T_0 \right) \cdot \left(\frac{n \cdot e q^2}{m} \cdot \frac{\tau}{2} \right) \cdot \vec{E} = \Pi \cdot \sigma \cdot \vec{E} \quad (233)$$

Diese Schreibweise werden wir bei der Diskussion der Kurzschluss-Situation im Temperaturgefälle antreffen.

11.3 Die „kubistische“ Modellierung

Das Ziel dieses Projektes besteht darin, Rechenwege extrem zu vereinfachen. Dabei soll die physikalische Vorstellung immer im Blickfeld bleiben. Die Vereinfachung besteht weitgehend darin, »thermische Mittelwerte« (über Teilchen-Ensembles) in einem möglichst frühen Stadium zu bilden, nämlich als Ensemble-Mittelwerte der kinetischen Energie ($mv^2/2 = 3kT/2m$) über Volumina, deren Abmessungen sich an der „Reichweite“ des freien Fluges orientieren – kleiner geht es wirklich nicht mehr.

In Tabelle 1 sind die Resultate dieser Modellierung zusammengestellt. Als empirische Vorkenntnis werden Ohm'sches und Fourier'sches Gesetz vorausgesetzt

$${}^e\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} \qquad {}^w\vec{j} = \lambda \cdot (-\text{grad } T) \quad (234)$$

und ihre Konsequenz, dass homogen stationäre Vorgaben (\vec{E} -Feld bzw. Temperaturgefälle habe an jedem Ort denselben Wert) zu homogen stationären Ladungs- bzw. Wärmeflüssen führen (die jeweiligen Stromdichten haben an jedem Ort denselben Wert). Eine »Selbst-Konsistenz« der Stationarität ist bedeutsam – wir benötigen vom Ort unabhängige Koeffizienten σ und λ , damit bei fortschreitender Zeit das Ladungs- bzw. Wärme-Inventar einer Raumregion unverändert bleibt. Der vorige letzte Halbsatz ist

Das oberste Gebot der Modellierung: Ladungs- bzw. Wärme-Inventar einer/jeder Raumregion muss bei fortschreitender Zeit unverändert bleiben.

Zeile #2 der Tabelle zeigt, dass der Modellwert für den Koeffizienten σ unter der Prämisse einheitlicher Flugzeit τ_{Flug} tatsächlich unabhängig von Ort ist.

Zeile #4 ist problematisch – ein als Antrieb vorgesehene Temperaturgefälle bedeutet auch Orts-abhängige Temperatur $T(\vec{r})$. Nur ein „infinitesimales“ Temperaturgefälle ist mit Stationarität verträglich; der Koeffizient λ wird mit Hilfe der Zeile #12 gebildet als Quotient „Wärmestromdichte geteilt durch Temperaturgefälle“ für den Grenzfall „Gefälle beliebig schwach“.

Die kleinst-möglichen Teilvolumina der Modellierung sollen das in den Blick gefasste dreidimensionale Raumgebiet¹²² lückenlos abdecken und dürfen dabei nicht überlappen. Sie sollen „alle praktisch gleich aussehen“, im Falle des globalen thermischen Gleichgewichtes sogar „exakt gleich“.

Würfel mit Kantenlänge ℓ_0 sind die nächstliegende Wahl. Es werden „kleine, aber stationäre“ Störungen des globalen thermischen Gleichgewichtes präpariert. Diese Störungen sollen sich in einer lokalen Betrachtung durch eine Art homogenes Kraftfeld beschreiben lassen, nämlich eine eindimensionale Parametrisierung längs der x -Achse der Würfel ermöglichen, wobei dank der „Kleinheit“ eine Beschreibung in niedrigster, d.h. linearer Ordnung der Störungsstärke ausreicht.

11.3.1 Spielregeln und Konventionen für die „kubistische“ Modellierung

Alle Modell-Annahmen aus Abschnitt 11.2.2 sind in Kraft. Sie kommen bei Präparation und Analyse der nachfolgend entwickelten, feldfreien »Kurzschluss-Situation« zum Tragen.

¹²² ein unscharfer Ausschnitt von ungefähr fünf Flugstrecken in jeder Richtung

Tabelle 1: Isotherme Resultate, danach Kurzschluss-Befunde der „kubistischen“ Modellierung

#	Größe	Resultat	Antrieb	Bedingung	Hinweis
1	Peltier-Koeffizient	$\Pi = \frac{3}{2} \frac{k}{\pm e} \cdot T$	$e\vec{j}$	$-\text{grad } T = 0$	$e_J \neq 0$
2	Elektr. Leitfähigkeit	$\sigma = \frac{n e^2}{m} \frac{\tau_{\text{Flug}}}{2}$	\vec{E}	$-\text{grad } T = 0$	$e_J \neq 0$
3	Seebeck-Koeffizient	$\alpha = \frac{3}{2} \frac{k}{\pm e}$	$-\text{grad } T$	$\vec{E} = 0$	$e_J \neq 0$
4	Wärmeleitfähigkeit	$\lambda = \frac{3}{2} \frac{\tau_{\text{Flug}}}{2} \cdot \frac{k^2 n}{m} \cdot T$	$-\text{grad } T$	$\vec{E} = 0$	$e_J \neq 0$
5	Lorenz-Zahl	$L = \frac{\lambda}{T \cdot \sigma} = \frac{3}{2} \frac{k^2}{e^2}$			
6	Thermoelektrische Güteziffer	$zT = \frac{\alpha^2}{L} = \frac{3}{2}$			

Zwischenergebnisse von Belang:

#	Größe	Resultat	Beleg
7	Teilchen-Stromdichte (Konvektion)	${}^{(1)}J_{x,\text{thermo}} = \frac{3}{2} \frac{nk}{m} \frac{\tau_{\text{Flug}}}{2} \cdot \left(-\frac{dT}{dx}\right)$	(252)
8	Teilchen-Stromdichte (Diffusion)	${}^{(1)}J_{x,\text{diffu}} = \frac{3}{2} \frac{nk}{m} \frac{\tau_{\text{Flug}}}{2} \cdot \left(-\frac{dT}{dx}\right)$	(270)
9	elektrische Stromdichte (Konvektion)	$e J_{x,\text{thermo}} = \frac{3}{2} \frac{k}{e_q} \frac{n \cdot e q^2}{m} \frac{\tau_{\text{Flug}}}{2} \cdot \left(-\frac{dT}{dx}\right)$	(253)
10	Wärmestromdichte (Konvektion)	$w J_{x,\text{Peltier}} = \frac{9}{4} \frac{nk^2}{m} \frac{\tau_{\text{Flug}}}{2} \cdot T \cdot \left(-\frac{dT}{dx}\right)$	(256)
11	Wärmestromdichte (Diffusion)	$w J_{x,\text{diffu}} = \frac{15}{4} \frac{nk^2}{m} \frac{\tau_{\text{Flug}}}{2} \cdot T \cdot \left(-\frac{dT}{dx}\right)$	(276)
12	Wärmestromdichte (nur Wärmeleitung)	$w J_{x,\text{WL}} = \frac{15-9}{4} \frac{nk^2}{m} \frac{\tau_{\text{Flug}}}{2} \cdot T \cdot \left(-\frac{dT}{dx}\right)$	(278)

Mathematische »Parkettierung«

Den dreidimensionalen Ortsraum denken wir uns lückenlos und überlappungsfrei überdeckt von achsenparallel aufgereihten Würfeln mit infinitesimaler Kantenlänge u , also auch infinitesimalem Volumen u^3 . Bei (mathematischer) Notwendigkeit lässt sich u „beliebig verkleinern“. In Kombination mit einer konstanten Anzahldichte n der beweglichen Partikel hat $n \cdot u^3$ die Bedeutung der »durchschnittlichen Teilchenzahl im Volumen u^3 «. Wir werden zwar nicht in diesem infinitesimalen Maßstab rechnen, ihn aber bei mancher Argumentation im Unterbewusstsein behalten.

Physikalische »Parzellierung« von Zeit und Raum

Der zeitliche Ablauf wird als Aneinanderreihung gleich großer Intervalle der Dauer $\tau = \tau_{\text{Flug}}$ betrachtet. Zum Zeitpunkt des Übergangs von einem Zeitintervall in den Nachfolger wird „Bilanz gezogen“ – nachfolgend wird sich zeigen, was damit gemeint ist. Wir stellen uns vor, dass der Flug jedes (!) Par-

Autor: Dr. Claus-D. Bredl

W+

tikels zum Intervallbeginn beginnt und mit einem Stoß (mit Atomrümpfen) nach Ablauf von τ zum Bilanzierungszeitpunkt endet.

In Zustand des (globalen) thermischen Gleichgewichtes,

welcher stationär, isotherm (bei Temperatur T_0) und stromlos¹²³ ist, wird der Raum lückenlos und überlappungsfrei von achsenparallel aufgereihten Würfeln (»Parzellen«) der Kantenlänge ℓ_0 überdeckt. Wie üblich, ist $\ell_0 = \tau \cdot v_0$ die freie Flugstrecke über die gesamte Flugdauer τ , und wir setzen $v_0^2 = 3kT_0/m$.

Die Einteilung des Raumes in Parzellen ist nicht von Dauer; jeweils nach Ablauf des Taktintervalls τ kann sie bei der Bilanzierung revidiert/fortgeschrieben/angepasst werden.

11.3.2 Einschränkung auf „kubistische“ Bewegungsrichtungen im Temperaturgefälle

Jedem Teilchen stehen genau sechs gleichberechtigte Abflugvektoren zur Verfügung: $\pm\hat{x} \cdot v(T)$, $\pm\hat{y} \cdot v(T)$ und $\pm\hat{z} \cdot v(T)$. Der Betrag seiner Startgeschwindigkeit $v(T)$ wird von der Temperatur $T(\vec{r})$ des Ausgangsgebietes bestimmt, also auch $v_0 = v(T_0)$.

Mit all diesen Vereinbarungen ist folgendes Sprach-Beispiel geklärt:

»Pro Zeitraum τ verlassen im Mittel $n \cdot u^3/6$ Teilchen das am Ort \vec{r} liegende Volumen u^3 in positiver x -Richtung – und zwar mit der Geschwindigkeit $v(T(\vec{r})) = \sqrt{3kT(\vec{r})/m}$ «.

Die bisherige Formulierung der „kubistischen“ Bewegung ist unvollständig, da sie nur den Geschwindigkeitsvektor zum Zeitpunkt des Abfluges reglementiert. Falls der Flug (mechanisch) kräftefrei ist, bleiben Betrag und Richtung der Bewegung natürlich unverändert über die gesamte Flugzeit bestehen.

Zusatzregelung für Temperaturgefälle in x -Richtung: Damit das »Oberste Gebot der Modellierung« erfüllt werden kann, werden die Parzellen abhängig von der x -Koordinate ihres Zentrums geringfügig verzerrt (in x -Richtung gedehnt/gestaucht, was in Tabelle 2 auf Seite 98 dokumentiert ist). Als »thermisch äquivalent« gelten Parzellen, deren mittlere Temperaturen übereinstimmen. Teilchenbewegung in und zwischen äquivalenten Parzellen unterliegt keinen weiteren Einschränkungen. Bei vorliegendem Temperaturgefälle sind thermisch äquivalente Parzellen nur noch parallel zur (y, z) -Ebene zu finden: nur für einheitliche Abszisse x gilt einheitliche Temperatur $T(x)$.

