

# 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

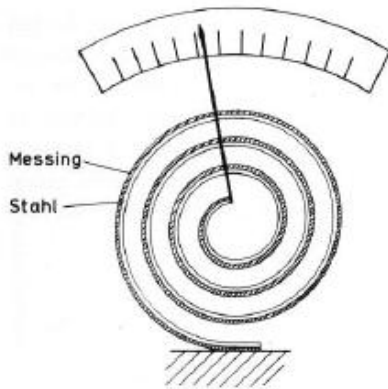
# Temperaturmessung

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

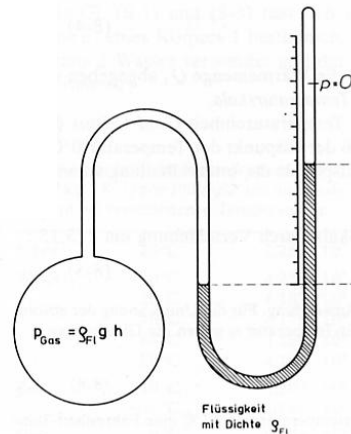
## Beispiel 1: Länge bzw. Volumen von Körpern



1a) Flüssigkeitsthermometer

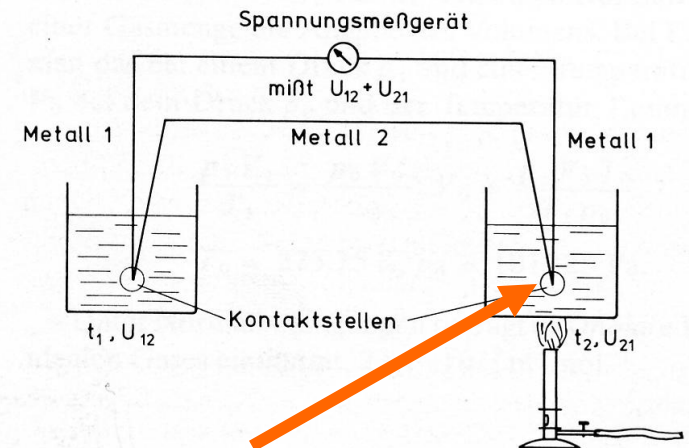


1b) Bimetallthermometer



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:

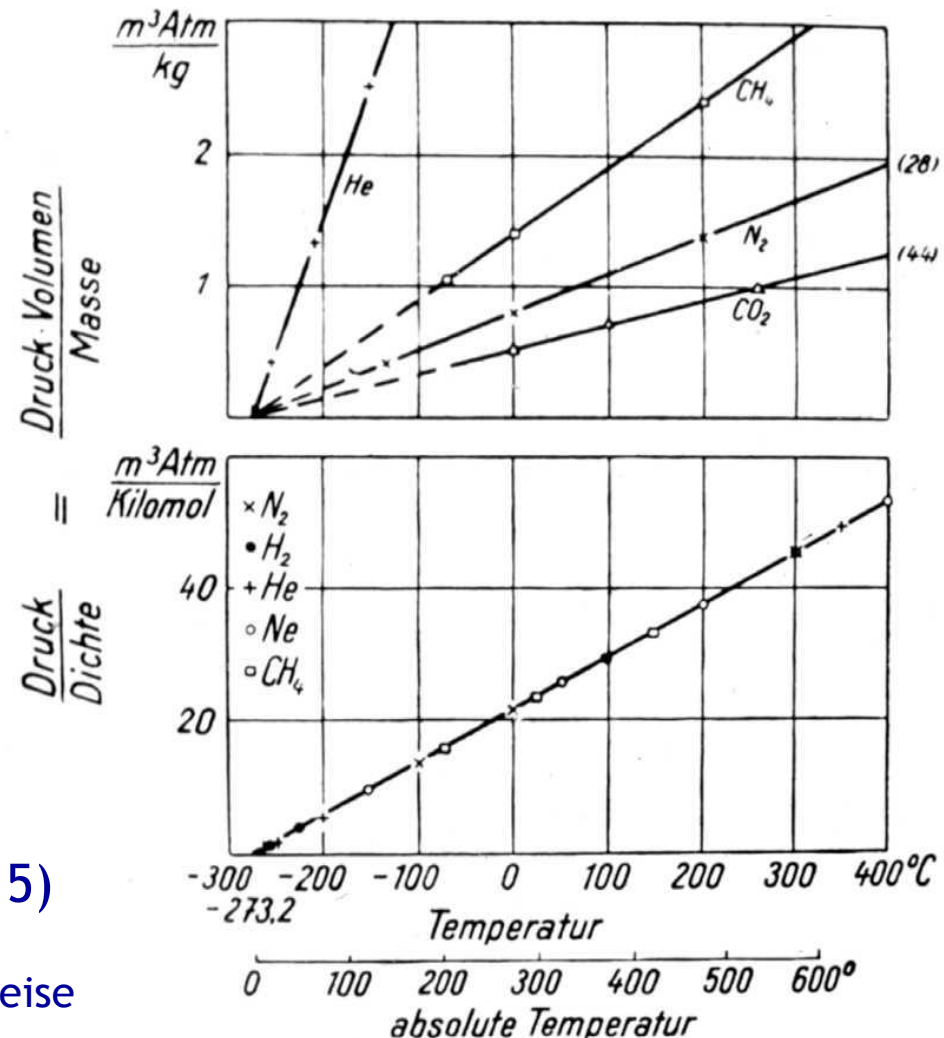
**Absolute thermodynamische Temperaturskala in Kelvin:**

