

# Fragen an die Thermodynamik

- **Wesen der Wärmelehre**
  - Was ist Wärme
  - Was ist Temperatur
  - Wie kann man Temperaturen messen?
- **Thermische Eigenschaften von Stoffen**
  - Wie verhalten sich Körper bei Wärmezufuhr
  - Wieviel Wärme kann ein Stoff aufnehmen
- **Phasenumwandlungen**
  - Was ist eine Phase
  - Wodurch wird ein Phasenübergang charakterisiert
- **Hauptsätze der Wärmelehre**
  - Welche Energieumwandlungen sind möglich
  - In welcher Richtung verlaufen Prozesse
  - Wie verhält sich Materie am absoluten Nullpunkt
- **Wärmetransport**
  - Wodurch wird Wärmetransport verursacht
  - Auf welche Art kann Wärmeenergie transportiert werden
- **Diffusion und Osmose**
  - Welche Ursachen führen zu Teilchentransport
  - Welche Größen beeinflussen den Transport

# Experimente

- Ausdehnung fester, flüssiger und gasförmiger Körper bei Erwärmung
- Bimetallthermometer
- Thermoelement (Sensor für Temperaturmessung)
- Boyle-Mariotte
- Kalorimeter: 2 Körper gleicher Masse aus Messing und Aluminium mit derselben Temperatur werden in Spiritus abgekühlt, jeweils Messen der Mischungstemperatur

## 3.1 aus gkg ... pharm. Prüf.

### 3 Wärmelehre

#### 3.1 Grundbegriffe

**3.1.1 Temperatur:** Temperatur als eine den Zustand der Materie kennzeichnende Größe; Skalen: absolute Temperatur, Celsius-Temperatur, Umrechnung zwischen Temperaturwerten dieser Skalen (s.a. 1.1.2)

**3.1.2 Temperaturmessung:** Ausdehnungsthermometer (Flüssigkeitsthermometer, Bimetallanordnung); Thermoelement, Aufbau, Schaltung und Funktionsweise (Grundzüge); Widerstandsthermometrie mit Metall oder Halbleiter-Fühlern (Grundzüge)

**3.1.3 Wärme:** Wärme als Form der Energie

## 3.2 aus gkg ... pharm. Prüf.

### 3.2 Thermische Eigenschaften der Materie

**3.2.1 Thermische Dehnung:** Lineare Darstellung für Längen- und Volumenausdehnung

**3.2.2 Materialeigenschaften:** Temperaturabhängigkeit (qualitativ) von: Dichte (auch Anomalie des Wassers), Viskosität (s.a. 2.5.3), elektrischem Widerstand von Metallen, Halbleitern und wässrigen Elektrolyten (s.a. 4.4.1, 4.4.2, 4.4.3)

**3.2.3 Ideale Gase:** Allgemeine thermische Zustandsgleichung; Spezialfälle: Boyle-Mariotte'sches Gesetz (Anwendung insbesondere bei Druckgaszylinder und bei der Druckerniedrigung in geschlossenen Gefäßen, Bedeutung des Produktes Druck mal Volumen); Gay-Lussac'sche Gesetze; Isotherme, Isobare, Isochore (Adiabate s. 3.3.4)

**3.2.4 Reale Gase:** Abweichung vom Modell des idealen Gases, Begründung (qualitativ)

## 3.3a aus gkg ... pharm. Prüf.

### **3.3 Wärme und Wärmekapazität der Materie; Thermodynamik (s.a. Chem 1.9)**

**3.3.1 Wärmekapazität:** Wärmekapazitäten, spezifische Wärmekapazität; molare Wärmekapazität  $C_{mp}$  und  $C_{mv}$ , Bedeutung der Differenz ( $C_{mp} - C_{mv}$ ), Wert für ideale Gase

**3.3.2 Messung von Wärme:** Kalorimetrische Bestimmung; Messung der spezifischen Wärmekapazität

**3.3.3 1. Hauptsatz:** Inhalt (quantitativ) sowie Bedeutung als Form des Energieerhaltungssatzes; Begriff der inneren Energie als Zustandsfunktion; Anwendung auf ideale Gase: Allgemeine (kalorische) Zustandsgleichung

**3.3.4 Adiabatischer Prozess:** Grundzüge; unterschiedliches Verhalten idealer Gase bei einfachen adiabatischen und isothermen Prozessen

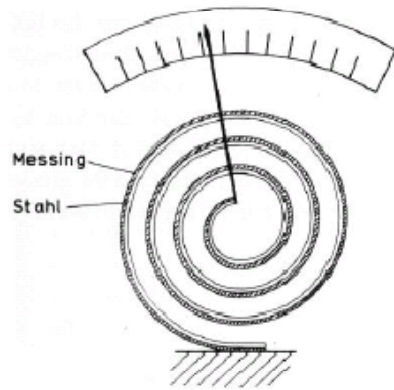
# Temperaturmessung

Prinzip: Messung von Stoffeigenschaften,  
die sich mit der Temperatur ändern.

## Beispiel 1: Länge bzw. Volumen von Körpern



1a) Flüssigkeitsthermometer



1b) Bimetallthermometer

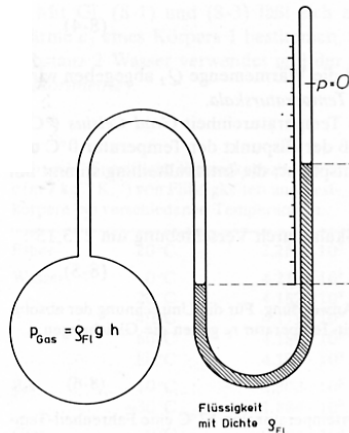
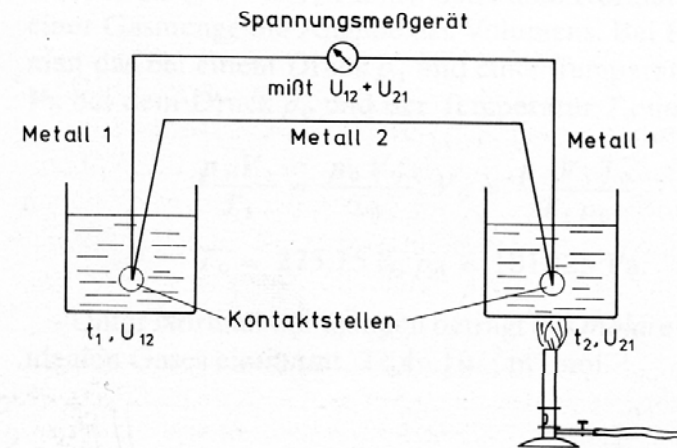


Abb. 8.1 Gasthermometer.

1c) Gasthermometer

## Beispiel 2: Elektrische Eigenschaften



2a) Thermoelement

2b) Widerstandsthermometer

## Beispiel 3: Wärmestrahlung (Plancksches Strahlungsgesetz)

# Temperaturskalen

Celsius: 100 Teile zwischen Gefrier- und Siedepunkt von Wasser bei Normaldruck (1013 hPa),

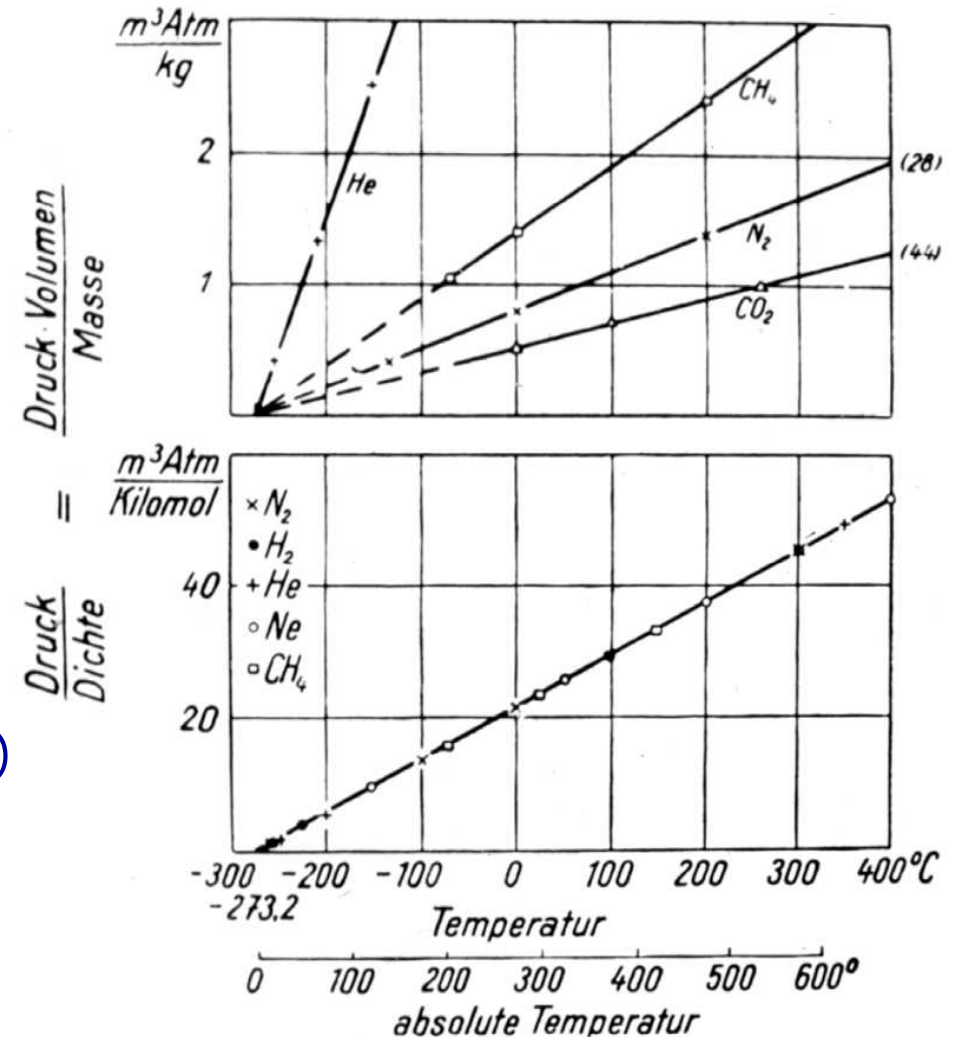
Fahrenheit: 100 Teile  
zwischen  $37.7^{\circ}\text{C}$  und  $-17.8^{\circ}\text{C}$   
 $T/^{\circ}\text{F} = 9/5 T/^{\circ}\text{C} + 32$

In der Physik am sinnvollsten:  
**Absolute thermodynamische  
Temperaturskala in Kelvin:**  
273.16 Teile zwischen dem  
absoluten Nullpunkt

(bei  $-273.15^{\circ}\text{C}$ ) und  
dem Tripelpunkt des Wassers  
(Bem.:  $p_T = 613 \text{ Pa}$ )

Einheit  $[T] = \text{K}$

(Bei anderen Temp.-Skalen werden  
üblicherweise andere Symbole  
verwendet, z.B.  $t$  oder  $\theta$ .)