Übertritte zwischen nicht-äquivalenten Parzellen sind ausschließlich orthogonal zur Parzellenwand zulässig

– dafür wurden die Verzerrungen gemäß Tabelle 2 konstruiert, anderenfalls würde das oberste Gebot verletzt.

Als unmittelbare Konsequenz dieser Zusatzregelung ist die „kubistische“ Modellierung nur anwendbar auf Situationen, in denen das Skalarprodukt $\vec{E} \cdot \text{grad } T$ exakt Null ist – dazu gehören alle isothermen Situationen und alle „feldfreien“. Die Zeilen #1 bis #4 der Tabelle 1 weisen in den Spalten »Antrieb« und »Bedingung« ausdrücklich auf Erfüllung dieser Zusatzregelung hin.

Um den Lesefluss beim Aufbau der Parzellierung nicht zu unterbrechen, erfolgten die (isothermen!) Rechengänge zur elektrischen Leitfähigkeit (Abschnitt 11.2.4) und zum Peltier-Koeffizient (Abschnitt 11.2.3) bereits im Vorfeld, denn sie brauchen nicht auf Parzellengrenzen zu achten.

11.3.3 Präparation einer stationären Situation mit Temperaturgefälle in x -Richtung

Dieses Ansinnen macht nur in einem endlichen x -Intervall Sinn, weil die Temperatur durch den absoluten Nullpunkt nach unten beschränkt ist. Wir denken uns zwei „geeignete Wärmebäder“ fester Temperaturen T_{warm} und T_{kalt} an festen, entfernten x -Positionen x_{warm} bzw. x_{kalt} , welche bedarfsgerecht Wärmeströme liefern oder aufnehmen können. Außerdem sollen dort „geeignete Teilchenquellen/-senken“ bereit stehen, um benötigte Teilchenströme zu liefern bzw. eintreffende Teilchenströme aufzunehmen.

¹²³ Soll heißen: vektorielle Mittelwerte von Geschwindigkeiten und Stromdichten sind alle gleich Null.

Arbeitshypothese: Die Anzahldichte n ist konstant, das Temperaturgefälle ebenfalls. Wir werden zeigen, dass damit eine stationäre Situation möglich ist – was diese Annahmen nachträglich legitimiert.

Das Gefälle¹²⁴ bestehe nur aus einer x -Komponente und betrage konstant¹²⁵

$$-\frac{dT}{dx} = -\frac{T_{\text{warm}} - T_{\text{kalt}}}{x_{\text{warm}} - x_{\text{kalt}}} \quad (235)$$

Es soll als „kleine“ Störung des thermischen Gleichgewichts aufgefasst werden, und wir übernehmen den dazu proportionalen, dimensionslosen »Entwicklungsparameter β « von (224):

$$\beta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\ell_0}{T_0} \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x_0} \quad |\beta| \ll 1 \quad \text{bzw. „}\beta \text{ sei infinitesimal“} \quad (236)$$

¹²⁴ Gefälle ist negativer Anstieg, daher dem Gradient entgegengesetzt

¹²⁵ natürlich nur zwischen x_{warm} und x_{kalt}

Tabelle 2: Abszissen der Parzellenränder im zeitlichen Fortschritt

Parzelle	$t = 0$	$t = \tau$	$t = 2\tau$
rechts R4	$\xi = +4 + \frac{16\beta}{4} \pm \left(1 + \frac{8\beta}{4}\right)$ $\Delta\xi = 1 + \frac{7\beta}{4}$		
links rechts R3	$\xi = +3 + \frac{9\beta}{4} \pm \left(1 + \frac{6\beta}{4}\right)$ $\Delta\xi = 1 + \frac{5\beta}{4}$	$\xi = +3 + \frac{8\beta}{4} \pm \left(1 + \frac{6\beta}{4}\right)$ $\Delta\xi = 1 + \frac{5\beta}{4}$	
links rechts R2	$\xi = +2 + \frac{4\beta}{4} \pm \left(1 + \frac{4\beta}{4}\right)$ $\Delta\xi = 1 + \frac{3\beta}{4}$	$\xi = +2 + \frac{3\beta}{4} \pm \left(1 + \frac{4\beta}{4}\right)$ $\Delta\xi = 1 + \frac{3\beta}{4}$	$\xi = +2 + \frac{2\beta}{4} \pm \left(1 + \frac{4\beta}{4}\right)$ $\Delta\xi = 1 + \frac{3\beta}{4}$
links rechts R1	$\xi = +1 + \frac{1\beta}{4} \pm \left(1 + \frac{2\beta}{4}\right)$ $\Delta\xi = 1 + \frac{1\beta}{4}$	$\xi = +1 + \frac{0\beta}{4} \pm \left(1 + \frac{2\beta}{4}\right)$ $\Delta\xi = 1 + \frac{1\beta}{4}$	$\xi = +1 - \frac{1\beta}{4} \pm \left(1 + \frac{2\beta}{4}\right)$ $\Delta\xi = 1 + \frac{1\beta}{4}$
links rechts L1	$\xi = +0 + \frac{0\beta}{4} \pm \left(1 + \frac{0\beta}{4}\right)$ $\Delta\xi = 1 - \frac{1\beta}{4}$	$\xi = -0 - \frac{1\beta}{4} \pm \left(1 + \frac{0\beta}{4}\right)$ $\Delta\xi = 1 - \frac{1\beta}{4}$	$\xi = -0 - \frac{2\beta}{4} \pm \left(1 + \frac{0\beta}{4}\right)$ $\Delta\xi = 1 - \frac{1\beta}{4}$
links rechts L2	$\xi = -1 + \frac{1\beta}{4} \pm \left(1 - \frac{2\beta}{4}\right)$ $\Delta\xi = 1 - \frac{3\beta}{4}$	$\xi = -1 + \frac{0\beta}{4} \pm \left(1 - \frac{2\beta}{4}\right)$ $\Delta\xi = 1 - \frac{3\beta}{4}$	$\xi = -1 - \frac{1\beta}{4} \pm \left(1 - \frac{2\beta}{4}\right)$ $\Delta\xi = 1 - \frac{3\beta}{4}$
links rechts L3	$\xi = -2 + \frac{4\beta}{4} \pm \left(1 - \frac{4\beta}{4}\right)$ $\Delta\xi = 1 - \frac{5\beta}{4}$	$\xi = -2 + \frac{3\beta}{4} \pm \left(1 - \frac{4\beta}{4}\right)$ $\Delta\xi = 1 - \frac{5\beta}{4}$	$\xi = -2 + \frac{2\beta}{4} \pm \left(1 - \frac{4\beta}{4}\right)$
links rechts L4	$\xi = -3 + \frac{9\beta}{4} \pm \left(1 - \frac{6\beta}{4}\right)$ $\Delta\xi = 1 - \frac{7\beta}{4}$	$\xi = -3 + \frac{8\beta}{4} \pm \left(1 - \frac{6\beta}{4}\right)$	
links	$\xi = -4 + \frac{16\beta}{4} \pm \left(1 - \frac{8\beta}{4}\right)$		

Zentrums-nahe Parzellen, dabei sind $\xi = \text{Begrenzungen} \pm (\text{Reichweiten})$ normiert auf $\xi = x/\ell_0$, ebenso die Intervallbreiten $\Delta\xi$. Letztere sind proportional zum Parzellenvolumen, bei konstanter Anzahldichte also auch zum Teilcheninventar der Parzelle.

Ausstehend für zukünftige Überarbeitung: Diese Tabelle benötigt eine exemplarische Visualisierung; provisorisch auf Millimeterpapier, dauerhaft per Inkscape o.ä. !

Natürlich soll $T(x_0) = T_0$ gelten – das ist die vom ursprünglichen thermischen Gleichgewicht übernommene Temperaturangabe, und x_0 soll ungefähr mittig zwischen x_{warm} und x_{kalt} liegen, beispielsweise $x_0 = (x_{\text{warm}} + x_{\text{kalt}})/2$. OBdA setzen wir für den Anfangszeitpunkt $x_0(t=0) = 0$.

Konkrete Koordinaten im globalen thermischen Gleichgewicht

Die Positionierung in der (y, z) -Ebene ist unerheblich. Wir verwenden $\xi = x/\ell_0$ längs der x -Achse, die auf $\ell_0 = \tau \cdot v(T_0)$ bezogene dimensionslose Skaleneinteilung wie schon in (223). Der Ursprung $\xi=0$ sei (Teil der) Grenzfläche zwischen den Parzellen L1 (links) und R1 (rechts). Begrenzungen der Parzelle R1 (erste rechts-seitige Parzelle) sind

$\xi_{\text{links}}(\text{R1}) = 0$ und $\xi_{\text{rechts}}(\text{R1}) = 1$; für die zweite rechts-seitige Parzelle gilt

$\xi_{\text{links}}(\text{R2}) = 1$ und $\xi_{\text{rechts}}(\text{R2}) = 2 \dots$

Analoges betrifft die links-seitigen Parzellen:

$\xi_{\text{links}}(\text{L1}) = -1$ und $\xi_{\text{rechts}}(\text{L1}) = -0$,

$\xi_{\text{links}}(\text{L2}) = -2$ und $\xi_{\text{rechts}}(\text{L2}) = -1 \dots$

Dies sind die eingerahmten Angaben in der Tabelle 2 (Seite 98). Wie am Auftreten des Parameters β erkennbar, ist Tabelle 2 für Situationen im Temperaturgefälle konzipiert; für obige isotherme Schilderung setze man $\beta=0$.

Nach Ablauf eines Zeitschrittes τ hat jede Parzelle mit jedem ihrer sechs Nachbarn ein Sechstel ihres Inventars ausgetauscht. Jedes Teilchen ist in eine der sechs Nachbar-Parzellen übergewechselt und findet sich dort an derselben Relativ-Position wieder wie beim Abflug. Im thermischen Gleichgewicht ($\beta=0$) besteht kein Anlass, die Parzellierung abzuändern.

