

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

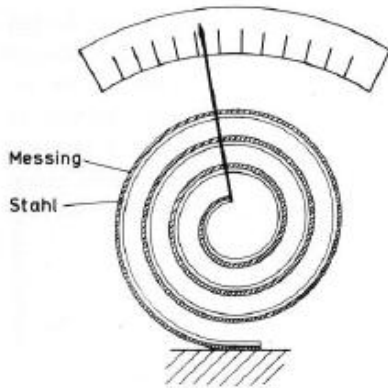
Temperaturmessung

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

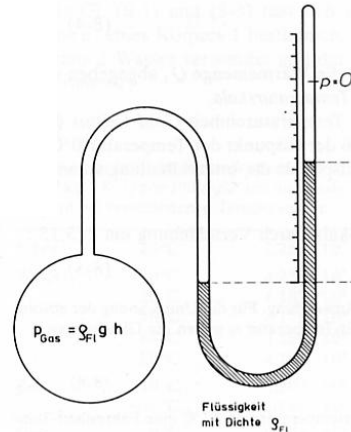
Beispiel 1: Länge bzw. Volumen von Körpern



1a) Flüssigkeitsthermometer

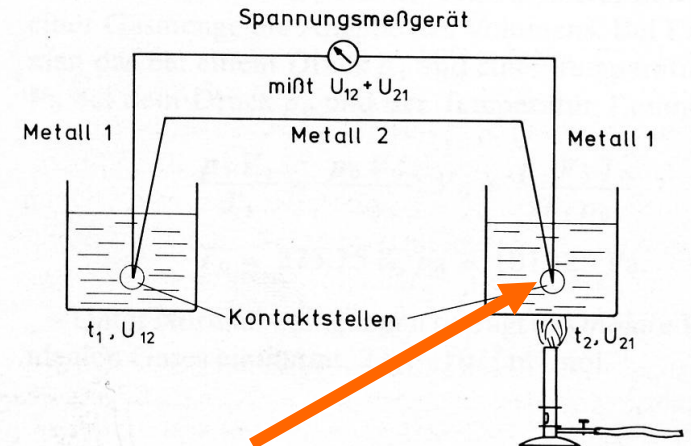


1b) Bimetallthermometer



1c) Gas-thermometer

Beispiel 2: Elektrische Eigenschaften



2a) Thermoelement

2b) Widerstandsthermometer

Beispiel 3: Wärmestrahlung
(Plancksches Strahlungsgesetz)
=> berührungslose Messung

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:

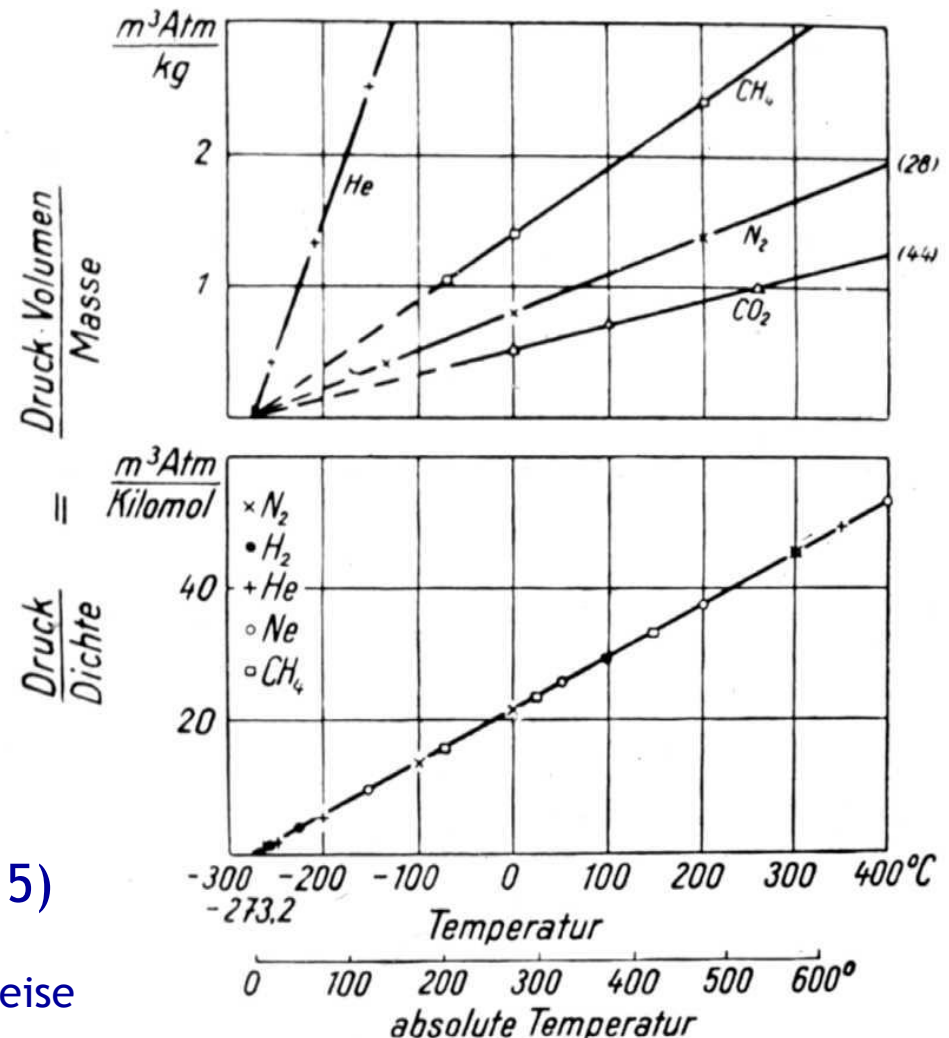
Absolute thermodynamische Temperaturskala in Kelvin:

273.16 Teile zwischen dem absoluten Nullpunkt (-273.15°C) und dem Tripelpunkt des Wassers (0.01°C) (Bem.: $p_T = 613\text{ Pa}$)

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

(Temp. in K = Temp. in $^\circ\text{C}$ plus 273,15)

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



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	α in 10^{-6}K^{-1}	Dentalmaterial	α in 10^{-6}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

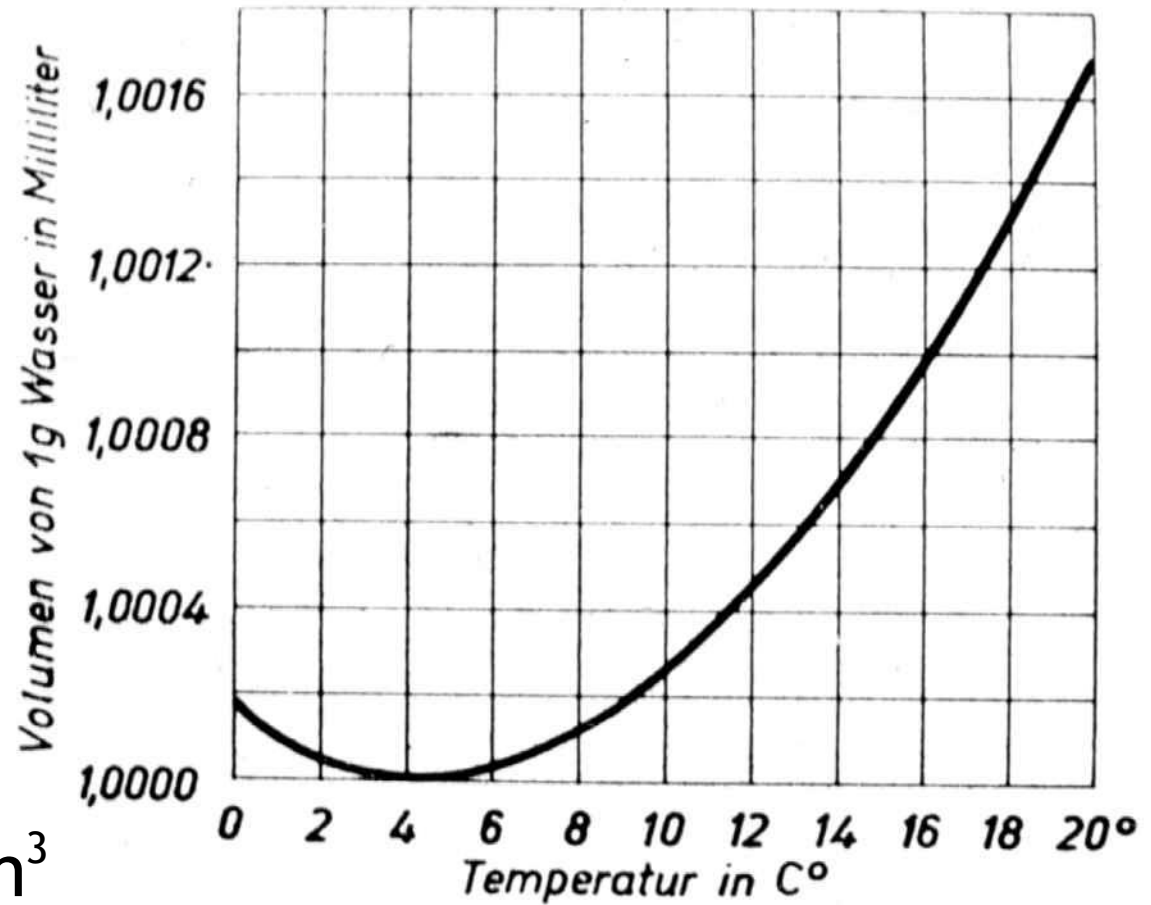
$$\rho(T) = \frac{\rho_0}{1 + \gamma t}$$

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**:

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

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

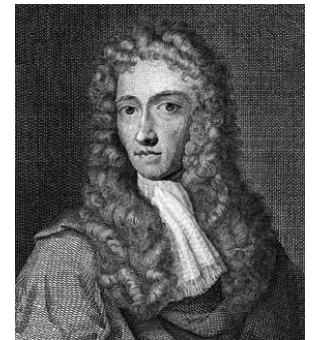
$$p(t) = p_0(1 + \gamma t)$$
$$\gamma = 1/273.15 \text{ K}^{-1} \quad \text{d.h.} \quad \frac{p(T)}{p_0} = \frac{T}{T_0} \quad \text{bzw.} \quad \frac{p}{T} = \text{const}$$

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 (m³)

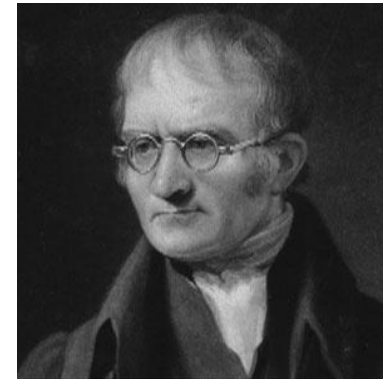
n : Stoffmenge (mol)

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.)