# Thermische Ausdehnung

**Festkörper:**  $l(T) = l_0(1 + \alpha(T - T_0))$  Längenausdehnung  
 $V(T) = V_0(1 + \gamma(T - T_0))$  Volumenausdehnung

$\gamma \approx 3\alpha$   $l_0, V_0$ : Länge, Volumen bei  $T_0 = 273,15 \text{ K}$   
 (d.h.  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ )  
 Einheit:  $1/\text{K}$

Stoff	$\alpha$ in $10^{-6}\text{K}^{-1}$	Dentalmaterial	$\alpha$ in $10^{-6}\text{K}^{-1}$
Aluminium	22.8	Amalgam	25.0
Kupfer	16.8	Zahnschmelze	11.4
Thüringer Glas	8.5	Silikatzement	7.6
Quartzglas	0.5	Porzellan	4.1

Flüssigkeiten: wie Festkörper

$$\rho(T) = \frac{\rho_0}{1 + \gamma t}$$

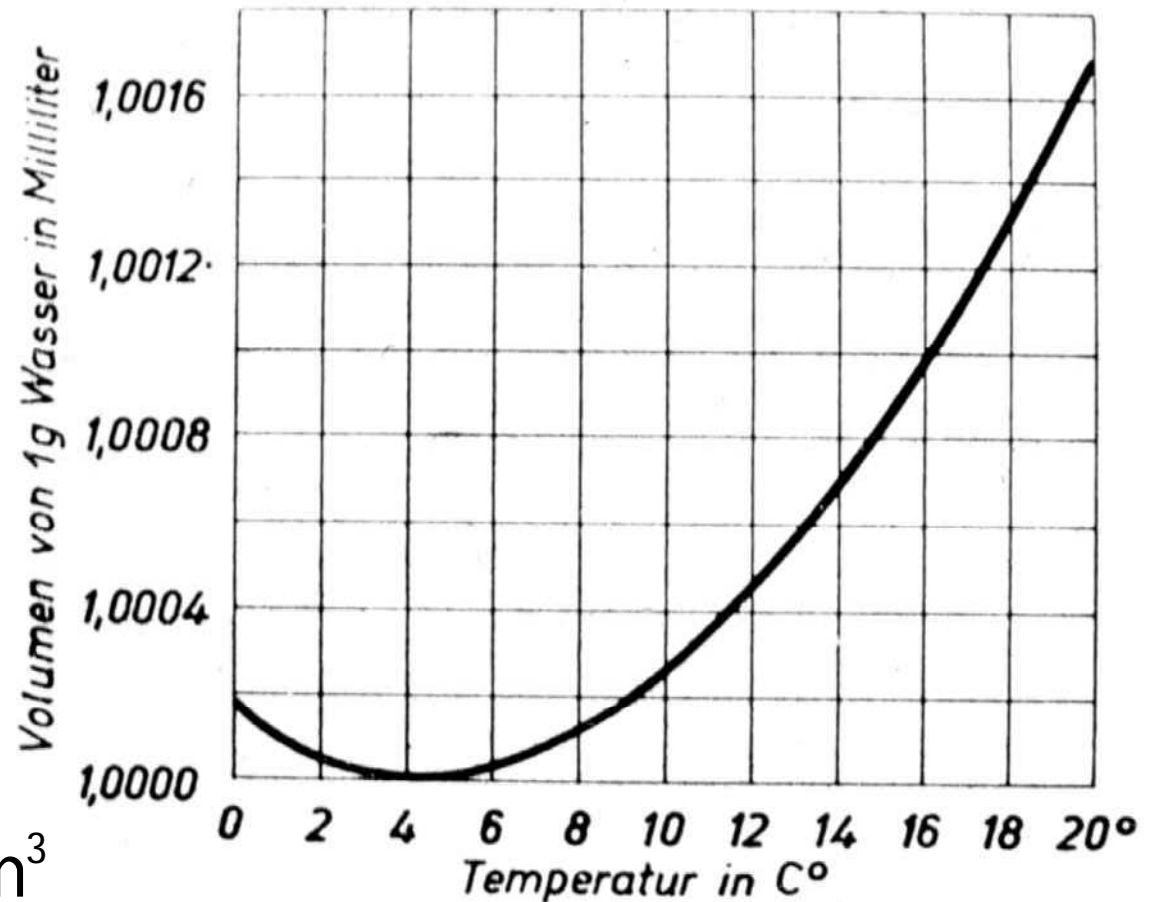
← d.h. Temperaturangabe in Celsius

Im Allg. Dichteabnahme mit steigender Temperatur

**Ausnahme: Anomalie des Wasser**



# Dichteanomalie des Wassers



$\rho_{\max} = 1000 \text{ kg/m}^3$   
bei 4°C

Volumänderung von Wasser bei Erwärmung

Eis hat geringere Dichte als Wasser (nahe dem Gefrierpunkt).



Eis schwimmt auf Wasser.

# Gay-Lussac und Boyle-Mariotte

Für isobare Zustandsänderungen (d.h. bei konstantem Druck) findet man für Gase das (1.) Gay-Lussacsche Gesetz:

$$V(t) = V_0(1 + \gamma t) \quad \text{d.h.} \quad \frac{V(T)}{V_0} = \frac{T}{T_0}$$
$$\gamma = 1/273.15 \text{ K}^{-1}$$

Analog für isochore Zustandsänderungen ( $V = \text{const.}$ ) das (2.) Gay-Lussacsche Gesetz:

$$p(t) = p_0(1 + \gamma t) \quad \text{d.h.} \quad \frac{p(T)}{p_0} = \frac{T}{T_0}$$
$$\gamma = 1/273.15 \text{ K}^{-1}$$

Für isotherme Zustandsänderungen (d.h. bei konstanter Temperatur) das Boyle-Mariottesches Gesetz:

$$p \cdot V = \text{const.}$$



Gay-Lussac  
1778-1850



Boyle  
1627-1691

# Ideale Gase

Zusammengefasst ergibt sich die

**Zustandsgleichung idealer Gase:**

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$p$ : Druck (Pa)

$V$ : Volumen (m<sup>3</sup>)

$n$ : Stoffmenge (mol)

$R$ : Gaskonstante=8.314 J/ (mol K)

$T$ : **absolute** Temperatur (K)

**Die Gesetze von Gay-Lussac und Boyle-Mariotte sind darin enthalten!**

**Daltonsches Gesetz:** In einer Mischung aus idealen Gasen übt jedes den anteiligen Druck (Partialdruck  $p_i$ ) aus, der auftreten würde, wenn es allein anwesend wäre.  
(Die Gase beeinflussen sich gegenseitig nicht.)

$$p = \sum_i p_i$$

## Norm(al)bedingungen

**Norm(al)temperatur**  $T_0 = 273,15 \text{ K}$

**Norm(al)druck**  $p_0 = 1013,22 \text{ hPa}$

**Für ein ideales Gas ergibt sich unter diesen Bedingungen ein molares Volumen von**  $V_{m,0} \approx 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$

(STPD = Standard Temperature and Pressure, Dry)

Physiologisch wichtig:

BTPS = Body Temperature and Pressure, Saturated:

310,15 K

1013,22 hPa = 760 Torr

wassergesättigt

(Bem.: Der Wasserdampfdruck bei 37 °C ist 47,06 Torr.)

# Reale Gase

- Ideale Gase:**
- kein Eigenvolumen
  - keine Wechselwirkung untereinander (außer elastischen Stößen)

Für reale Gase gilt die **van-der-Waals-Gleichung** für  $n = 1$  mol:

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = RT$$

Eigenvolumen :  $b$

Kohäsionsdruck:  $a/V^2$

$a$  und  $b$  sind Materialkonstanten des betrachteten Gases.

Allg. bei Stoffmenge  $n$ :

$$\left( p + \frac{a \cdot n^2}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

bzw. bei Verwendung des „molaren Volumens“  $V/n$ :

$$\left( p + \frac{a}{(V/n)^2} \right) \cdot [(V/n) - b] = R \cdot T$$

# Experimente

- Kalorimeter, Richmannsche Mischungsregel
- Phasenumwandlungen
  - Umwandlungswärme des Eisens (Ausdehnung bei Abkühlung bei einer bestimmten Temperatur)
  - Curie-Temperatur des Eisens
  - Supraleitung (Keramik wird diamagnetisch bei Unterschreiten der Sprungtemperatur)
- Verdunstungswärme (Verdunsten von Alkohol)
- Lösungswärme (Lösen von Ammoniumnitrat in Wasser)
- Sieden unter vermindertem Druck und Modell eines Geysirs
- Stirlingmotor (Heißluftmotor; auch als Kältemaschine)
- Dampfmaschine
- Wärmeleitung (Drahtnetz und Bunsenbrenner)
- Modell einer Davylampe
- Wärmeströmung (Modell einer Schwerkraftheizung), Benard-Zellen
- Wärmeleitung von Luft und Erdgas
- Diffusion von Erdgas durch einen Tonzylinder

# Wärmekapazität

$$Q = C \cdot \Delta T \quad \Delta T = T_2 - T_1$$
$$= m \cdot c \cdot \Delta T$$

Q: Wärmemenge

C: Wärmekapazität

c: spezifische Wärmekapazität  
(d.h. Wärmekapazität pro Masse)

Festkörper	c in kJ/(kg K)	Flüssigkeiten	c in kJ/(kg K)
Fett	1.95	Wasser	4.1
Glas	0.8	Äthanol	2.43
Stahl	0.4	Äther	2.2
Gold	0.23	Olivenöl	1.97
Blei	0.13	Benzol	1.74
		Quecksilber	0.14

**Alt:** 1 cal ist die Energie, die man benötigt, um 1g Wasser von 14.5°C auf 15.5°C zu erwärmen:

$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$$

# Mischungskalorimeter

Temp.-Ausgleich zw. zwei Körpern:

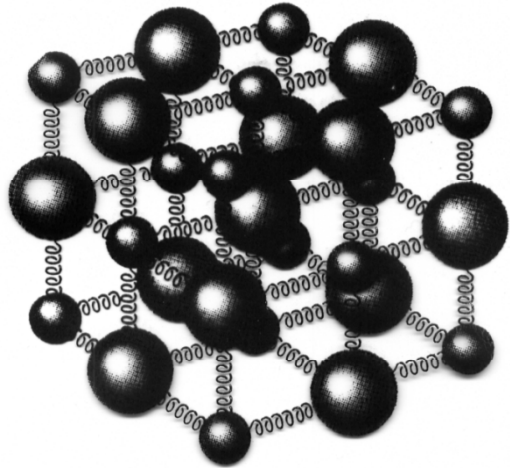
( $T_m$ : Mischungstemperatur)

$$Q_1 = Q_2$$

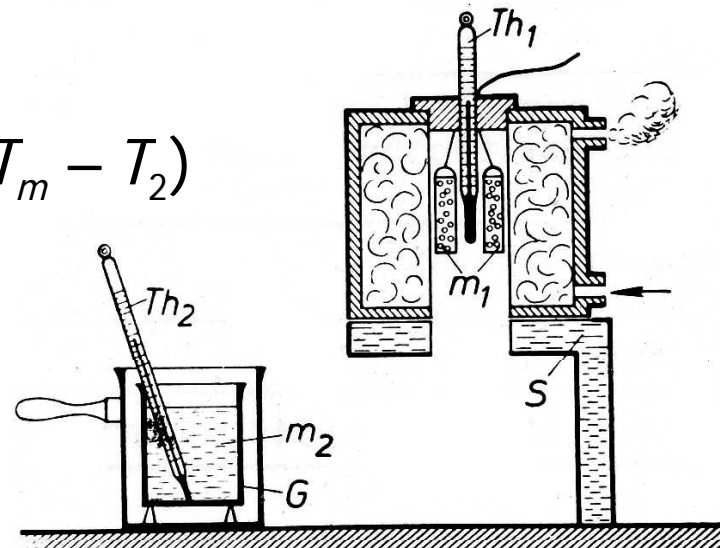
$$c_1 m_1 (T_1 - T_m) = c_2 m_2 (T_m - T_2)$$

Richmannsche Mischungsregel:

$$c_1 = c_2 \frac{m_2 (T_m - T_2)}{m_1 (T_1 - T_m)}$$



Modell eines Festkörpers, bei dem die Atome untereinander mit Federn verbunden sind, die die Kräfte zwischen den Atomen symbolisieren.



Anordnung zur Bestimmung der spezifischen Wärme fester Körper nach der Mischungsmethode

Molare Wärmeenergie wird in **Festkörpern** als Schwingungen der Atome gespeichert!