Koordinaten bei Temperaturgefälle – und ihre zeitliche Fortschreibung

Die »Flugstrecke« bzw. Reichweite $\ell(T(x)) = \ell(T(\xi \cdot \ell_0)) = \tau \cdot v(T(\xi \cdot \ell_0))$ eines Teilchens hängt nun von der Temperatur des mit ξ parametrisierten Startpunktes ab. Deshalb nennt Tabelle 2 zu jeder Randkoordinate auch die Reichweite: $[\xi = \text{Position}] \pm (\ell(\xi))$

Die Temperatur am Ursprung ($x_0 = 0$) sei weiterhin T_0 . Unter Verwendung des Gefälles gilt für Temperaturen und Reichweiten benachbarter Orte:

$$T(x) \stackrel{(225)}{=} T_0 \cdot (1 + \xi\beta) \quad (237)$$

$$\ell(x) \stackrel{(225)}{=} \ell_0 \cdot (1 + \xi\beta/2) \quad (238)$$

Intervalle L1 und R1 sollen zum Zeitpunkt $t=0$ unverändert im Ursprung aufeinandertreffen. Das Temperaturgefälle soll in positive x -Richtung weisen (β ist negativ), und es gelte ($x_{\text{warm}} < 0 < x_{\text{kalt}}$). Um Symmetrie zu wahren, orientieren sich die Abmessungen (Längen) jedes Intervalls an der Reichweite in seinem Zentrum, d.h.

$$x_{\text{links}} = x_{\text{zentral}} - \frac{1}{2} \ell(x_{\text{zentral}}) = \frac{x_{\text{links}} + x_{\text{rechts}}}{2} - \frac{1}{2} \cdot \ell \left(\frac{x_{\text{links}} + x_{\text{rechts}}}{2} \right) \quad (239)$$

$$\stackrel{(223)}{=} \ell_0 \cdot \xi_{\text{links}} = \ell_0 \cdot \frac{\xi_{\text{links}} + \xi_{\text{rechts}}}{2} - \frac{1}{2} \cdot \ell_0 \cdot \left(1 + \frac{\beta}{2} \cdot \frac{\xi_{\text{links}} + \xi_{\text{rechts}}}{2} \right) \quad (240)$$

$$\xi_{\text{links}} = \frac{\xi_{\text{links}} + \xi_{\text{rechts}}}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\beta}{2} \cdot \frac{\xi_{\text{links}} + \xi_{\text{rechts}}}{2} = -\frac{1}{2} + \left(1 - \frac{\beta}{4} \right) \cdot \frac{\xi_{\text{links}} + \xi_{\text{rechts}}}{2} \quad (241)$$

Anhand dieser Beziehung lässt sich bei Vorgabe einer Intervallgrenze die jeweils andere berechnen:

$$2\xi_{\text{links}} - \left(1 - \frac{\beta}{4} \right) \cdot \xi_{\text{links}} = -1 + \left(1 - \frac{\beta}{4} \right) \cdot \xi_{\text{rechts}} \quad (242)$$

$$\left(1 + \frac{\beta}{4} \right) \cdot \xi_{\text{links}} = -1 + \left(1 - \frac{\beta}{4} \right) \cdot \xi_{\text{rechts}} \quad (243)$$

$$\left(1 - \frac{\beta}{4} \right) \cdot \left(1 + \frac{\beta}{4} \right) \cdot \xi_{\text{links}} = - \left(1 - \frac{\beta}{4} \right) + \left(1 - \frac{\beta}{4} \right)^2 \cdot \xi_{\text{rechts}} \quad (244)$$

β^2 -Terme vernachlässigen

$$\xi_{\text{links}} = \xi_{\text{rechts}} - 1 + (1 - 2\xi_{\text{rechts}}) \cdot \beta/4 \quad (245)$$

Entsprechend die andere Grenze

$$+1 + \left(1 + \frac{\beta}{4}\right) \cdot \xi_{\text{links}} = + \left(1 - \frac{\beta}{4}\right) \cdot \xi_{\text{rechts}} \quad (246)$$

$$\xi_{\text{rechts}} = \xi_{\text{links}} + 1 + (1 + 2\xi_{\text{links}}) \cdot \beta/4 \quad (247)$$

Zur Kontrolle:

Für eine Parzelle mit $x_{\text{zentral}} = 0$ wären $\pm \ell_0/2$ die korrekten Intervallgrenzen, d.h. $\xi = \pm 1/2$.

Drift der Parzellen mit (diskretem) Fortschreiten der Zeit ($\nu \cdot \tau / \nu \in \mathbb{N}$)

Ausgehend vom Ursprung als Position der linken Grenze von R1 und zugleich rechten Grenze von L1 sind in der ($t=0$)-Spalte der Tabelle 2 die Ränder der aufeinanderfolgenden Parzellen L4 bis R4 eingetragen. Mit den zugehörigen Reichweiten werden die Zielpositionen für den Zeitpunkt $t=\tau$ bestimmt – jeweils für die zwei Flüge in positive/negative ξ -Richtung. So entstand die ($t=\tau$)-Spalte. Es ist leicht nachvollziehbar, dass z.B. die von L1 aus nach rechts geflogenen Teilchen deckungsgleich zwischen denselben Grenzen landen wie die von R2 aus nach links geflogenen Teilchen. Nach Ablauf der Zeitdauer τ ergibt die ($\pm \xi$)-Bewegung der Teilchen paarweise deckungsgleiche Zielintervalle. Letztere sind gegenüber der Parzellen-Anordnung bei Flugbeginn ein wenig in Richtung des Temperaturgefälles verschoben, nämlich um $\frac{-\beta}{4}$. Das ist ein Anlass, die Parzellengrenzen entsprechend zu justieren – wegen $|\beta| \ll 1$ geht die Kennzeichnung der „neuen“ Parzellen zweifelsfrei aus der bisherigen Anordnung hervor.

Fazit: Anhand der Parzellenränder erkennt man pro Zeitschritt eine »Drift« in x -Richtung um die Strecke $(-\beta \cdot \ell_0/4)$. Nach zeitlicher Mittelung ist das gleichbedeutend mit (einer x -Koordinate) der

$$\text{Driftgeschwindigkeit: } v_{x,\text{Drift}} = \frac{-\beta \ell_0}{4 \tau} = \frac{-\beta}{4} \cdot v_0 \quad (248)$$

Zeitliche Bilanzierung des Parzellen-Inventars: Jede neue Parzelle erhielt aus der kühleren Region „zu wenige“ und aus der wärmeren Region „zu viele“ Teilchen, in der Summe aber gerade so viele wie zur Wiederherstellung der ursprünglichen Anzahldichte nötig. Dieser Schluss ergibt sich aus Beachtung der beteiligten Intervall-Größen, die in Tabelle 2 (als $\Delta \xi$) ebenfalls vermerkt und zu Flugbeginn proportional zum Teilcheninventar sind. Eine zu Beginn konstante Anzahldichte bleibt somit auch in der Folgezeit konstant, was unsere erste Arbeitshypothese rechtfertigt.

Stationarität der Temperaturen kann in diesem Stadium noch nicht nachgewiesen werden, das müssen wir vertagen bis nach Berechnung der Netto-Wärmeströme, die auf Seite 96 in den Zeilen #10, #11, #12 der Tabelle 1 versammelt sind. Dort steckt in der örtlichen Temperatur $T(\xi) = T_0 \cdot (1 + \xi\beta)$ zwar eine Abhängigkeit vom Ort, doch auf die Wärmeströme wirkt sich dieser Umstand erst in zweiter Ordnung ($\propto \beta^2$) aus und ist deshalb bedeutungslos: In linearer Ordnung der Störung β gibt eine Parzelle pro Zeitschritt ebensoviel Wärme ab wie ihr zugeführt wird, d.h. pro Zeitschritt erreicht ebensoviel Wärme die Parzelle vom wärmeren Nachbarn her, wie sie an den kälteren Nachbarn abgibt – die Parzelle sammelt weder Wärmemengen¹²⁶ an noch verliert sie Wärme im Laufe der Zeit. Mit dieser Vorab-Information (»Selbstkonsistenz«) ist das Fundament für die Analyse der Modell-Situation gelegt.

Als Nahziel bestimmen wir die Teilchen(anzahl)-Stromdichte und die Ladungs-Stromdichte. Sie sind wegen der konstanten und stationären Teilchen(anzahl)-Dichte ebenfalls konstant und stationär.

¹²⁶ die proportional zu β sind. Wärmezuwachs quadratisch in β lässt sich deuten als quadratisch in der Stromdichte, das ist Joule'sche Wärme, die im Grenzfall kleiner Störung unbedeutend wird.

Bilanzierung der Teilchenbewegungen eines Zeitschrittes: Die Inhalte jeder Parzelle werden zu Beginn (bei $t=0$) in sechs gleich mächtige Fraktionen aufgeteilt. Entsprechend ihrer „Flugrichtung“ sollen sie $(\pm\vec{x})$ -, $(\pm\vec{y})$ -, $(\pm\vec{z})$ -Fraktion heißen. Die $(-\vec{x})$ -Fraktion jeder Parzelle bewegt sich parallel der x -Achse zur wärmeren Seite hin. Dabei findet eine Expansion statt, weil die Teilchen der „Stirnwand der Kolonne“ etwas schneller fliegen als die der „Rückwand“. Die sich entgegengesetzt, zur kälteren Seite bewegende $(+\vec{x})$ -Fraktion wird komprimiert, weil (Rollentausch) ihre „Stirnwand“ etwas langsamer fliegt als die „Rückwand“.

Die restlichen vier Fraktionen durchdringen einander parallel zur (y, z) -Ebene – ein uninteressanter, weil pro Teilchen auf Ebenen fester Temperatur beschränkter Vorgang, der wegen Isotropie dieser zweidimensionalen Unterräume keinen Netto-Transport bewirken kann. Diese restlichen vier Fraktionen bilden im zeitlichen Mittel einen ortsfesten Hintergrund, den wir im Folgenden von der Parzellierung ausnehmen.

Genau rechtzeitig bei $t = \tau$ treffen die Ränder der $(\pm\vec{x})$ -Fraktionen aller Parzellen deckungsgleich aufeinander – in einer quasi stroboskopischen Betrachtungsweise lassen sich die x -Positionen der Parzellenwände im zeitlichen Ablauf ($\nu\tau / \nu = 0, 1, 2, \dots$) verfolgen und ihr systematisches Fortschreiten als *Driftbewegung* mit der Geschwindigkeit $v_{x,\text{thermo}}$ interpretieren, die hier als x -Koordinate (mit Vorzeicheninformation) berechnet wird:

$$v_{x,\text{thermo}} \cdot \tau = \ell_0 \cdot \left(\xi((\nu + 1)\tau) - \xi(\nu\tau) \right) = \ell_0 \cdot (-\beta/4) \quad (249)$$

$$= \frac{\ell_0}{4} \frac{\ell_0}{T_0} \cdot \left(-\frac{dT}{dx} \right) = \tau^2 \frac{v_0^2}{4T_0} \cdot \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (250)$$

$$v_{x,\text{thermo}} = \frac{3}{2} \frac{\tau}{2} \frac{k}{m} \cdot \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (251)$$

11.3.4 Der konvektive Teilchenstrom

Aus dieser Driftgeschwindigkeit folgt die x -Koordinate von Teilchen- und Ladungs-Stromdichten

$$^{(1)}J_{x,\text{thermo}} = n \cdot v_{x,\text{thermo}} = n \cdot \frac{\tau}{2} \frac{3}{2} \frac{k}{m} \cdot \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (252)$$

$${}^e J_{x,\text{thermo}} = n \cdot {}^e q \cdot v_{x,\text{thermo}} = n \cdot {}^e q \cdot \frac{\tau}{2} \frac{3}{2} \frac{k}{m} \cdot \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (253)$$

$$= \left(\frac{\tau}{2} \frac{n \cdot {}^e q^2}{m} \right) \cdot \left(\frac{3}{2} \frac{k}{{}^e q} \right) \cdot \left(-\frac{dT}{dx} \right) = \sigma \cdot \left(-\alpha \cdot \frac{dT}{dx} \right) \quad (254)$$

Vorsicht, Falle! In der Beziehung (252) wurde die gesamte (!) (mittlere) Teilchendichte verwendet, nicht nur ein Drittel davon (wozu man nach der vorangegangenen Betrachtung der $(\pm\vec{x})$ -Fraktion leicht verleitet werden könnte). Dafür gibt es mehrere Gründe:

- Nur mit (252) ergibt sich ein Seebeck-Koeffizient, der die Kelvin- bzw. Onsager-Relation für den bereits bestimmten Peltier-Koeffizienten erfüllt.¹²⁷
- Betrachtung konvektiver Größen muss konsequent sein: Mikroskopische Argumente zählen nicht, nur Mittelwerte über die betrachtete Parzelle – und die x -Koordinaten der Parzellenwände werden von der Teilchenbilanz (Inventar der ganzen Parzelle) regiert.
- Die nachfolgende „klassische, mikroskopisch zeitaufgelöste“ Bestimmung der (diffusiven) Teilchenstromdichte verträgt sich nicht mit einem Drittel des Wertes aus (252), sehr wohl aber mit dem vollen Wert, was im Abschnitt 11.3.6 mit den Schlagwort „Doppler-Effekt“ betont wird.