273.16 Teile zwischen dem absoluten Nullpunkt ( $-273.15^\circ\text{C}$ ) und dem Tripelpunkt des Wassers ( $0.01^\circ\text{C}$ ) (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  $\theta$ .)



# 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.  $0 \text{ °C}$ )

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

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

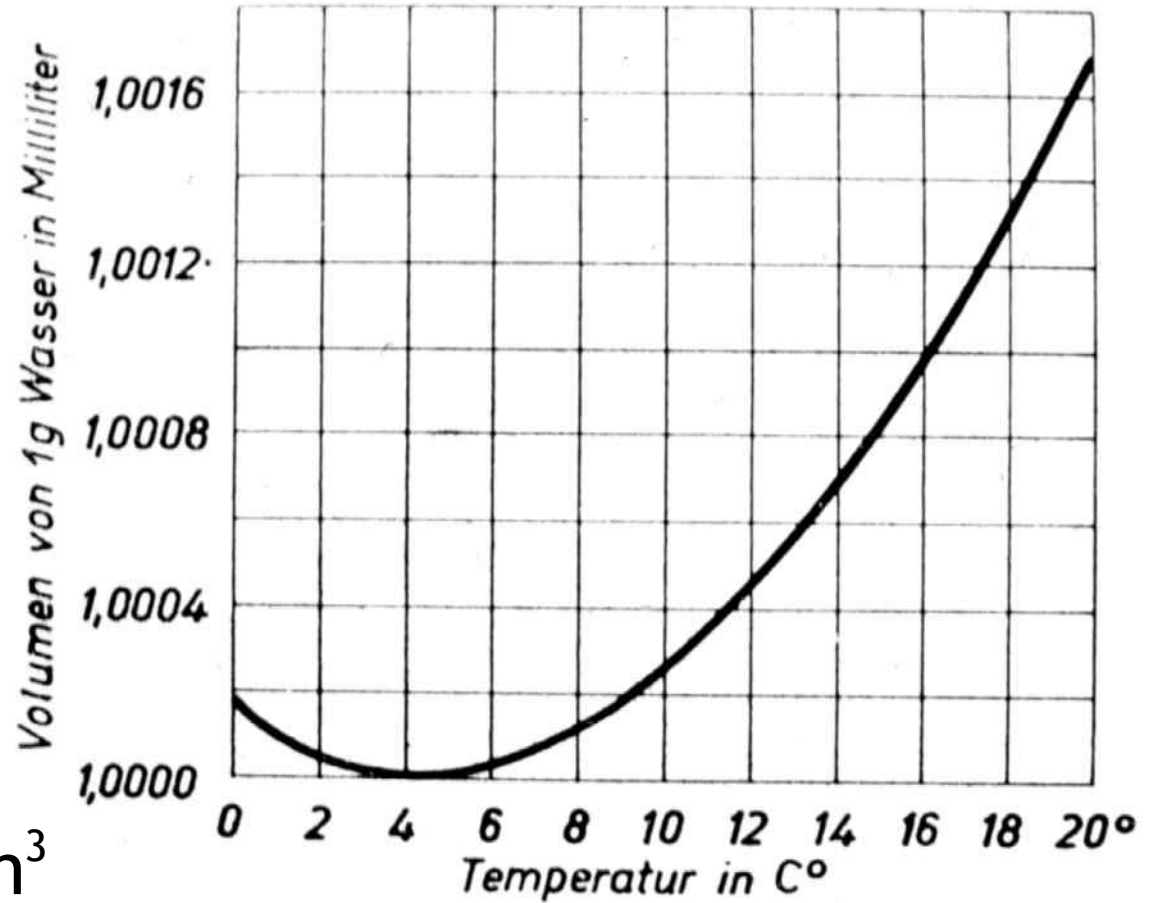
← d.h. Temperaturangabe in Celsius

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**:

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

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

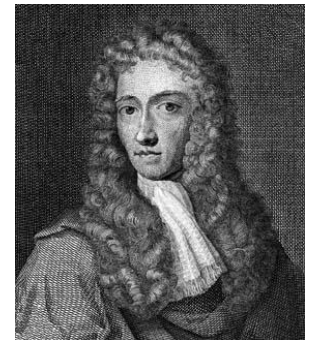
$$p(t) = p_0(1 + \gamma t)$$
$$\gamma = 1/273.15 \text{ K}^{-1} \quad \text{d.h.} \quad \frac{p(T)}{p_0} = \frac{T}{T_0} \quad \text{bzw.} \quad \frac{p}{T} = \text{const}$$

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 (m<sup>3</sup>)

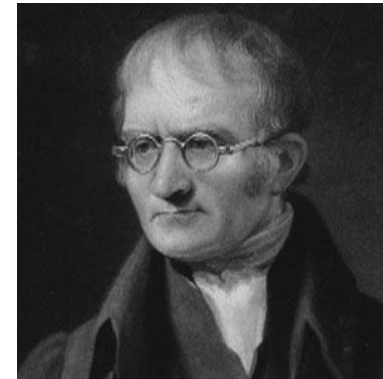
$n$ : Stoffmenge (mol)

$R$ : 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.)



John Dalton  
1766-1844

$$p = \sum_i p_i$$

Luft aus etwa 80% N<sub>2</sub> und 20% O<sub>2</sub>  
bei Normaldruck (1000 hPa):  
Partialdruck N<sub>2</sub> : ca. 800 hPa  
Partialdruck O<sub>2</sub> : ca. 200 hPa

# Norm(al)bedingungen

Norm(al)temperatur  $T_0 = 273,15 \text{ K}$  (  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  )

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:

BTSPS = Body Temperature and Pressure, Saturated:

$310,15 \text{ K}$  (  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  )

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

wassergesättigt

(Bem.: Der Wasserdampfdruck bei  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  ist  $47,06 \text{ Torr}$ .)

# 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

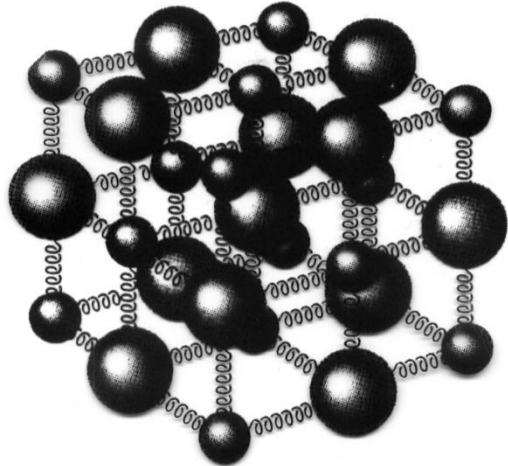
Temp.-Ausgleich zw. zwei Körpern:

( $T_m$ : Mischungstemperatur)

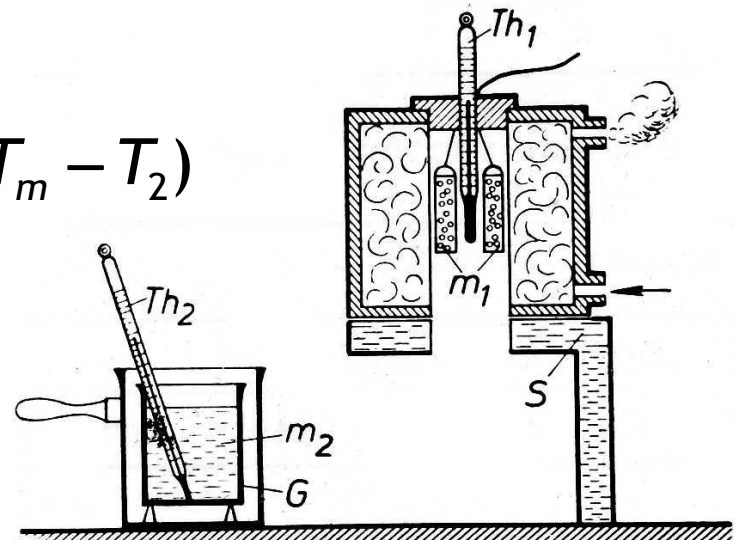
$$Q_1 = Q_2$$
$$c_1 m_1 (T_1 - T_m) = c_2 m_2 (T_m - T_2)$$

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“

Bei Temperatur  $T$  ist die mittlere Energie eines einzelnen Atoms bzw. Moleküls **pro Freiheitsgrad**

 z.B. Bewegungsrichtung eines freien Atoms

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

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

$$= \frac{f}{2} n R T$$

Bei  $f$  Freiheitsgraden und  $N_A$  Teilchen (1 mol)

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

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

# 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  $p = \text{const.}$ :

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

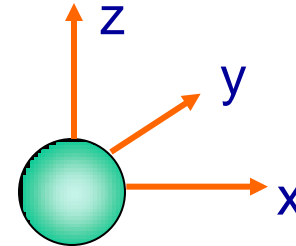
Bemerkung: Andere Freiheitsgrade, wie Schwingungen und elektronische, sind (bei niedrigen Temperaturen) „eingefroren“ (Quanteneffekt).