Dulong-Petit-Regel:

Molare Wärmekapazität meist um:

$$C_m = c \cdot M \approx 25 \text{ J}/(\text{mol K}) \approx \frac{6}{2} R$$

$M$ : Molmasse in kg/mol  
 $c$ : spezifische Wärmekapazität

3 für kinetische und  
 3 für potentielle Energie der  
 Schwingungs-Freiheitsgrade



# Wärmekapazität und „Freiheitsgrade“

Energie der einzelnen Teilchen  
(Atome bzw. Moleküle) pro Freiheitsgrad

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

Boltzmann-Konstante  
 $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

bei  $f$  Freiheitsgraden und  $N$  Teilchen also

$$E = \frac{f}{2} NkT$$

Avogadro-Konstante

bzw. bei einer Stoffmenge von  $n$  Mol

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ /mol}$

$$E = \frac{f}{2} n N_A kT = \frac{f}{2} n R T$$

Damit ergibt sich für die  
molare Wärmekapazität

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{f}{2} R$$

Universelle Gaskonstante  
 $R = 8,31 \text{ J/(mol K)}$

## Wärmekapazität und „Freiheitsgrade“

Bei Gasen 3 Freiheitsgrade der Translation (für die 3 Raumrichtungen) sowie 0 (Atome), 2 (zweiatomige und andere lineare Moleküle) und 3 (nichtlineare Moleküle) der Rotation, also insgesamt 3, 5 bzw. 6 Freiheitsgrade:

$$C_{m,V} = \frac{3}{2} R, \frac{5}{2} R \text{ bzw. } \frac{6}{2} R$$

Dies gilt für isochore Prozesse, also  $V = \text{const.}$

Bei isobaren Prozessen, also  $p = \text{const.}$  wird ein Teil der zugeführten Energie nicht in Wärme (Temperaturerhöhung) sondern in Ausdehnung des Volumens („Volumenarbeit“) umgesetzt:  $\Delta E = p \Delta V = n R \Delta T$

$$\frac{\Delta E}{n \Delta T} = \frac{p \Delta V}{n \Delta T} = \frac{2}{2} R$$

Und damit für  
isobare Prozesse,  
also  $p = \text{const.}$ :

$$C_{m,p} = \frac{3+2}{2} R, \frac{5+2}{2} R \text{ bzw. } \frac{6+2}{2} R$$

Bemerkung: Andere Freiheitsgrade, wie Schwingungen und elektronische, sind (bei niedrigen Temperaturen) „eingefroren“ (Quanteneffekt).

# Spezifische Wärmekapazität von Gasen

$c_p$ : Spezifische Wärmekapazität bei konstantem **Druck**

$c_v$ : Spezifische Wärmekapazität bei konstantem **Volumen**

Adiabatenkoeffizient

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_{m,p}}{C_{m,v}} > 1$$

hängt vom Aufbau der Gas-  
moleküle ab, siehe vorherige Folie

Poisson-  
Gleichungen:

$$p \cdot V^\kappa = \text{const.}$$

$$T \cdot V^{\kappa-1} = \text{const.}$$

$$T \cdot p^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \text{const.}$$

„Atomigkeit“	$\kappa$	Gas	$c_p$ in J/(kg K)	$c_v$ in J/(kg K)
1	5/3	He	5.23	3.21
		Ar	0.523	0.317
2	7/5	O <sub>2</sub>	0.917	0.657
		N <sub>2</sub>	1.038	0.741
3	8/6	CO <sub>2</sub>	0.837	0.647

schlechtes Beispiel, da lineares Molekül !

# Phasen und Phasenübergänge

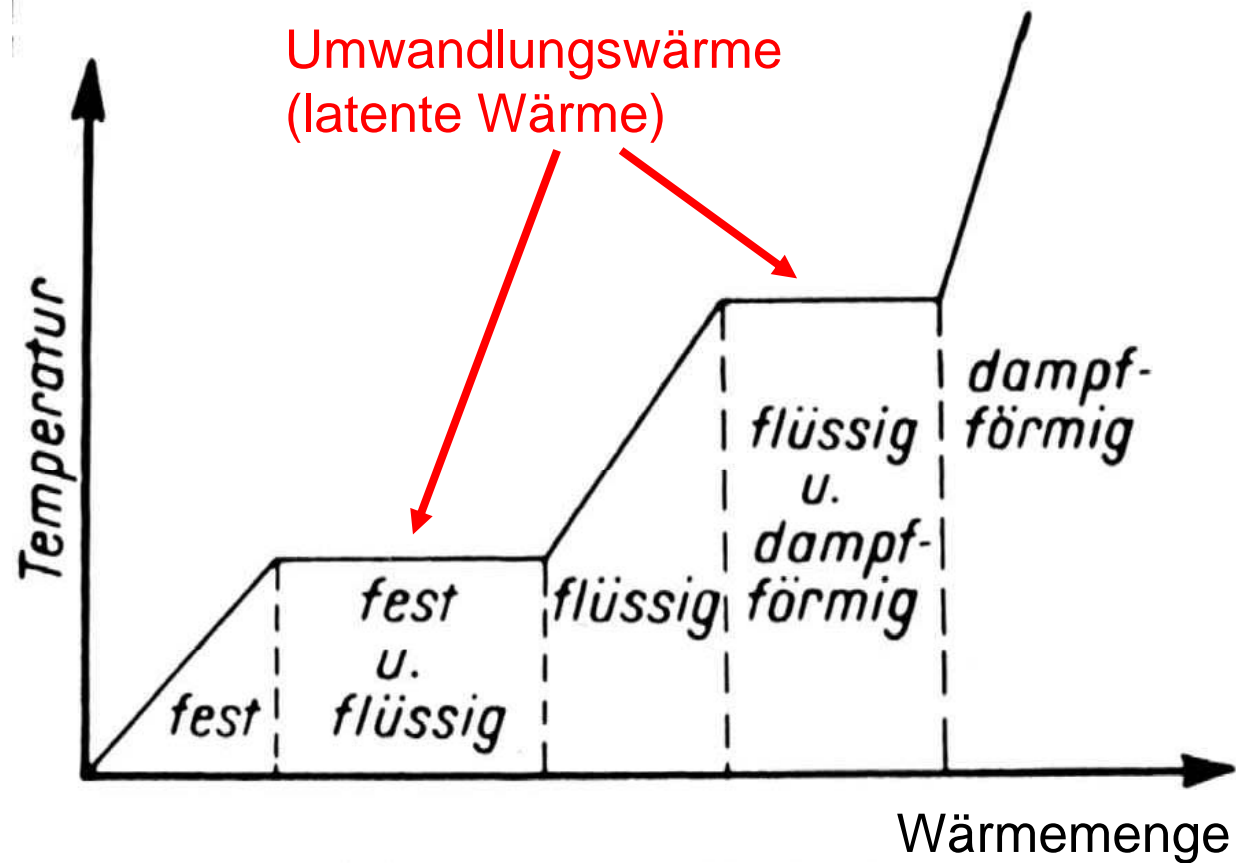
Phase: räumlich begrenztes, physikalisch homogenes System

Es können mehrere feste bzw. flüssige Phasen nebeneinander existieren, jedoch wegen der Mischbarkeit nur eine gasförmige

**Phasenübergänge 1. Art:** sind mit einer sprunghaften Änderung der Entropie und der Volumina verbunden, d.h. der Übergang ist mit einer Umwandlungswärme verknüpft  
(Aggregatzustandsänderungen, Änderungen der kristallinen Struktur...)

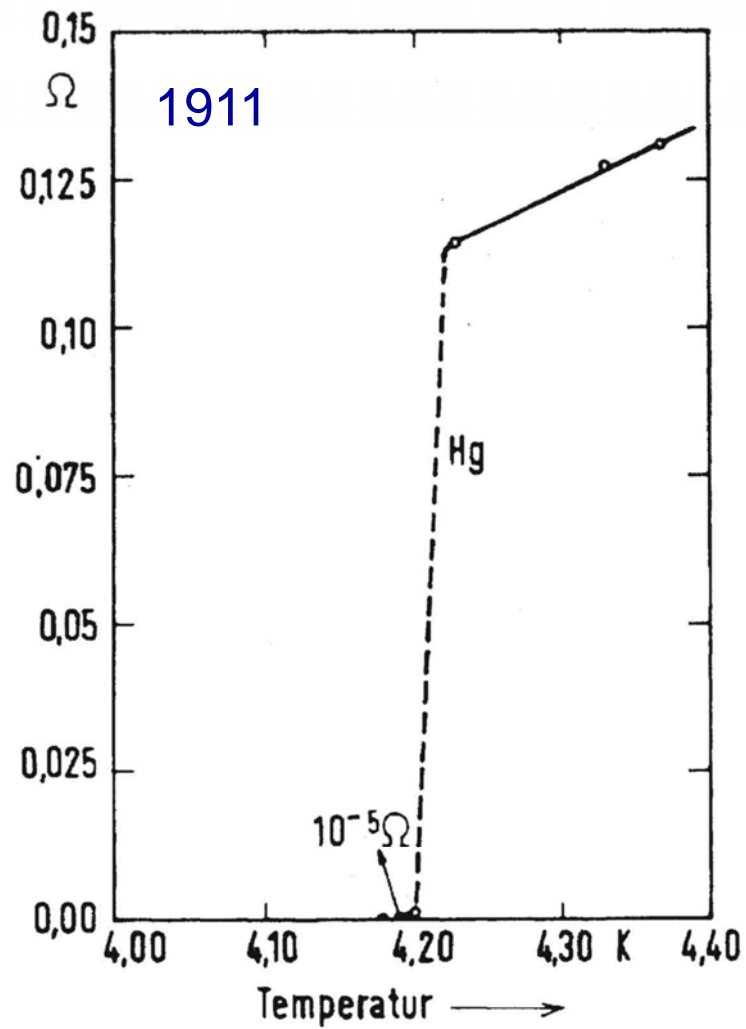
**Phasenübergänge 2. Art:** sind mit einer sprunghaften Änderung der Molwärme verbunden, jedoch nicht mit einer Umwandlungswärme  
(Übergang Ferro-Paramagnetismus, Normal-Supraleitung)