¹²⁷ Abhandlungen zu den Onsager-Relationen merken an, dass recht subtile Details der *mikroskopischen* Bewegungsgleichungen zu beachten sind.

Seebeck-Effekt anhand der Kurzschluss-Ladungsstromdichte in „kubistischer“ Modellierung

Die Ladungs-Stromdichte lässt sich offensichtlich in der Gestalt

$$\vec{j}_{\text{thermo}} = \sigma \cdot \vec{E}' \quad (255)$$

mit einem elektrischen (Phantom-)Feld \vec{E}' formulieren.¹²⁸ Die Größe $\alpha = (3/2)/(k/eq)$ spielt in Glchg. (254) offenbar die Rolle des Seebeck-Koeffizienten.

Warnung: Im der vorliegenden Situation existiert das elektrische Phantom-Feld \vec{E}' nicht wirklich, sondern erscheint nur als formales Vehikel in Gleichungen (254) (Ladungsstromdichte des Kurzschluss-Stromes) bzw. (257) (Wärmestromdichte infolge des Kurzschluss-Stromes), nämlich als Produkt aus α und dem Temperaturgefälle, das nach Multiplikation mit der elektrischen Leitfähigkeit die Kurzschluss-Stromdichte liefert. Dies ist eine *Deutung* des konvektiven Ladungsstromes als ein von einer EMK durch einen Innenwiderstand getriebener Strom und eine *Interpretation* des konvektiven Wärmestromes als Peltier-Wärmestrom.

Das reale thermoelektrische Feld \vec{E}_{thermo} bei aufgetrenntem Stromkreis (Driftgeschwindigkeit zwangsweise Null) ist mit dem Phantom-Feld eng verwandt. Herausstellen wird sich $\vec{E}_{\text{thermo}} = -\vec{E}'$.

Bilanzierung der Energietransporte eines Zeitschrittes

In die Betrachtung geht ausschließlich kinetische Energie $mv^2/2 = 3kT/2$ der Teilchen ein – elektrisches Feld wurde ja von Beginn an (!) ausgeschlossen. Wir haben es mit zwei unterscheidbaren Sichtweisen zu tun: Der als Konvektion beschreibbare Anteil ist unmittelbar mit der Driftbewegung der Parzellen verknüpft. Er kennt lediglich auf mesoskopischem Maßstab definierte Größen, hier konkret Driftgeschwindigkeit und (räumliche) Energiedichte. Im Gegensatz dazu handelt der Abschnitt 11.3.5 vom „diffusiven“ Beitrag, nämlich vom detaillierten Austausch des Parzellen-Inventars durch eine ortsfeste (!) Grenzfläche hindurch. Letztere Betrachtungsweise arbeitet stillschweigend mit der u^3 -Parkettierung und berücksichtigt Partikel individuell; sie beachtet Unterschiede auf kleinerem Maßstab als ℓ_0 , dem Maßstab der typischen Parzellenabmessungen.

Konvektiver Energietransport: Die räumliche Energiedichte bei $x=0$ beträgt $n \cdot 3kT_0/2$, die Driftgeschwindigkeit ist durch Glchg. (251) gegeben. Das führt zur konvektiven (Peltier-) Wärmestromdichte

$${}^w J_{x,\text{Peltier}} = v_{x,\text{thermo}} \cdot \frac{3nkT_0}{2} \stackrel{(251)}{=} \frac{3^2 k^2}{2^2} \cdot T_0 \cdot \frac{n}{m} \frac{\tau}{2} \cdot \left(-\frac{dT}{dx} \right) = \frac{3^2}{2^2} \frac{k^2}{e^2 q^2} \cdot T_0 \cdot \frac{n \cdot e q^2}{m} \frac{\tau}{2} \cdot \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (256)$$

$$= \left(\frac{3}{2} \frac{k}{e q} \cdot T_0 \right) \cdot \left(\frac{\tau_{\text{Flug}}}{2} \frac{n \cdot e q^2}{m} \right) \cdot \left(\frac{3}{2} \frac{k}{e q} \right) \cdot \left(-\frac{dT}{dx} \right) = \Pi \cdot e J_{x,\text{thermo}} \quad (257)$$

Der Peltier-Koeffizient ist bereits per Beziehung (227) bekannt und bleibt gültig. Diesmal wird α ein weiteres Mal, nämlich per Kelvin-Relation als Seebeck-Koeffizient identifiziert.

Wie zuvor bei der Ladungsstromdichte ist dies eine *Deutung* des konvektiven Ladungsstromes und eine *Interpretation* des konvektiven Wärmestromes als Peltier-Wärmestrom, welche durch die Kelvin- bzw. Onsager-Relationen legitimiert ist.

11.3.5 Der diffusive Teilchenstrom

Analog zum »Mittelwert« einer Zahlenmenge sind »konvektive Größen« Volumen- und Zeitmittel über Detailbewegungen eines Ensembles. Aus einer Zahlenmenge lässt sich durch Subtraktion des Mittelwertes von jeder einzelnen Zahl eine weitere Zahlenmenge gewinnen – die Menge der »Abweichungen vom Mittelwert«. Entsprechend lassen sich durch Subtraktion konvektiver Bestandteile neue Detailbewegungen eines Ensembles gewinnen, welche die Sichtweise »des mitdriftenden Beobachters« charakterisieren.

¹²⁸ Man achte auf den abschließenden hochgestellten Strich !

Diese Abweichungen von der konvektiven Bewegung nenne ich „reine“ Diffusion im Gegensatz zur „gesamten“ Diffusion. Sie beschreiben insbesondere den gegenseitigen Inventar-Austausch zwischen „benachbarten“ Ensembles (hier: Parzellen), der in „nur mesoskopischer“ Auflösung unsichtbar bleibt.

In der „kubistischen“ Modellierung stellt man sich als Detailbewegungen die Ortswechsel von Inventar-Fractionen einzelner Parzellen vor. Bei mesoskopischer Betrachtung, d.h. jeweils zu diskreten Zeitpunkten unmittelbar nach (Neu-)Festlegung der Parzellengrenzen, stimmen die Anzahldichten aller Parzellen überein und bleiben bei weiter laufender Zeit konstant. Detailbetrachtung der „zwischenzeitlichen“ Abläufe verrät, dass das Inventar jeder Parzelle in alle Richtungen¹²⁹ *gleichmäßig* verstreut, aber zeitgleich *ungleichmäßig* nachgefüllt wird, dass nämlich ein Überschuss in der Lieferung vom wärmeren Nachbarn besteht und ein Mangel in der Lieferung vom kühleren, die sich erst in der Summe genau ausgleichen.

Mesoskopisch meint man zu sehen, dass das (mittlere) Inventar von der Parzelle wie die x -Koordinate der Parzellenwände mitgeführt wird, also mit der Driftgeschwindigkeit. Das ist die Grundlage der Zeilen #7, #9 und #10 in Tabelle 1.

In mikroskopischer Detailbetrachtung gibt es keine Parzellen, allenfalls die u^3 -Parkettierung. Eine am festen Ort, z.B. dem Koordinatenursprung, aufgespannte Teilfläche A der $(0, y, z)$ -Ebene dient als „Beobachter“, der im Zeitraum $0 \leq t \leq \tau$ registriert, wie sich die $(+\vec{x})$ -Fraktion von links (warm) nach rechts (kalt) und die $(-\vec{x})$ -Fraktion von rechts nach links bewegt. Die „kubistische“ Modellierung ist völlig unrealistisch, was die Bewegung einzelner Partikel angeht – jede Fraktion wird für die Dauer eines Zeitschrittes als eine Art Schaumstoff angesehen, der beim Transport in kühlere Regionen gestaucht und beim Transport in wärmere Regionen gedehnt wird. Wir können nicht erwarten, damit *quantitativ* korrekte Ergebnisse zu erhalten¹³⁰ – aber *qualitativ* werden wichtige Trends in nur leicht abgewandelter Form auch bei „genauer“ Beschreibung zutreffen.

Richtschnur der folgenden Betrachtung ist, dass der konvektive Anteil der Teilchenbewegung als mittlerer Netto-Teilchenstrom durch A mit dem Befund gemäß Glchg (252) übereinstimmt. Das bedeutet zugleich, dass der „rein diffusive“ Anteil der Anzahl-Stromdichte Null ist.¹³¹ Für Teilchen-bezogene Größen wie z.B. die Teilchenenergie, die im Gegensatz zur Teilchenzahl (fester Wert Eins) oder Teilchenladung ($e q$) *variieren* können, wird der „rein diffusive“ Anteil in der Regel nicht verschwinden. Solche Größen können „durch eine Parzelle hindurchströmen“, selbst dann, wenn die Parzelle ruht.

Als qualitative und teilweise quantitative Gesichtspunkte der „kubistischen“ Modellierung der $(\pm\vec{x})$ -Fraktionen sind zu nennen:

- *Zeitlineare Kompression (von warm nach kalt) bzw. Expansion (anders herum) mit konstanter Rate – erfordert Mittelung, die $n_0 \cdot (1 - \beta/4)$ bei Berücksichtigung ihres Einflusses auf Stromdichte in Drift-Richtung bedeutet.*
- *Zeitlineare Geschwindigkeitszu- bzw. -abnahme – das erfordert eine Mittelung über eine Taktungs-Zeitdauer und bedeutet in Drift-Richtung jeweils $v_0 \cdot (1 - \beta/4)$.*
- *Grundsätzliche Drift wegen Reichweiten-Unterschied mit einer bereits gemittelten Geschwindigkeit, die für beide Fraktionen gleich ist: $\ell_0 \cdot (1 - \beta/4)/\tau$.*

Die (y, z) -Fraktionen sind von diesen drei Erscheinungen nicht betroffen.

Eine am festen Ort $x=0$ gedachte Fläche A fällt zwar zum Zeitpunkt $\tau=0$ mit der Trennwand zwischen den Parzellen L1 und R1 zusammen, darf aber in der Folgezeit ($\tau > 0$) *nicht* mit letzterer verwechselt werden – die Parzellen-Trennwand bewegt sich mit der Driftgeschwindigkeit $v_{x,thermo}$ weiter.¹³²

¹²⁹ gemeint sind die sechs Wände jeder Parzelle

¹³⁰ Bereits die Glchg. (215) zeigt das deutlich.

¹³¹ Das liegt daran, dass eine einzige Teilchensorte vorausgesetzt wurde. Bei mehrkomponentigen Ensembles wären Konzentrationsgefälle trotz konstanter Anzahldichte möglich, deren Ausgleich im Laufe der Zeit trotz ruhender Parzelle auch mesoskopisch als Anzahl-Stromdichten (je Komponente) wahrnehmbar sind, nämlich anhand der zeitlichen Änderung der skalaren Felder »Konzentration_{Komponente}(\vec{r}, t)«.