# Wärmekapazität und „Freiheitsgrade“

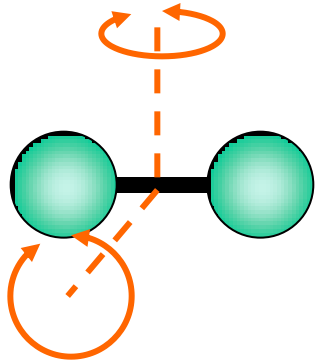
Für Gase:  $C_V$ : Molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen  
 $C_p$ : Molare Wärmekapazität bei konstantem Druck

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

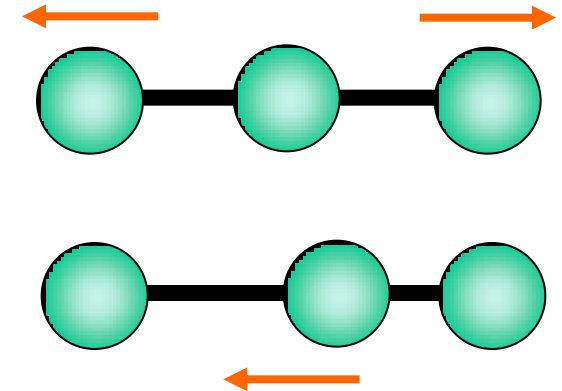
Atome: nur  $f = 3$  Freiheitsgrade der Translation



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“	$\kappa$	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 <sub>2</sub>	0.917	0.657	1.396
		N <sub>2</sub>	1.038	0.741	1.401
3	9/7	CO <sub>2</sub>	0.837	0.647	1.29

lineares Molekül, aber zusätzliche  
Schwingungsfreiheitsgrade !

# 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.

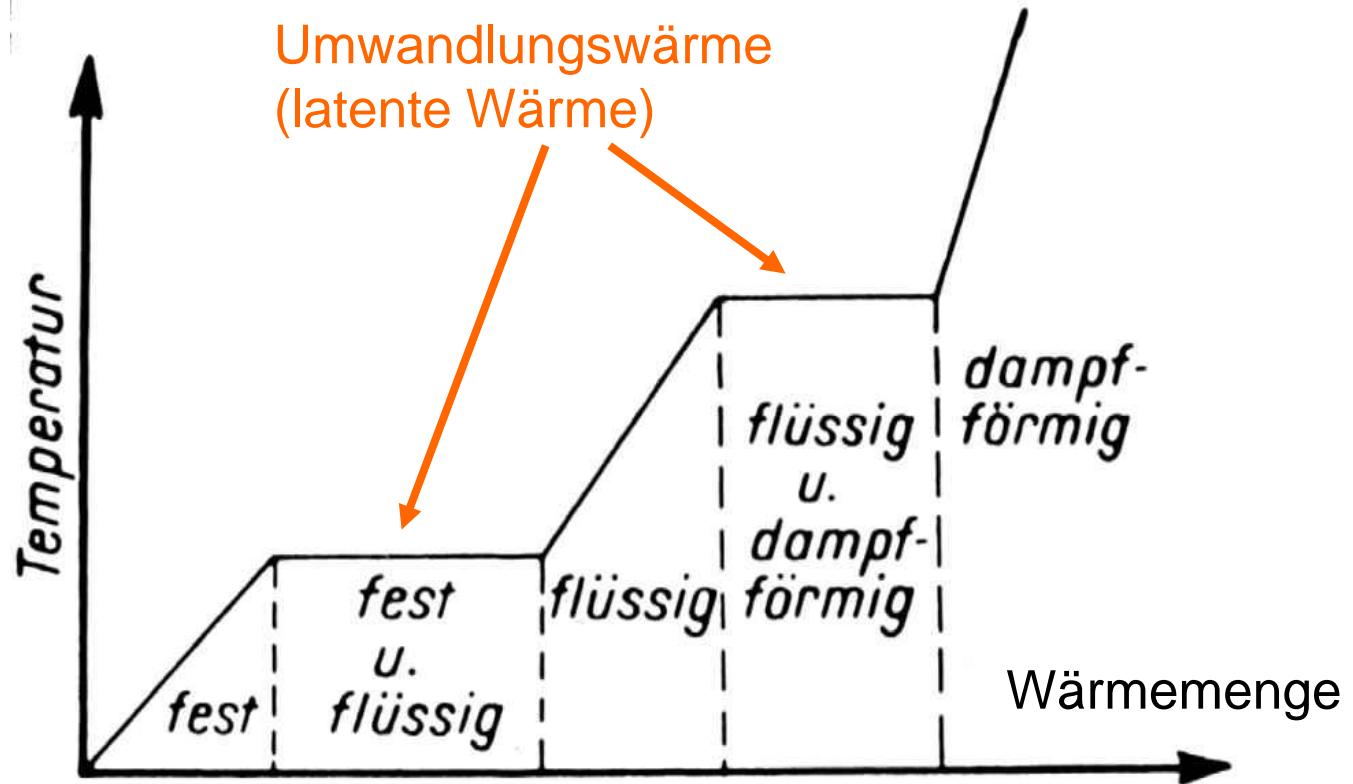
*(Aggregatzustandsänderungen, Änderungen der kristallinen Struktur...)*