# latente Wärme

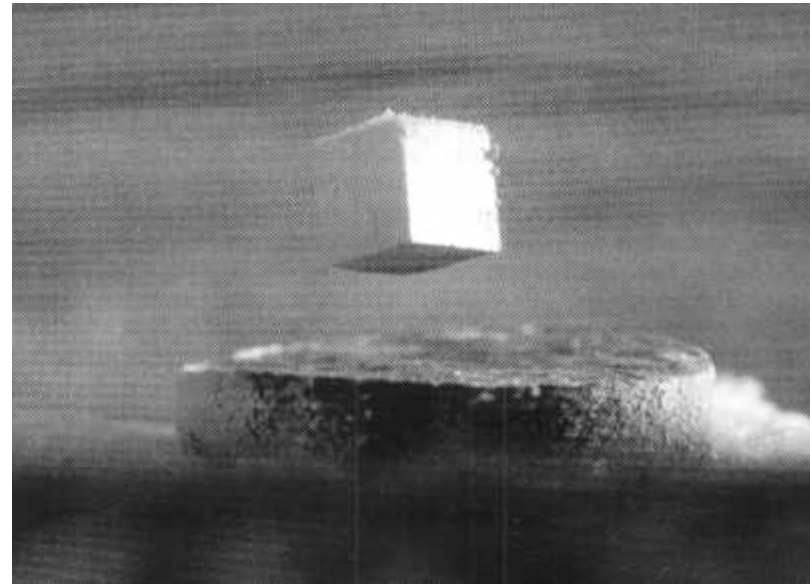


Schematischer Verlauf der Temperatur bei Änderung des Aggregatzustandes

# Supraleitung



Heike  
Kamerlingh  
Onnes



# Dampfdruckkurve

## Clausius-Clapeyron- Beziehung

$$\frac{dp}{dT} = \frac{n \cdot Q_m}{T(V_D - V_F)}$$

$n$  : Stoffmenge

$Q_m$ : molare Umwandlungswärme

$T$  : Temperatur

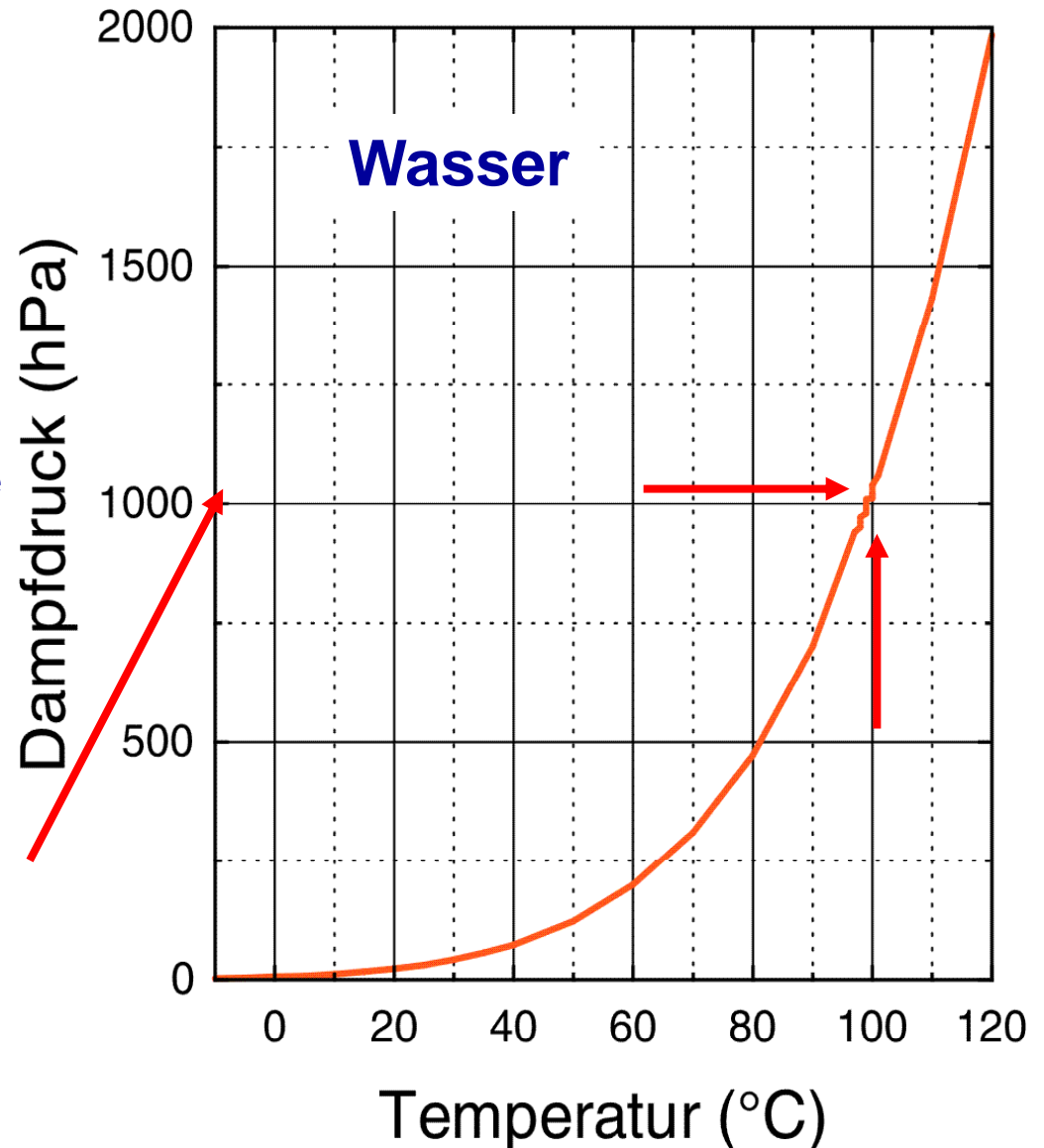
$V_D, V_F$ : Molvolumen von Dampf  
bzw. Flüssigkeit

### Sieden:

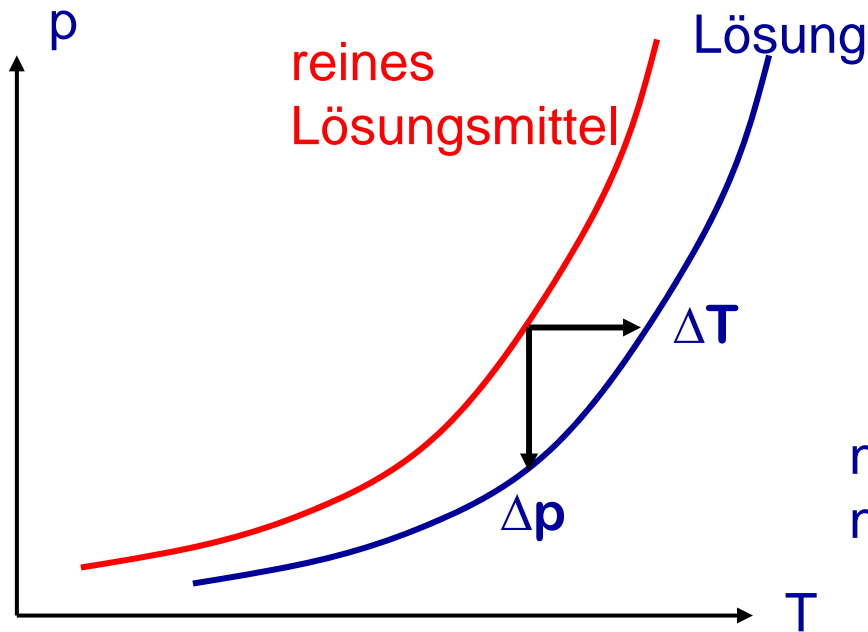
Dampfdruck = äußerer Luftdruck

### Verdunsten:

Energie aus Energievorrat der  
Flüssigkeit (Verdunstungskälte)



# Raoult'sches Gesetz



Dampfdruckerniedrigung bei Lösungen:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = -\frac{n_1}{n_0 + n_1} \approx -\frac{n_1}{n_0}$$

$\uparrow$   
 $n_1 \ll n_0$

$n_1$ : Stoffmenge d. gelösten Stoffs  
 $n_0$ : Stoffmenge d. Lösungsmittels

Bemerkung: unabhängig von der Art des gelösten Stoffes

Siedepunktserhöhung:  
 (ebulioskopische Konst.)

$$\Delta T_S = 0.513 \text{ K} \cdot \frac{c}{\text{mol/l}} \quad (\text{für Wasser})$$

Gefrierpunktserniedrigung:  
 (kryoskopische Konst.)

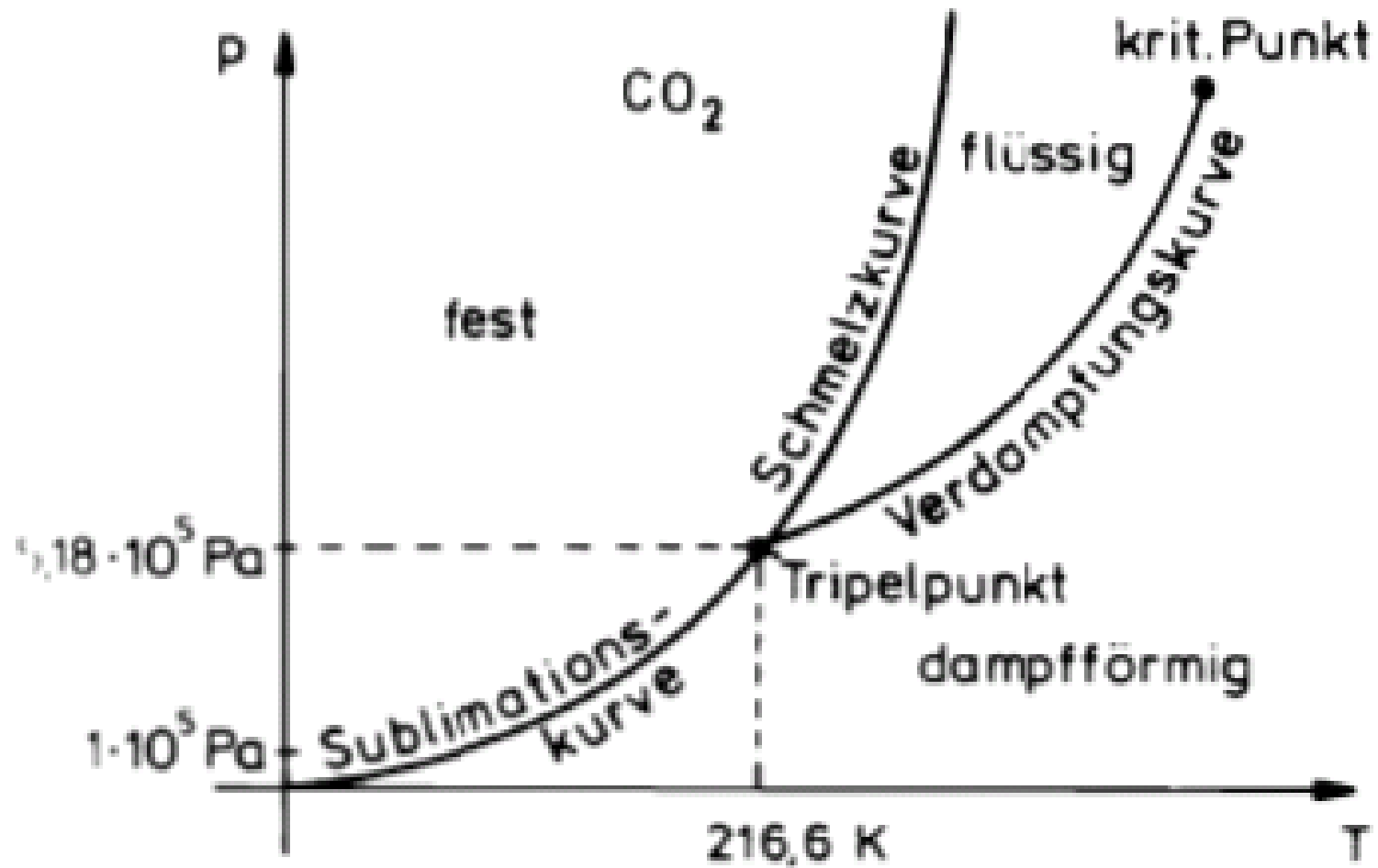
$$\Delta T_E = 1.86 \text{ K} \cdot \frac{c}{\text{mol/l}}$$

$c$ : Konzentration des gelösten Stoffs (in mol pro Liter des Lösungsmittels)

