

# 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 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

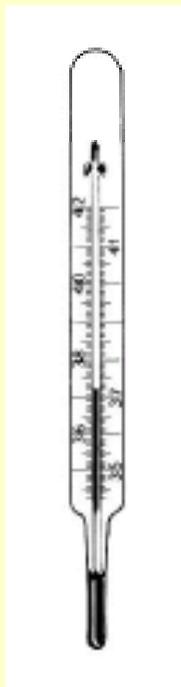
**3.3.3 1 . Hauptsatz:** Inhalt (quantitativ) sowie Bedeutung als Form des Energieerhaltungssatzes; Begriff der inneren Energie als Zustandsfunktion; Anwendung auf ideale Gase: Allgemeine (kalorische) Zustandsgleichung

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

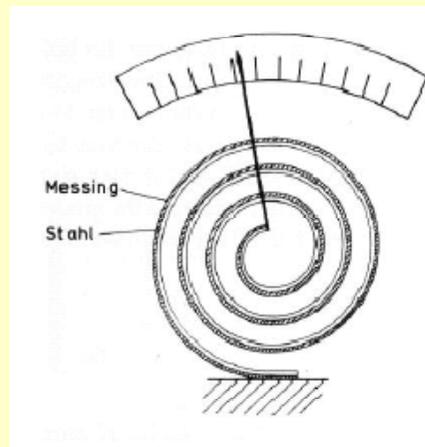
# Temperaturmessung

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

## Beispiel 1: Länge bzw. Volumen von Körpern



1a) Flüssigkeitsthermometer



1b) Bimetallthermometer

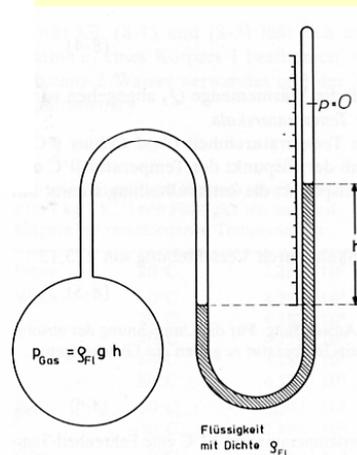
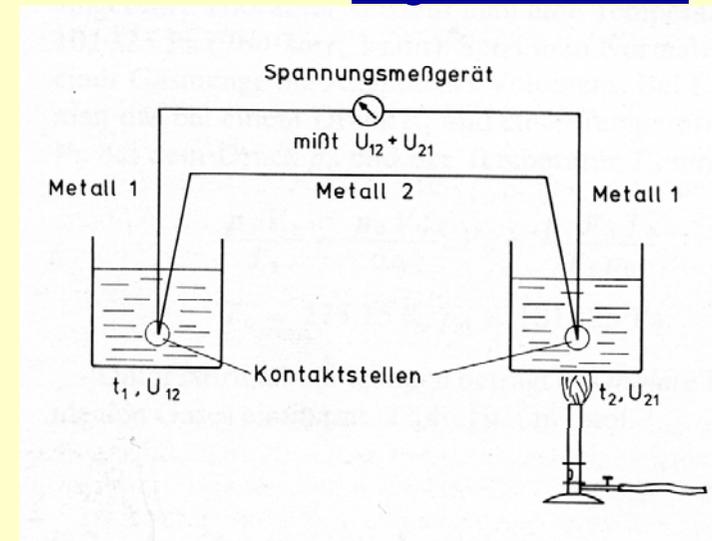


Abb. 8.1 Gasthermometer.  
1c) Gas-thermometer

## Beispiel 2: Elektrische Eigenschaften



2a) Thermoelement

2b) Widerstandsthermometer

## Beispiel 3: Wärmestrahlung (Plancksches Strahlungsgesetz)

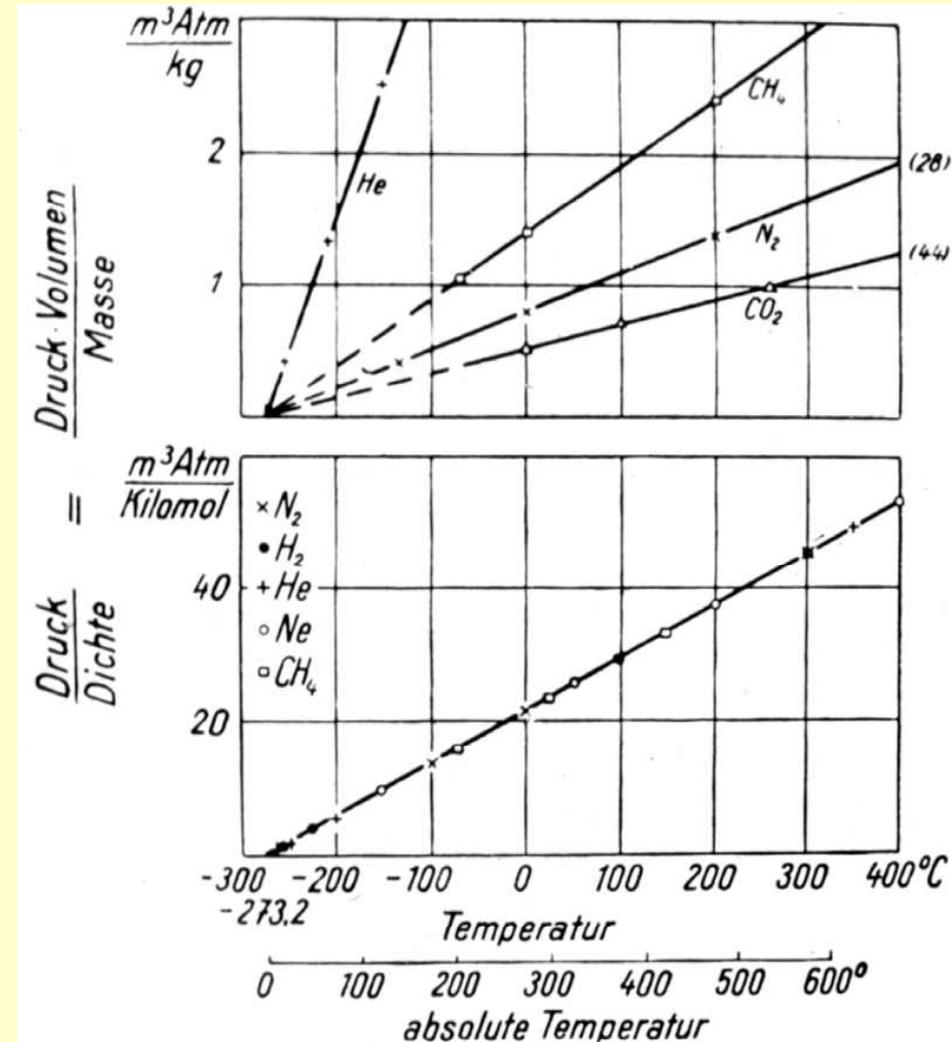
# Temperaturskalen

**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

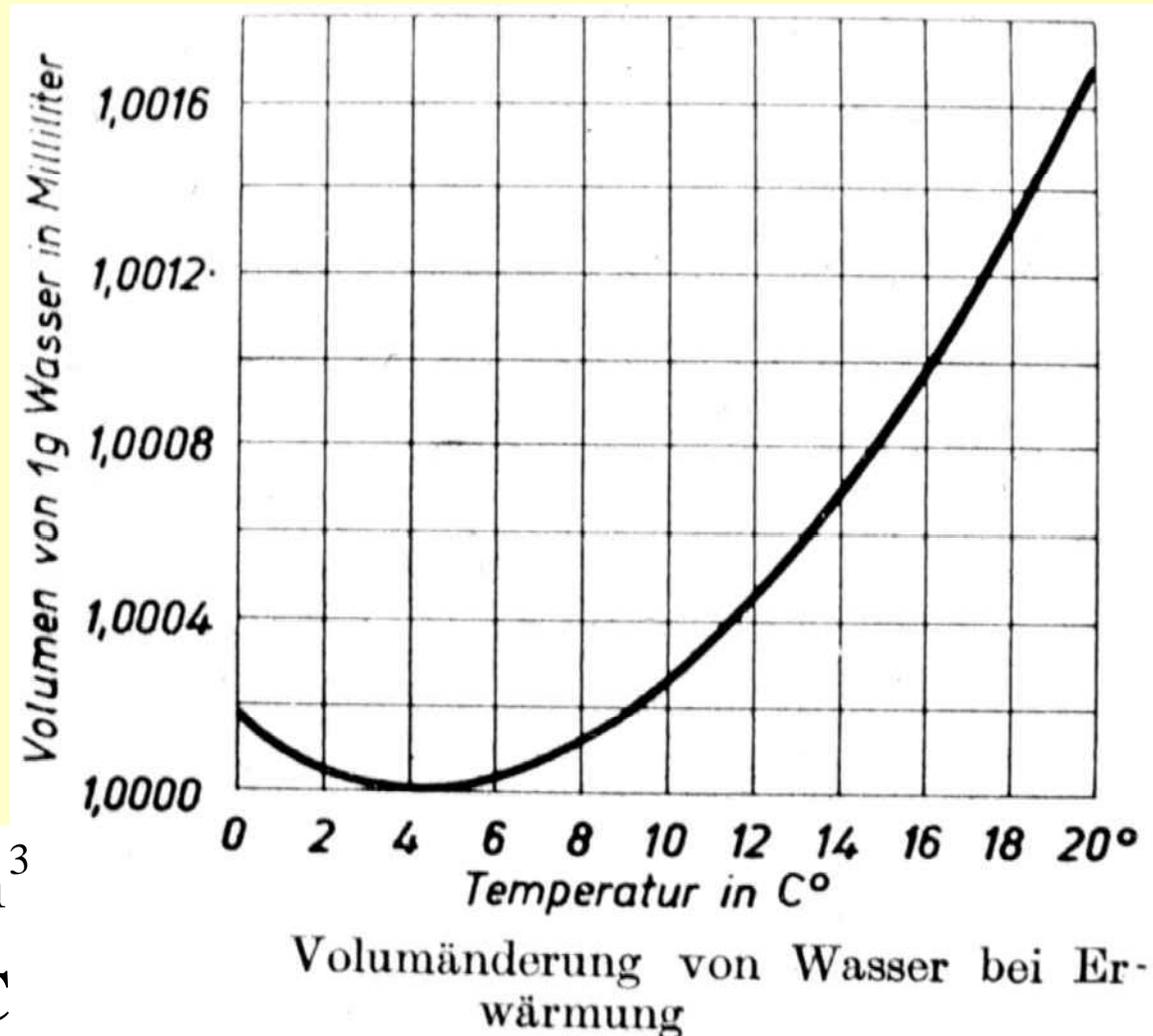
$$\rho(T) = \frac{\rho_0}{1 + \gamma t}$$