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

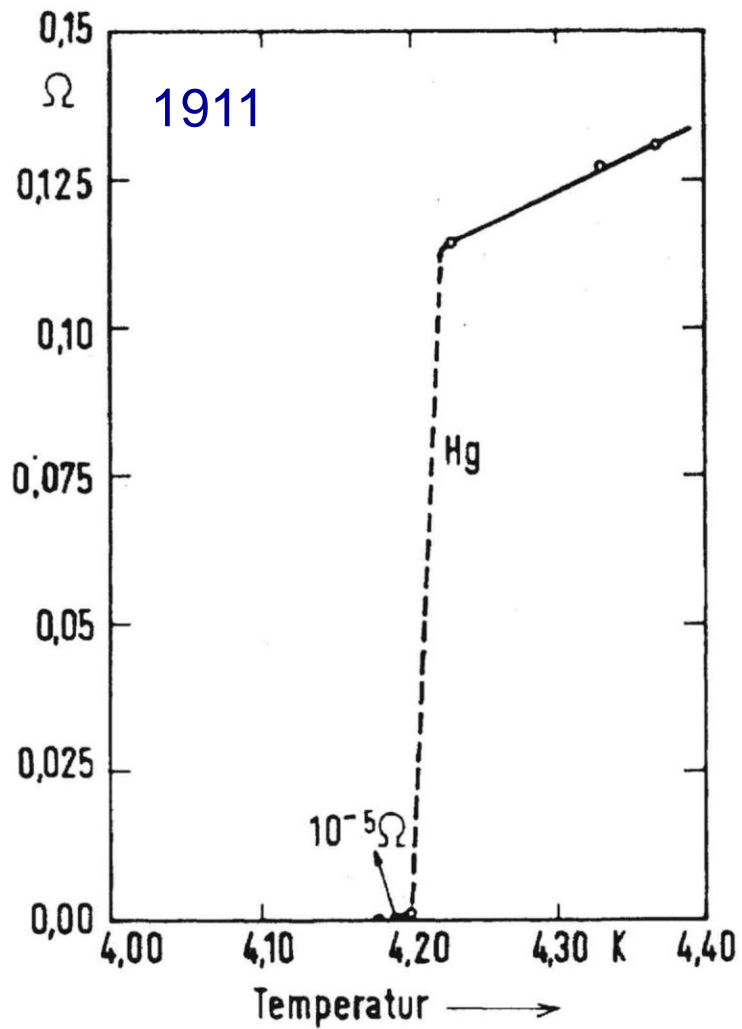


**Phasenübergänge 2. Art** sind mit einer sprunghaften Änderung der Molwärme verbunden, jedoch nicht mit einer Umwandlungswärme.  
*(Übergang Ferro- zu Paramagnetismus, Normal- zu Supraleitung)*