Beachte: Konzentrationsangaben in Molarität in mol/l oder Molalität in mol/kg



# Phasenumwandlungen



# Für Wasser

## Tripelpunkt

$T = 273.16 \text{ K}$

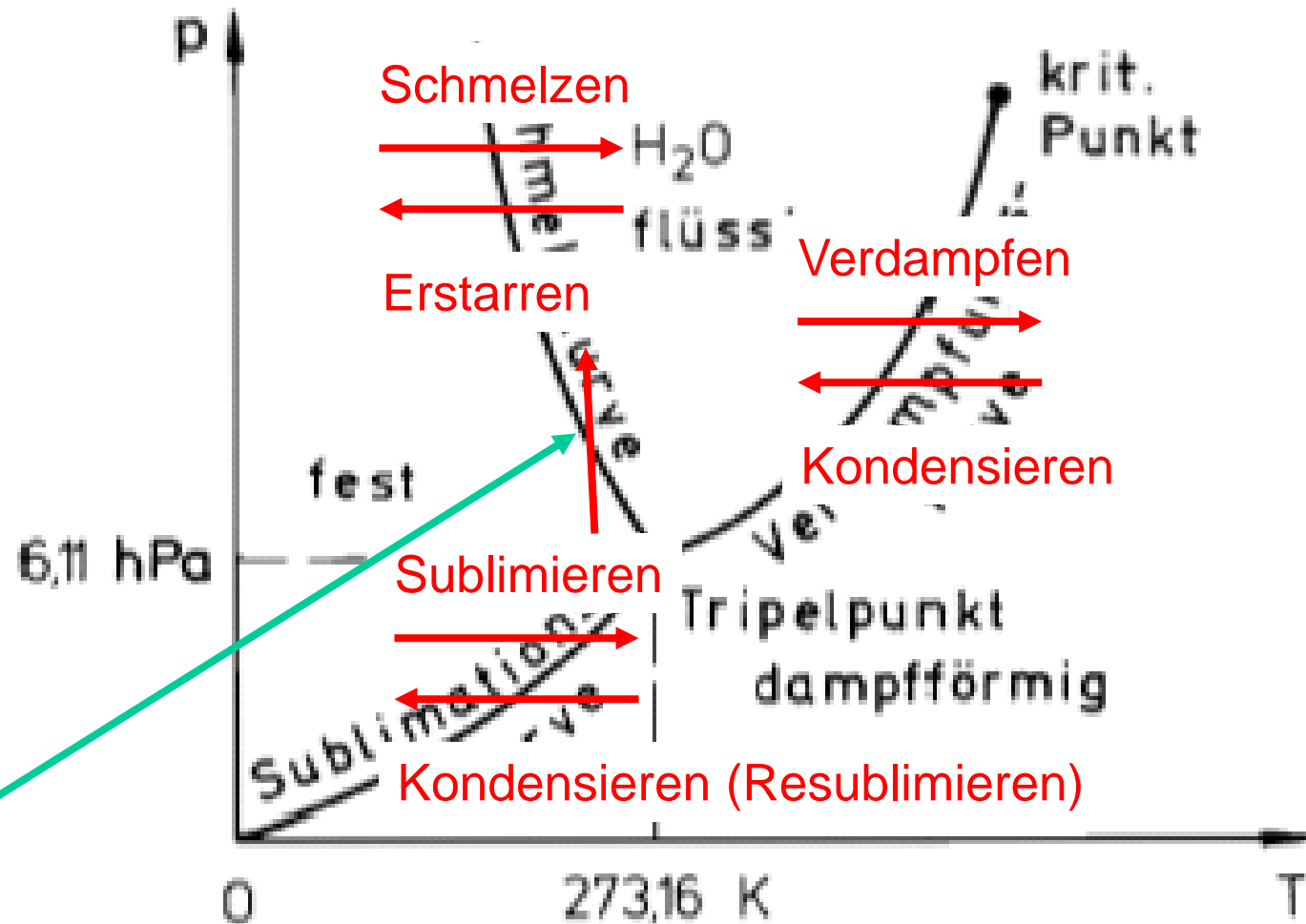
$p = 613.2 \text{ Pa}$

## Kritischer Punkt

### Punkt

$T = 647.3 \text{ K}$

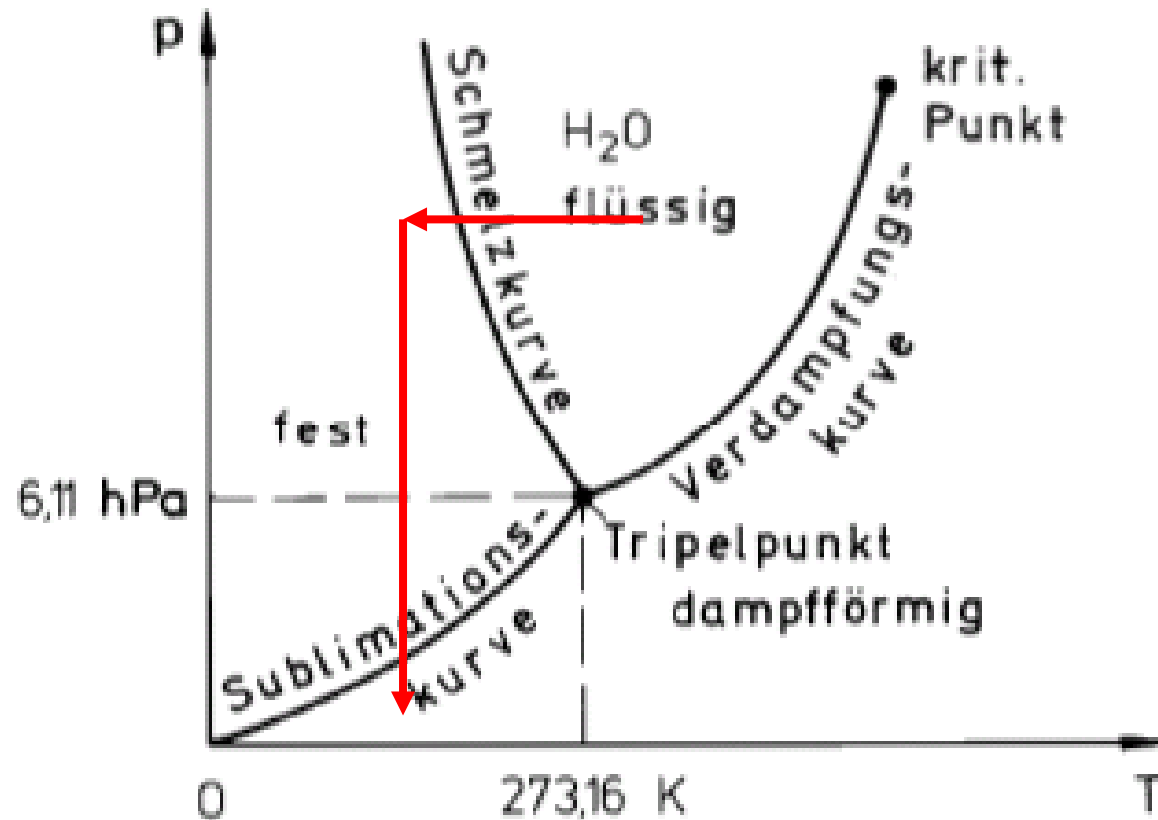
$p = 22.14 \text{ MPa}$



**Anomalie des Wassers:**

**Bei Druckerhöhung Übergang von fest zu flüssig**

# Gefriertrocknen



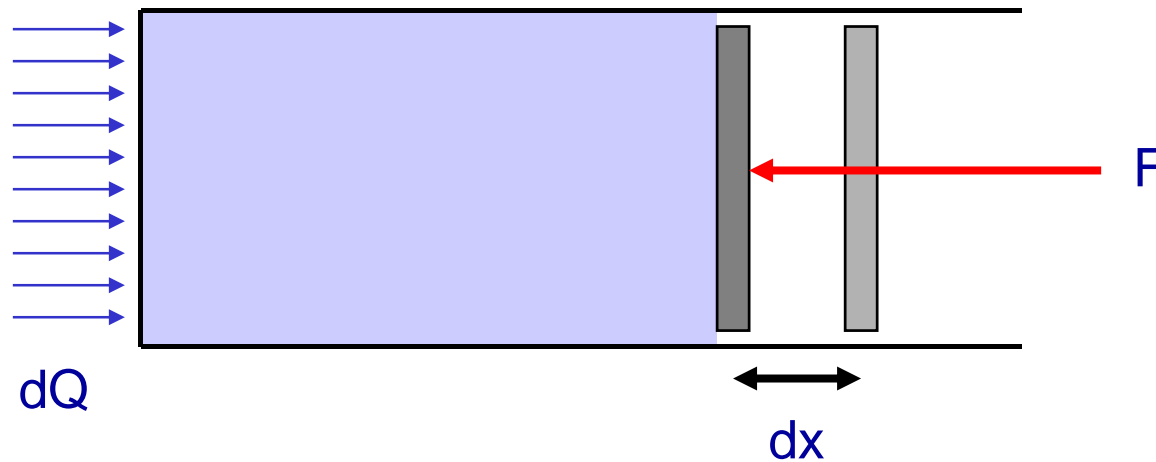
1. schnelles Einfrieren
2. Verdampfen durch Druckerniedrigung

# Erster Hauptsatz der Wärmelehre

1. Hauptsatz:

$$dU = dQ + dA = dQ - p dV$$

**Innere Energie  $U$ :** gesamte gespeicherte Energie der Mikroteilchen, also kinetische, potentielle, magnetische, elektrische ... Energie



*Es gibt kein perpetuum mobile 1. Art*

Energiesatz

# Kreisprozesse

Oft im  $pV$ -(Zustands-)Diagramm (aber auch andere Variablen möglich)

## Spezielle Kurven:

**Isotherme:**  $T$  konstant

**Isobare:**  $p$  konstant

**Isochore:**  $V$  konstant

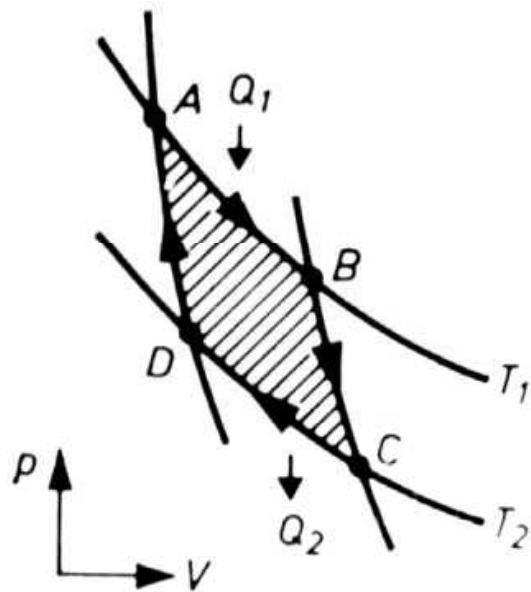
**Adiabate:**  $Q$  konstant

Beispiel: **Stirling-Maschine** mit **Isothermen** und **Isochoren**.

Eingeschlossene **Fläche** entspricht der vom System abgegeben (Uhrzeigersinn) bzw. am System geleisteten **Arbeit**.

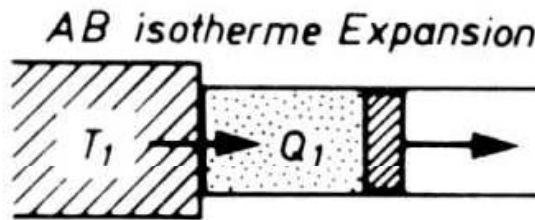
Fragestellung aus der Dampfmaschinen-Zeit (aber immer noch aktuell):  
Wie kann die Arbeit von Wärmekraftmaschinen optimiert werden?