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  $4^\circ\text{C}$

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**:

$$V(t) = V_0(1 + \gamma t)$$

$$\gamma = 1/273.15 \text{ K}^{-1}$$

d.h.

$$\frac{V(T)}{V_0} = \frac{T}{T_0}$$

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

$$p(t) = p_0(1 + \gamma t)$$

$$\gamma = 1/273.15 \text{ K}^{-1}$$

d.h.

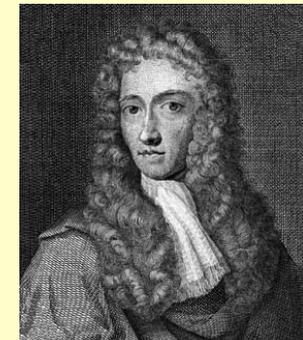
$$\frac{p(T)}{p_0} = \frac{T}{T_0}$$

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:

$$310,15 \text{ K}$$

$$1013,22 \text{ hPa} = 760 \text{ Torr}$$

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

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

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

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:

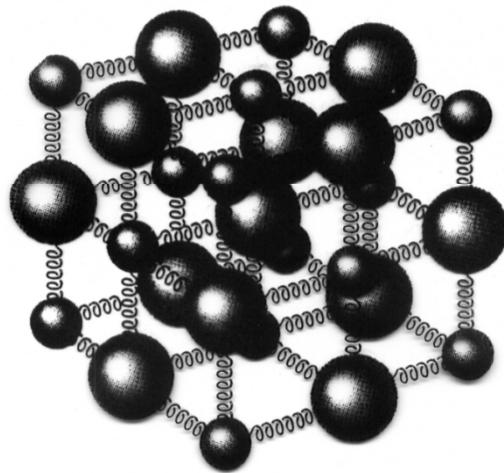
( $T_m$ : Mischungstemperatur)

$$Q_1 = Q_2$$

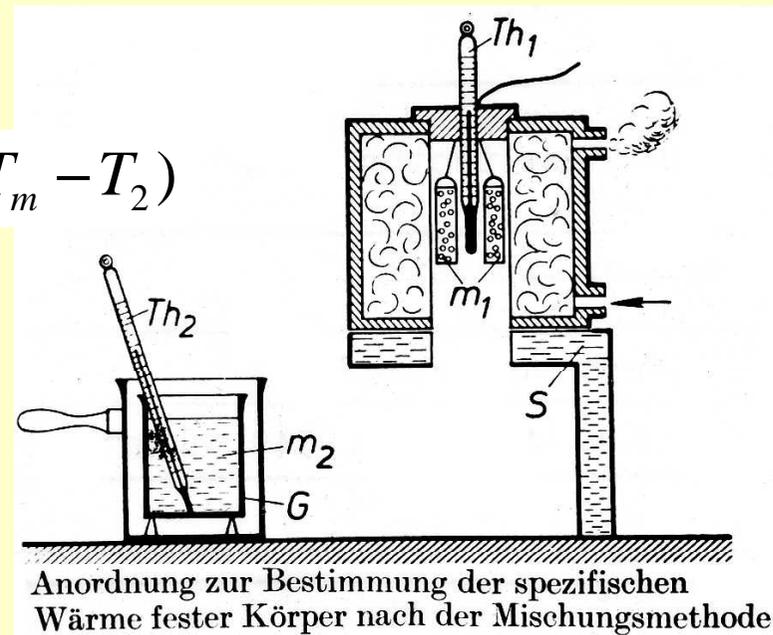
$$c_1 m_1 (T_1 - T_m) = c_2 m_2 (T_m - T_2)$$

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.



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  
 $k = 1,38 \text{ E} - 23 \text{ J/K}$

bei  $f$  Freiheitsgraden und  $N$  Teilchen also

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

Avogadro-Konstante

bzw. bei einer Stoffmenge von  $n$  Mol

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

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

Damit ergibt sich für die  
molare Wärmekapazität

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

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

## 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:  $\Delta E = p\Delta V = n R \Delta T$

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

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

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

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

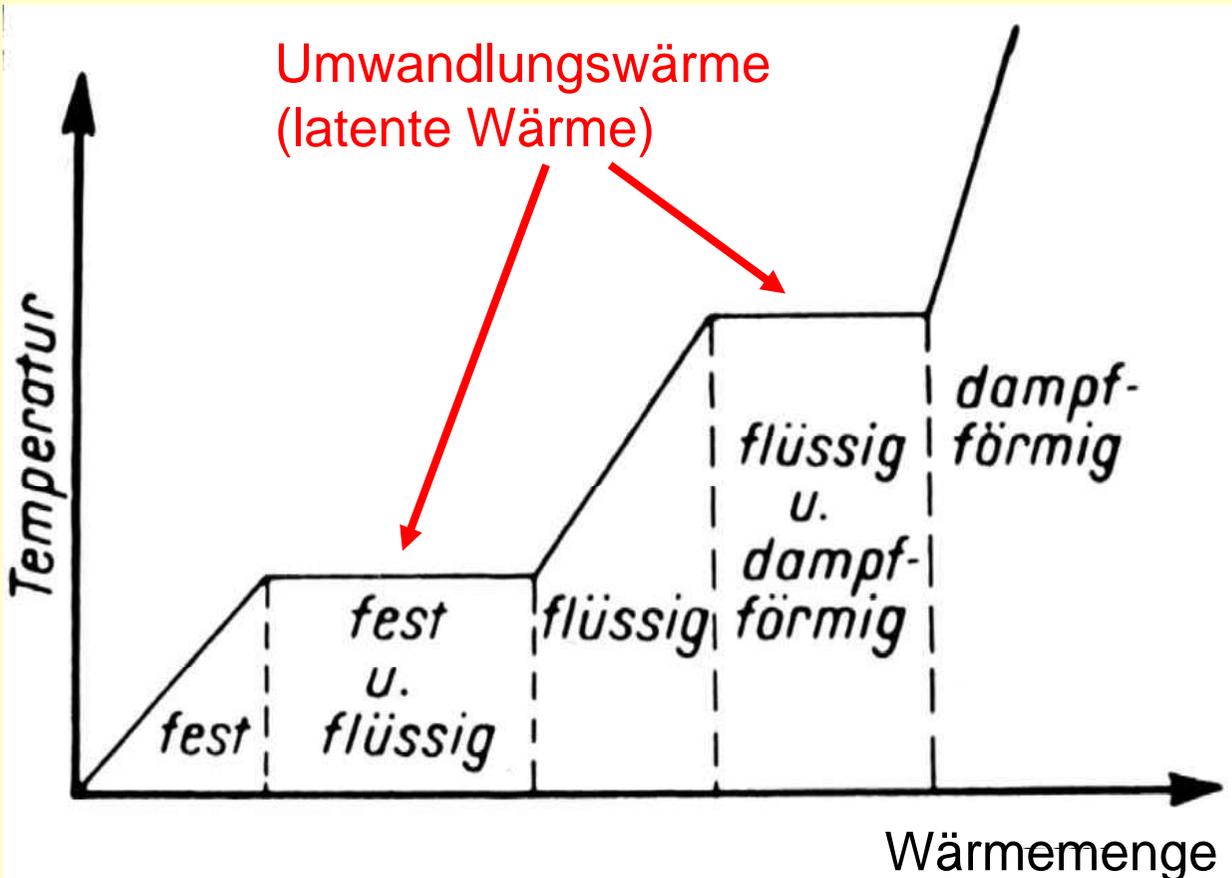
Es können mehrere feste bzw. flüssige Phasen nebeneinander existieren, jedoch wegen der Mischbarkeit nur eine gasförmige