John Dalton
1766-1844

$$p = \sum_i p_i$$

Luft aus etwa 80% N₂ und 20% O₂
bei Normaldruck (1000 hPa):
Partialdruck N₂ : ca. 800 hPa
Partialdruck O₂ : ca. 200 hPa

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 :

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

Vorlesungsexperimente

- 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

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

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

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

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

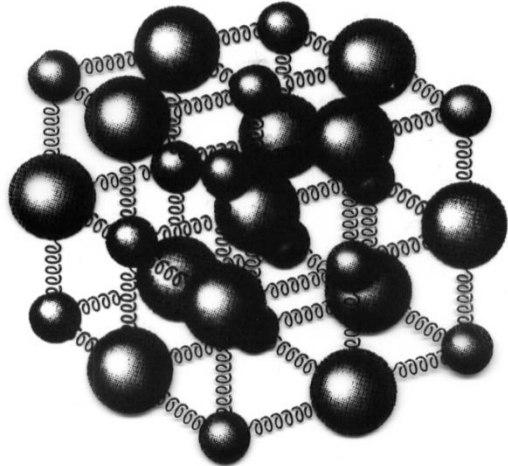
Temp.-Ausgleich zw. zwei Körpern:

(T_m : Mischungstemperatur)

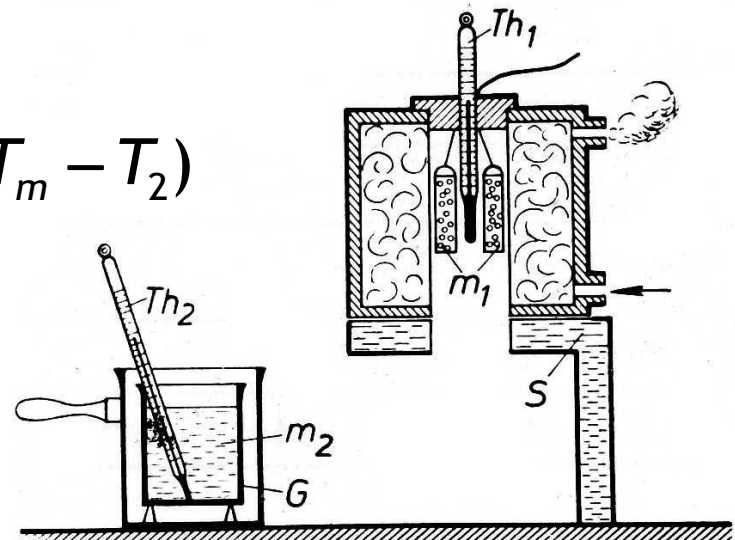
$$Q_1 = Q_2$$
$$c_1 m_1 (T_1 - T_m) = c_2 m_2 (T_m - T_2)$$

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

Wärmeenergie wird in Festkörpern als Schwingungen der Atome gespeichert!

Dulong-Petit-Regel: Molare Wärmekapazität („Molwärme“) meist um:

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

M : Molmasse in kg/mol

c : spezifische Wärmekapazität

3 für kinetische und
3 für potentielle Energie
(siehe nächste Folie)

Wärmekapazität und „Freiheitsgrade“

Energie eines einzelnen Atoms bzw. Moleküls
pro Freiheitsgrad

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

bei f Freiheitsgraden und 1 mol Teilchen (N_A)

$$E_{mol} = \frac{f}{2} N_A kT = \frac{f}{2} RT$$

Molare
Wärmekapazität
(„Molwärme“)

$$E_{mol} = Q_{mol} = C_{mol} T$$
$$C_{mol} = \frac{f}{2} R$$

Für Festkörper
(Dulong-Petit-Regel)

$$C_{mol} = \frac{6}{2} R$$

$f = 6$ Freiheitsgrade:

3 für potentielle, 3 für kinetische Energie
der Schwingungen im Festkörper

Boltzmann-Konstante

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

Avogadro-Konstante

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

Universelle Gaskonstante

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

bei einer Stoffmenge

von n Mol:
$$E = \frac{f}{2} n N_A kT$$
$$= \frac{f}{2} n RT$$

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 $p = \text{const.}$:

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

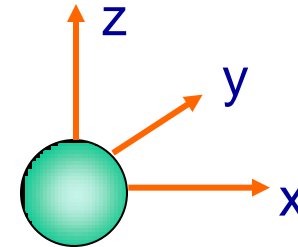
Bemerkung: Andere Freiheitsgrade, wie Schwingungen und elektronische, sind (bei niedrigen Temperaturen) „eingefroren“ (Quanteneffekt).

Wärmekapazität und „Freiheitsgrade“

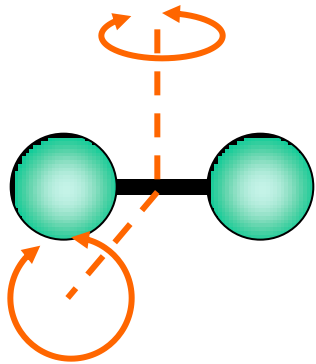
Für Gase: C_V : Molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen
 C_p : Molare Wärmekapazität bei konstantem Druck

$$C_V = \frac{f}{2} R$$

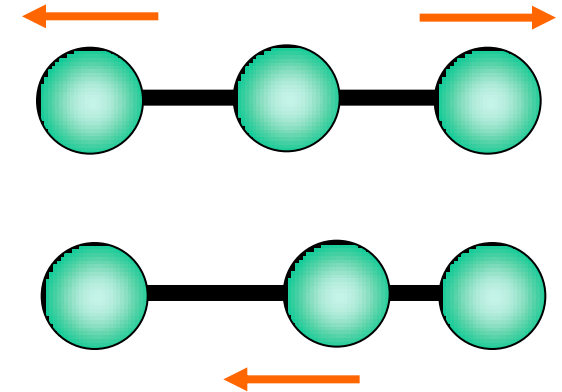
Atome: nur $f = 3$ Freiheitsgrade der Translation



2-atomiges Molekül:
 $f = 5$, zusätzlich
2 Freiheitsgrade der Rotation



3-atomiges lineares Molekül:
 $f = 7$, zusätzlich
2 Freiheitsgrade der Schwingungen



$$C_p = \frac{f + 2}{2} R$$

bei konst. Druck zusätzlich Energie für Volumenausdehnung
d.h. zusätzlich $E_{mol} = pV = \frac{2}{2} RT$

Spezifische Wärmekapazität von Gasen

c_p : Spezifische Wärmekapazität bei konstantem **Druck**

c_v : Spezifische Wärmekapazität bei konstantem **Volumen**

Adiabatenkoeffizient

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_{m,p}}{C_{m,v}} = \frac{f+2}{f} > 1$$

hängt vom Aufbau
der Gasmoleküle ab
(siehe vorherige Folie)

Poisson-
Gleichungen:

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

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

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

„Atomig-keit“	κ	Gas	c_p in J/(kg K)	c_v in J/(kg K)	c_p/c_v
1	5/3	He	5.23	3.21	1.63
		Ar	0.523	0.317	1.65
2	7/5	O ₂	0.917	0.657	1.396
		N ₂	1.038	0.741	1.401
3	9/7	CO ₂	0.837	0.647	1.29

schlechtes Beispiel, da lineares Molekül !

Phasen und Phasenübergänge

Phase: räumlich begrenztes, physikalisch homogenes System

Phasenübergänge 1. Art sind mit einer sprunghaften Änderung der Entropie und der Volumina verbunden, d.h. der Übergang ist mit einer Umwandlungswärme verknüpft.

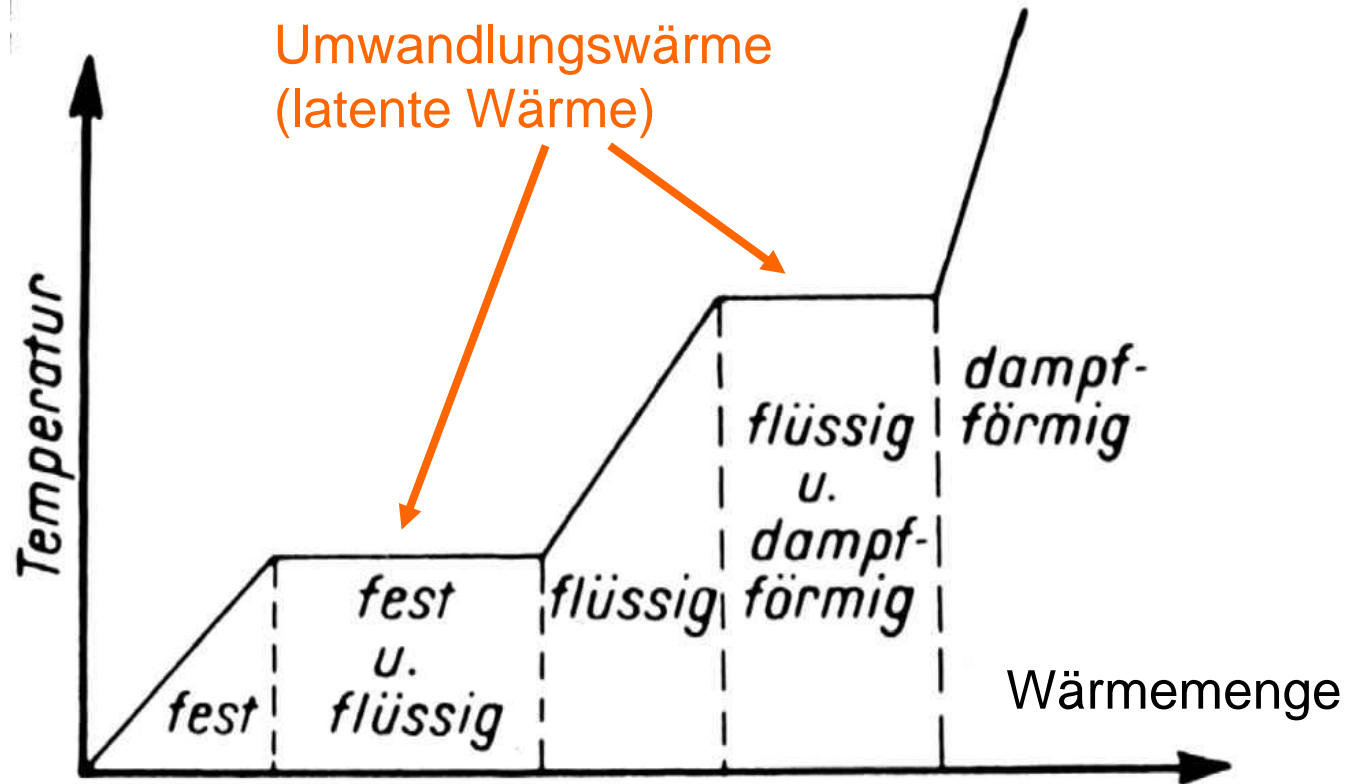
(Aggregatzustandsänderungen, Änderungen der kristallinen Struktur...)

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

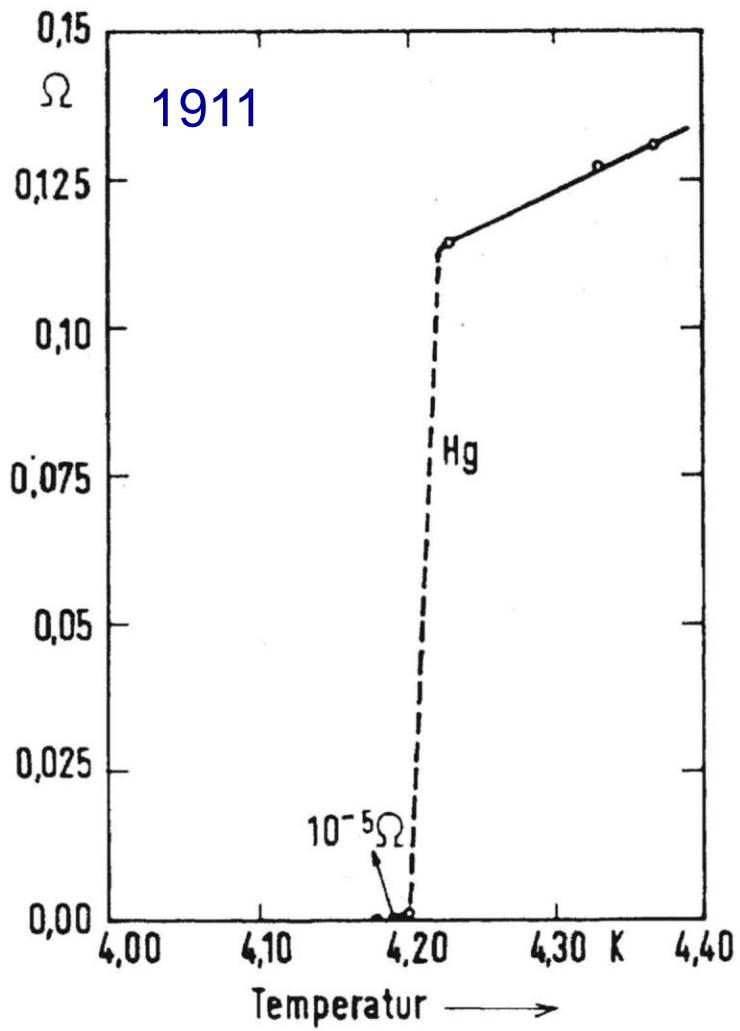


Phasenübergänge 2. Art sind mit einer sprunghaften Änderung der Molwärme verbunden, jedoch nicht mit einer Umwandlungswärme.
(Übergang Ferro- zu Paramagnetismus, Normal- zu Supraleitung)