# Carnotscher Kreisprozeß

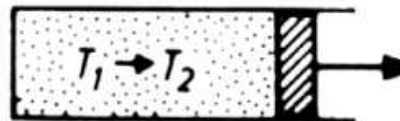


Der Carnot-Prozeß

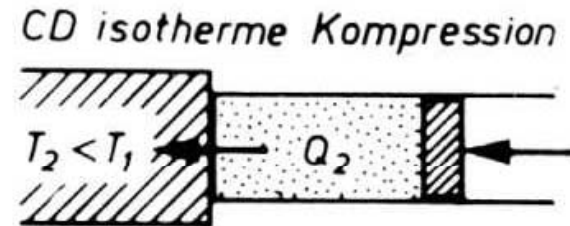
Maschine leistet Arbeit



BC adiabatische Expansion



Arbeit wird an Maschine geleistet



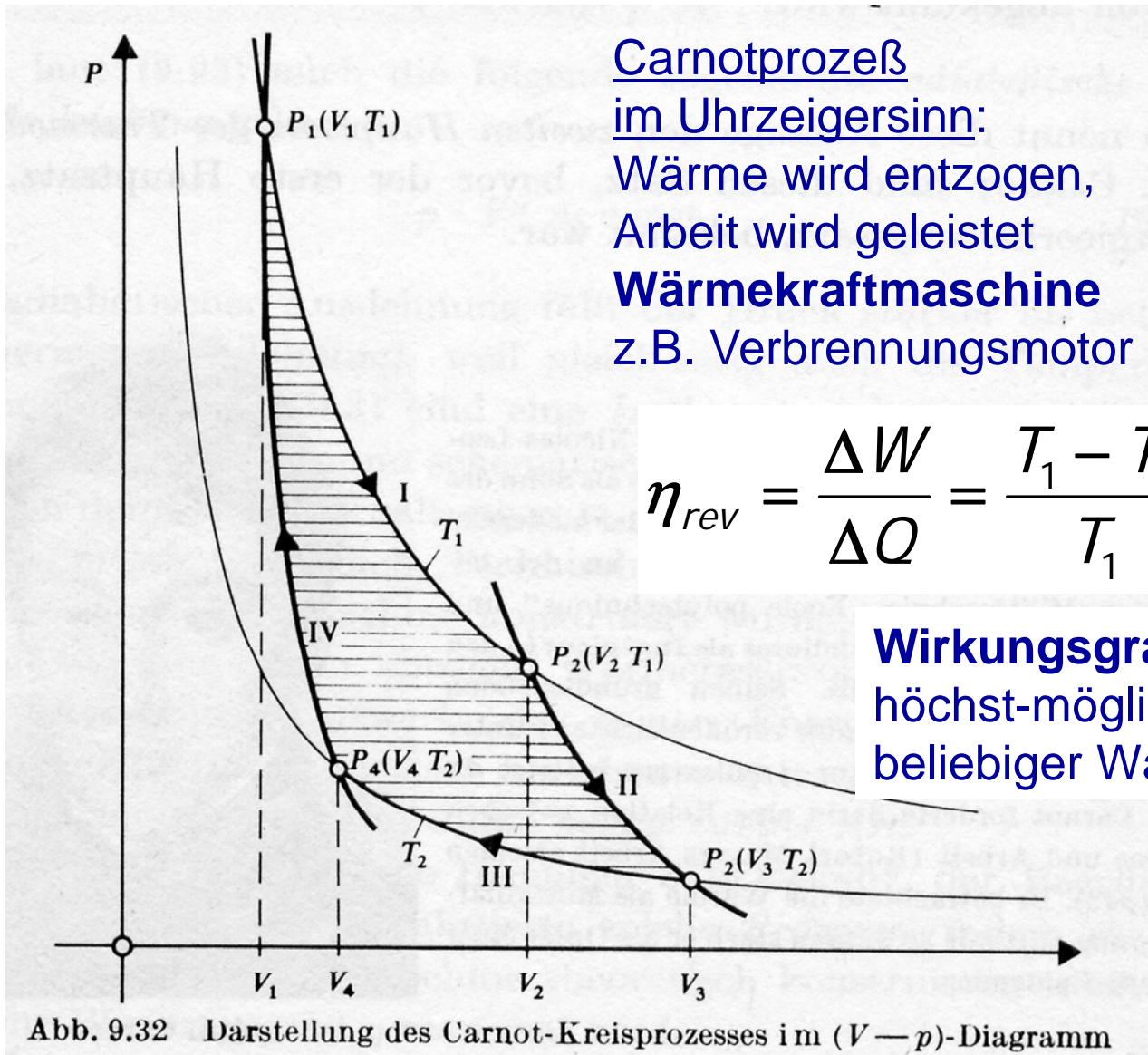
DA adiabatische Kompression



$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$  T konstant: **Isothermischer** Prozeß

$p \cdot V^\kappa = \text{const.}$  Q konstant (kein Wärmeaustausch mit der Umgebung): **Adiabatischer** Prozeß

# Wärmekraftmaschine



Carnotprozeß  
im Uhrzeigersinn:  
Wärme wird entzogen,  
Arbeit wird geleistet  
**Wärmekraftmaschine**  
z.B. Verbrennungsmotor

$$\eta_{rev} = \frac{\Delta W}{\Delta Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{T_{hoch} - T_{tief}}{T_{hoch}} < 1$$

**Wirkungsgrad** des Carnot-Prozeß  
höchst-möglicher Wirkungsgrad  
beliebiger Wärmekraftmaschine!

# Kältemaschine und Wärmepumpe

Carnotprozeß gegen den Uhrzeigersinn:

Arbeit wird geleistet, um dem heißen System weitere Wärme zuzuführen:

**Wärmepumpe (Kraftwärmemaschine):**

$$\begin{aligned}\eta_{\text{Wärmepumpe}} &= \frac{\text{bei } T_{\text{hoch}} \text{ abgegebene Wärme}}{\text{dazu zugeführte Arbeit}} \\ &= \frac{\Delta Q}{\Delta W} = \frac{T_{\text{hoch}}}{T_{\text{hoch}} - T_{\text{tief}}} = \frac{1}{\eta_{\text{rev}}} > 1\end{aligned}$$

bzw. um ein System abzukühlen: **Kältemaschine** z.B. Kühlschrank

„Kühlfaktor“

$$\eta_{\text{Kältemaschine}} = \frac{\text{bei } T_{\text{tief}} \text{ aufgenommene Wärme}}{\text{dazu zugeführte Arbeit}} = \frac{\Delta Q}{\Delta W} = \frac{T_{\text{tief}}}{T_{\text{hoch}} - T_{\text{tief}}}$$

**Vorsicht!** Hier wird der Wirkungsgrad jeweils anders definiert  
als bei der üblichen Betrachtung des Carnot-Prozess!



# Hauptsätze der Wärmelehre

## 2. Hauptsatz:

Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die nichts anderes bewirkt als die Erzeugung mechanischer Arbeit unter Abkühlung eines Wärmereservoirs (*perpetuum mobile 2. Art*)

Quantitativ beschrieben mit weiterer Zustandsgröße:

Entropie  $dS = \frac{dQ}{T}$  „reduzierte Wärme“

In einem abgeschlossenen System bleibt bei reversiblen Zustandsänderungen die Entropie konstant:  $\Delta S=0$ ,  
bei irreversiblen Änderungen wächst die Entropie stets an:  $\Delta S>0$

## 3. Hauptsatz:

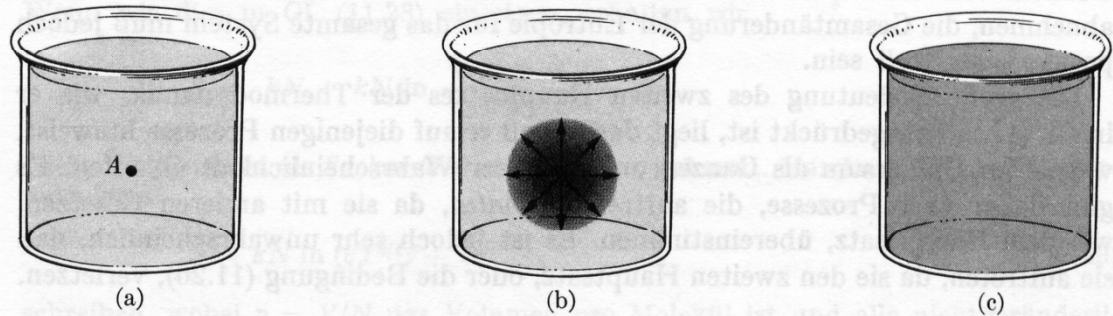
Der absolute Nullpunkt kann nicht erreicht werden.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = \lim_{T \rightarrow 0} c = 0$$

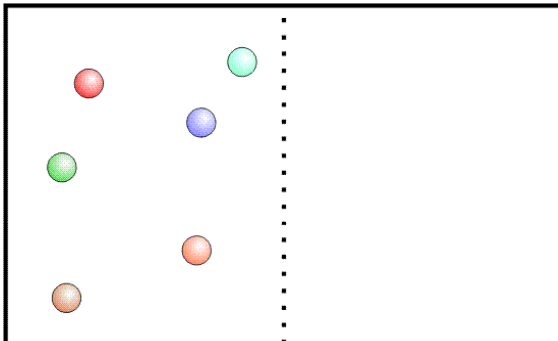
# Entropie und Wahrscheinlichkeit

In einem abgeschlossenen System streben alle thermodynamischen Prozesse einem Maximum an Entropie zu!

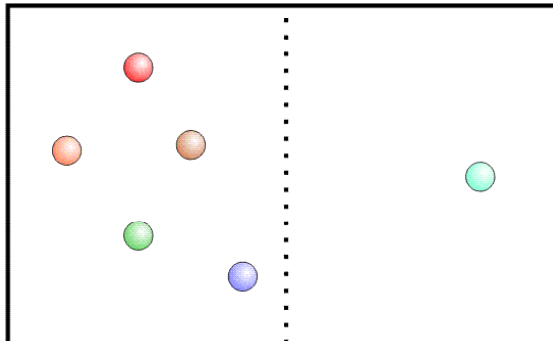
Ordnung  $\rightarrow$  Unordnung,  
Abbau von  
Strukturen



Zahl der mögl. Zustände: 1



Zahl der mögl. Zustände: 6

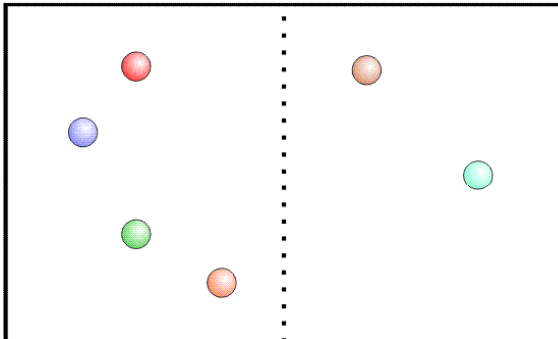


Beispiel: Diffusion von  
Tinte in Wasser

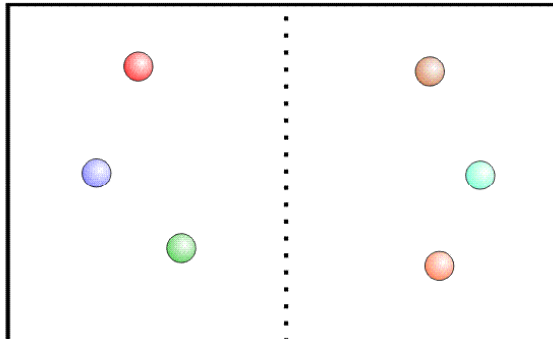
$$S = k \cdot \ln W$$

**W**: Zahl der möglichen  
Zustände des Systems

Zahl der mögl. Zustände: 15



Zahl der mögl. Zustände: 20

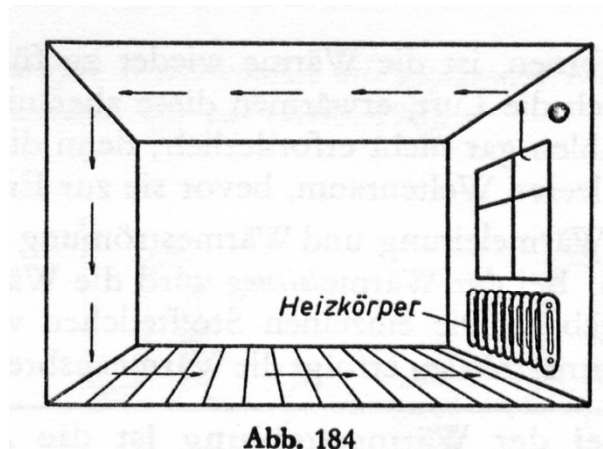


Hier insgesamt  $2^6 = 64$  Zustände:  
6 Teilchen jeweils rechts oder links;  
 $64 = 1 + 6 + 15 + 20 + 15 + 6 + 1$