**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...)

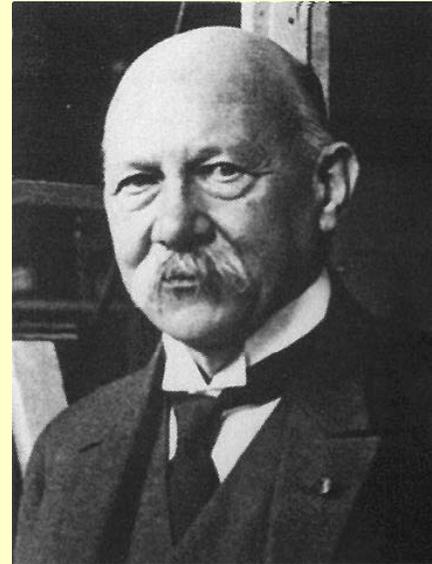
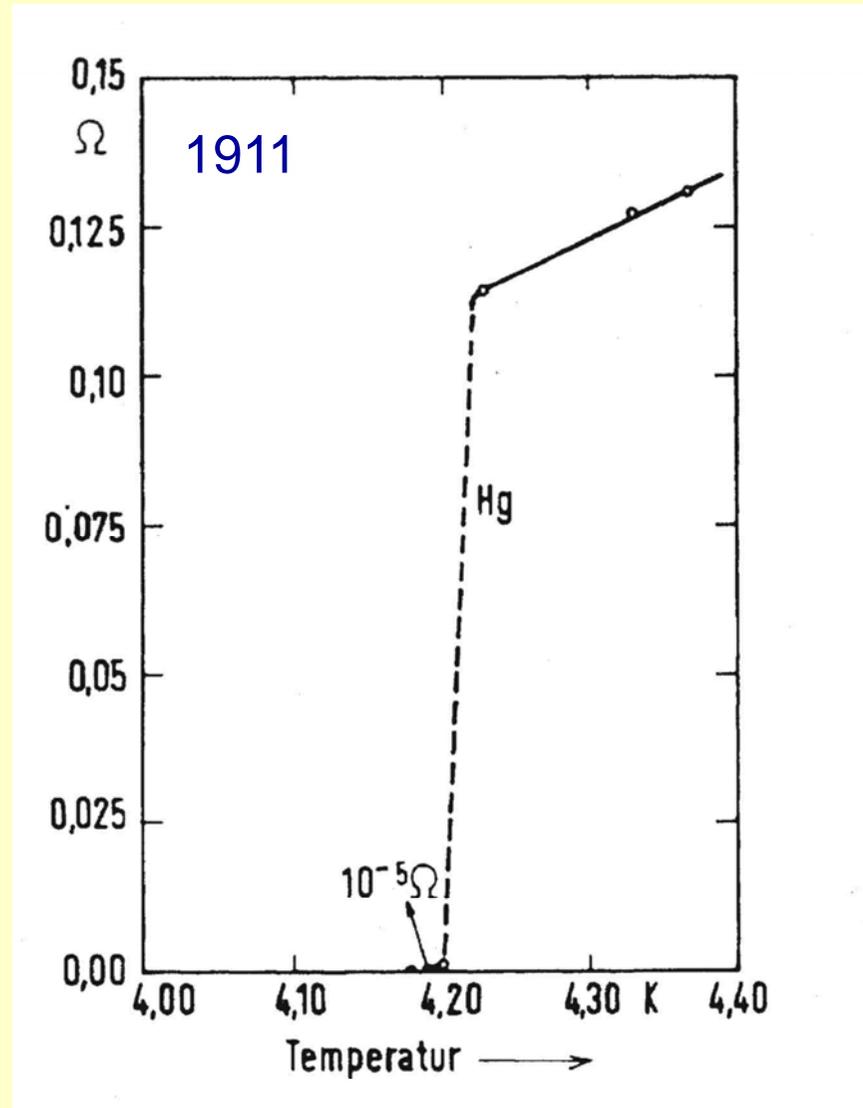
**Phasenübergänge 2. Art:** sind mit einer sprunghaften Änderung der Molwärme verbunden, jedoch nicht mit einer Umwandlungswärme (Übergang Ferro-Paramagnetismus, Normal-Supraleitung)

# latente Wärme

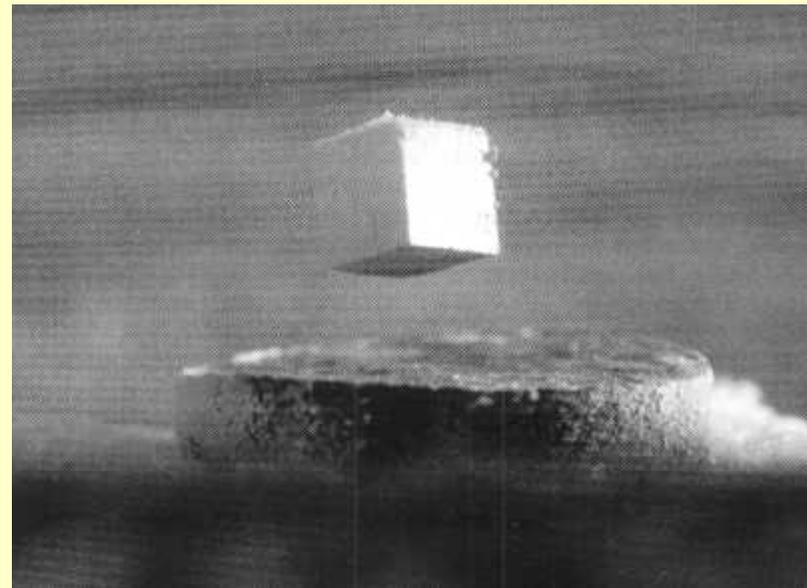


Schematischer Verlauf der Temperatur bei Änderung des Aggregatzustandes

# 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

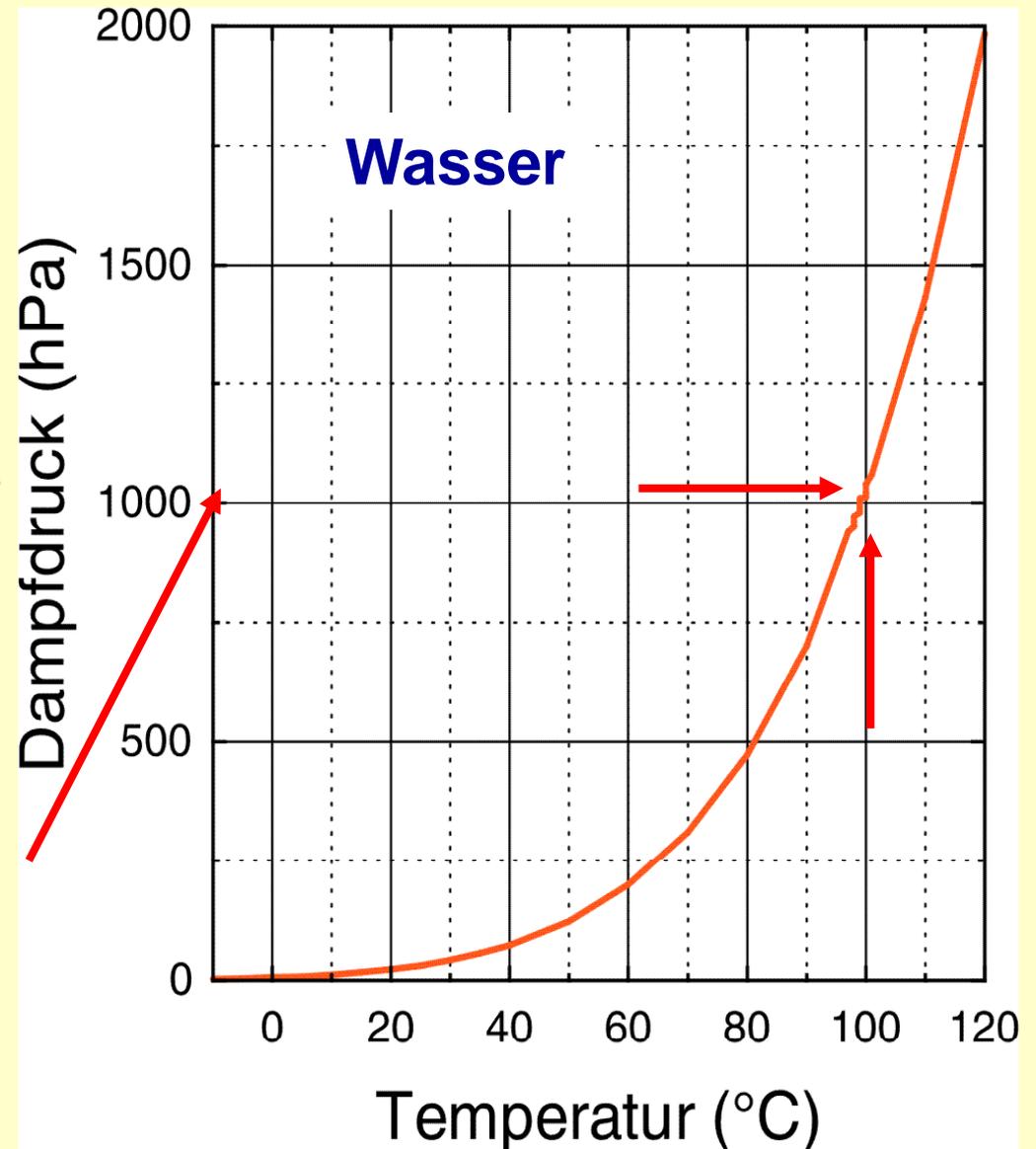
$V_D, V_F$ : Molvolumen von Dampf  
bzw. Flüssigkeit