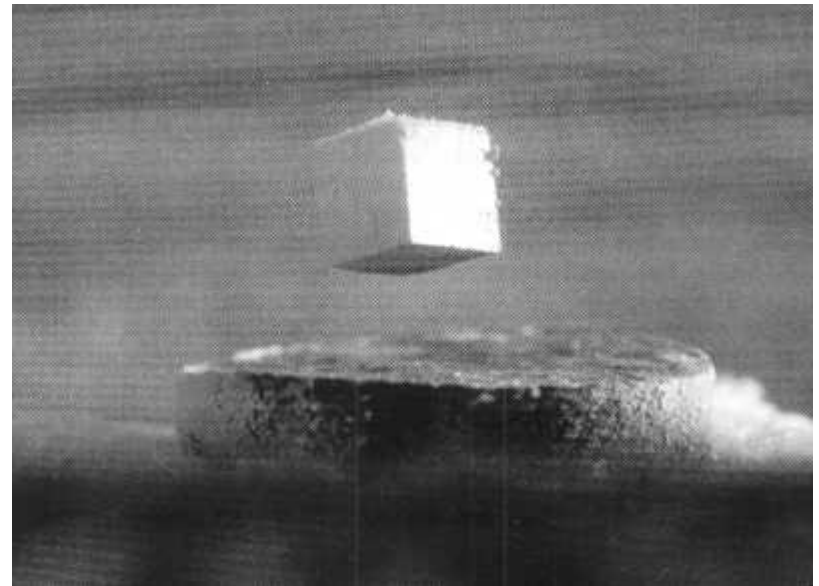
latente Wärme



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

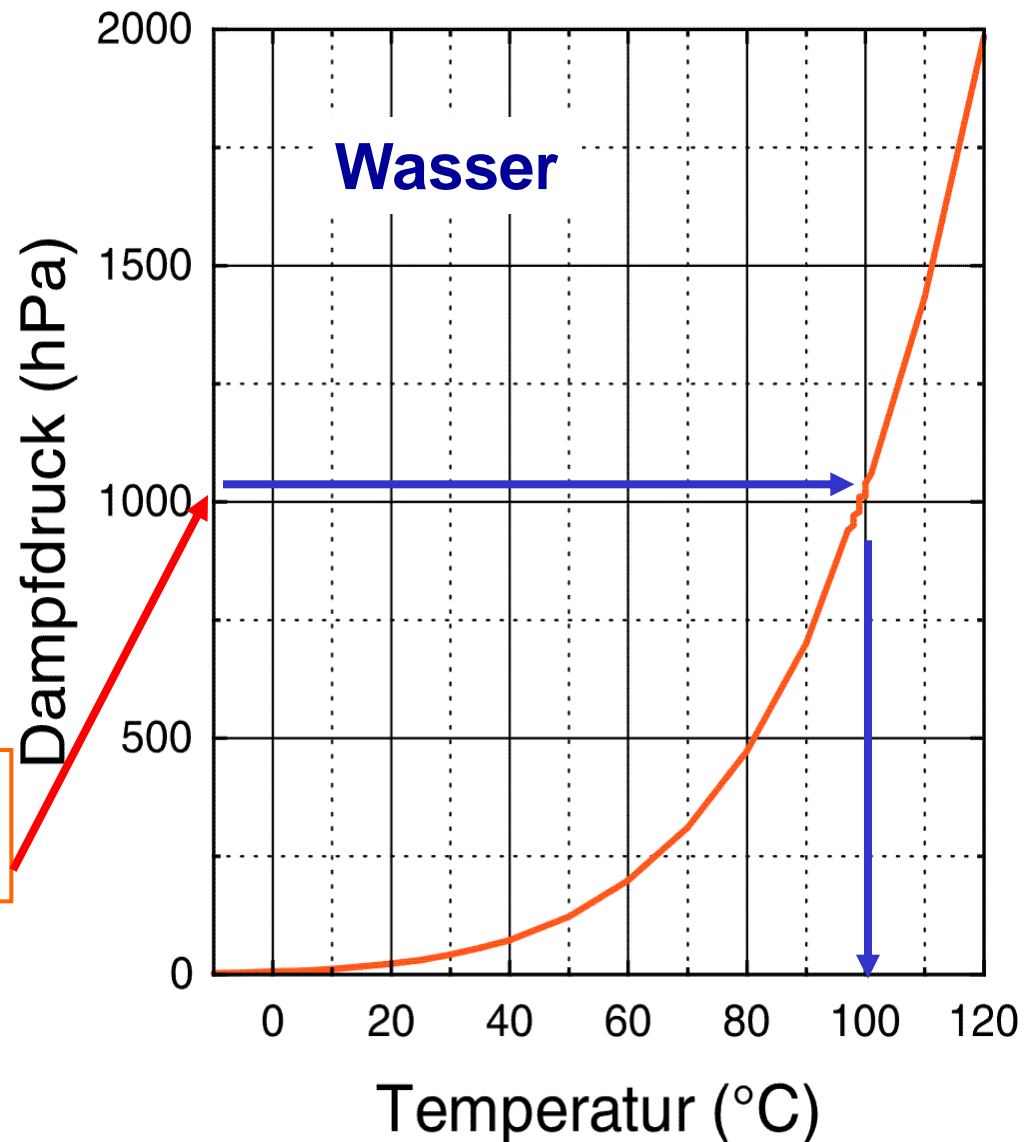
V_D, V_F : Molvolumen von Dampf
bzw. Flüssigkeit

Sieden:

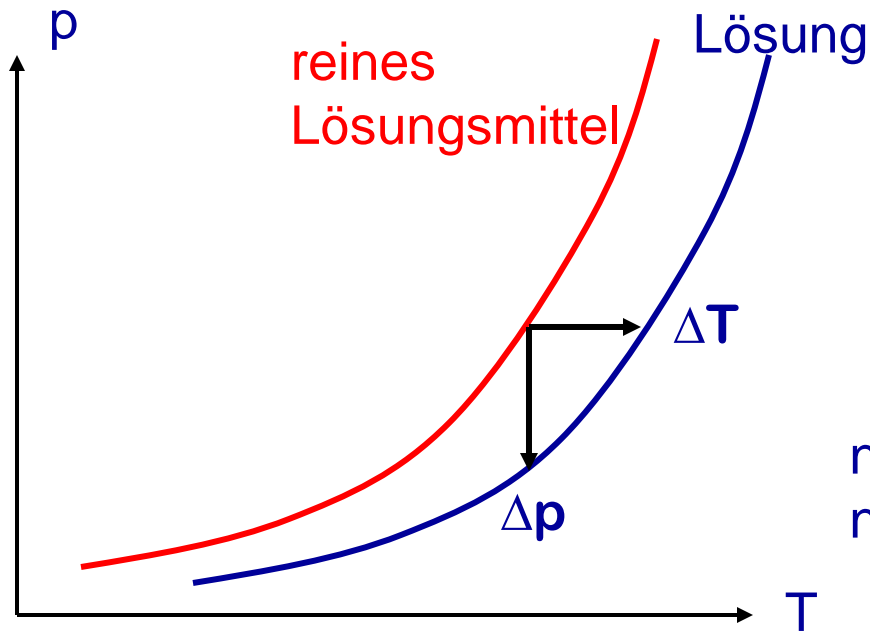
Dampfdruck = äußerer Luftdruck

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.)

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

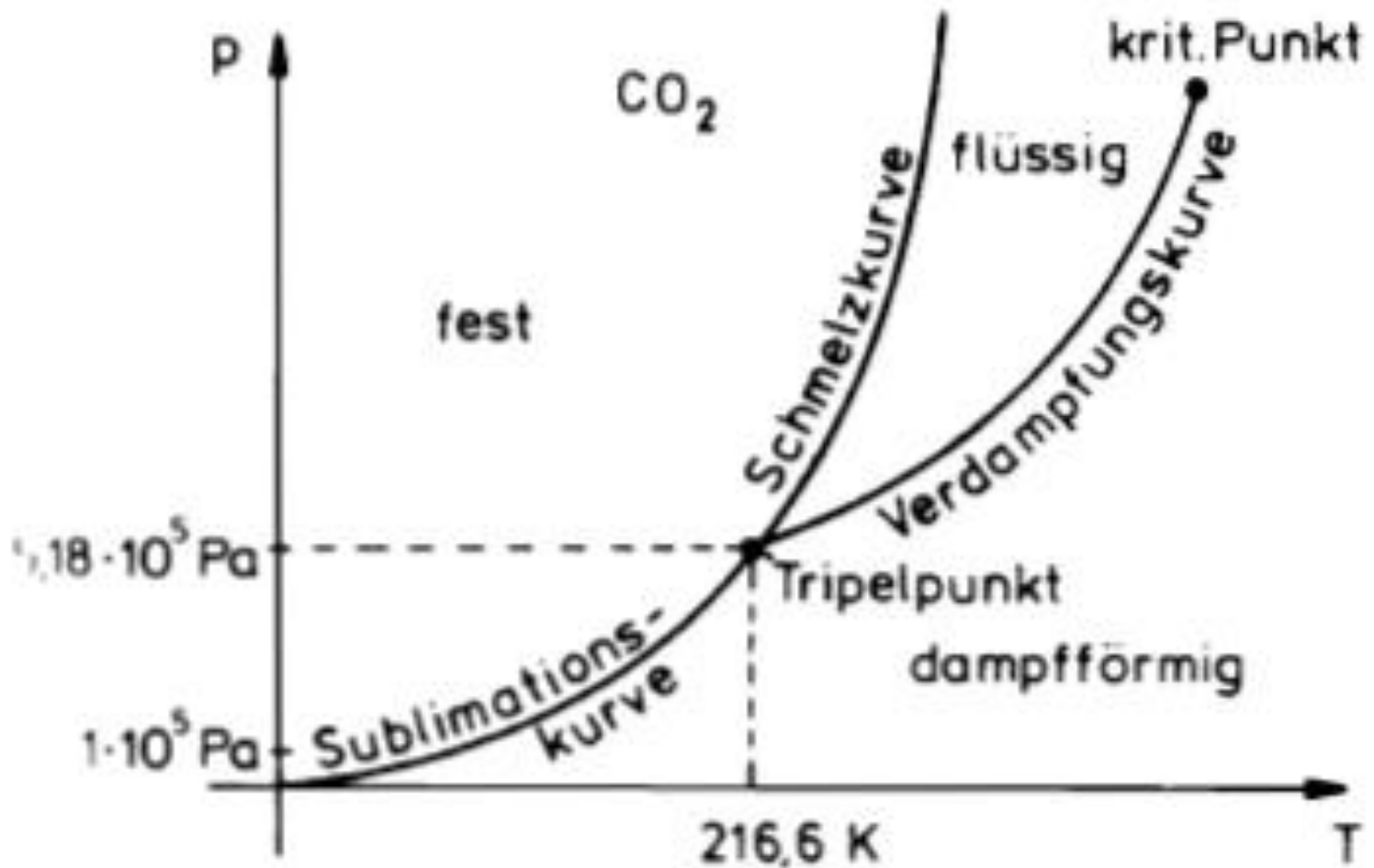
Gefrierpunktserniedrigung:
 (kryoskopische Konst.)