# Wärmetransport 1: Konvektion

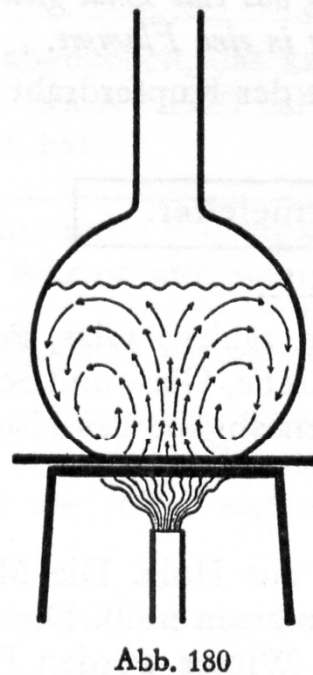
1. Konvektion
2. Wärmeleitung
3. Wärmestrahlung

**Konvektion:** Stoff, der Wärmemenge  $Q$  aufgenommen hat, wird makroskopisch transportiert



Schutz vor Auskühlung durch Konvektion:

- Kleidung
- Taucheranzug



Strukturbildung:  
Konvektionszellen  
(Bénard-Zellen)  
z.B. Öl auf Herd

# Wärmetransport 2: Wärmeleitung

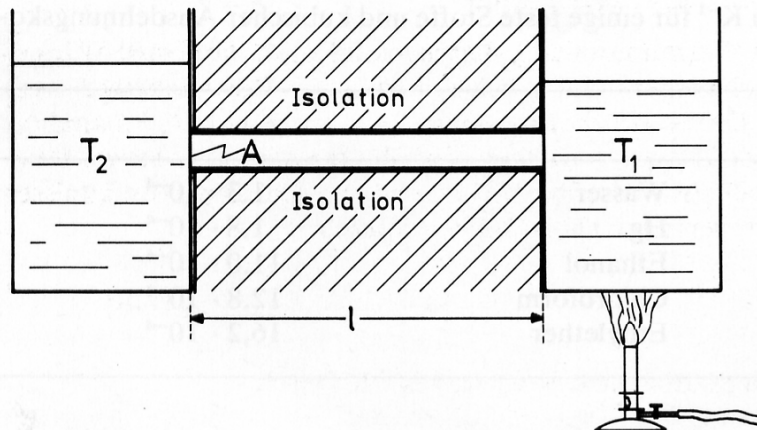
1. Konvektion
2. **Wärmeleitung**
3. Wärmestrahlung

**Wärmeleitung:** Wärmetransport innerhalb der Materie

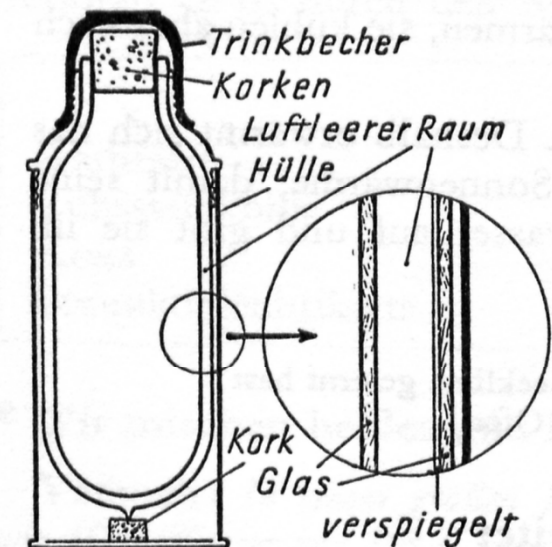
Wärmestrom  $\Phi$

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} = -\lambda \cdot A \cdot \frac{dT}{dx} = -\lambda \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{l}$$

$\lambda$ : Wärmeleitfähigkeit     $\Delta T$ : Temperaturdifferenz  
 $A$ : Querschnittsfläche     $l$ : Länge der Verbindung



Zur Isolation:



Dewar-Gefäß, „Thermos-Kanne“

# Wärmetransport 3: Wärmestrahlung

1. Konvektion
2. Wärmeleitung
3. **Wärmestrahlung**

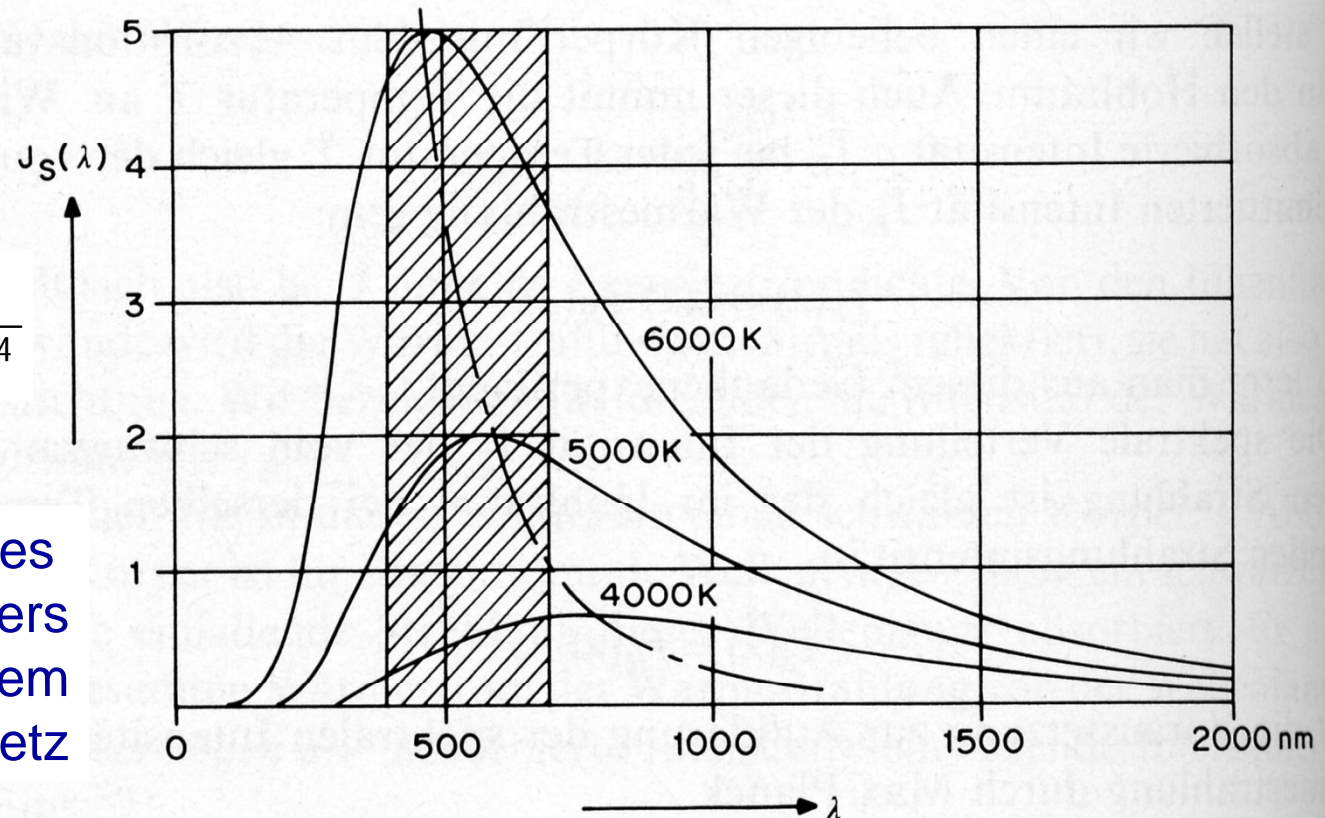
## Stefan-Boltzmann-Strahlungsgesetz

$$P = \sigma \cdot A \cdot T^4$$

Fläche Temp.

$$\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$$

Strahlung eines schwarzen Körpers folgt Planckschem Strahlungsgesetz



1844-1906



# Mikro- vs. Makroskopische Betrachtung

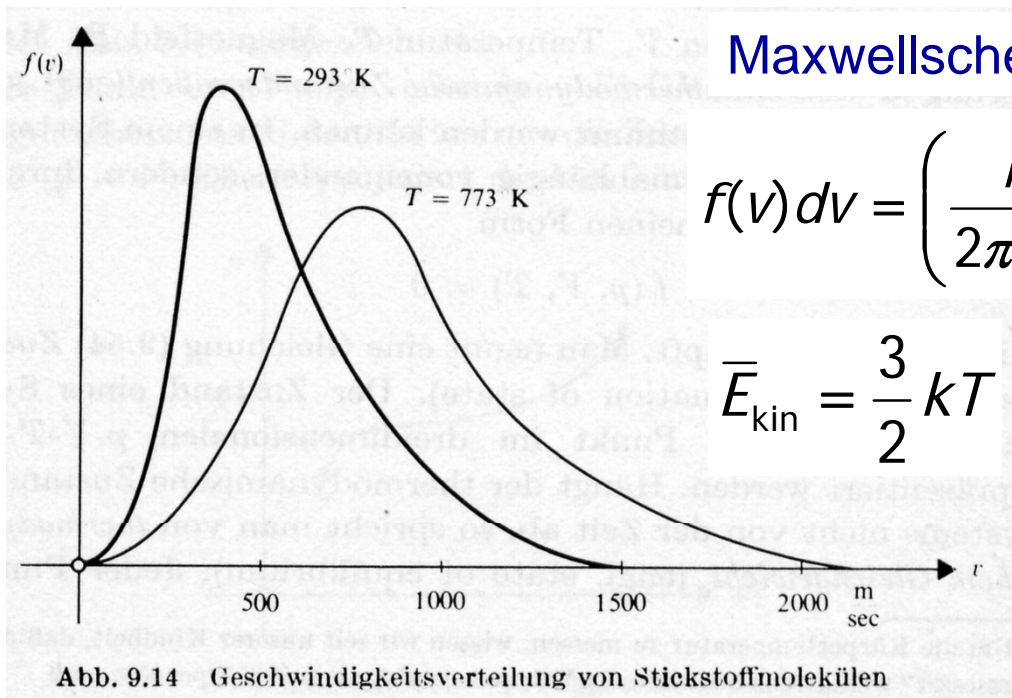
**Wärme** ist eine Energieform  
**Temperatur** charakterisiert den Wärmeszustand

Makroskopisch

**Wärme** ist die Summe der kinetischen Energien der Mikroteilchen im System

Mikroskopisch

**Temperatur** ist proportional zum Mittelwert der kinetischen Energie der Mikroteilchen im System



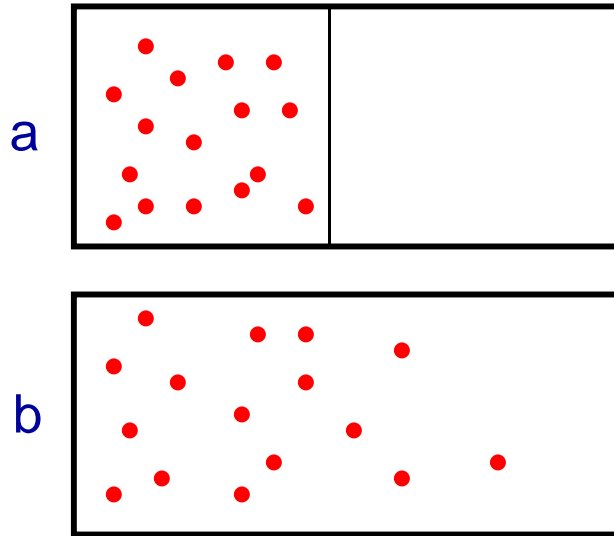
Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

$$f(v) dv = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left( -\frac{mv^2}{2kT} \right)$$