### Sieden:

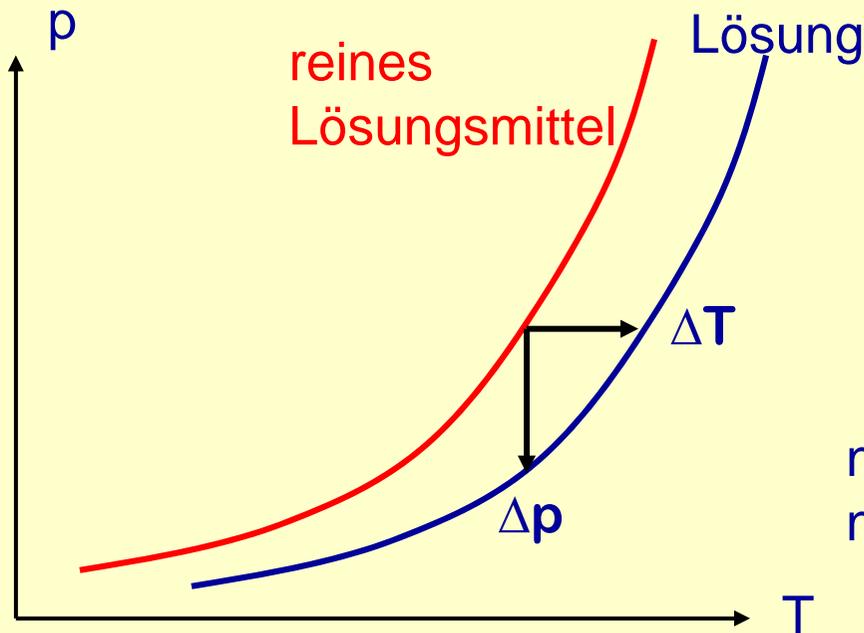
Dampfdruck = äußerer Luftdruck

### Verdunsten:

Energie aus Energievorrat der  
Flüssigkeit (Verdunstungskälte)



# Raoult'sches Gesetz



Dampfdruckerniedrigung bei Lösungen:

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

$$n_1 \ll n_0$$

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

Bemerkung: unabhängig von der Art des gelösten Stoffes

Siedepunktserhöhung:  
 (ebuloskopische Konst,)

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

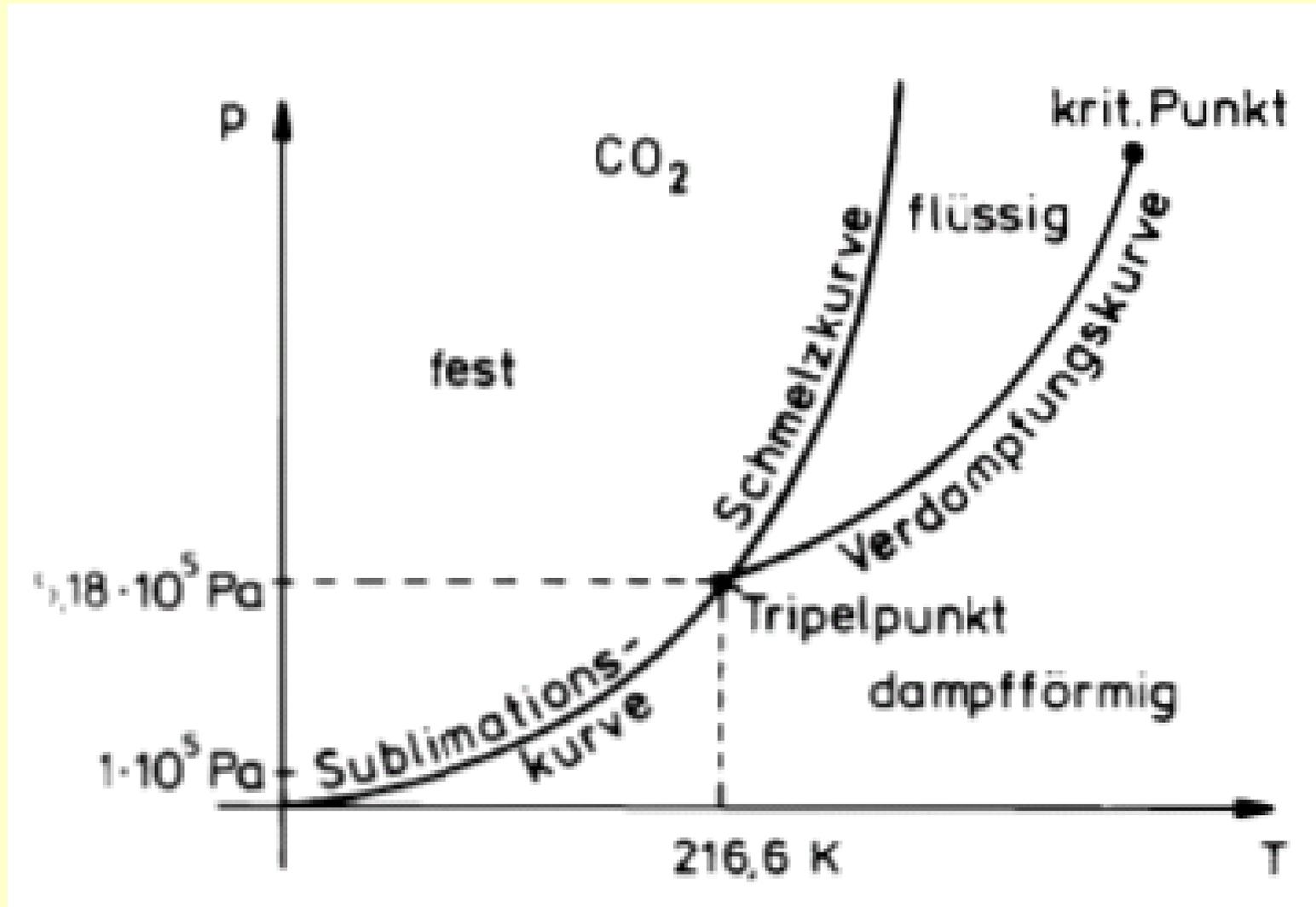
Gefrierpunktserniedrigung:  
 (kryoskopische Konst,)