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

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

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

Phasenumwandlungen



„Trockeneis“:

Sublimiert bei Normaldruck bei ca. -78,5°C

Für Wasser

Tripelpunkt

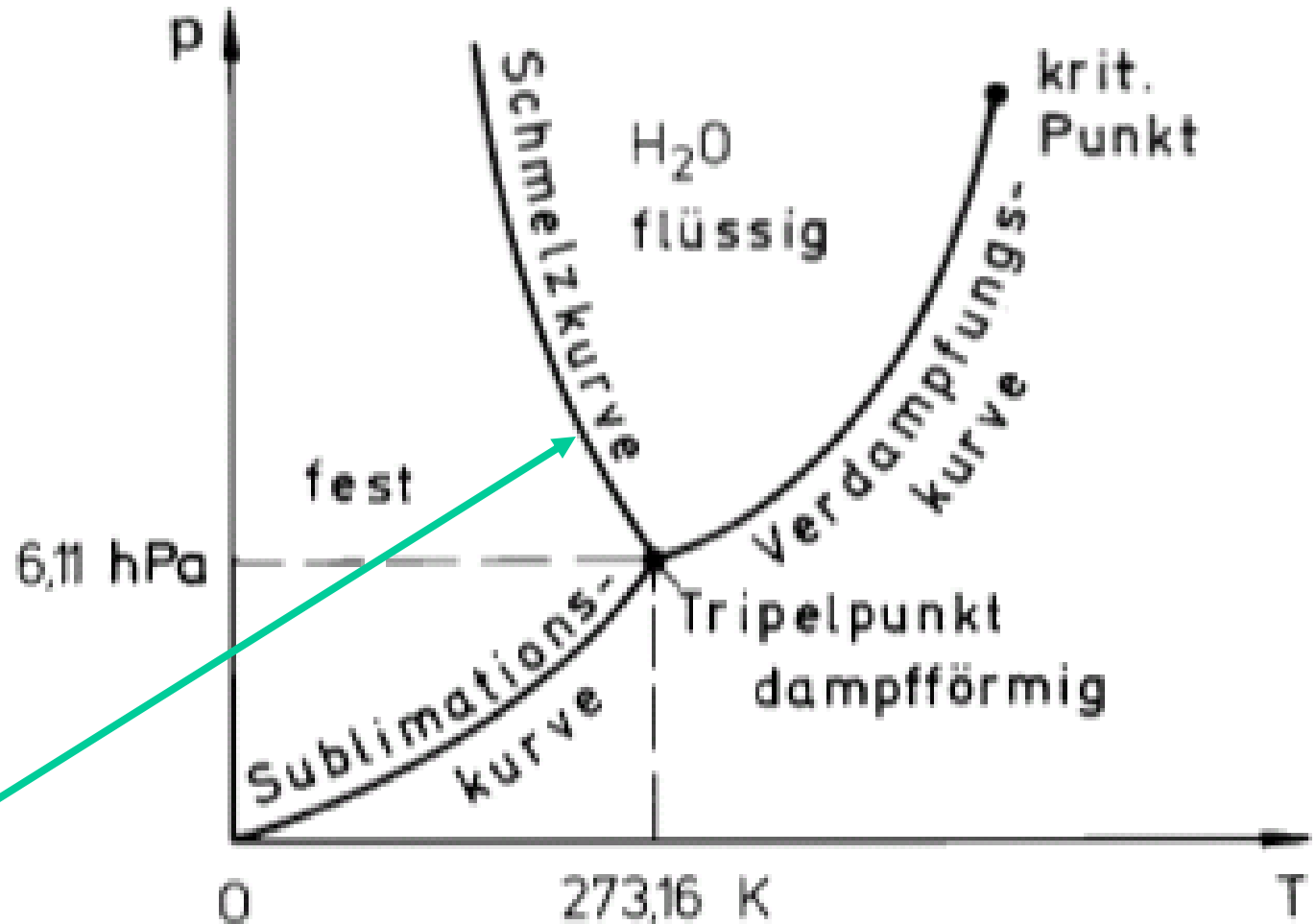
$T = 273.16 \text{ K}$

$p = 613.2 \text{ Pa}$

Kritischer Punkt

$T = 647.3 \text{ K}$

$p = 22.14 \text{ MPa}$



Anomalie des Wassers:

Bei Druckerhöhung Übergang von fest zu flüssig

Für Wasser

Tripelpunkt

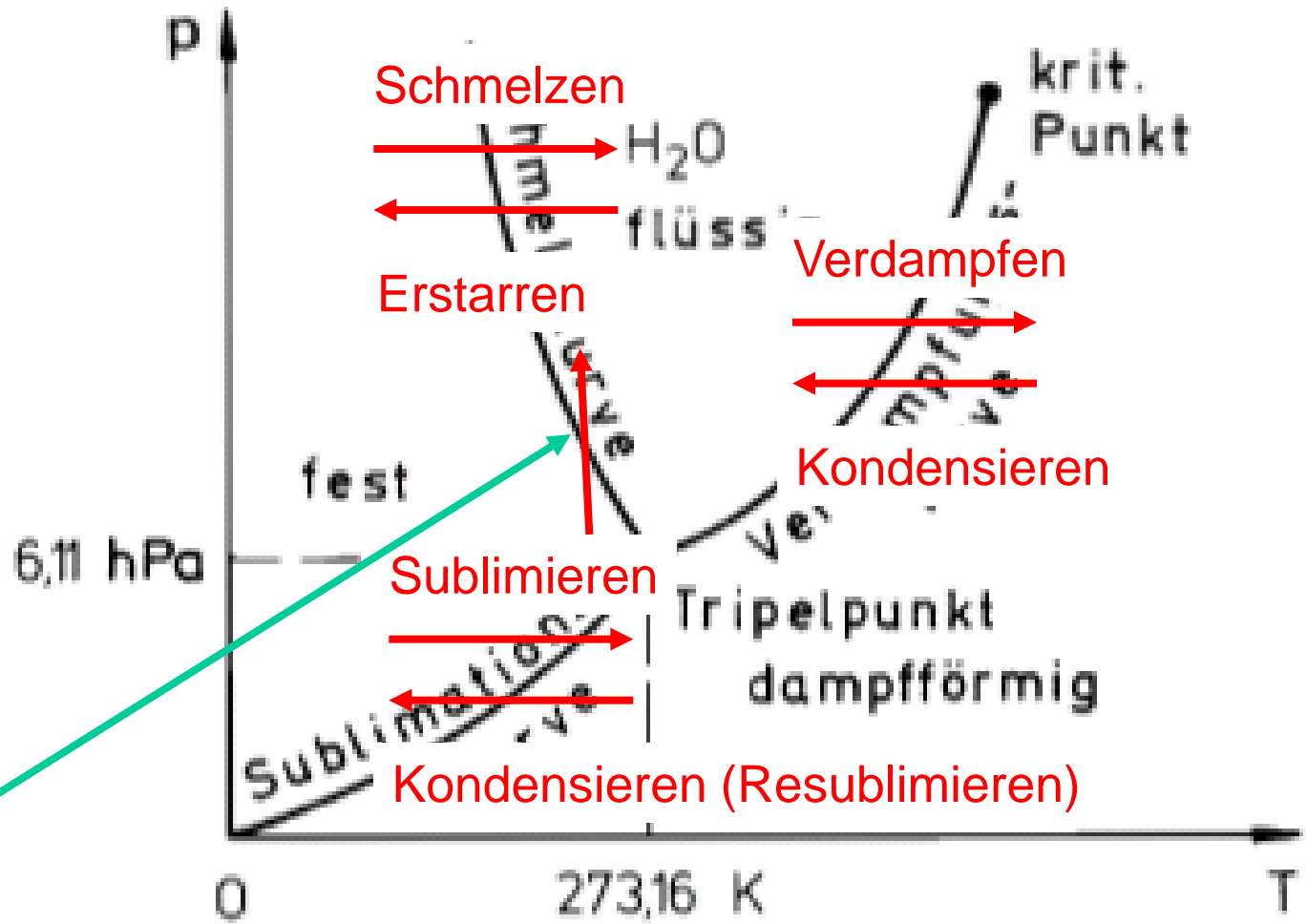
$T = 273.16 \text{ K}$

$p = 613.2 \text{ Pa}$

Kritischer Punkt

$T = 647.3 \text{ K}$

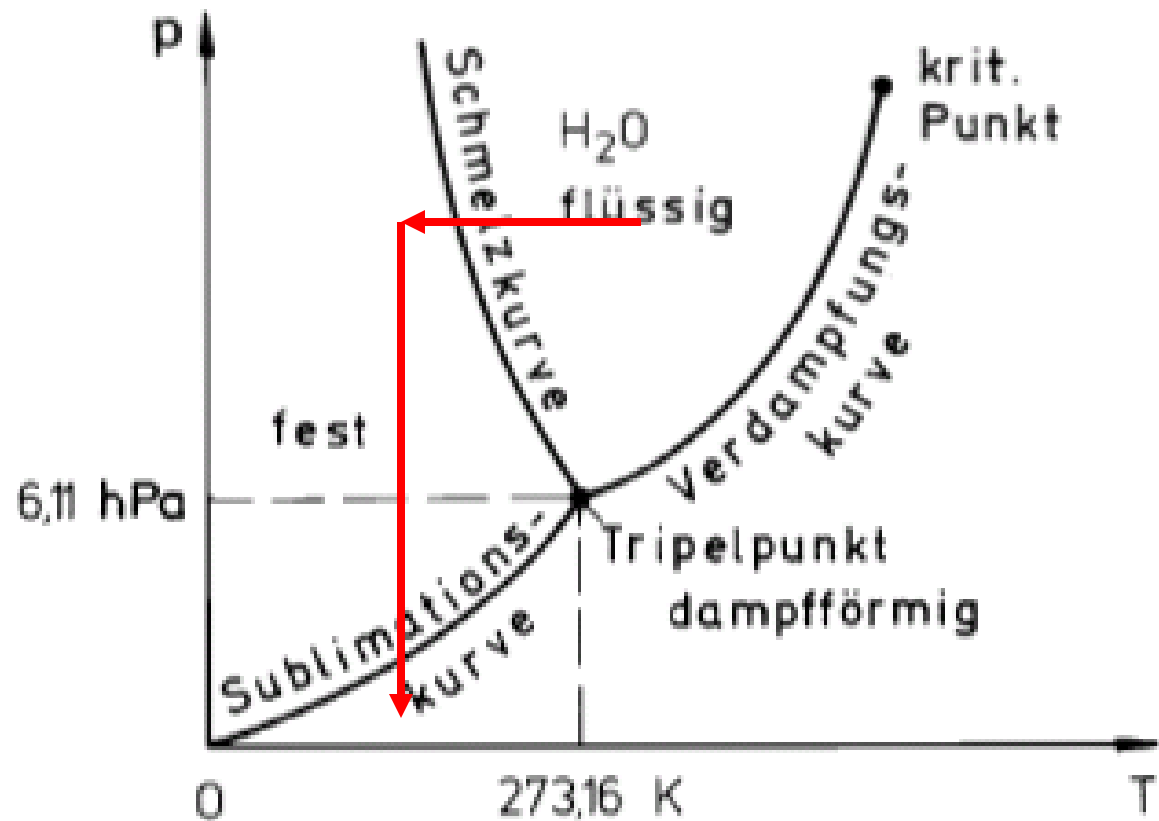
$p = 22.14 \text{ MPa}$



Anomalie des Wassers:

Bei Druckerhöhung Übergang von fest zu flüssig

Gefriertrocknen



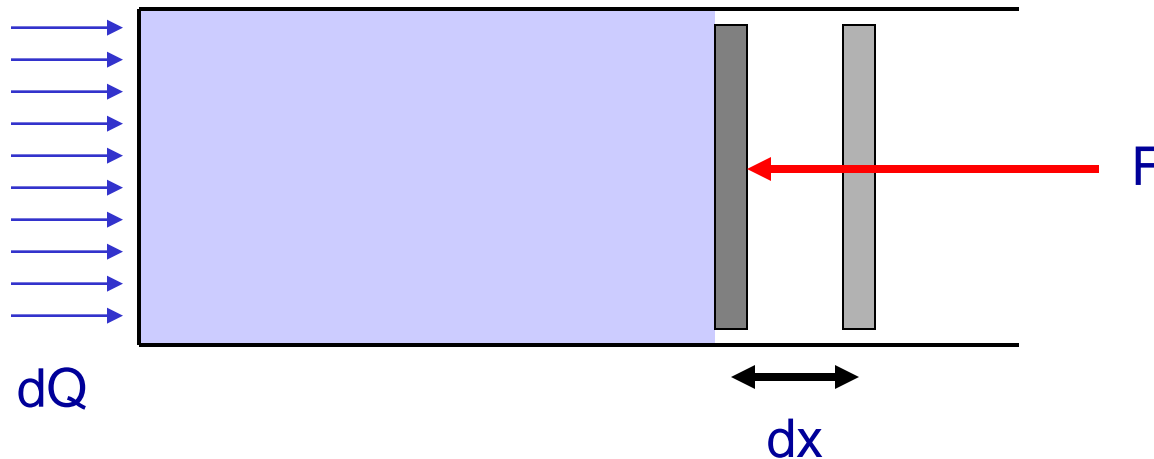
1. schnelles Einfrieren
 2. Verdampfen durch Druckerniedrigung
- => Zerstörung beim Verdampfen durch Hitze wird vermieden