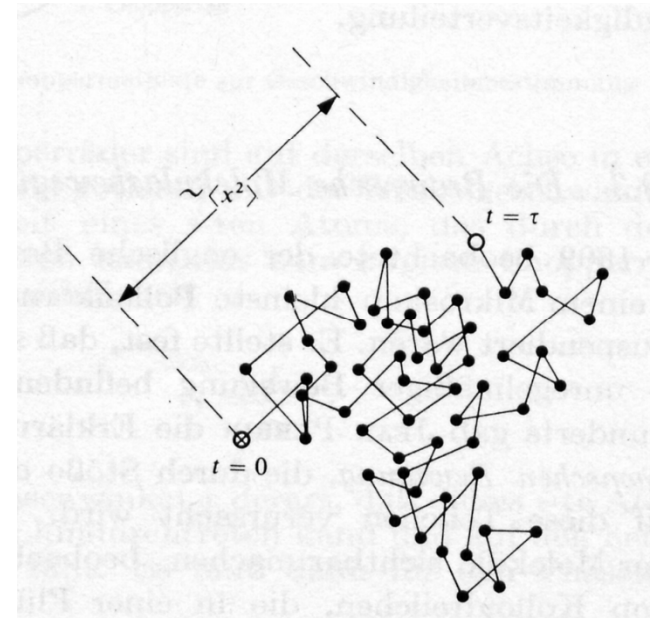
$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{3}{2} kT$$

mittlere kinetische Energie

# Diffusion



$$S_a < S_b \Rightarrow \Delta S > 0$$



Konzentrations-  
gradient  $dn/dx$



Teilchen-  
strom

Brownsche Molekularbewegung

$$I = -D \cdot A \cdot \frac{dn}{dx}$$

analog zur  
Wärmeleitung!

Stromdichte:

$$j = \frac{I}{A}$$

**Ficksche Gesetze**

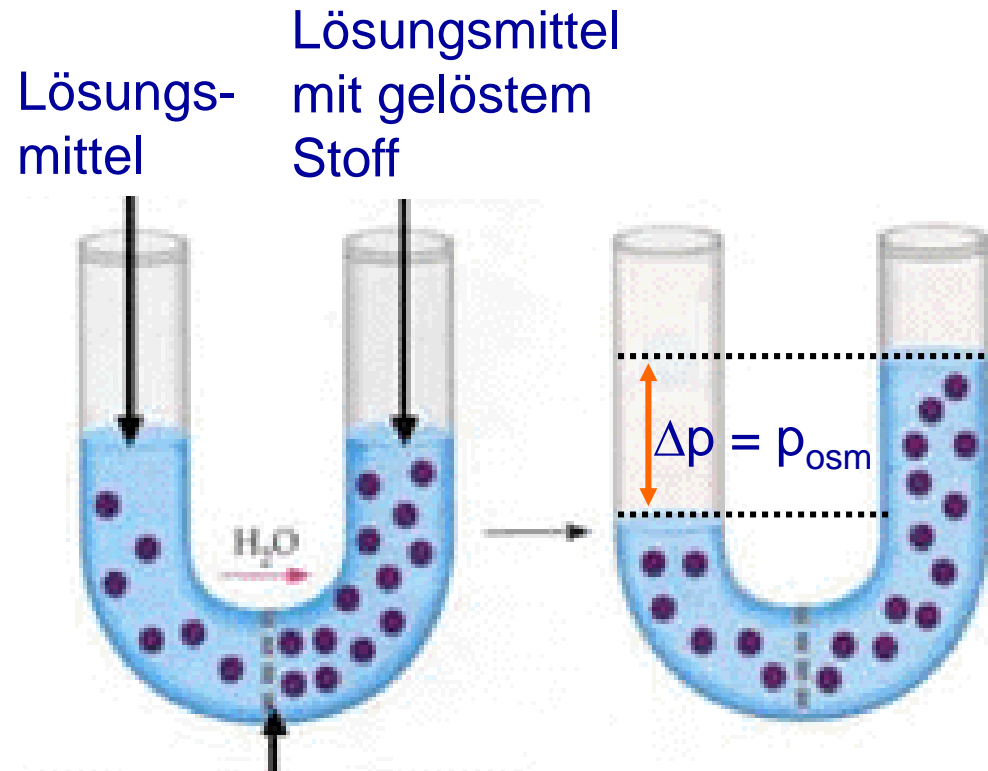
$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

(Schnelligkeit des  
Konzentrationsausgleichs)

$D$  Diffusionskoeffizient

$$D_{\text{Gas}} > D_{\text{Flü}} > D_{\text{Fest}}$$

# Osmose



semipermeable  
Membran

## Gesetz von van't Hoff

$$p_{osm} V = n \cdot R \cdot T$$

osmotischer Druck  
(formal wie ideales Gas)

Beispiel: Menschliches Blut

$$p_{osm} = 7,5 \cdot 10^5 \text{ Pa.}$$

Isotonische (physiologische) Kochsalzlösung hat ca. 0,9 % NaCl.  
darunter: hypotonisch, darüber: hypertonisch



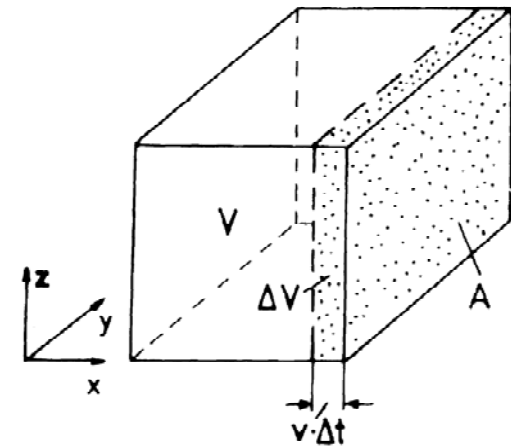
# Kinetische Gastheorie

## Mikroskopische Erklärung makroskopischer Phänomene

Beispiel **Druck**  $p = \frac{F}{A} = \frac{\Delta p}{\Delta t}$  Impulsübertrag pro Zeit, der auf die Fläche auftreffenden Atome/Moleküle

Idealisierung: je ein 1/6 der Teilchen fliegt in Richtung einer Fläche des Würfels mit einheitlicher Geschwindigkeit  $v$

Impulsübertrag pro Stoß  $\Delta p = 2 \cdot |\vec{p}| = 2 \cdot m \cdot v$



Das zu betrachtende Volumen  $\Delta V = A \cdot v \cdot \Delta t$

Flugstrecke in der Zeit  $\Delta t$

Von den insg.  $N$  Teilchen wirken mit

$$\Delta N = \frac{N \Delta V}{6 V}$$

Damit ergibt sich für die Kraft

$$F = \Delta N \cdot \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \cdot m \cdot \overline{v^2} \cdot A$$

quadrat.  
Mittelung

# Maxwell-Verteilung

Und für den **Druck**  $p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \cdot m \cdot \overline{v^2} = \frac{1}{3} \rho_N \cdot m \cdot \overline{v^2}$

$p = \frac{2}{3} \rho_N \cdot \overline{E_{kin}}$

Teilchendichte  
Kinetische Energie pro Teilchen

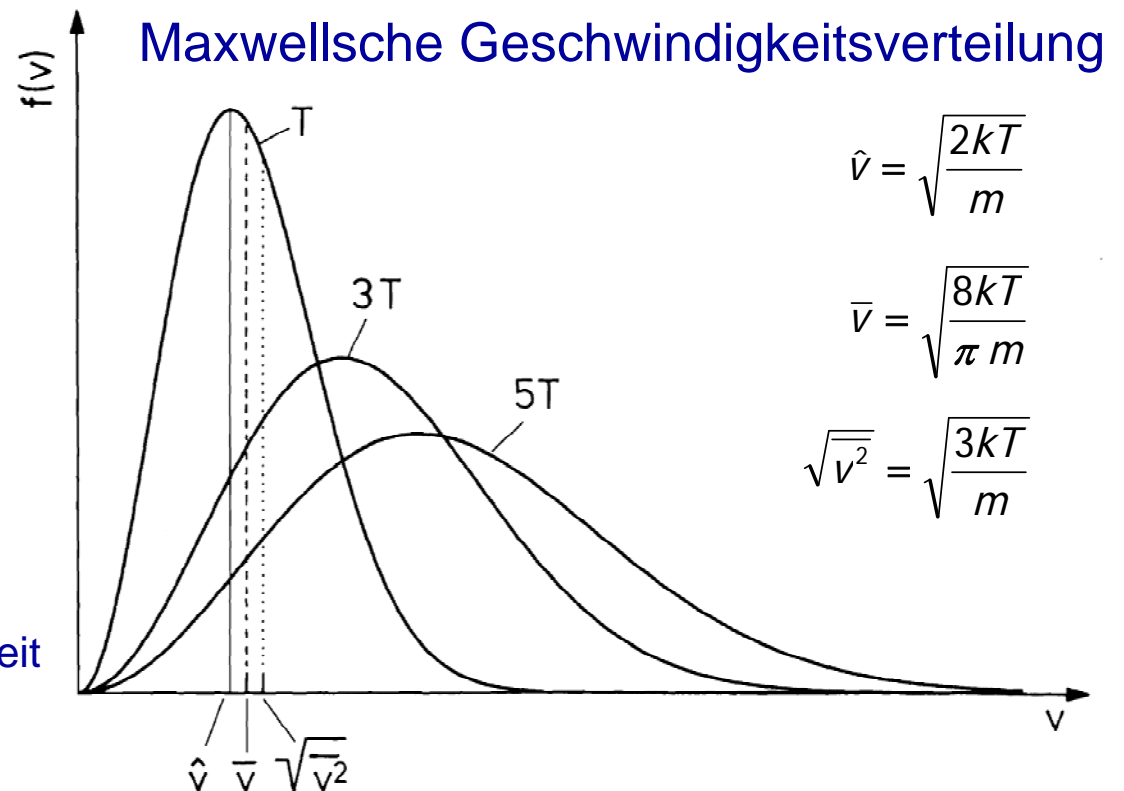
für ein Molvolumen  
ergibt sich weiter

$$p \cdot V_m = \frac{2}{3} N_A \cdot \overline{E_{kin}} = R \cdot T$$

also  $\overline{E_{kin}} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} \cdot T = \frac{3}{2} kT$

Unterscheide  
Wahrscheinlichste, mittlere und  
mittlere quadratische Geschwindigkeit

$$\hat{v} < \bar{v} < \sqrt{\overline{v^2}}$$



## Maxwell- aus Boltzmann-Verteilung

Es war gerade  $\overline{E_{kin}} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} \cdot T = \frac{3}{2} kT$  mittlere kinetische Energie  
in allen drei Raumrichtungen

Die Koordinaten sind gleichberechtigt und es gilt daher  
für die x-, die y- und z-Richtung jeweils

$$\overline{E_{kin,x}} = \overline{E_{kin,y}} = \overline{E_{kin,z}} = \frac{1}{2} kT$$

Für jede einzelne Richtung gibt es  
eine Boltzmann-Verteilung  
der Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$p(E_{kin,x}) \propto e^{-E_{kin,x}/\overline{E_{kin,x}}} = e^{-E_{kin,x}/kT}$$

bzw. für die

Geschwindigkeitskomponenten

$$p(v_x) \propto e^{-\frac{m}{2} v_x^2 / kT}$$

Für jede Richtung allein betrachtet

findet man die höchste Wahrscheinlichkeit bei  $v_i = 0$

Bei Betrachtung aller Richtung

erhält man aber die

Maxwell-Boltzmann-Verteilung:

$$p(v) \propto v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \text{ mit } v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$