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

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

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

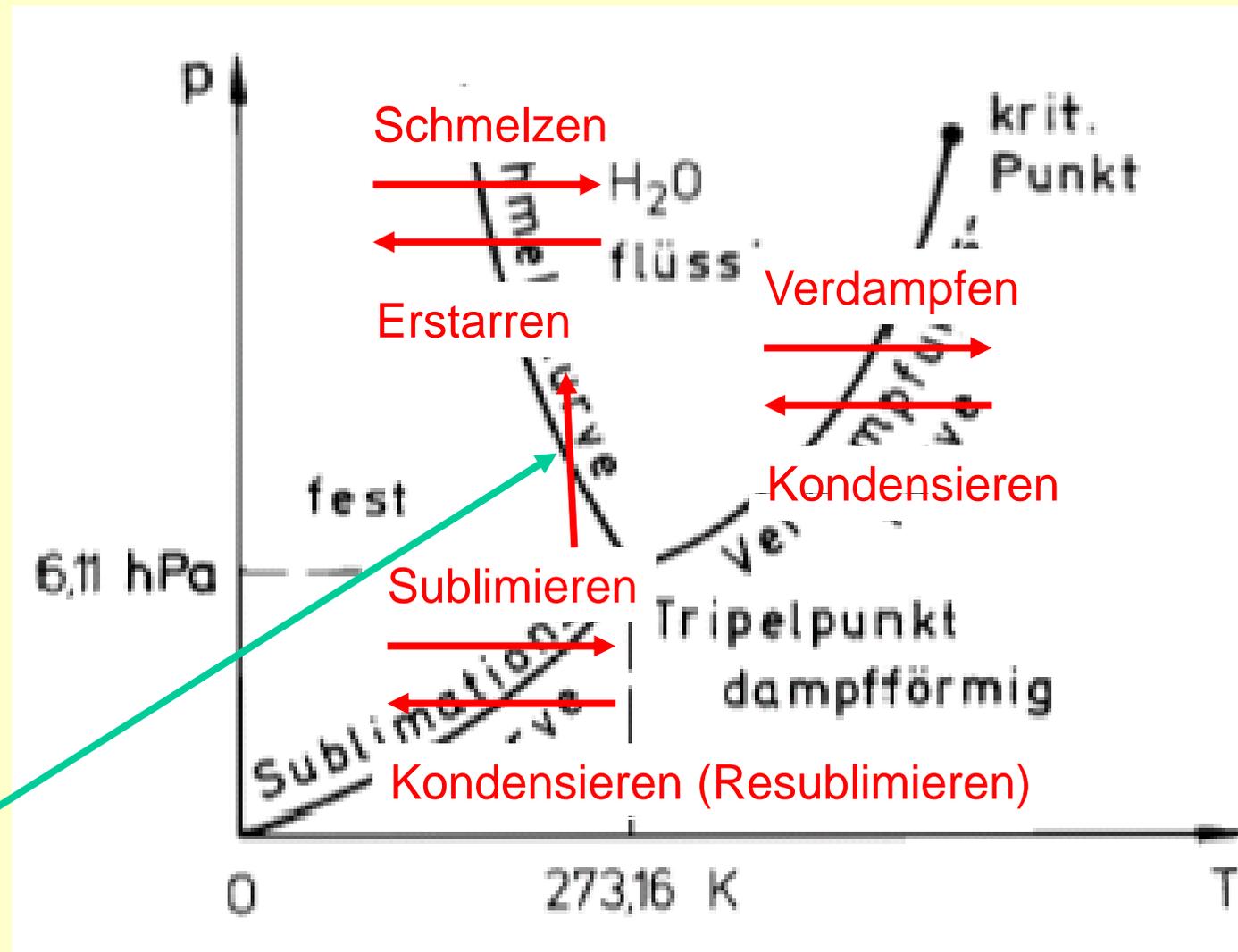
# Phasenumwandlungen



# Für Wasser

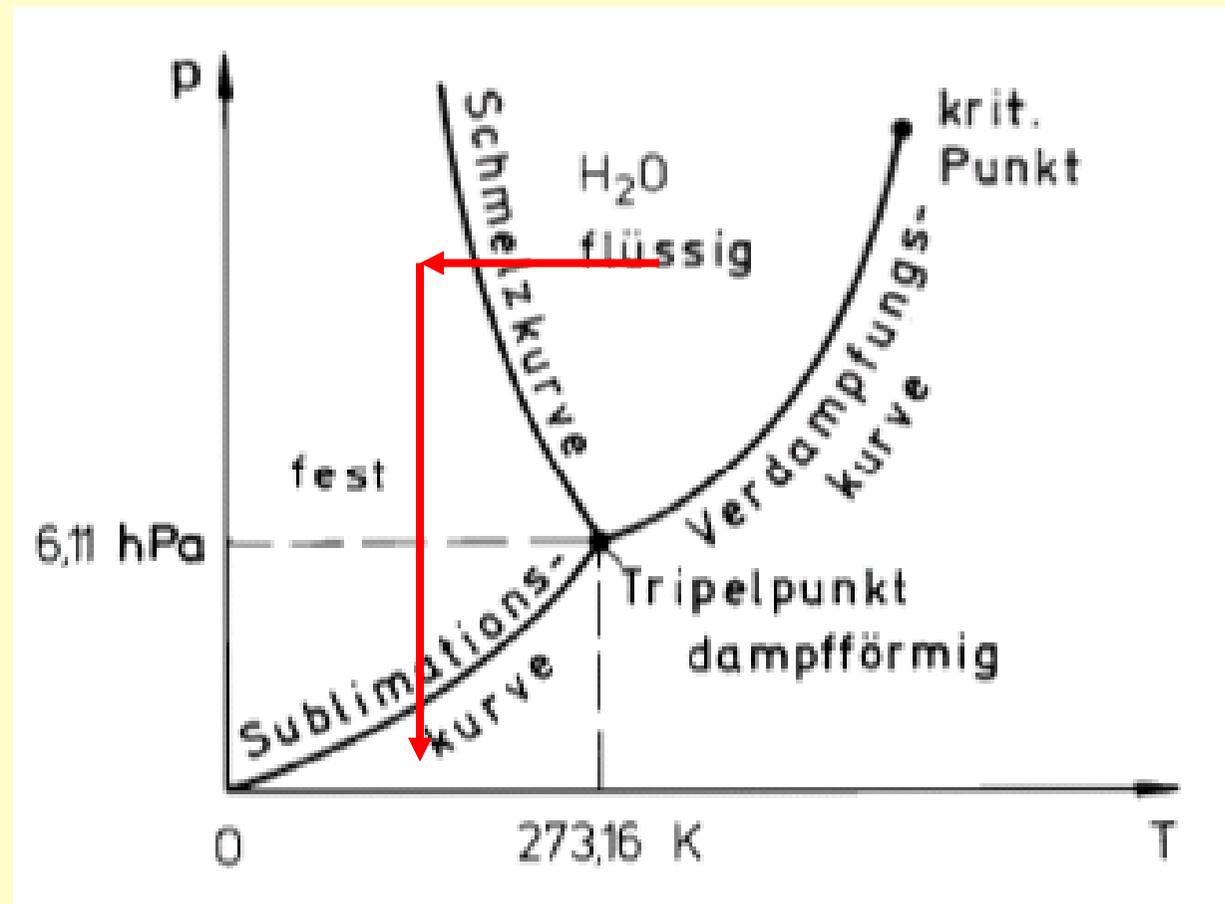
**Tripelpunkt**  
 $T = 273.16 \text{ K}$   
 $p = 613.2 \text{ Pa}$

**Kritischer Punkt**  
 $T = 647.3 \text{ K}$   
 $p = 22.14 \text{ MPa}$



**Anomalie des Wassers:**  
Bei Druckerhöhung Übergang von fest zu flüssig

# Gefriertrocknen

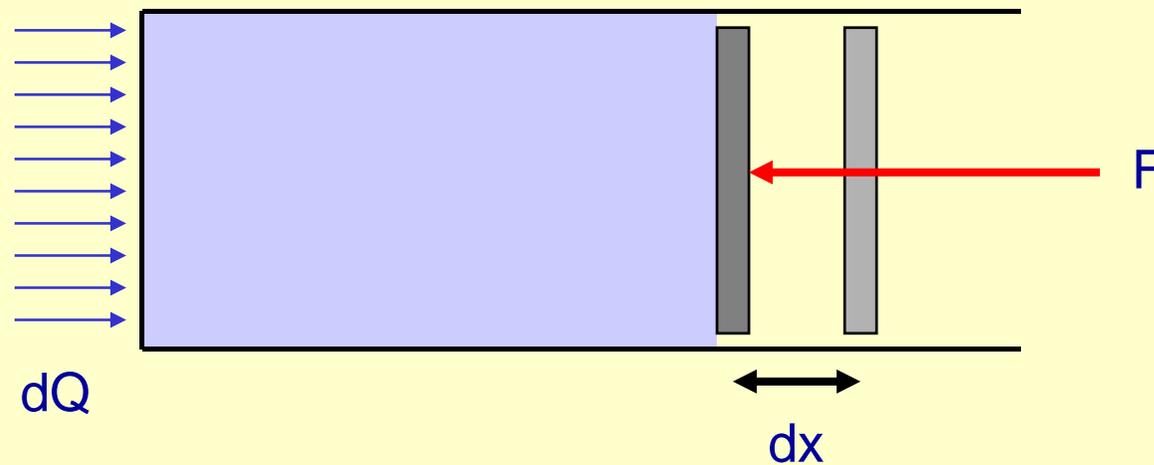


1. schnelles Einfrieren
2. Verdampfen durch Druckerniedrigung

# 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**.

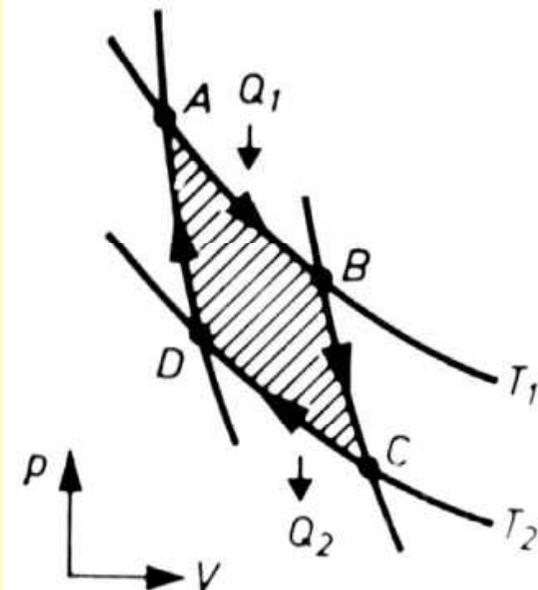
Eingeschlossene **Fläche** entspricht der vom System abgegeben (Uhrzeigersinn) bzw. am System geleisteten **Arbeit**.