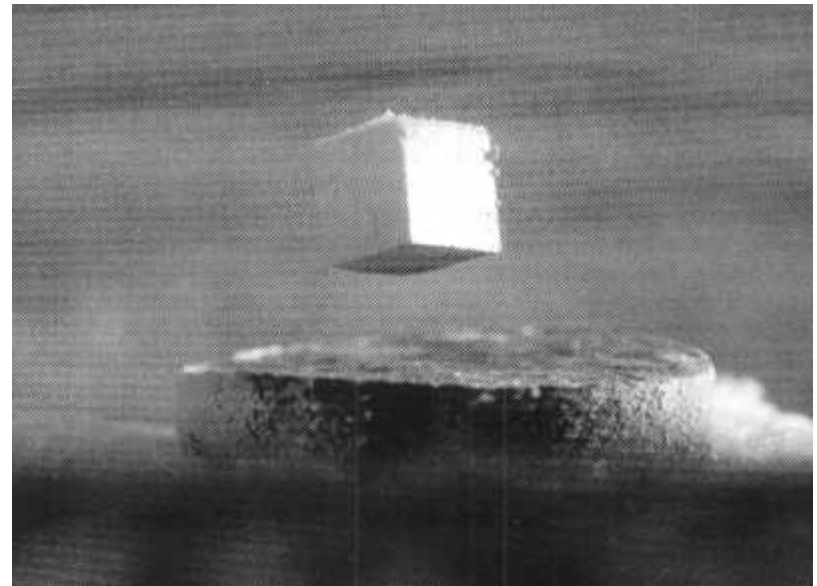
# latente Wärme



# 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

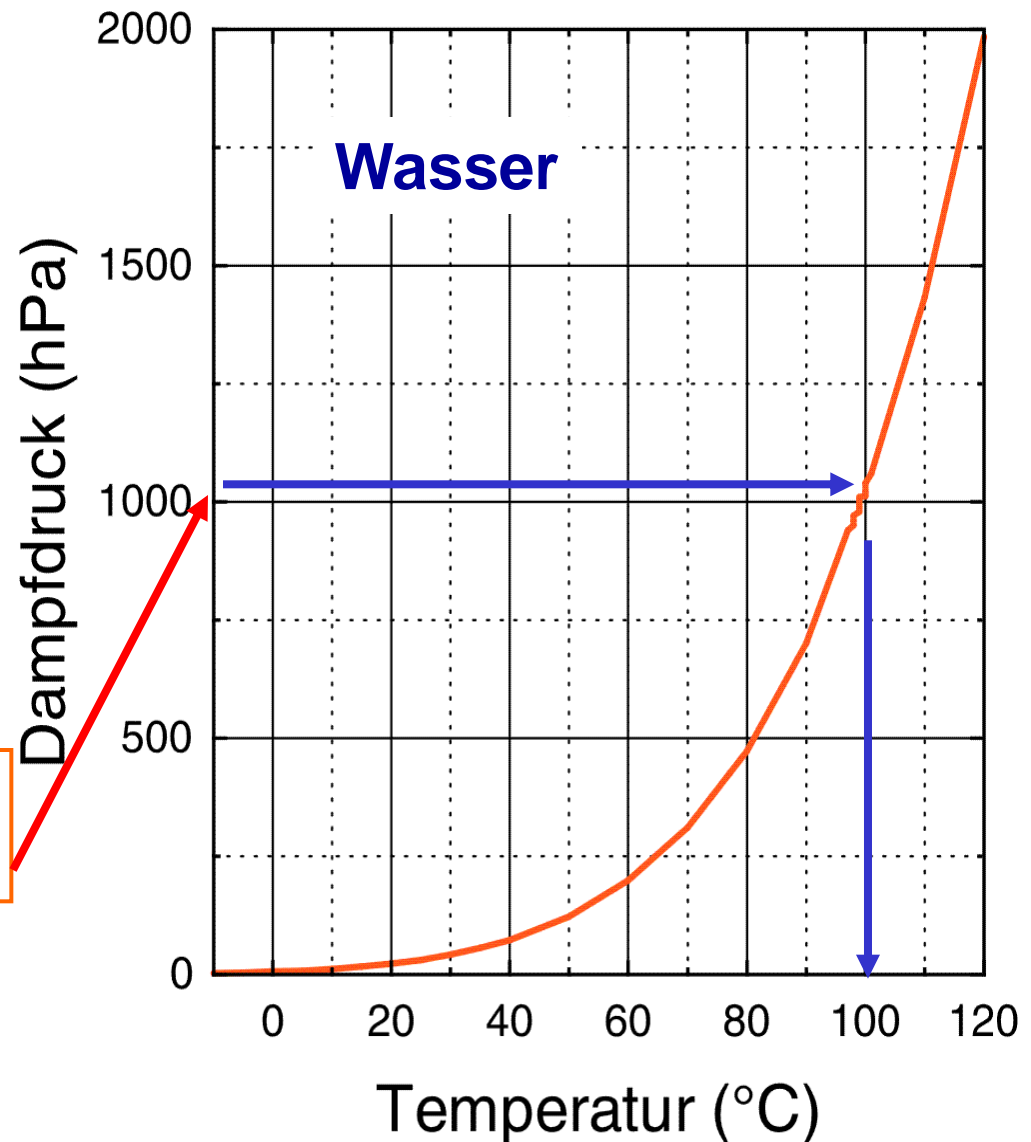
$V_D, V_F$ : Molvolumen von Dampf  
bzw. Flüssigkeit