¹³² Aber nur wie in einer Film-Vorstellung mit im festen Zeit-Takt aufeinander folgenden Bildern, die erst im Gehirn des Zuschauers den Eindruck einer kontinuierlichen Fortbewegung entstehen lassen.

OBdA sei L1 die wärmere, R1 die kältere Parzelle; wir erwarten einen Wärmestrom in positive x -Richtung (nach rechts), und es gilt $\beta < 0$. Gemäß Tabelle hat R1 die Ausdehnung $\ell_0 \cdot (1 + \beta/4)$. Bis zum Ende des Zeitraumes ($0 \leq t \leq \tau$) haben aber nicht alle nach links fliegenden Teilchen der ($-\vec{x}$)-Fraktion aus R1 die Fläche bei $x=0$ erreicht/durchquert, sondern nur der (relative) Anteil $(1 + \beta/4)$. Als Teilchen-Anzahl:

$$N'_- = \left(\frac{nA\ell_0}{6} \cdot (1 + \beta/4) \right) \cdot (1 + \beta/4) = \frac{nA\ell_0}{6} \cdot (1 + \beta/2) \quad (258)$$

Parzelle L1 hat die Ausdehnung $\ell_0 \cdot (1 - \beta/4)$. Von der nach rechts fliegenden ($+\vec{x}$)-Fraktion haben alle Teilchen, die aus L1 stammen, die Marke $x=0$ bereits vor Ende des Zeitdauer τ überquert. Zusätzlich erreichen einige Teilchen aus L2 diese Marke, was mit dem Faktor $(1 - \beta/4)$ zu berücksichtigen ist.

$$N'_+ = \left(\frac{nA\ell_0}{6} \cdot (1 - \beta/4) \right) \cdot (1 - \beta/4) = \frac{nA\ell_0}{6} \cdot (1 - \beta/2) \quad (259)$$

Soeben wurde mit mikroskopischer Argumentation eine teils qualitative, teils quantitative Vorschrift produziert, die sich auf die Teilchensumme über einen endlichen¹³³ Zeitraum auswirkt. In erster Linie ist dies ein deutlicher Hinweis auf »eine Erscheinung, welche den Beitrag dieser zwei Fraktionen zur Stromdichte steigern wird«.

Die „kubistische“ Beschreibung ist zu grob, als dass sie alle relevanten Randbedingungen (Energieumsatz, Teilchen- und Ladungserhaltung, Stationarität und Konsistenz in der mikroskopischen Beschreibung konvektiver Erscheinungen) zugleich erfüllte. Das vorliegende Szenario wurde mit dem Ziel *konstruiert*, dass ein stationärer Ladungsträger-Strom im Temperaturgefälle »selbstkonsistent« existieren kann und die den Kurzschluss-Strom treibende Dynamik sich als „elektromotorische Kraft“ deuten lässt, die auf einen Seebeck-Koeffizienten der „richtigen“ Größe führt. Man sollte zeitliche Details von Einzelbewegungen nicht allzu konsequent verfolgen, denn die Natur hält sich nicht an die Vereinbarungen des Modells.

Bilanz der Teilchenzahlen, die netto nach rechts durch A hindurchflogen

$$\Delta N' = N'_+ - N'_- = \frac{nA\ell_0}{6} \cdot (-\beta) \quad (260)$$

Bildung der x -Koordinate der diffusiven Teilchenstromdichte

$${}^{(1)}J'_{x,\text{diffu}} = \frac{\Delta N}{\tau \cdot A} = \frac{n\ell_0}{6\tau} \cdot (-\beta) = \frac{n\ell_0}{6\tau} \cdot \frac{\ell_0}{T_0} \cdot \left(-\frac{dT}{dx} \right) = \frac{n}{3} \cdot \frac{\tau}{2} \cdot \frac{v_0^2}{T_0} \cdot \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (261)$$

$$= \frac{\tau}{2} \cdot \frac{nk}{m} \cdot \left(-\frac{dT}{dx} \right) = \frac{2}{3} \cdot {}^{(1)}J_{x,\text{thermo}} \quad (262)$$

Dieser Wert unterscheidet sich also von der konvektiven Teilchenstromdichte aus Glchg. (252) – er ist

1. entweder zu groß – nämlich doppelt so groß wie die als »falsch« abqualifizierte Variante in der Diskussion zu Glchg. (252). Um den irritierenden Faktor 2 fortzuschaffen, müsste A mit der Parzellengrenze fortschreiten – das kommt gar nicht in Frage –
2. oder er ist zu klein – dann fehlt nämlich ein Faktor $3/2$, um den Wert gemäß Glchg. (252) zu erzielen. Ein solcher Faktor lässt sich tatsächlich mit guter Begründung finden, nämlich in Gestalt eines »detaillierten Geschwindigkeitsmittelwertes«.

Das ist eine weitere halb-quantitative Vorschrift, die mit der mikroskopischen Vorstellung der Bewegung einzelner Teilchen argumentiert, dann aber umgehend in einen (zeitlichen) Mittelwert umformuliert.

Die entsprechende Reparatur ist an N'_\pm vorzunehmen:

¹³³ d.h. einen nicht-infinitesimalen Parameter, der sich nicht nach Belieben verkleinern lässt

$$N_- = N'_- \cdot (1 + \beta/4) = \frac{nA\ell_0}{6} \cdot (1 + 3\beta/4) \quad (263)$$

$$N_+ = N'_+ \cdot (1 - \beta/4) = \frac{nA\ell_0}{6} \cdot (1 - 3\beta/4) \quad (264)$$

Als x -Komponente der Teilchenstromdichten ausdrücken – jede der vier Fraktionen ($\pm\vec{y}$), ($\pm\vec{z}$) trägt nichts bei, nur die ($\pm\vec{x}$)-Fraktionen (Richtung beachten):

$${}^{(1)}J_{x,(-\vec{x})} = -\frac{N_-}{\tau \cdot A} = \frac{n \ell_0}{6 \tau} \cdot (-1 - 3\beta/4) \quad (265)$$

$$= \frac{n}{6} \cdot v_0 \cdot (-1 - 3\beta/4) = \frac{n}{6} \cdot \left(-v_0 - \frac{3}{2} \frac{\tau}{2} \frac{3k}{m} \cdot \frac{dT}{dx} \right) \quad (266)$$

$$= \frac{n}{6} \cdot \left(-v_0 - 3 \cdot \frac{\tau}{2} \frac{3k}{m} \cdot \frac{dT}{dx} \right) \quad (267)$$

$${}^{(1)}J_{x,(+\vec{x})} = +\frac{N_+}{\tau \cdot A} = \frac{n \ell_0}{6 \tau} \cdot (+1 - 3\beta/4) \quad (268)$$

$$= \frac{n}{6} \cdot \left(+v_0 - 3 \cdot \frac{\tau}{2} \frac{3k}{m} \cdot \frac{dT}{dx} \right) \quad (269)$$

$${}^{(1)}J_{x,diffu} = {}^{(1)}J_{x,(+\vec{x})} + {}^{(1)}J_{x,(-\vec{x})} = \frac{6n}{6} \frac{\tau}{2} \frac{3k}{m} \cdot \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (270)$$

So soll es sein: Übereinstimmung des Teilchentransportes (252) der Driftbewegung mit der Durchflussbilanz (270) am festen Ort.

Zur Erklärung des zusätzlichen Faktors

$$\frac{N_{\pm}}{N'_{\pm}} = \left(1 \mp \frac{\beta}{4} \right) \quad (271)$$

muss der zeitliche Verlauf von v erhalten: Die führenden Teilchen der nach links (von kalt nach warm) fliegenden ($-\vec{x}$)-Fraktion von R1 starteten bei Temperatur T_0 , doch die später durch A tretenden Teilchen stammen aus zunehmend kühleren Regionen – mit fortschreitender Zeit nimmt die Durchflug-Geschwindigkeit ab. Bilanzierung nach Ablauf der Gesamtzeit τ bedeutet Bildung einer mittleren Geschwindigkeit im Ausdruck der Anzahl-Stromdichte ${}^{(1)}\vec{j} \stackrel{\text{def}}{=} n \cdot \vec{v}_{\text{Drift}}$. Dieses Zeitmittel der Geschwindigkeit der durch A nach links fliegenden Teilchen gehört zum Zentrum der Parzelle R1, das beim Start der Zeitrechnung bei $\xi = +1/2$ liegt¹³⁴ – nach (225) gilt für die dortige Startgeschwindigkeit $v(\xi=1/2) = v_0 \cdot (1 + \beta/4)$.

Eine analoge Betrachtung ist für die nach rechts fliegende ($+\vec{x}$)-Fraktion von L1 durchzuführen, mit dem Befund: Für beide Flugrichtungen besteht die Reparatur in einer Gewichtung mit dem Faktor $v(\text{Parzellenzentrum}/v_0)$.

Wäre die betrachtete Fläche A der Driftbewegung der Parzellen-Anordnung gefolgt, dann wäre sie „vor dem Kopf der L2-Abordnung davongelaufen“ und „dem Ende der R1-Teilchenkolonne entgegengekommen“. Das hätte weniger Überschuss von der warmen, weniger Mangel von der kalten Seite her bedeutet und eine Halbierung von ${}^{(1)}J'_{x,diffu}$ auf ein Drittel von ${}^{(1)}J_{x,thermo}$ zur Konsequenz. **Aber:** Wegen zwingender Ortsfestigkeit von A kommt das nicht in Betracht.

Offenbar ist es von großer Bedeutung, bei der »ortsfesten Mess-Stelle« für den Teilchenfluss sowohl eine »individuelle Teilchen-Zählung« als auch deren »zeitliche Gewichtung« (z.B. Geschwindigkeitsabnahme) durchzuführen, um mit der »gemittelten Teilchenbilanz aus Parzellenbewegung« im Einklang zu sein (und zugleich Irrtümer bei Berechnung der konvektiven Teilchenstromdichte zu vermeiden).

¹³⁴ Genau genommen liegt das Zentrum bei $\xi=(1 + \beta/4)/2$; in linearer Ordnung von β bleibt das aber ohne Einfluss auf die Startgeschwindigkeit.

11.3.6 Ein »mikroskopischer thermischer Doppler-Effekt«

Ein im Ursprung ruhender Beobachter sieht während des *Ablaufens* der Zeitvariablen t im verfügbaren Registrier-Zeitraum ($0 \leq t \leq \tau$), wie von der warmen Seite her die u^3 -Parkett-Elemente der $(+\vec{x})$ -Fraktion „stetig zusammengeschoben“ werden und während dieses Vorganges die Fläche A durchqueren. Wegen offensichtlicher Ähnlichkeiten bezeichne ich diese Erscheinung als »mikroskopischen Doppler-Effekt der thermischen Teilchenbewegung«, bei dem die Frequenz, mit der diese Parkett-Elemente die ruhende Fläche passieren, im Laufe der Registrierzeit anwächst – ein sog. »Chirp«, wegen des Teilchen-transportes eine simultane zeitliche Zunahme der drei Größen (a) *Anzahldichte*, (b) *Frequenz* (bzw. *Anzahldurchtritts-Rate*) und (c) *Geschwindigkeit*. Jede dieser drei Zunahmen geht in die Berechnung der Stromdichte $n\vec{v}$ eigenständig ein. Für die von der kalten Seite kommende $(-\vec{x})$ -Fraktion wird der gegensinnige Effekt beobachtet, nämlich drei Abnahmen: Die Parkett-Elemente werden im Laufe der Zeit auseinandergezogen, die Durchtritts-Rate und die Geschwindigkeiten beim Passieren der Fläche A nehmen ab. **Dieser Sachverhalt verdreifacht die Gewichtung einer Unsymmetrie zwischen den beiden $(\pm\vec{x})$ -Fraktionen** und bewirkt, dass (nach zeitlichen Mittelungen) das Produkt aus *Anzahldichte* und *Driftgeschwindigkeit* den Anschein erweckt, als ob nicht nur zwei, sondern alle sechs Fraktionen mit der *Driftgeschwindigkeit* „unterwegs sind“.