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

# Carnotscher Kreisprozeß

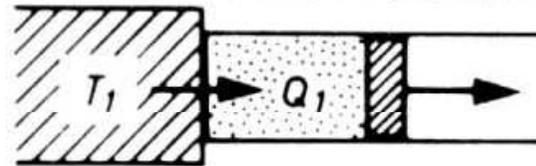
Maschine leistet Arbeit

Arbeit wird an Maschine geleistet

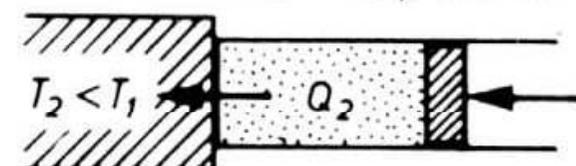


Der Carnot-Prozeß

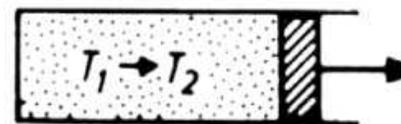
AB isotherme Expansion



CD isotherme Kompression



BC adiabatische Expansion



DA adiabatische Kompression



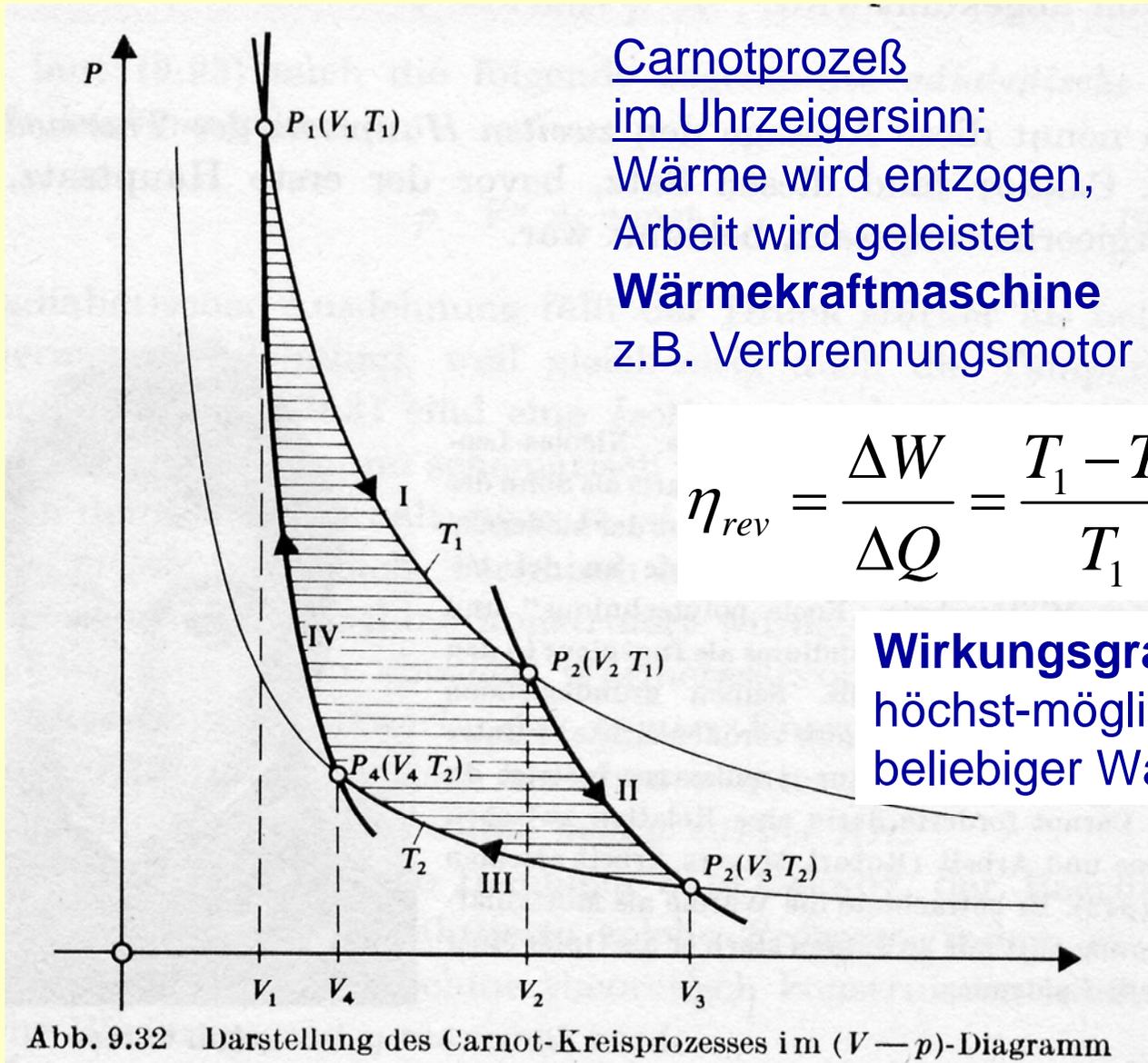
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

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):**

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

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:

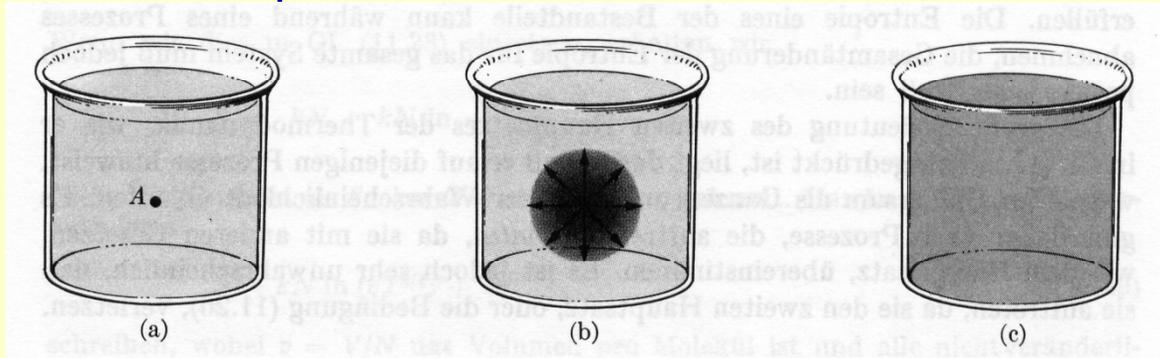
Der absolute Nullpunkt kann nicht erreicht werden.

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

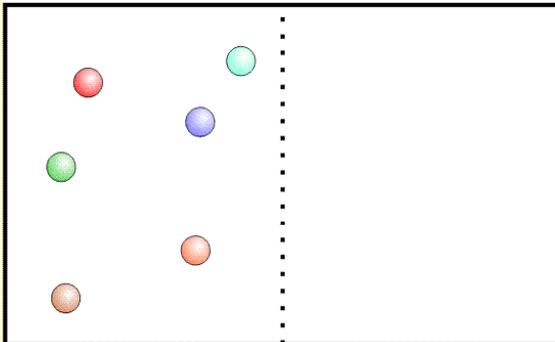
# Entropie und Wahrscheinlichkeit

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

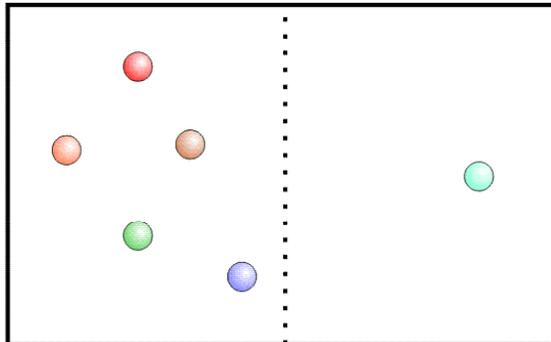
Ordnung  $\rightarrow$  Unordnung,  
Abbau von  
Strukturen



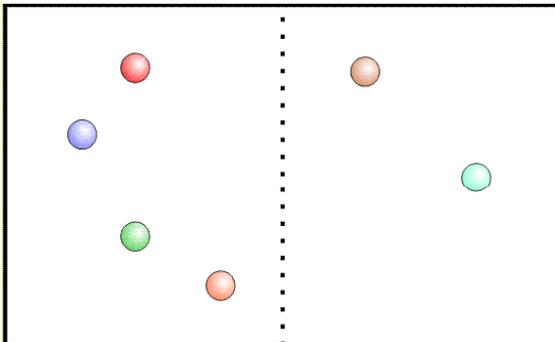
Zahl der mögl. Zustände: 1



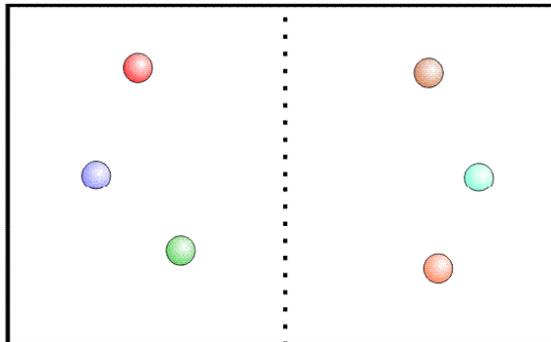
Zahl der mögl. Zustände: 6



Zahl der mögl. Zustände: 15



Zahl der mögl. Zustände: 20



Beispiel: Diffusion von  
Tinte in Wasser

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

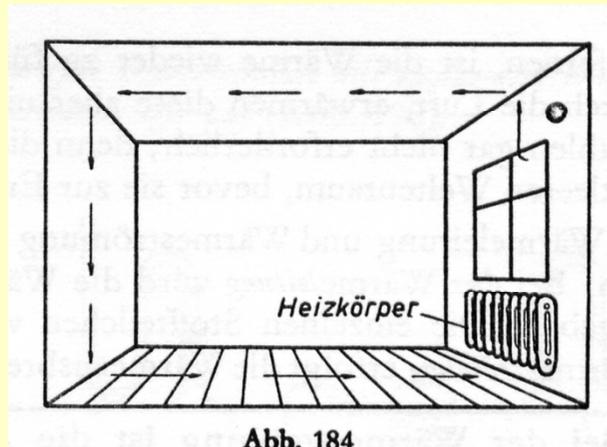
**W**: Zahl der möglichen  
Zustände des Systems

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

# Wärmetransport 1: Konvektion

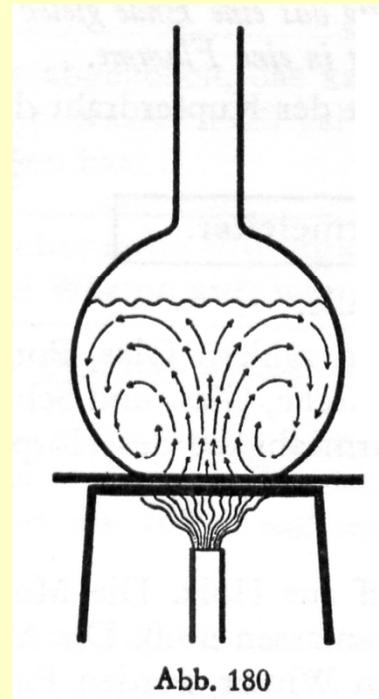
1. Konvektion
2. Wärmeleitung
3. Wärmestrahlung