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

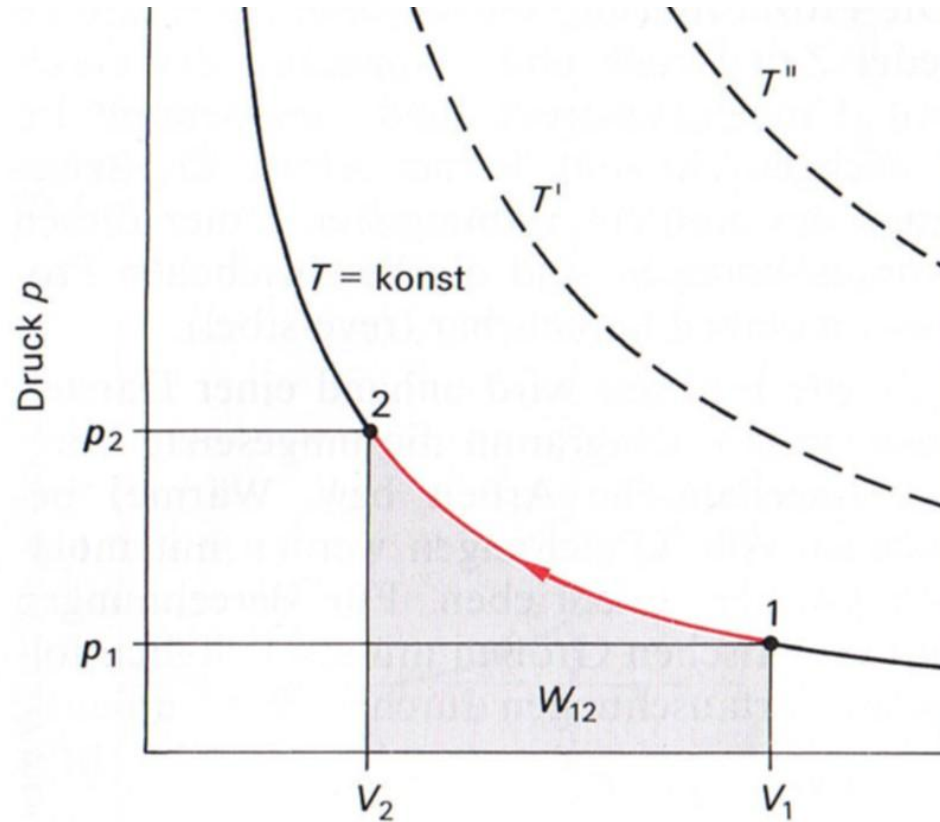
Beispiel: **Stirling-Maschine** mit **Isothermen** und **Isochoren**.

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

isotherme Zustandsänderung

$T = \text{const.}$

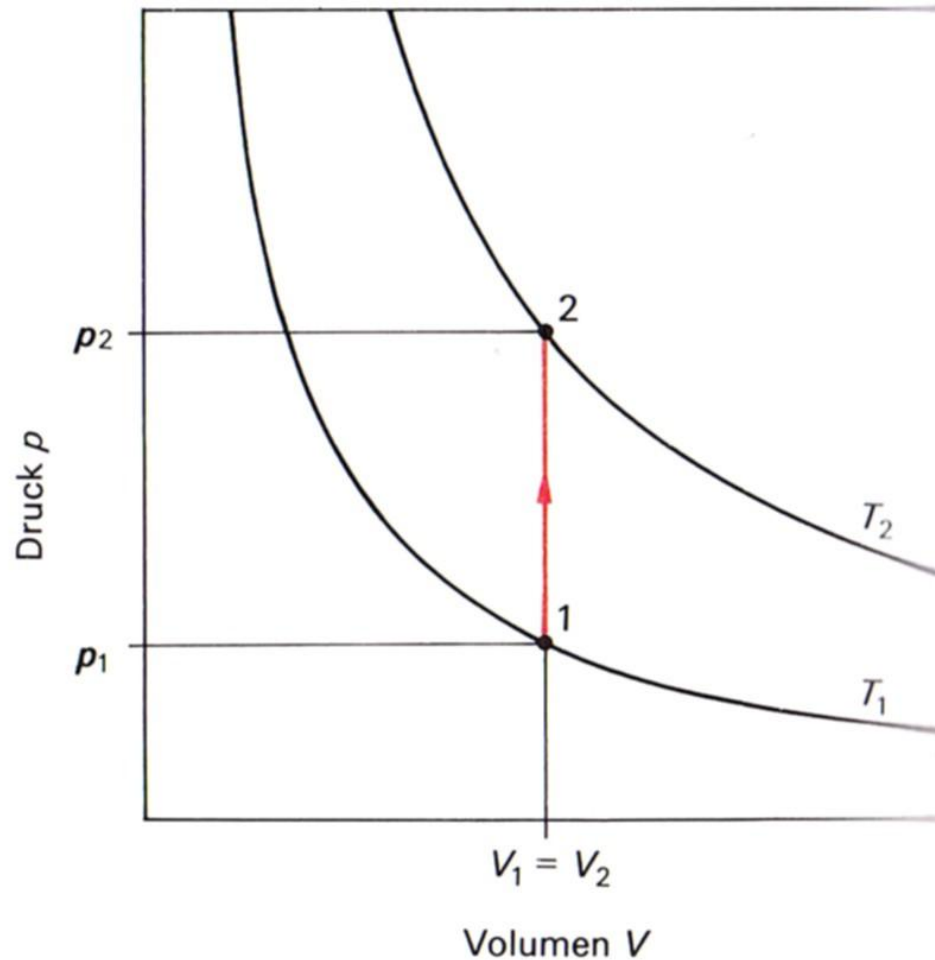


$$W_{12} = nR_m T \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$W_{12} = -Q_{12}$$

isochore Zustandsänderung

$V = \text{const.}$

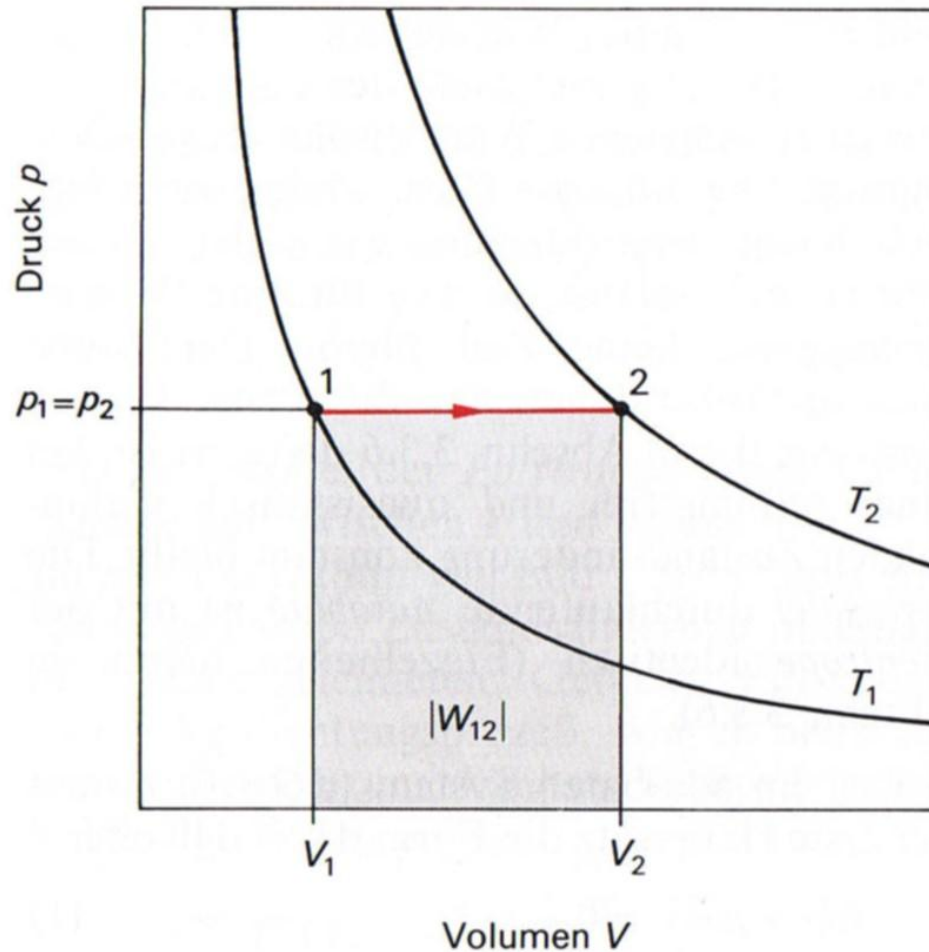


$$Q_{12} = n c_{mV} (T_2 - T_1)$$

$$dU = dQ$$

isobare Zustandsänderung

$p = \text{const.}$

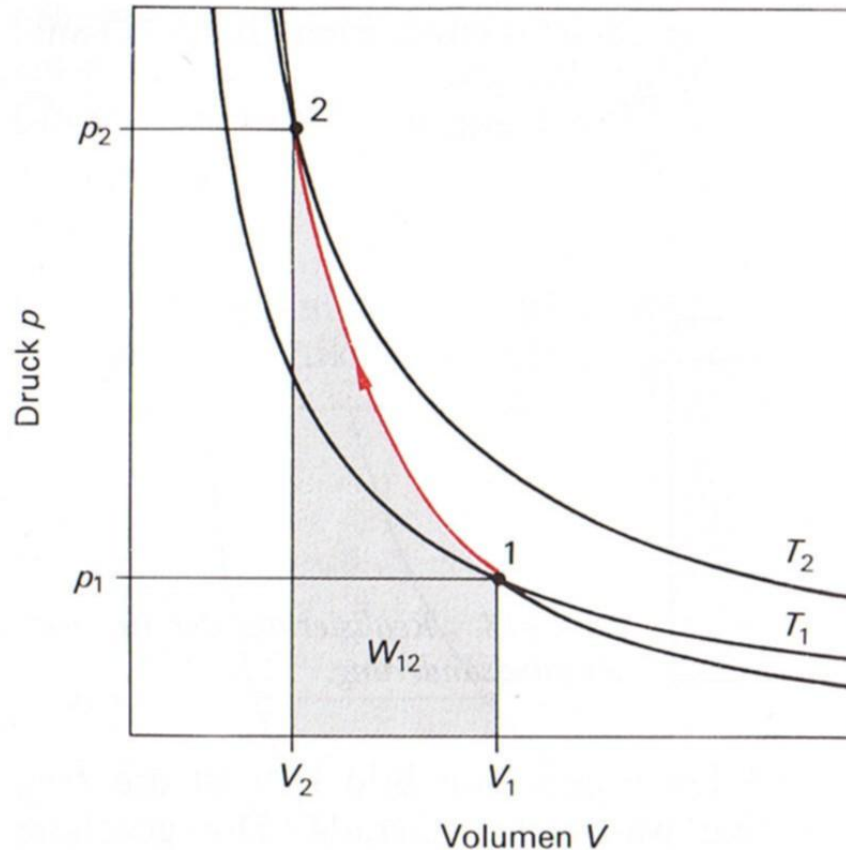


$$Q_{12} = n c_{mp} (T_2 - T_1)$$

$$Q_{12} = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)$$

adiabatische Zustandsänderung

$Q = \text{const.}$



Adiabatene exponent:

$$\kappa = \frac{c_{mp}}{c_{mV}}$$

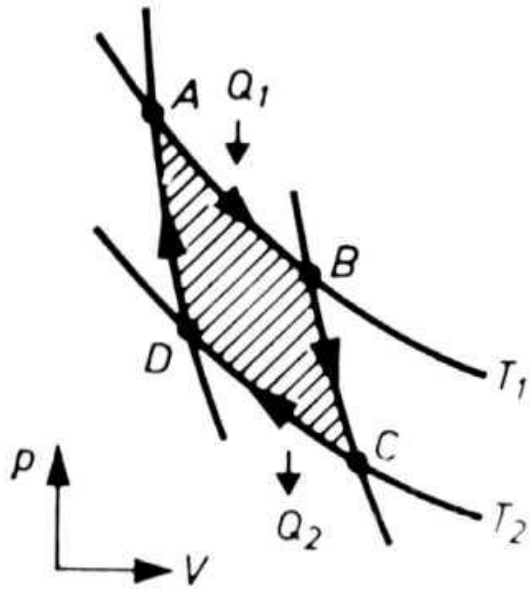
Poisson'sche
Gleichungen:

$$pV^\kappa = \text{const.}$$

$$TV^{\kappa-1} = \text{const.}$$

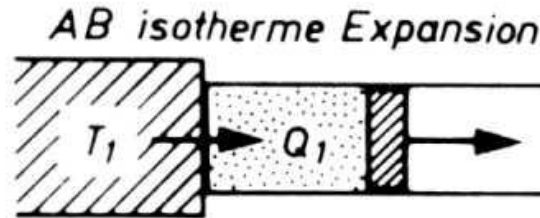
$$p^{1-\kappa} T^\kappa = \text{const.}$$