Anmerkung: Im „Standard-Werk“ *Solid State Physics* (Festkörperphysik) von N.W. Ashcroft und N.D. Mermin gibt es eine einleitende Beschreibung zum Drude-Modell, auch zum klassischen Seebeck-Koeffizienten. Weder Peltier-Effekt noch Kelvin-Relationen werden dort angesprochen, deshalb fällt nicht auf, dass nur ein Drittel des plausiblen Wertes herauskam. Erst in der deutlich späteren „halbklassischen Theorie“ der Transportprozesse werden Seebeck- und Peltier-Effekt und die Kelvin-Relation kurz gestreift und der eingangs fehlende Faktor Drei als Schwäche der groben elementaren Beschreibung kommentiert. Eine anschaulich plausible Ursachenforschung unterbleibt.

In einer Physik-Enzyklopädie¹³⁵ findet man (als Eq. 15 auf Seite 1439) die Angaben unserer Tabelle 1 bestätigt – dort natürlich ohne Begründung oder Herleitung. Das unterstreicht, wie sehr eine auch nur halbwegs konsistente, anschauliche elementare Beschreibung schwerfällt, und dass allgemein die quantitative Behandlung thermoelektrischer Erscheinungen immense Schwierigkeiten bereitet. In der Praxis stützt man sich derweil auf viele empirische Regeln und auf die *Onsager-Relationen*.

11.3.7 Die diffusiven Wärmeströme

Entlang der x -Richtung ändert sich $3kT/2$ linear, zur Bildung der Beiträge zur Wärmestrom-Bilanz genügen Parzellen-Mittelwerte der kinetischen Teilchen-Energie:

$$Q_+ = N_+ \cdot \frac{3kT_0}{2} \cdot \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) = \frac{knAl_0}{2} \cdot \frac{T_0}{2} \cdot \left(1 - \frac{5\beta}{4}\right) \quad (272)$$

$$Q_- = N_- \cdot \frac{3kT_0}{2} \cdot \left(1 + \frac{\beta}{2}\right) = \frac{knAl_0}{2} \cdot \frac{T_0}{2} \cdot \left(1 + \frac{5\beta}{4}\right) \quad (273)$$

$$\Delta Q = Q_+ - Q_- = \frac{knAl_0}{2} \cdot T_0 \cdot \left(-\frac{5\beta}{4}\right) \quad (274)$$

Bildung der x -Koordinate der diffusiven Wärmestromdichte

$${}^w J_{x,\text{diffu}} = \frac{\Delta Q}{\tau \cdot A} = \frac{5}{4} \frac{kn}{2\tau} \cdot T_0 \cdot \frac{\ell_0^2}{T_0} \cdot \left(-\frac{dT}{dx}\right) \quad (275)$$

$$= \frac{15}{4} \frac{\tau}{2} \cdot \frac{k^2 n}{m} \cdot T_0 \cdot \left(-\frac{dT}{dx}\right) = {}^w J_{x,\text{WL}} + {}^w J_{x,\text{Peltier}} \quad (276)$$

¹³⁵ »McGraw-Hill Encyclopedia of Physics« 2nd ed. (1993) pp. 1433–1442

Der konvektive Wärmetransport ${}^w J_{x,\text{Peltier}}$ ist im diffusiven Gesamt-Wärmestrom ${}^w J_{x,\text{diffu}}$ enthalten !

$$\stackrel{(256)}{=} \left(\frac{6}{4} + \frac{9}{4} \right) \cdot \frac{\tau}{2} \cdot \frac{k^2 n}{m} \cdot T_0 \cdot \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (277)$$

Diese additive Zerlegung bedeutet für den Beitrag der Wärmeleitung und die Wärmeleitfähigkeit:

$${}^w J_{x,\text{WL}} = \frac{6}{4} \frac{\tau}{2} \cdot \frac{k^2 n}{m} \cdot T_0 \cdot \left(-\frac{dT}{dx} \right) \quad (278)$$

$$\lambda = \frac{3}{2} \frac{\tau_{\text{Flug}}}{2} \cdot \frac{k^2 n}{m} \cdot T_0 = \left(\frac{\tau_{\text{Flug}}}{2} \frac{n \cdot e^2}{m} \right) \cdot \left(\frac{3}{2} \frac{k^2}{e^2} \right) \cdot T_0 \quad (279)$$

$$= \sigma \cdot L \cdot T_0 \quad (280)$$

Natürlich ergibt sich für die Lorenz-Zahl dann auch der „klassische“ Befund $L = (3/2) \cdot (k^2/e^2)$.

Bemerkenswert:: Die hier mit der „kubistischen“ Modellierung berechnete Wärmeleitfähigkeit stimmt überein mit dem Wert des Drude-Modells (38) aus Abschnitt 5.4. Vom Standpunkt der »*Thermodynamik irreversibler Prozesse*« aus gesehen hat die „Kurzschluss-Strom-führende“ Betrachtung den Vorzug, mit dem Temperaturgefälle *nur eine* Art von »*Störung des thermischen Gleichgewichtes*« wirken zu lassen, also keine elektrostatischen Kräfte als zusätzliche Komplikation ins Spiel zu bringen.

Mehrfacher Zusatznutzen:

- In diesem Szenario gestattet die „kubistische“ Modellierung auch (qualitative) mikroskopische Argumentationen. Man ist nicht auf die mesoskopische Sicht beschränkt.
- Es wurde sorgfältig unterschieden zwischen Konvektion und Diffusion. Mikroskopische Aspekte wie die Abflugrichtung der Teilchen (und damit die Einteilung in „Fraktionen“) haben für die konvektive Berechnung keine Daseinsberechtigung, sind bei der Bilanz diffusiver Vorgänge hingegen von großer Wichtigkeit, was sich im »*mikroskopischen thermischen Doppler-Effekt*« manifestiert.
- Den konvektiven Anteil der Teilchenbewegung kann die Außenwelt als Teilchen- bzw. Ladungsstrom beeinflussen, beispielsweise auf Null bringen („offener Stromkreis“). Der in der Diffusion enthaltene nicht-konvektive Anteil ist von der Driftgeschwindigkeit unabhängig und besteht fort, auch bei Driftgeschwindigkeit Null.
- Thermoelektrische Effekte:
Peltier-Wärmestrom ist der konvektive Bestandteil des gesamten Wärmestromes.
Der Seebeck-Koeffizient ist in der Thermo-EMK enthalten, welche ohne reales elektrisches Feld einen stationären elektrischen Strom durch Materie mit endlichem ohmschen Widerstand treibt; mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit wird diese EMK aus dem stationären Kurzschluss-Strom berechnet. Die Erfahrung lehrt (empirische Ermittlung der Strom-Spannungs-Kennlinie von Thermopaaren), dass diese Thermo-EMK einer »*stromlosen Messung*« als reale Klemmenspannung zugänglich ist. Siehe hierzu Glchg. (284).

Nebenbei angemerkt: Im spezialisierten Lehrbuch „Wärmetheorie“ von G. Adam und O. Hittmair ist eine klassische Rechnung zur Wärmeleitfähigkeit inklusive statistischer Mittelungen der Boltzmannverteilung zu finden. Sie endet in $L_{\text{Boltzmann-verteilt}} = (5/2) \cdot (k^2/e^2)$ – mit dem üblichen Wert $L_{\text{klassisch}} = (3/2) \cdot (k^2/e^2)$ ist das finale klassische Ergebnis also noch nicht erreicht. Die „kubistische“ Modellierung ist sicherlich nicht das Endstadium klassischer Betrachtungsweisen.

11.3.8 Missbrauch der „kubistischen“ Modellierung:

Thermoelektrisches Feld in Ladungsstrom-loser Situation (Leerlauf)

Damit der Konvektions-Strom zum Erliegen kommt, müssen Rand- und/oder Raumladungen ein reales elektrisches Feld erzeugen, welches die Ladungsträger in die zu \vec{v}_{Drift} entgegengesetzte Richtung treibt: Man will erreichen, dass die Abszissen der Parzellengrenzen an Ort und Stelle bleiben.

Beschränkung auf mesoskopische, d.h. konvektive Betrachtung

Im feldfreien Kurzschluss-Fall folgte die Driftgeschwindigkeit aus dem Fortschreiten der Abszissen aller Parzellen um die Strecke $-\ell_0 \cdot \beta / 4$ in Richtung des Temperaturgefälles ($-dT/dx = -\beta \cdot T_0 / \ell_0$). Ein längs der x -Achse orientiertes homogenes elektrisches Feld ($E_x, 0, 0$) soll während derselben freien Flugzeit τ_{Flug} jeden freien Ladungsträger um denselben Betrag in Gegenrichtung verschieben, d.h. eine betraglich gleiche Driftgeschwindigkeit in Richtung des Temperaturanstieges bewirken.

Einsetzen in Glchg. (230) von Seite 94

$$v_{x,\text{Drift}}(E_x) \cdot \tau = \frac{e q}{m} \cdot \frac{\tau^2}{2} \cdot E_x \stackrel{!}{=} \frac{\ell_0 \cdot \beta}{4} = \frac{1}{4} \frac{\ell^2}{T_0} \frac{dT}{dx} \quad (281)$$

$$E_x = \frac{1}{4} \frac{2}{\tau^2} \frac{m}{e q} \frac{\tau^2 \cdot v_0^2}{T_0} \frac{dT}{dx} = \frac{1}{2} \frac{m}{e q} \frac{3k}{m} \frac{dT}{dx} = \left(\frac{3}{2} \frac{k}{e q} \right) \cdot \frac{dT}{dx} = \alpha \cdot \frac{dT}{dx} \quad (282)$$

$$\alpha = \frac{3}{2} \frac{k}{e q} \quad (283)$$

In vektorielle Notation übertragen erhält man gerade das Negative des Phantom-Feldes \vec{E}' – so soll es auch sein, damit die vektorielle Superposition Null ergibt, so dass die resultierende „Antriebskraft“ auf die Ladungsträger im Material-Inneren verschwindet.

$$\vec{E}_{\text{Seebeck}} = + \left(\frac{3}{2} \frac{k}{e q} \right) \cdot \text{grad } T = \alpha \cdot (+\text{grad } T) \quad (284)$$

Das durch Glchg. (284) gegebene »thermoelektrische Feld« ist ein ganz reales elektrisches Feld, welches – bei offenem Stromkreis – den mechanisch zur kühleren Seite getriebenen Ladungsträgern mit der „passenden“ Gegenkraft das Weiterkommen verwehrt, indem es sie per Coulomb-Kraft zur wärmeren Seite treibt.