**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

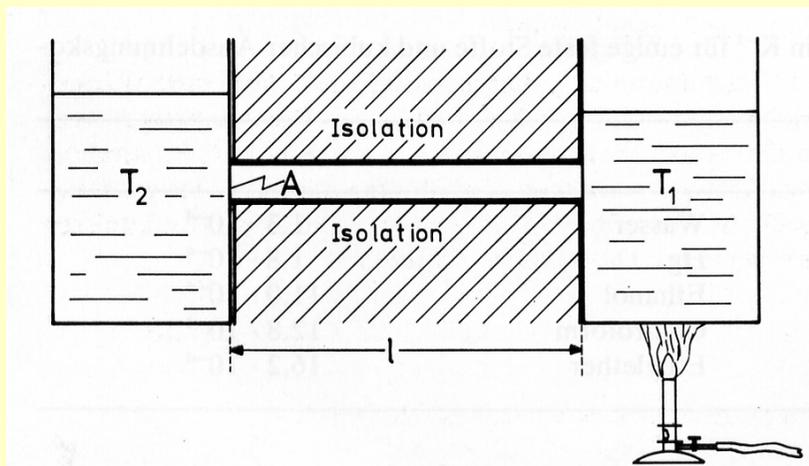
1. Konvektion
2. **Wärmeleitung**
3. Wärmestrahlung

**Wärmeleitung:** Wärmetransport innerhalb der Materie

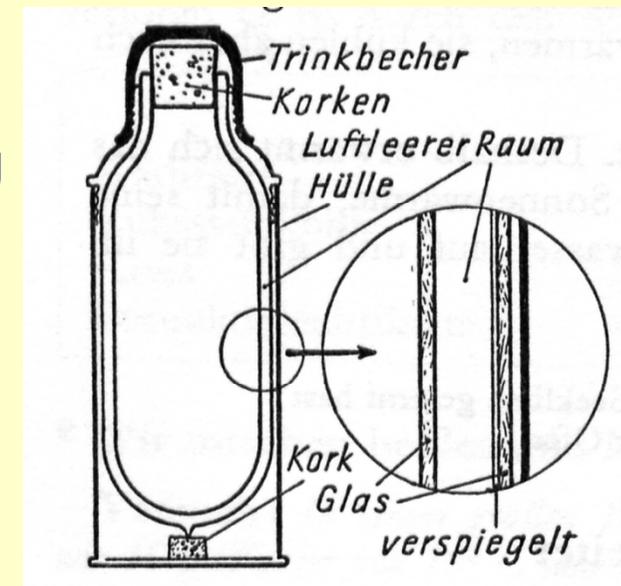
Wärmestrom  $\Phi$

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

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



Zur Isolation:

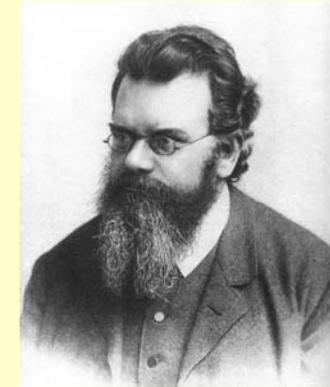


Dewar-Gefäß, „Thermos-Kanne“

# Wärmetransport 3: Wärmestrahlung

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

1844-1906



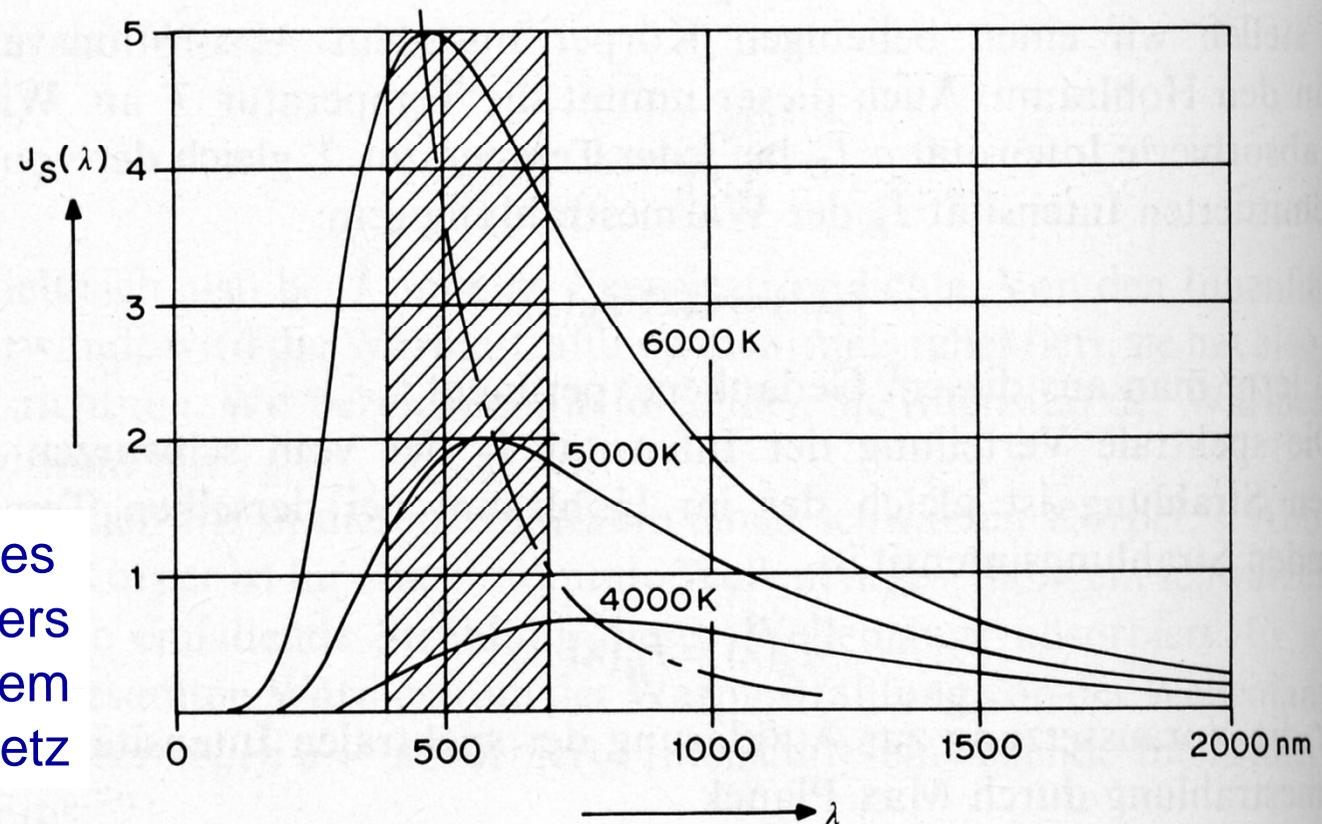
## Stefan-Boltzmann-Strahlungsgesetz

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

Fläche Temp.

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

Strahlung eines schwarzen Körpers folgt Planckschem Strahlungsgesetz



# Mikro- vs. Makroskopische Betrachtung

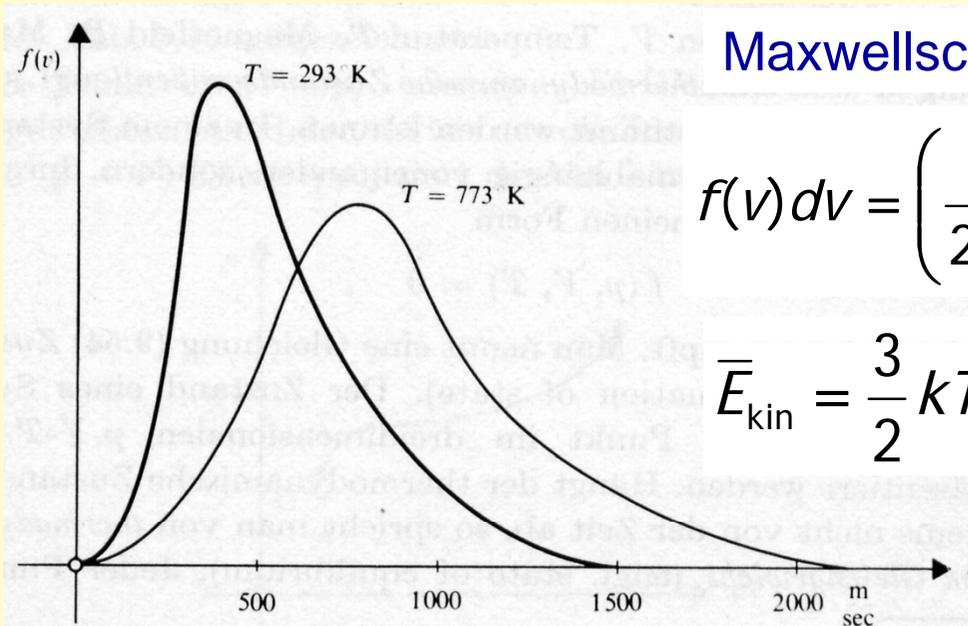
**Wärme** ist eine Energieform  
**Temperatur** charakterisiert den Wärmeszustand