Carnotscher Kreisprozess

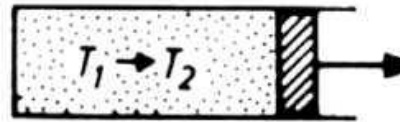


Der Carnot-Prozeß

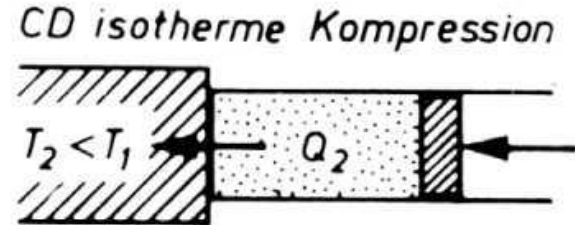
Maschine leistet Arbeit



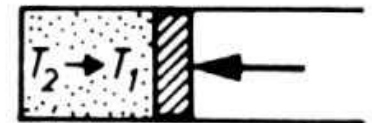
BC adiabatische Expansion



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 !

Wärmekraftmaschine
funktionieren am besten
bei großen Temperatur-
differenzen $T_{hoch} - T_{tief}$
 $\Rightarrow T_{tief}$ sollte möglichst
klein sein.

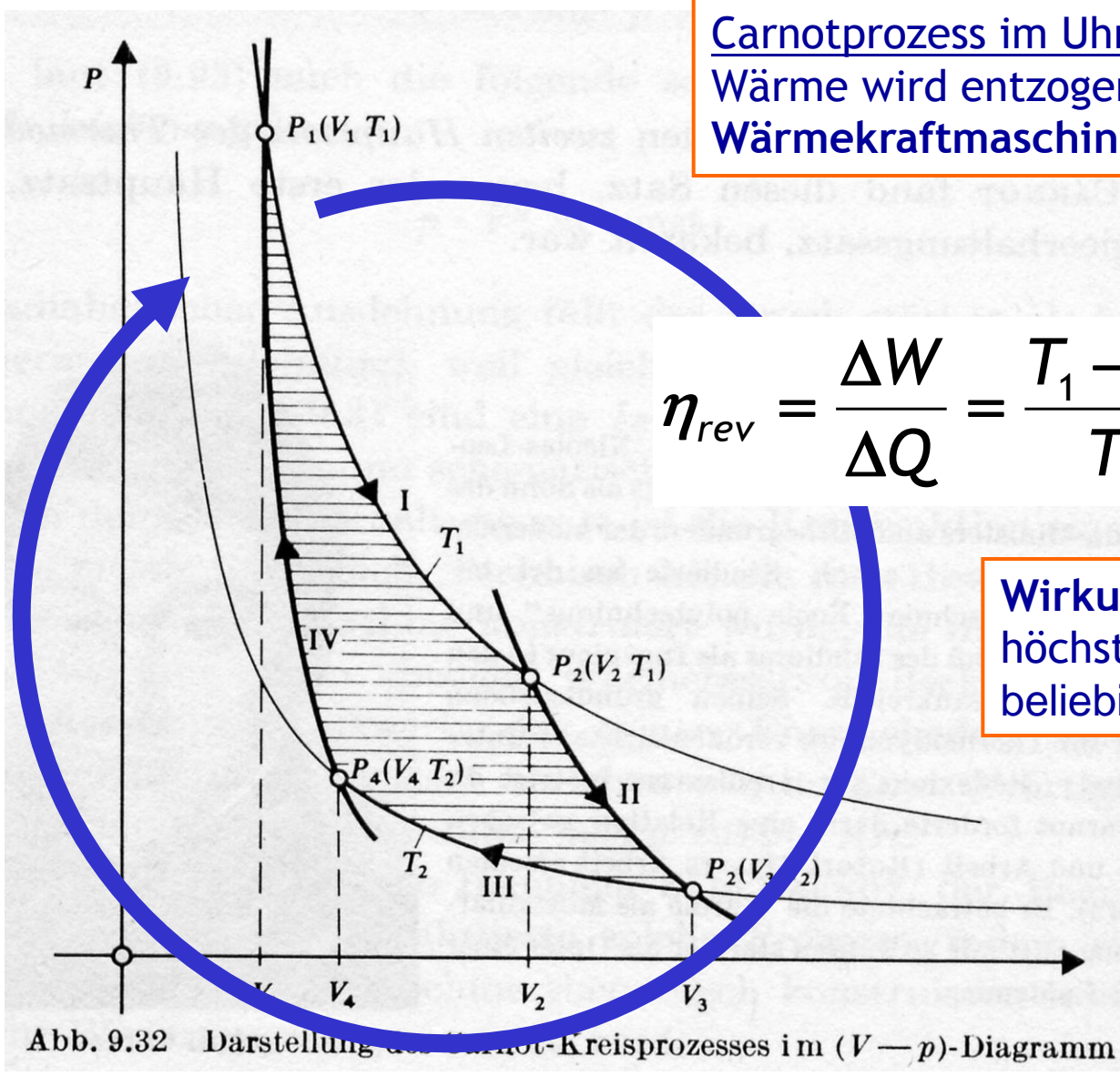


Abb. 9.32 Darstellung des Carnot-Kreisprozesses im (V—p)-Diagramm

Wärmepumpe

Carnotprozeß gegen Uhrzeigersinn:
Arbeit wird geleistet, um noch weitere Wärme dem heißen System zuzuführen: **Wärmepumpe**

$$\eta_{\text{Wärmepumpe}} = \frac{\Delta Q}{\Delta W} = \frac{T_{\text{hoch}}}{T_{\text{hoch}} - T_{\text{tief}}} = \frac{1}{\eta_{\text{rev}}} > 1$$

Wärmepumpen funktionieren am besten bei kleinen Temperaturdifferenzen $T_{\text{hoch}} - T_{\text{tief}}$

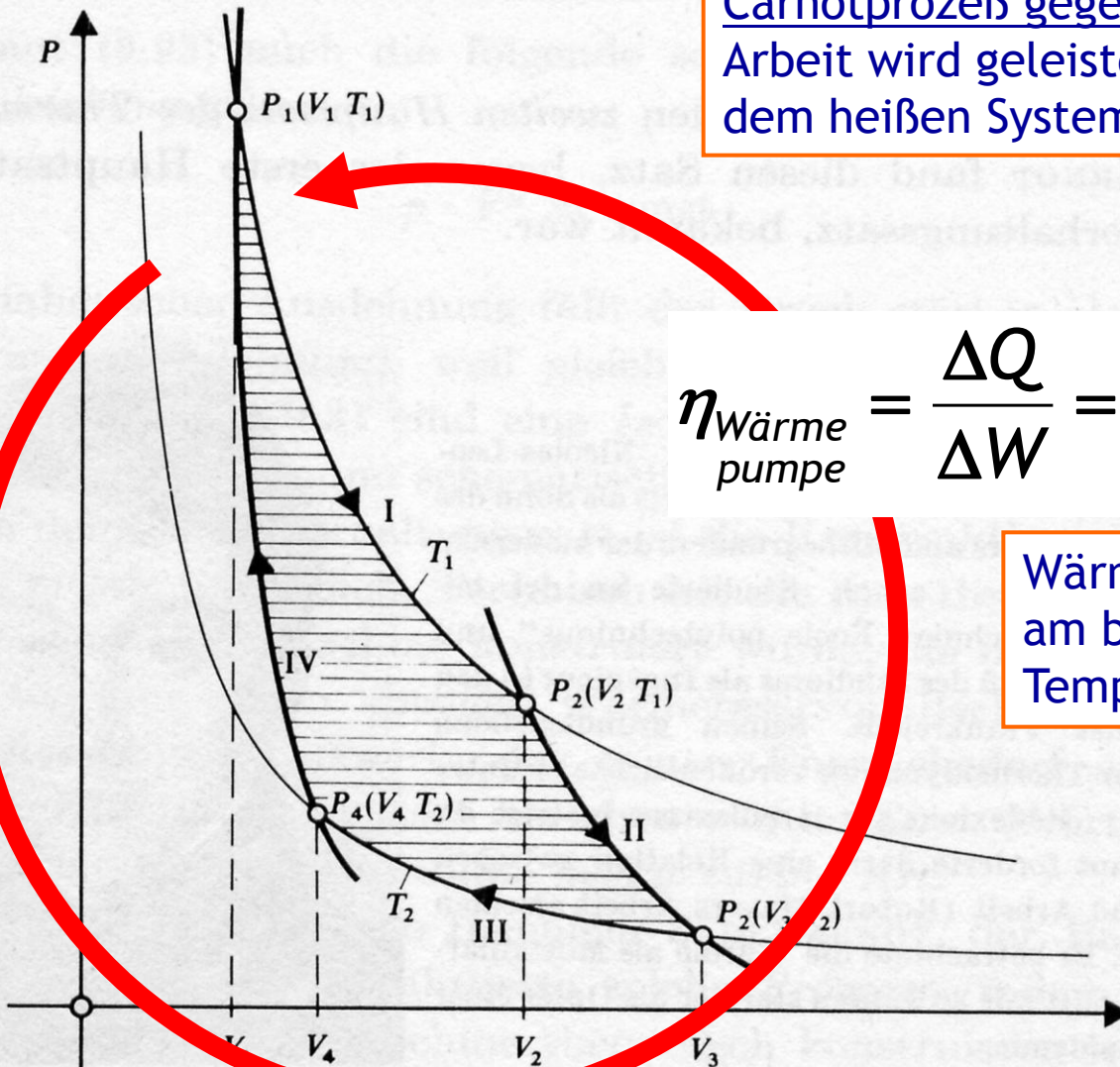


Abb. 9.32 Darstellung des Carnot-Kreisprozesses im (V—p)-Diagramm

Kältemaschine und Wärmepumpe

Carnotprozeß gegen den Uhrzeigersinn:

a) Arbeit wird geleistet, um dem heißen System weitere Wärme zuzuführen:
Wärmepumpe (Kraftwärmemaschine):

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

b) bzw. um ein System abzukühlen: **Kältemaschine**, z.B. Kühlschranks:

$$\begin{aligned}\text{„Kühlfaktor“} \\ \eta_{\text{Kältemaschine}} &= \frac{\text{bei } T_{\text{tief}} \text{ aufgenommene Wärme}}{\text{dazu zugeführte Arbeit}} = \frac{\Delta Q}{\Delta W} = \frac{T_{\text{tief}}}{T_{\text{hoch}} - T_{\text{tief}}}\end{aligned}$$

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: $\Delta S>0$.
also immer $\Delta S \geq 0$!

3. Hauptsatz:

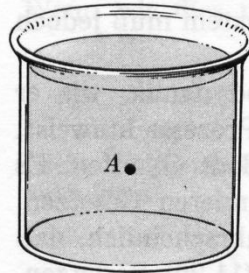
Der absolute Nullpunkt kann nicht erreicht werden.