### Sieden:

Dampfdruck = äußerer Luftdruck

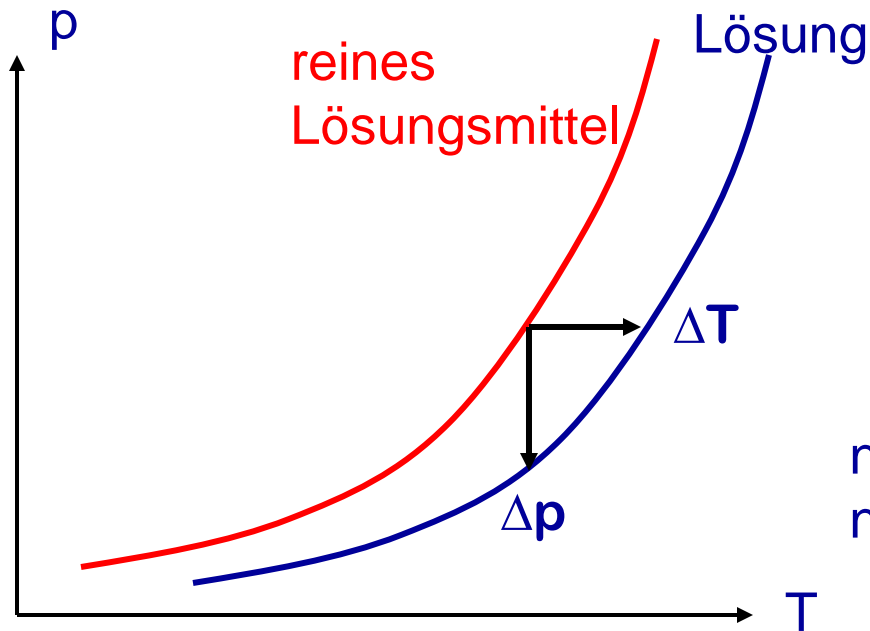
### Verdunsten:

Energie aus Energievorrat der  
Flüssigkeit (Verdunstungskälte)