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

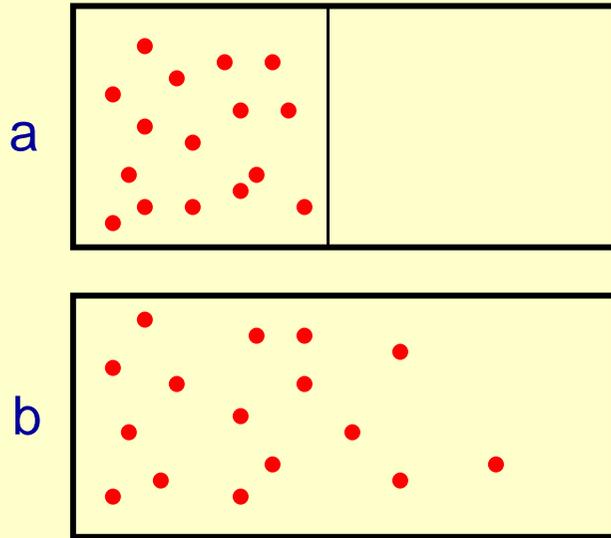
$$f(v) dv = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp\left( -\frac{mv^2}{2kT} \right)$$

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

mittlere kinetische Energie

Abb. 9.14 Geschwindigkeitsverteilung von Stickstoffmolekülen

# Diffusion

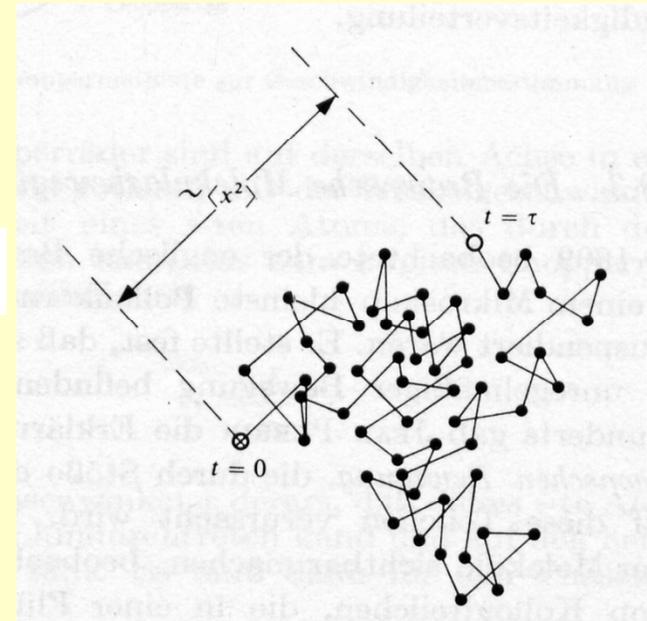


$$S_a < S_b \Rightarrow \Delta S > 0$$

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**

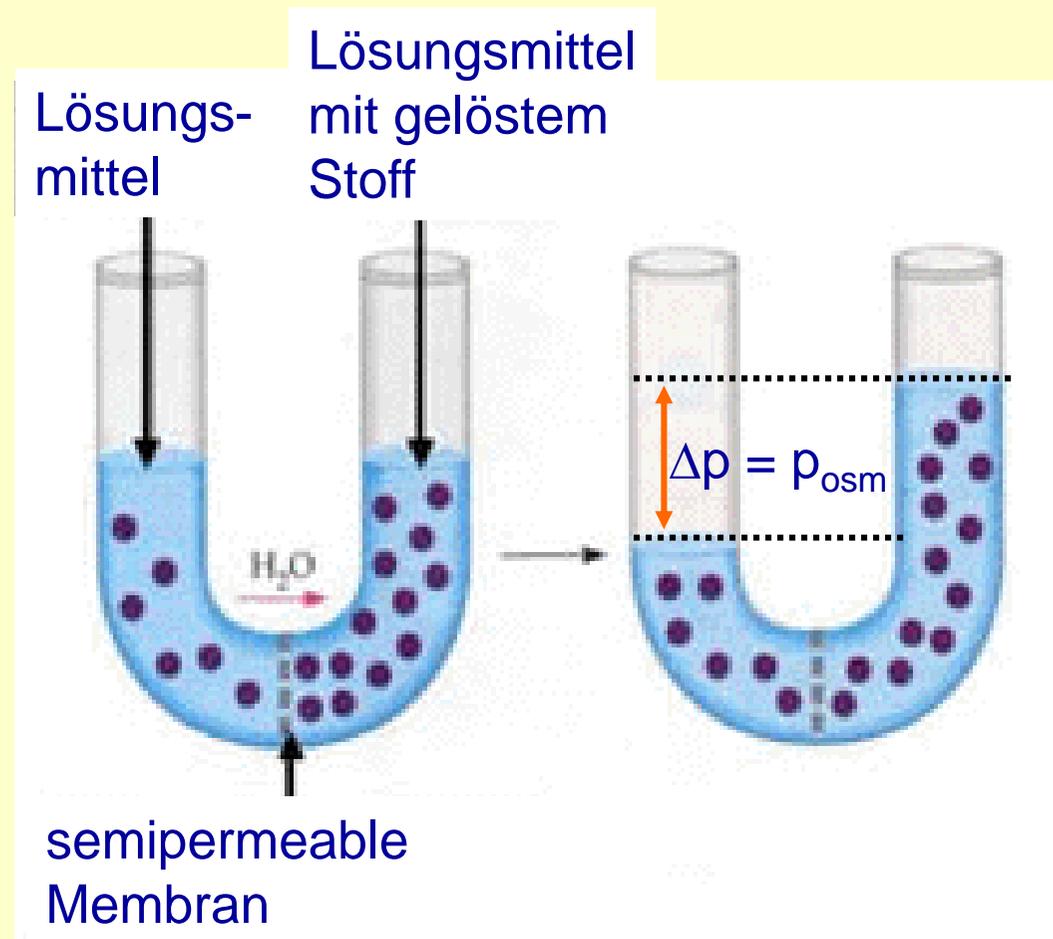
$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

(Schnelligkeit des  
Konzentrationsausgleichs)

$D$  Diffusionskoeffizient

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

# Osmose



## 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**

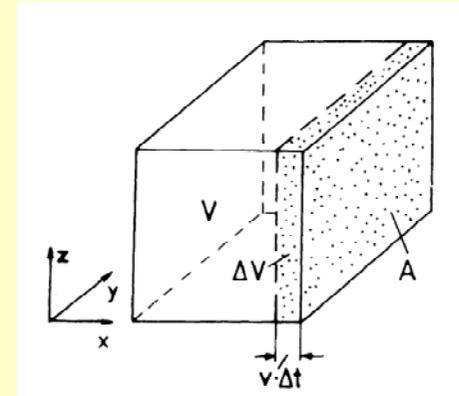
$$p = \frac{F}{A} = \frac{\Delta p}{A \Delta t}$$

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

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

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

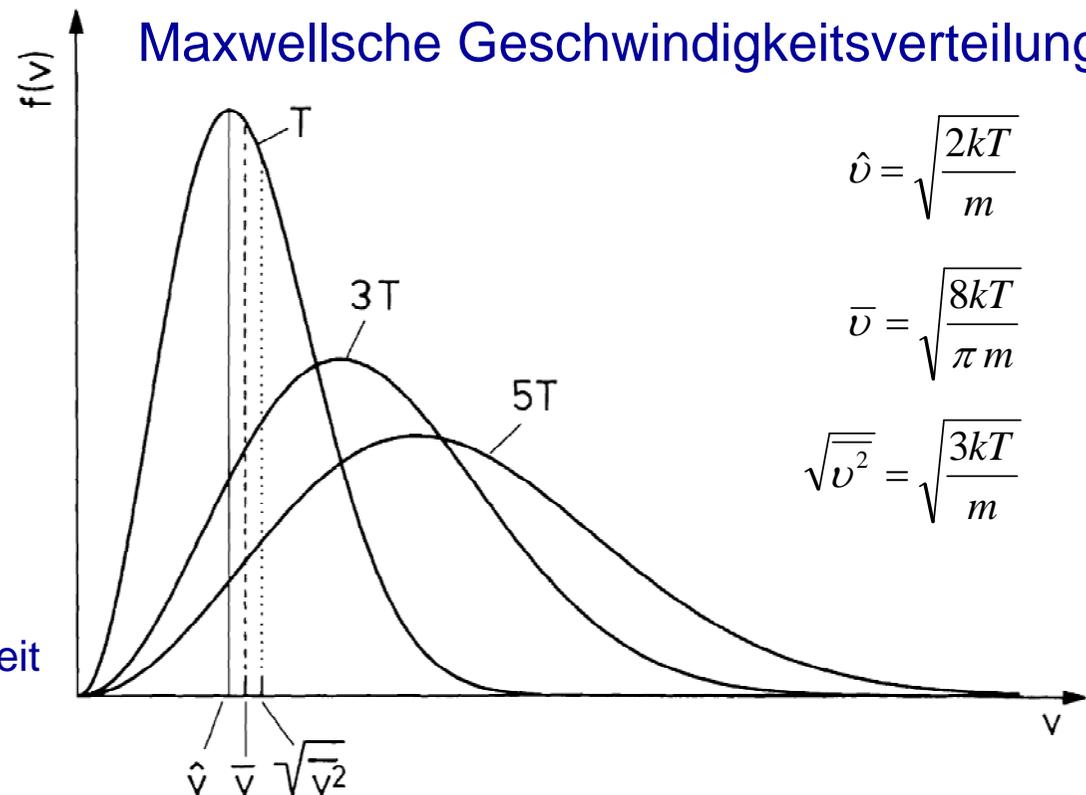
$$p \cdot V_m = \frac{2}{3} N_A \cdot \overline{E_{kin}} = R \cdot T$$

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

Unterscheide  
Wahrscheinlichste, mittlere und  
mittlere quadratische Geschwindigkeit

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

Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung



$$\hat{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

# 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:

$$p(v) \propto v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

mit  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$