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

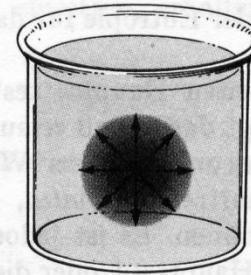
Entropie und Wahrscheinlichkeit

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

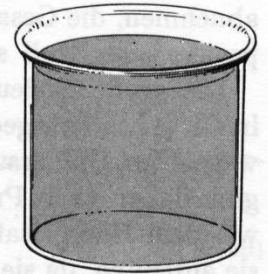
Ordnung \rightarrow Unordnung,
Abbau von
Strukturen



(a)

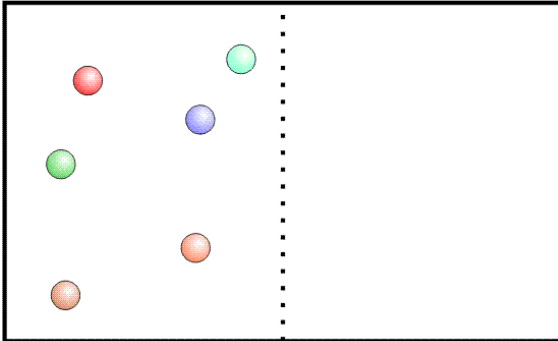


(b)

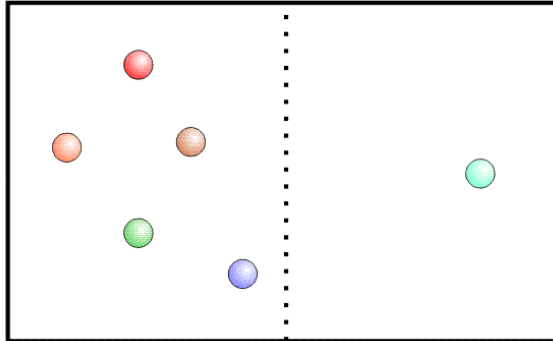


(c)

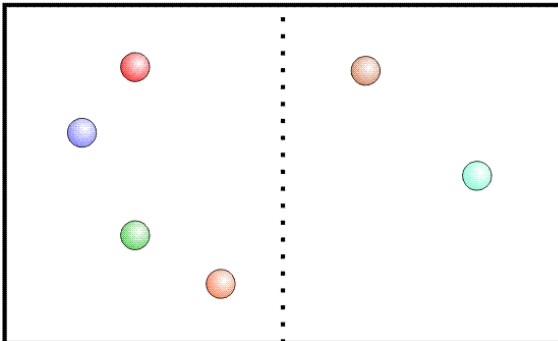
Zahl der mögl. Zustände: 1



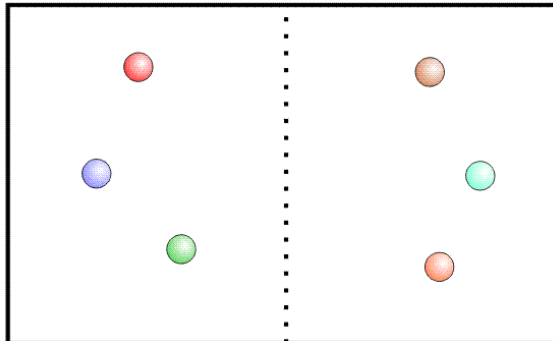
Zahl der mögl. Zustände: 6



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

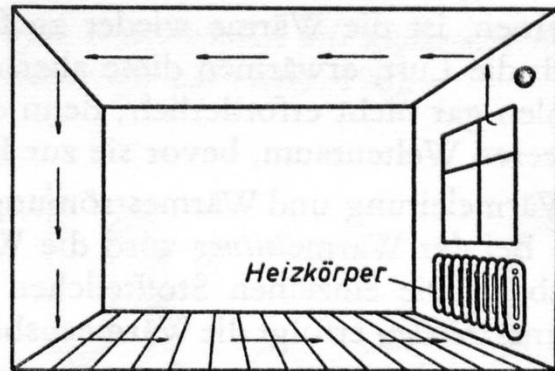


Abb. 184

Schutz vor Auskühlung durch Konvektion:

- Kleidung
- Taucheranzug

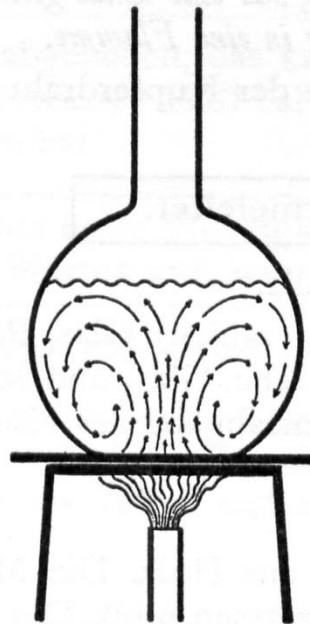


Abb. 180

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

Wärmetransport 2: Wärmeleitung

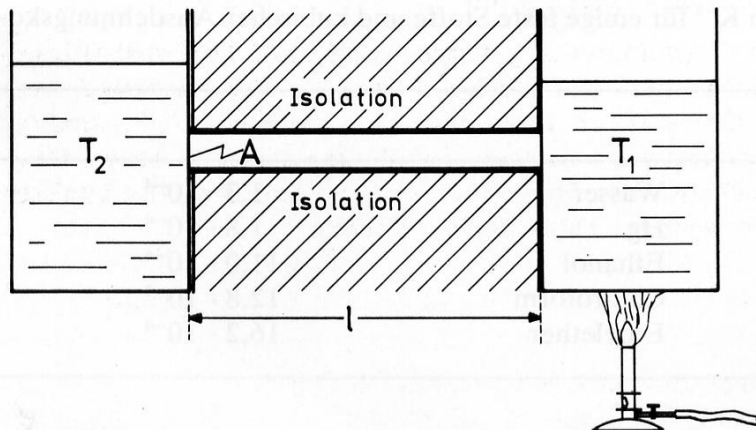
1. Konvektion
2. **Wärmeleitung**
3. Wärmestrahlung

Wärmeleitung: Wärmetransport innerhalb der Materie

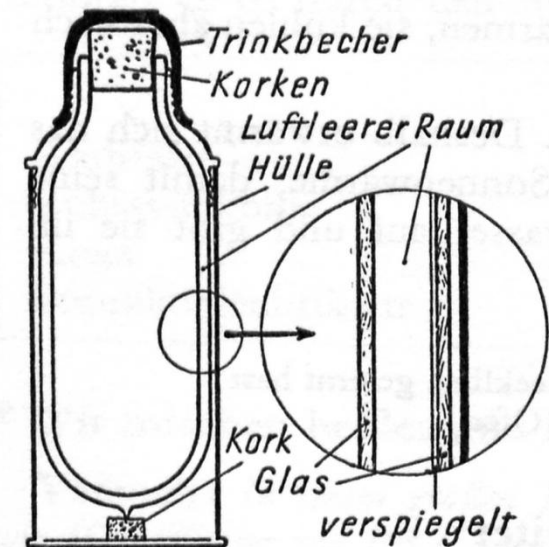
Wärmestrom Φ

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

λ : Wärmeleitfähigkeit ΔT : Temperaturdifferenz
 A : Querschnittsfläche l : Länge der Verbindung



Zur Isolation:



Dewar-Gefäß, „Thermos-Kanne“

Wärmetransport 3: Wärmestrahlung

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

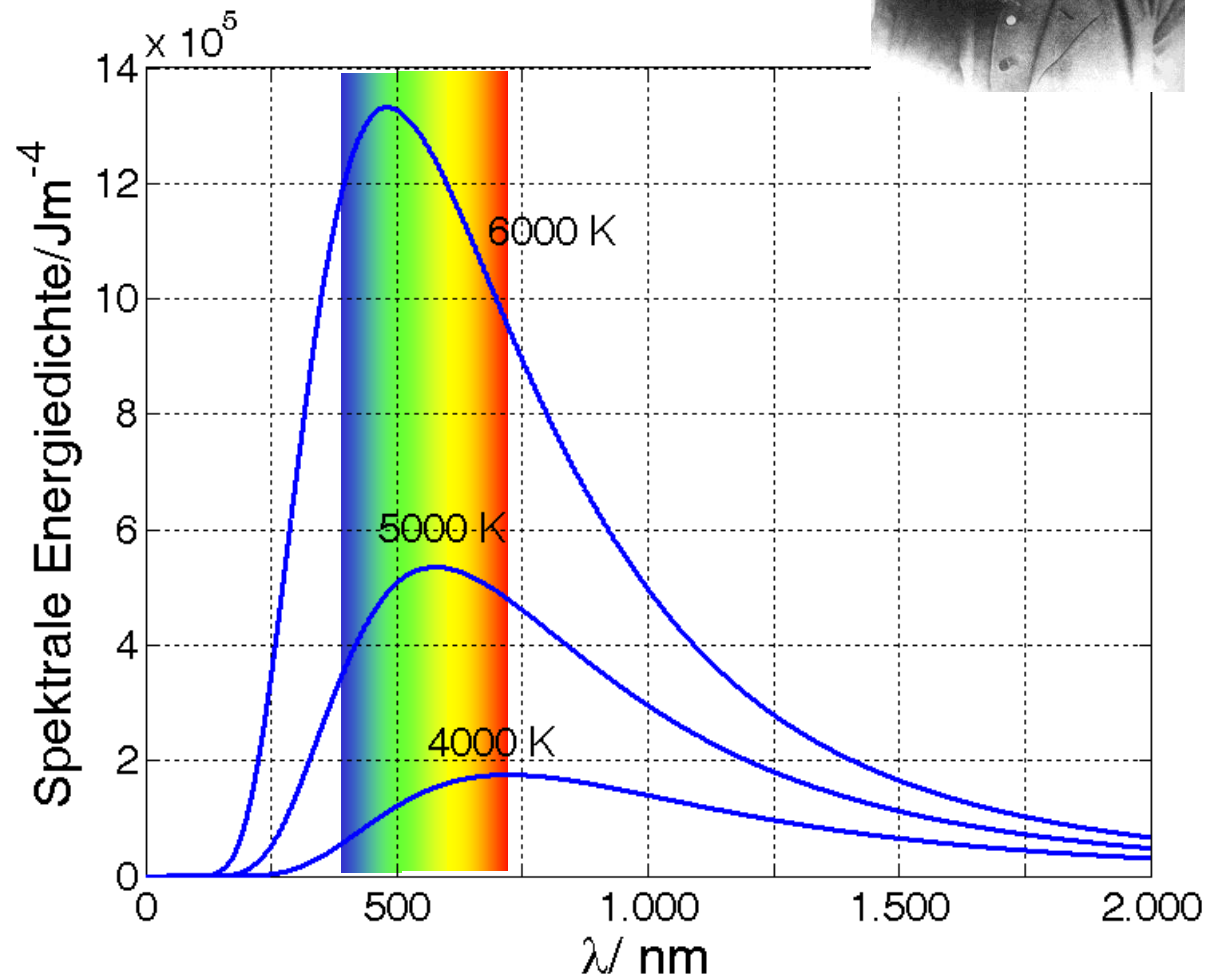
Stefan-Boltzmann-Strahlungsgesetz

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

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

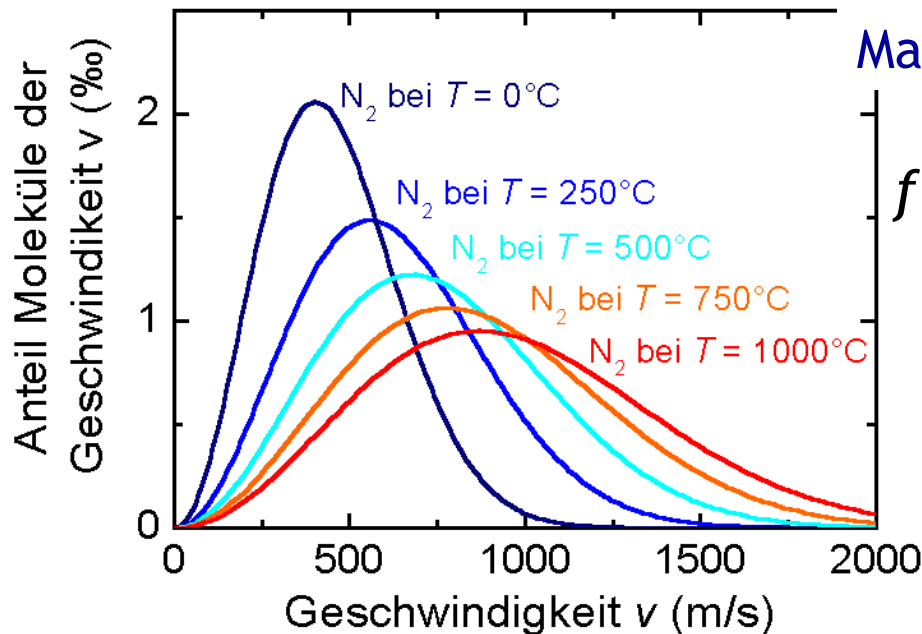
Wärme ist eine Energieform
Temperatur charakterisiert den Wärmezustand