Diffusive Teilchenstromdichte bei offenem Leiter

Anders als in feldfreien Szenarios wird die dauerhafte Zugehörigkeit zur $(\pm \vec{y})$ - oder $(\pm \vec{z})$ -Fraktion durch ein elektrisches Feld $\vec{E} = (E_x, 0, 0)$ ausgehebelt: im freien Flug erhalten alle Ladungsträger eine Zusatzgeschwindigkeit längs der x -Achse, die zudem (zeitlinear) anwächst.

Wie bereits bei der isothermen elektrischen Leitfähigkeit im Abschnitt 11.2.4 bleibt es bei der Annahme der isotropen Verteilung von Start-Richtungen und verschwindendem Mittelwert aller Startgeschwindigkeits-Vektoren. Wegen vorausgesetzt einheitlichen Teilchen und einheitlicher Flugzeit erteilt das \vec{E} -Feld allen Teilchen dieselbe Zusatzgeschwindigkeit, was wegen Linearität der Mittelwertbildung nur konvektive Wirkung hat – die „rein diffusiven“ Bewegungen-Bestandteile bleiben unverändert.

Daher ist es legitim, den diffusiven Kurzschluss-Befunden der einzelnen Fraktionen – das sind zwar schon Mittelwerte über eine Zeitdauer τ , aber noch nicht zu einer mesoskopischen Summe aufaddiert – einzeln die gleichmäßig beschleunigte Bewegung im \vec{E} -Feld zu superponieren und erneut über die Zeitdauer τ zu mitteln. Im Ergebnis hat man sechs einzelne, nach Fraktionen unterschiedene x -Komponenten von diffusiven Anzahl-Stromdichten, deren Summe mit der konvektiven übereinstimmen muss. Wir wählen für E_x von vornherein den Leerlauf-Befund gemäß Glchg. (282) und die damit verbundene Driftgeschwindigkeit $v_{x,\text{Drift}}(E_x)$ gemäß Glchg. (281). Jede Fraktion gibt einen Beitrag zur x -Komponente der Teilchenstromdichte, nämlich

$$\Delta^{(1)} J_{x,\text{Fraktion},\text{Leerlauf}} = \frac{\Delta N_{\text{Fraktion}}(\alpha \cdot \text{grad } T)}{A \cdot \tau} = \frac{n}{6} \cdot \frac{\ell_0}{\tau} \cdot \frac{\beta}{4} \quad (285)$$

$$= \frac{n}{6} \cdot \frac{\tau}{4} \cdot \frac{v_0^2}{T_0} \frac{dT}{dx} = \frac{n}{6} \cdot \frac{\tau}{4} \cdot \frac{3k}{m} \frac{dT}{dx} = \frac{n}{6} \frac{\tau}{2} \frac{3}{2} \frac{k}{m} \cdot \frac{dT}{dx} \quad (286)$$

Das wird zu den x -Komponenten des Kurzschluss-Falles gemäß Beziehungen (269) und (267) addiert:

$${}^{(1)}J_{x,(+\vec{x}),\text{Leerlauf}} = \frac{n}{6} \cdot \left(+\nu_0 - 2 \cdot \frac{\tau}{2} \frac{3}{2} \frac{k}{m} \cdot \frac{dT}{dx} \right) \quad (287)$$

$${}^{(1)}J_{x,(-\vec{x}),\text{Leerlauf}} = \frac{n}{6} \cdot \left(-\nu_0 - 2 \cdot \frac{\tau}{2} \frac{3}{2} \frac{k}{m} \cdot \frac{dT}{dx} \right) \quad (288)$$

Die anderen vier Fraktionen beginnen bei Null, daher einfach:

$$\begin{aligned} {}^{(1)}J_{x,(+\vec{y}),\text{Leerlauf}} &= {}^{(1)}J_{x,(-\vec{y}),\text{Leerlauf}} = {}^{(1)}J_{x,(+\vec{z}),\text{Leerlauf}} = {}^{(1)}J_{x,(-\vec{z}),\text{Leerlauf}} \\ &= \frac{n}{6} \frac{\tau}{2} \frac{3}{2} \frac{k}{m} \cdot \frac{dT}{dx} \end{aligned} \quad (289)$$

Wie man leicht sieht, addieren sich die Beiträge aller sechs Fraktionen erwartungsgemäß zu Null. Für die Ladungs-Stromdichten trifft dasselbe zu (Proportionalitätsfaktor ${}^e q$). Das Hauptinteresse gilt den Beiträgen zur „rein diffusiven“ Wärmestromdichte und ihrer Summe.

11.3.9 Missbrauch der „kubistischen“ Modellierung: Wärmeleitung ohne Ladungs-Strom

Schließlich geben wir Wärmestromdichten an, nach einzelnen Fraktionen aufgeschlüsselt:

- Die $(+\vec{x})$ -Fraktion stammt aus Parzelle L1, und zwar aus ihrem gesamten Volumen. Im Mittel ist die Energie seiner Teilchen durch die Temperatur $T(\xi=(-1/2) + \beta/8) = T_0 \cdot (1 + \beta\xi)$ gegeben. Höhere Ordnungen (hier: β^2) werden vernachlässigt, es bleibt $T = T_0 \cdot (1 - \beta/2)$
- Die $(-\vec{x})$ -Fraktion stammt aus Parzelle R1, und zwar aus ihrem gesamten Volumen. Im Mittel ist die Energie seiner Teilchen durch die Temperatur $T(\xi=(+1/2) + \beta/8) = T_0 \cdot (1 + \beta\xi)$ gegeben. Höhere Ordnungen (hier: β^2) werden vernachlässigt, es bleibt $T = T_0 \cdot (1 + \beta/2)$
- Für die anderen vier Fraktionen gilt: Das den Driftstrom verhindernde \vec{E} -Feld treibt die Ladungsträger in Richtung ansteigender Temperaturen, gemäß anfänglicher Vereinbarung also nach links. Nur Teilchen aus einem schmalen Streifen des linken Randes der Parzelle R1 werden Ebene ($x=0, y, z$) durchdringen; die Breite des Streifens ist $\ell_0 \cdot |\beta|/4$. Im Mittel ist die Energie seiner Teilchen durch die Temperatur $T(\xi=(|\beta|/8)) = T_0 \cdot (1 + \beta\xi)$ gegeben. Hier gibt es keinen Beitrag linear in β , es bleibt einfach nur T_0 .

Multiplikation der Teilchenstromdichte jeder einzelnen Fraktion mit dem zu „ihrer“ Temperatur T passenden Faktor $3kT/2$ liefert Wärmestromdichten:

$${}^w J_{x,(+\vec{x}),\text{Leerlauf}} = \frac{3kT_0}{2} \cdot \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) \cdot \frac{n}{6} \cdot \left(+\nu_0 - 2 \cdot \frac{\tau}{2} \frac{3}{2} \frac{k}{m} \cdot \frac{dT}{dx} \right) \quad (290)$$

$${}^w J_{x,(-\vec{x}),\text{Leerlauf}} = \frac{3kT_0}{2} \cdot \left(1 + \frac{\beta}{2}\right) \cdot \frac{n}{6} \cdot \left(-\nu_0 - 2 \cdot \frac{\tau}{2} \frac{3}{2} \frac{k}{m} \cdot \frac{dT}{dx} \right) \quad (291)$$

$$\begin{aligned} {}^w J_{x,(+\vec{y}),\text{Leerlauf}} &= {}^w J_{x,(-\vec{y}),\text{Leerlauf}} = {}^w J_{x,(+\vec{z}),\text{Leerlauf}} = {}^w J_{x,(-\vec{z}),\text{Leerlauf}} \\ &= \frac{3kT_0}{2} \cdot \frac{n}{6} \frac{\tau}{2} \frac{3}{2} \frac{k}{m} \cdot \frac{dT}{dx} \end{aligned} \quad (292)$$

Summation aller Beiträge zur gesamten Wärmestromdichte:

$${}^w J_{x,(+\bar{x}),\text{Leerlauf}} + {}^w J_{x,(-\bar{x}),\text{Leerlauf}} \quad (293)$$

$$= \frac{3kT_0}{2} \cdot \frac{n}{6} \cdot \left\{ \left(1 - \frac{\beta}{2}\right) \cdot \left(+v_0 - 2 \cdot \frac{\tau}{2} \frac{3}{2} \frac{k}{m} \cdot \frac{dT}{dx}\right) + \left(1 + \frac{\beta}{2}\right) \cdot \left(-v_0 - 2 \cdot \frac{\tau}{2} \frac{3}{2} \frac{k}{m} \cdot \frac{dT}{dx}\right) \right\} \quad (294)$$

$$= \frac{3kT_0}{2} \cdot \frac{n}{6} \cdot \left\{ \left(v_0 - \frac{\beta}{2} \cdot v_0 - 2 \cdot \frac{\tau}{2} \frac{3}{2} \frac{k}{m} \cdot \frac{dT}{dx}\right) + \left(-v_0 - \frac{\beta}{2} \cdot v_0 - 2 \cdot \frac{\tau}{2} \frac{3}{2} \frac{k}{m} \cdot \frac{dT}{dx}\right) \right\} \quad (295)$$

$$= \frac{3kT_0}{2} \cdot \frac{n}{6} \cdot \left\{ \left(-v_0 \cdot \beta - 4 \cdot \frac{\tau}{2} \frac{3}{2} \frac{k}{m} \cdot \frac{dT}{dx}\right) \right\} \quad (296)$$

$${}^w J_{x,(+\bar{y}),\text{Leerlauf}} + {}^w J_{x,(-\bar{y}),\text{Leerlauf}} + {}^w J_{x,(+\bar{z}),\text{Leerlauf}} + {}^w J_{x,(-\bar{z}),\text{Leerlauf}} \\ = \frac{3kT_0}{2} \cdot \frac{n}{6} \cdot 4 \cdot \frac{\tau}{2} \frac{3}{2} \frac{k}{m} \cdot \frac{dT}{dx} \quad (297)$$

Alles zusammengeführt

$${}^w J_{x,\text{Leerlauf}} = \frac{3kT_0}{2} \cdot \frac{n}{6} \cdot (-v_0 \cdot \beta) = \frac{3kT_0}{2} \cdot \frac{n}{3} \cdot \frac{\tau}{2} \cdot \frac{v_0^2}{T_0} \cdot \left(-\frac{dT}{dx}\right) = \frac{3kT_0}{2} \cdot \frac{nk}{m} \cdot \frac{\tau}{2} \cdot \left(-\frac{dT}{dx}\right) \quad (298)$$

$$= \frac{3}{2} \frac{\tau}{2} \frac{k^2 n}{m} \cdot T_0 \cdot \left(-\frac{dT}{dx}\right) \quad (299)$$

Dieser Befund stimmt überein mit dem der *Interpretation* der Kurzschluss-Situation (Zeile #12 der Tabelle 1) und mit dem Ergebnis (36) der naiveren Darlegung in Abschnitt 5.3 (Seite 24), bei der das thermoelektrische Feld ignoriert wurde.

11.3.10 Thermospannung

Anders als ein (isotherm) vom \vec{E} -Feld getriebener Strom ${}^e I$ ist der Seebeck-Kurzschluss-Strom *nicht* durch äußere elektrische Manipulation verursacht. Die Ladungsträger werden vielmehr „rein mechanisch“ in eine Vorzugsrichtung getrieben, regiert von der Geschwindigkeitsverteilung unmittelbar nach einem Stoßprozess. Man kann *nachträglich* durch Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie der *Black Box* „Thermogenerator“ feststellen, dass ihr Verhalten (per Ersatzschaltbild) interpretiert werden kann als das Verhalten einer Reihenschaltung aus Innenwiderstand R_{innen} und einer Spannungsquelle mit $U_{\text{thermo}} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha(T) dT$.

Die Berechnung der Thermodiffusion hatte eine *isotrope* Geschwindigkeitsverteilung zur Grundlage (wegen des Temperaturgefälles allerdings mit Geschwindigkeitsbeträgen, die vom Ort des Stoßzentrums abhängen), außerdem gibt es *kein* elektrisches Feld. Bringt man durch äußere Manipulation (nämlich Unterbrechen des Stromkreises) die Driftgeschwindigkeit des Thermodiffusionsstromes auf Null, dann hat man zwei weitere Stör-Einflüsse ins Spiel gebracht: Elektrisches Feld und – als dessen Begleiter – eine veränderte Geschwindigkeitsverteilung. Integration über die Flugzeit eines Teilchens muss eine von der Abflug-Richtung abhängige Reichweite erfassen; Mittelung über die Flugzeit eines Teilchens ergibt daher eine von der Abflug-Richtung abhängige Geschwindigkeit. Unter den Voraussetzungen unserer Modellvorstellung können wir den stromlosen Fall mit simultan bestehendem Temperaturgradient und (thermo-)elektrischen Feld nicht adäquat analysieren.

Wir müssen uns zufriedengeben mit der aus Strom-Spannungs-Kennlinien erhaltenen Ersatzschaltbild-Spannungsquelle. Mit ein wenig „missionarischem Eifer“ lässt sich das gewünschte Ergebnis dennoch „herauskitzeln“. Empirische Befunde und die Onsager-Relationen rechtfertigen und unterstützen diese Strategie.

11.4 Abschließende Würdigung der „kubistischen“ Modellierung

Alles Wichtige passt zusammen: Im kurzgeschlossenen Zustand (eines idealisierten Thermopaars aus p- und n-leitenden Schenkeln mit ansonsten identischen Materialeigenschaften) gilt bei Existenz eines Temperaturgefälles im stationären Zustand:

- Der Vorgang »Ladungsträger-Diffusion« treibt einen *Teilchenstrom* (durch eine gedachte *Fläche*).
- Wegen der elektrischen Teilchen-Ladung ist das zugleich ein *Ladungsstrom*.
- Wegen der kinetischen Teilchen-Energie ist das zugleich ein *Wärmestrom*.
- Verfolgung der Schwerpunkte mesoskopischer *Volumina* (Parzellen) liefert eine konvektive Driftgeschwindigkeit. Daraus ergeben sich Teilchenanzahl- und Ladungsströme, die mit den diffusiven übereinstimmen, denn
- Stationarität und Isotropie der Teilchenkonzentration wird von Beginn an sichergestellt.¹³⁶ Weil die Erfüllung dieser Vorbedingung und die Konsequenzen daraus nicht immer offensichtlich sind, dürfte hier der Grund für viele abweichende Rechenergebnisse in Publikationen liegen.
- Der diffusive Wärmestrom unterscheidet sich vom konvektiven um den Beitrag der Wärmeleitung. Die „kubistische“ Modellierung ermöglicht getrennte Betrachtung beider Bestandteile. Die Bilanz der Wärmeströme an einem Ort (Knotenregel) ergibt sich tatsächlich als Summe von (rein diffusivem und deshalb irreversiblen) Wärmeleitungs-Wärmestrom und (konvektiver, deshalb reversibler) Peltierwärme.
- Aus dem drei (Teilchen-, Ladungs-, Energie-) Thermoströmen der Kurzschluss-Situation lassen sich Seebeck- und Peltier-Koeffizient (α , Π) sowie die Wärmeleitfähigkeit λ bestimmen. Bindeglied dabei ist die elektrische Leitfähigkeit σ .
- Es gibt *kein* elektrisches Feld, das den Ladungsstrom treibt – die „Antriebskraft“ ist mechanischer Natur, stammt aus Impulsübertrag von Stößen.
- Der Ladungsstrom fließt *trotz* der (nur endlichen elektrischen) Leitfähigkeit des Materials – natürlich kann man den Quotienten $e J_{\text{thermo}}/\sigma$ berechnen und als Urheber einer EMK deuten, aber dieser mit dem *Kurzschluss*-Strom gebildete Ausdruck beschreibt *kein* elektrisches Feld, das jemals im Kurzschluss-Falle real existiert hätte.
- Gestützt durch empirische Beobachtungen: Wenn ein Außenstehender (der das Thermopaar nur als *Black Box* mit zwei Anschlussklemmen betrachtet) mit Hilfe unterschiedlicher Lastwiderstände eine Strom-Spannungs-Kennlinie aufnimmt, kann er seine Befunde mit einem *Ersatzschaltbild* einer Reihenschaltung aus Innenwiderstand und einer Spannungsquelle (EMK) adäquat beschreiben. Der daraus resultierende Seebeck-Koeffizient erfüllt zusammen mit dem für eine isotherme Situation berechneten Peltier-Koeffizienten die Kelvin- bzw. Onsager-Relation. Werden zusätzlich die Wärmeströme überwacht, so lässt sich das alternative Ersatzschaltbild aus Stromquelle und Parallelwiderstand ausschließen.
- Joule'sche Wärme und Thomson'sche Wärme sind keine *Wärme-Ströme*, sondern wirken als Quellen (Erzeuger) oder ggf. Senken (Absorber) für Wärme.
- Die Kelvin-Relation $\Pi = \alpha \cdot T$ wird erfüllt – das war ein selbstgestecktes Hauptziel für den Versuch W 5 !
- Unser extrem simples klassisches Modell kennt keine Thomson-Wärme, weil sein Seebeck-Koeffizient nicht von der Temperatur abhängt. Aus demselben Grund verträgt es sich nicht mit dem dritten Hauptsatz – ein Manko, welches praktisch alle klassischen Beschreibungen der mikroskopischen Welt gemeinsam haben.

¹³⁶ Im Laufe der mehrfachen Neuanfänge stellte sich diese Bedingung als Mutter aller Dinge heraus.

11.5 Diskussion häufiger Fehl-Interpretationen

Es ist verführerisch naheliegend, die elektrisch stromlose Situation aufzufassen als die Superposition einer Diffusions-getriebenen Ladungsstromdichte und einer entgegengesetzten, Thermospannungs-getriebenen Ladungsstromdichte, die sich gegenseitig aufheben. Solch eine Interpretation führt jedoch leicht zu Paradoxien und falschen Schlussfolgerungen. Zwei Beispiele dazu:

(Paradoxon): In der verführerisch naheliegenden Vorstellung einer *Thermospannung*, welche einen „internen Strom“ treibt, der Diffusions-Thermostrome „kompensiert“, produziert solch ein „interner Strom“ keine Joule’sche Wärme, wie sie mit wachsendem Temperaturgefälle als quadratischer Beitrag zu erwarten wäre.

Auflösung: Diese Thermospannung unterbindet (verhindert von vornherein) ein (Weiter-)Fließen des Thermostromes. Was nicht mehr fließt, benötigt auch keinen Gegen-Strom. . .

(Irrtum !): „Das thermoelektrische Feld stammt von Temperatur-abhängigen Kontaktspannungen.“

Aufklärung: Im stromlosen Fall gilt der Gauß’sche Satz der Elektrostatik (bzw. die entsprechende Maxwell-Gleichung) für die räumliche Ladungsdichte $\Delta(n \cdot e q)(\vec{r})$, welche das thermoelektrische Feld $\vec{E}_{\text{thermo}}(\vec{r})$ erzeugt.

$$\epsilon_0 \cdot \text{div} \vec{E}(\vec{r}) = \Delta(n \cdot e q)(\vec{r}) \quad (300)$$

In den meisten betrachteten Situationen sind $\text{grad } T$ bzw. \vec{E} Vektorfelder mit konstantem Wert, deren Divergenz zwangsläufig verschwindet. Entsprechend verschwinden auch die Raumladungsdichten $\Delta(n \cdot e q)(\vec{r})$ »im Volumen des Materials«, und als Verursacher des \vec{E} -Feldes bleiben Oberflächen- und Grenzflächen-Ladungen übrig. Sie wurden auf mechanische (kinematische) Weise an diese Orte gestoßen und können bei unterbrochenem äußeren Stromkreis schlicht nicht mehr weiter – sie „stehen mit dem Rücken zur Wand“ bzw. „wurden in die Enge getrieben“. Die mechanischen Kraftstöße stammen unverändert aus dem Volumen des Materials, durch Temperaturgefälle angetrieben.

Im Abschnitt 10.4.2 zum experimentellen Nachweis des Thomson-Effektes wird eine Situation beschrieben, in der $T(x)$ einen parabolischen Verlauf besitzt – siehe Glchg (199). Dort existieren folgerichtig auch vom Seebeck-Effekt verursachte Raumladungen im Inneren des Leitervolumens.

Anmerkung: Erfahrungsgemäß bereitet es Schwierigkeiten, die (mechanisch angetriebene) Thermo-EMK und das im stationären stromlosen Fall von den Oberflächen- und Raumladungen verursachte thermoelektrische Feld auseinander zu halten. Genau deshalb wird im Abschnitt 7.3.1 (ab Seite 42) viel Sorgfalt auf eine praxisnahe Festlegung von Richtungen und Polaritäten verwendet.

11.6 Versuch(ung), genauer als „kubistisch“ zu rechnen

Die „kubistische“ Modellierung bereitet ein gewisses Unbehagen über den offensichtlichen Verlust der (kugelsymmetrischen) räumlichen Isotropie, die zu den Grundannahmen der Teilchenstöße mit Atomrümpfen gehört.

Der Autor hatte sich auch an „kugelsymmetrischen“ Berechnungen von Anzahl-, Ladungs- und Wärmestromdichten versucht, aber letztlich aufgegeben. Nach ermutigendem Beginn (für Anzahl- und Ladungsstromdichten) treten Probleme auf, die verursacht werden durch eine erneute Volumen-Mittelung über nicht-lineare Funktionen von Temperatur-abhängigen Mittelwerten. Das Bemühen, die Rechnung „realistischer“ zu gestalten, führt zu einer »nicht sachgerechten« Kombination von Eingangs-Vereinfachungen und mathematischen Werkzeugen.

Dem Verfasser ist keine Quelle bekannt, welche eine »thermodynamisch konsistente« mikroskopische Modellierung stationärer Zustände für geladene Teilchen im Festkörper vorstellt, die elektrische Felder und Temperaturgefälle als „kleine Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht“ berücksichtigt und dennoch mit elementaren mathematischen Fertigkeiten nachvollziehbar ist.

Die reale Anwendbarkeit der „kubistischen“ Modellierung ist sicherlich sehr beschränkt (Nischendasein), weil sie eine klassisch-anschauliche Beschreibung darstellt. Die Befunde des Versuches W 5 nähren den Eindruck, dass die in heutigen Peltier-Modulen genutzten Halbleiter recht gut zu dieser Nische passen – sowohl Thermokraft als auch Wirkungsgrade (mithin zT) werden *quantitativ* recht gut getroffen.