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



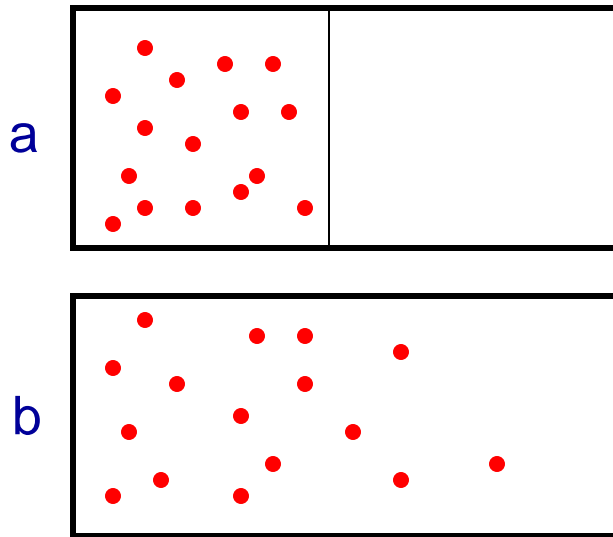
Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

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

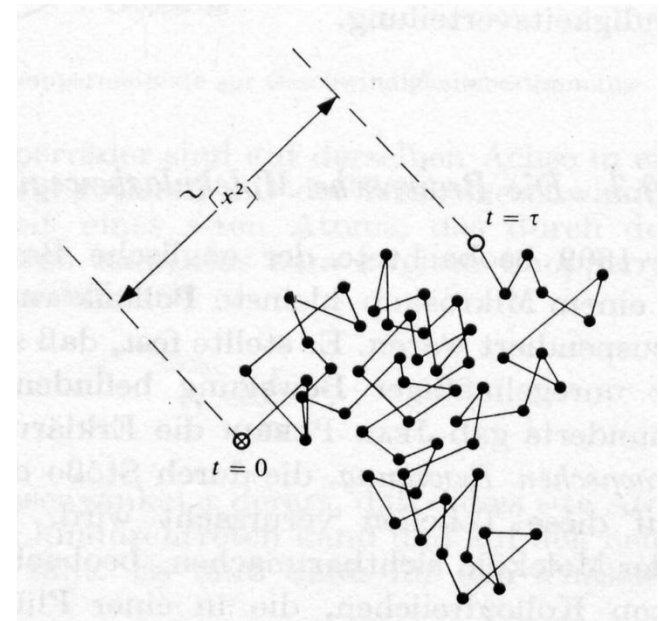
$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{3}{2} kT$$

mittlere kinetische Energie
s. auch Freiheitsgrade

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

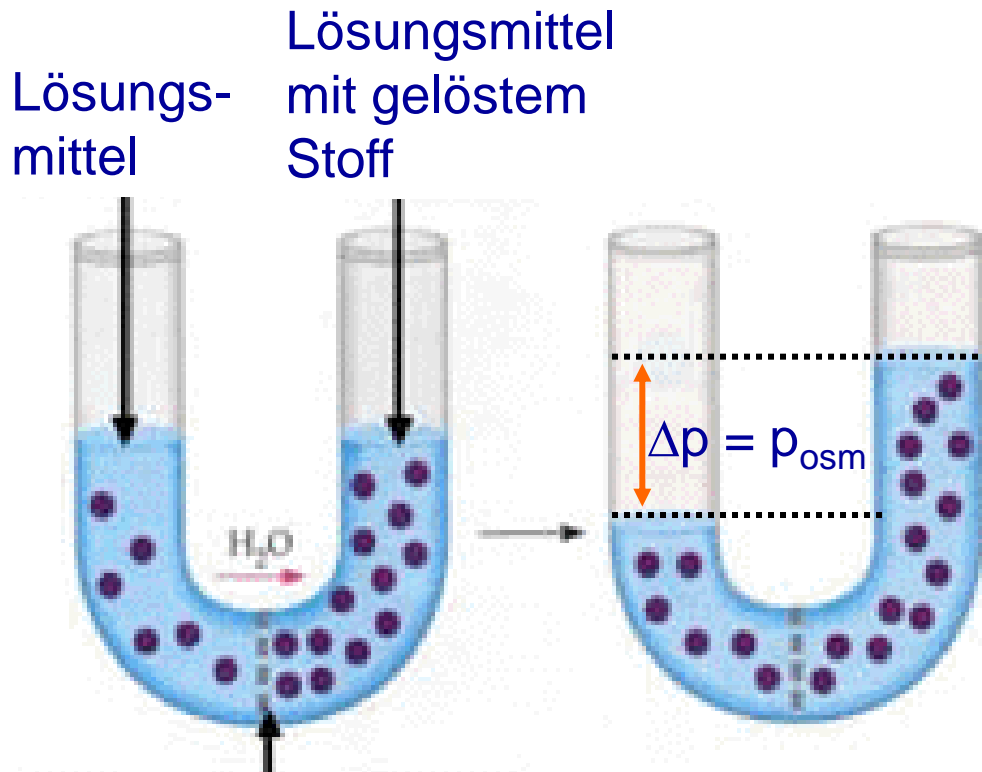
(Schnelligkeit des
Konzentrationsausgleichs)

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

D Diffusionskoeffizient

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

Osmose



semipermeable
Membran

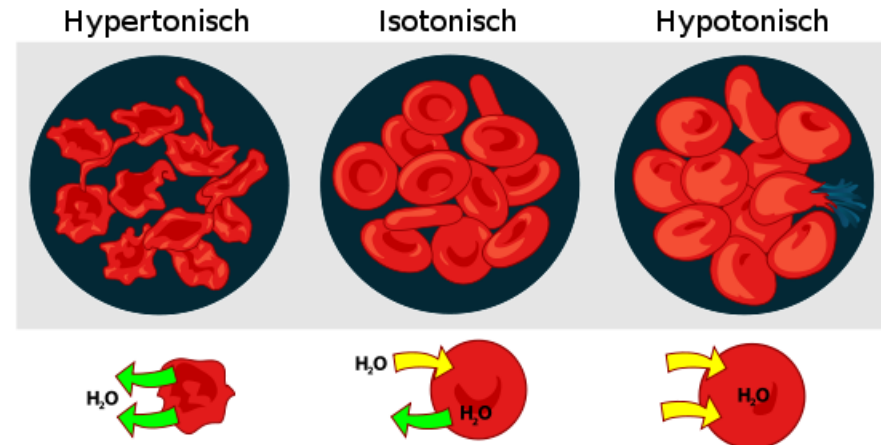
Menschliches Blut $p_{osm} = 7,5 \cdot 10^5$ Pa
Isotonische (physiologische)
Kochsalzlösung hat ca. 0,9 % NaCl.

darunter: hypotonisch, darüber: hypertonisch

Gesetz von van't Hoff

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

osmotischer Druck
(formal wie ideales Gas)



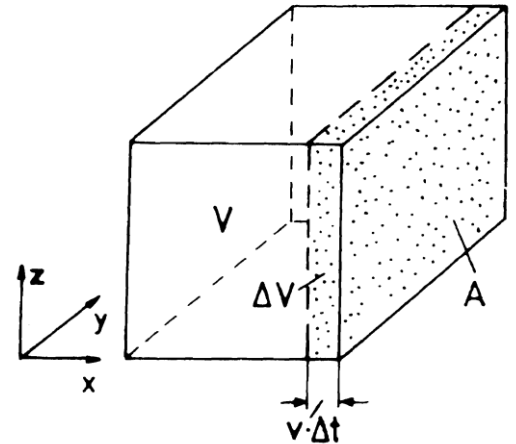
Kinetische Gastheorie

Mikroskopische Erklärung makroskopischer Phänomene

Beispiel **Druck** $p = \frac{F}{A} = \frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot A$ 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 Δt

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

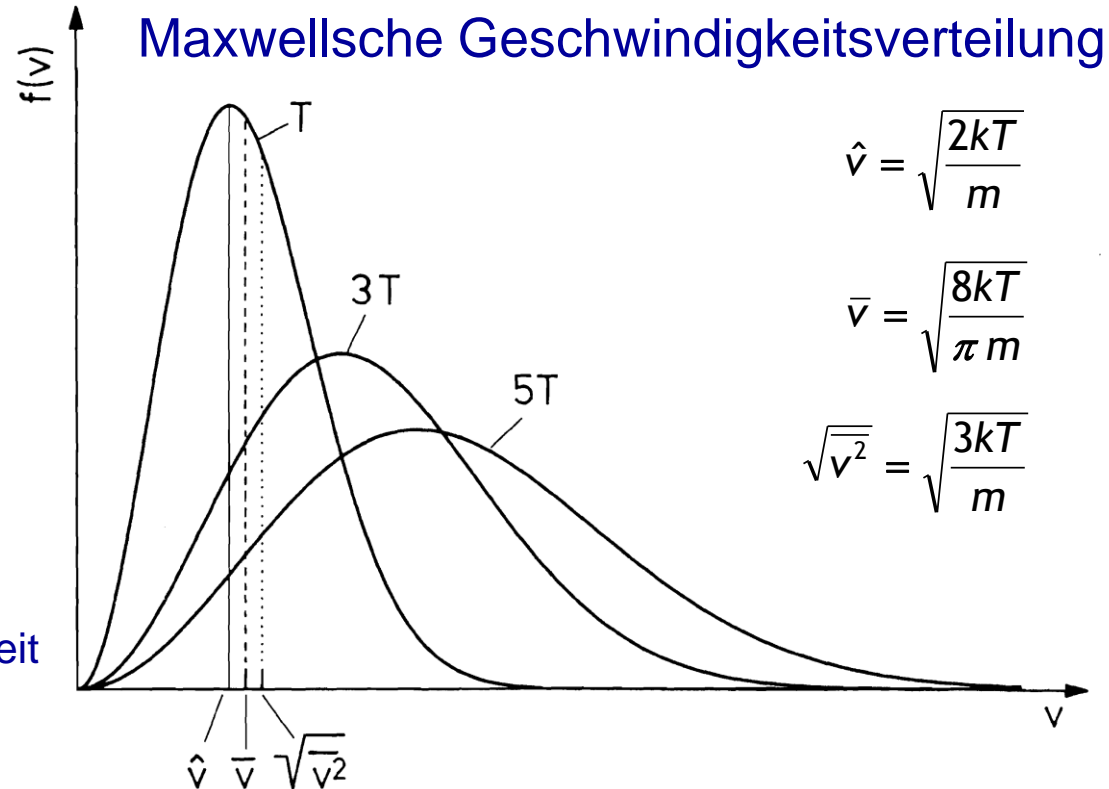
für ein Molvolumen
ergibt sich weiter

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

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

Unterscheide
Wahrscheinlichste, mittlere und
mittlere quadratische Geschwindigkeit

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



Maxwell- aus Boltzmann-Verteilung

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

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

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 Richtungen

erhält man dann aber die

Maxwell-Boltzmann-Verteilung:

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