# Bei Lösungen: 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

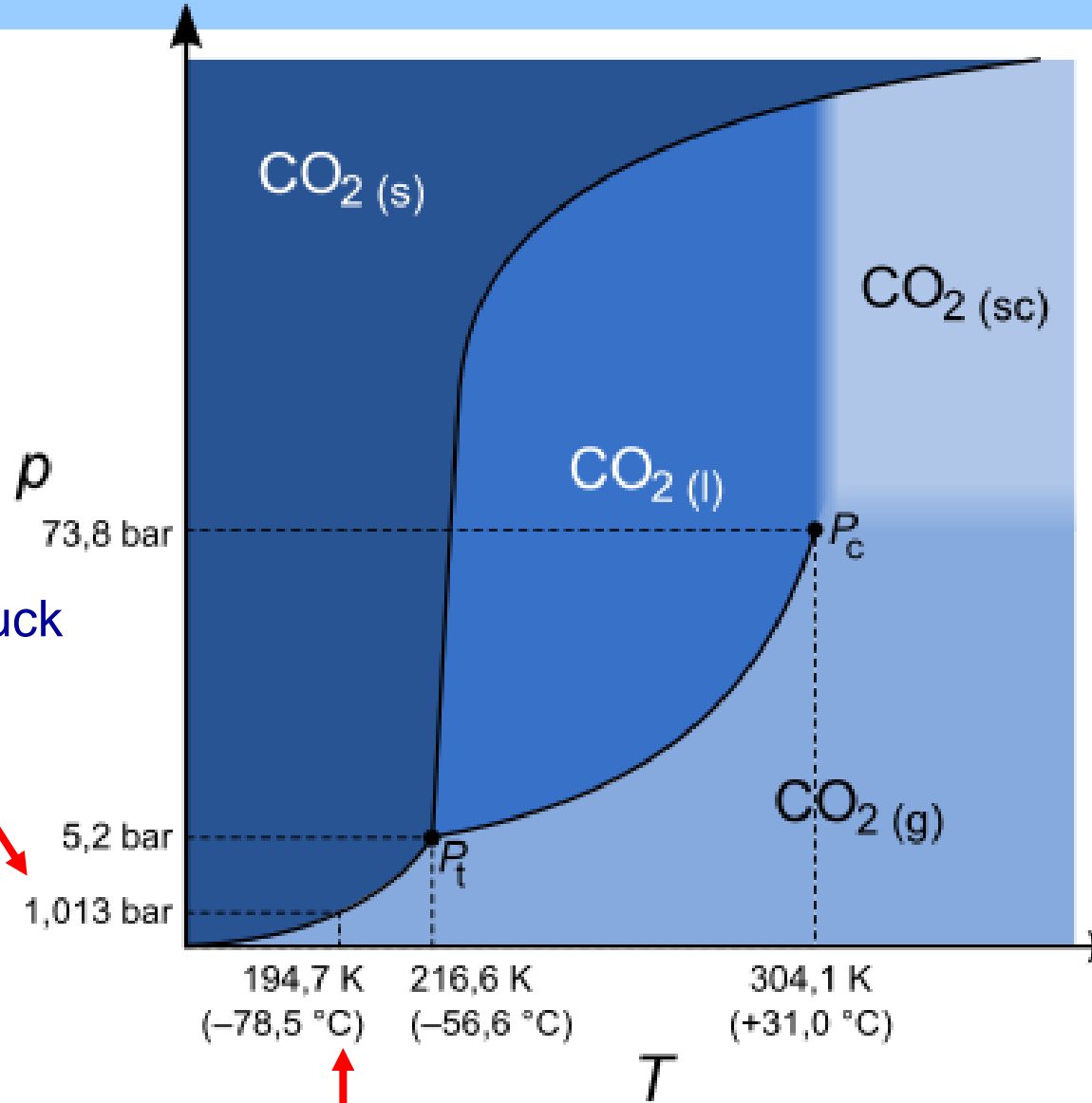
# Phasenumwandlungen



„Trockeneis“:  
Sublimiert bei Normaldruck  
bei ca.  $-78,5^{\circ}\text{C}$



Bühneneffekt  
„Bodennebel“



# Für Wasser

## Tripelpunkt

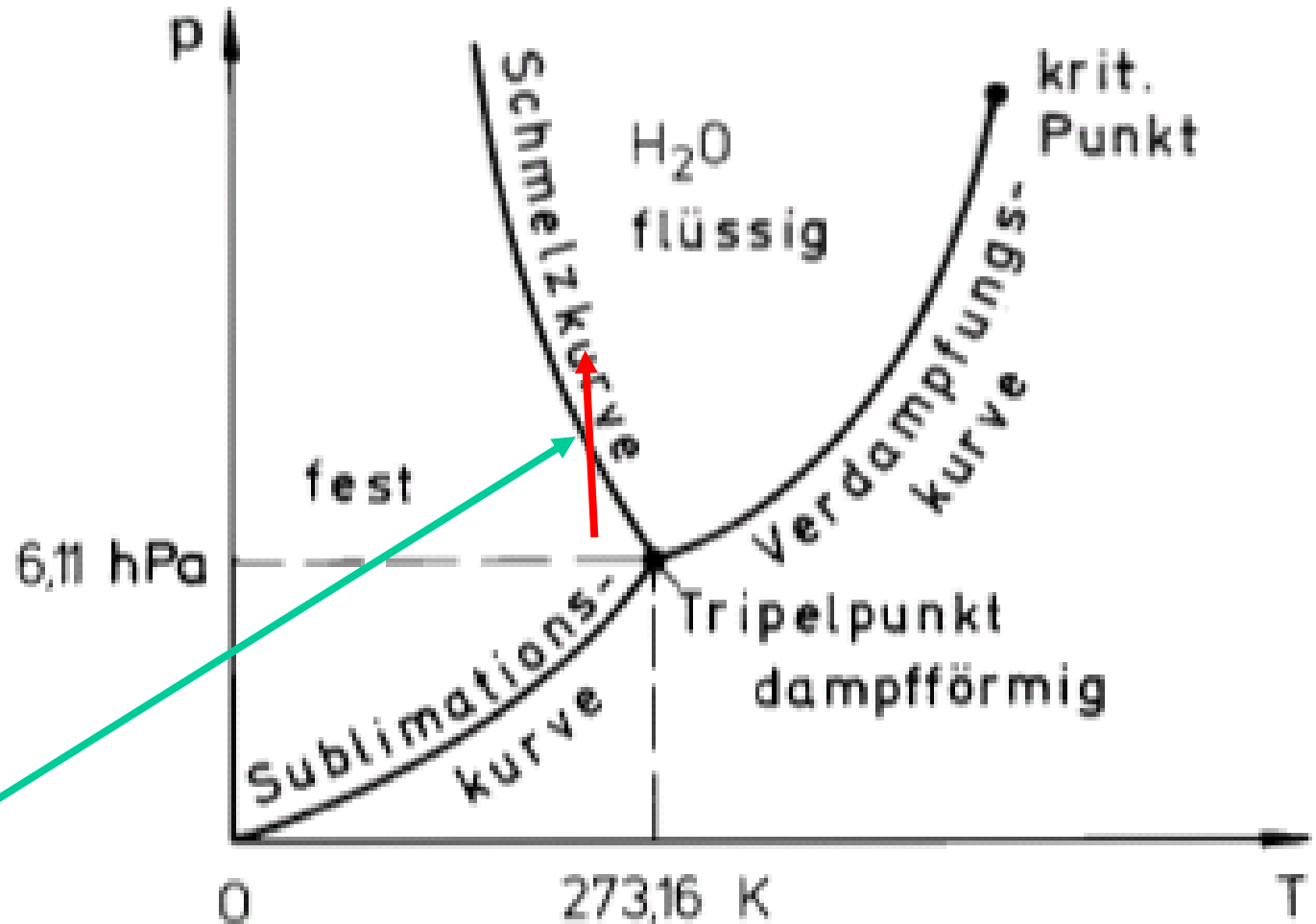
$T = 273.16 \text{ K}$

$p = 613.2 \text{ Pa}$

## 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

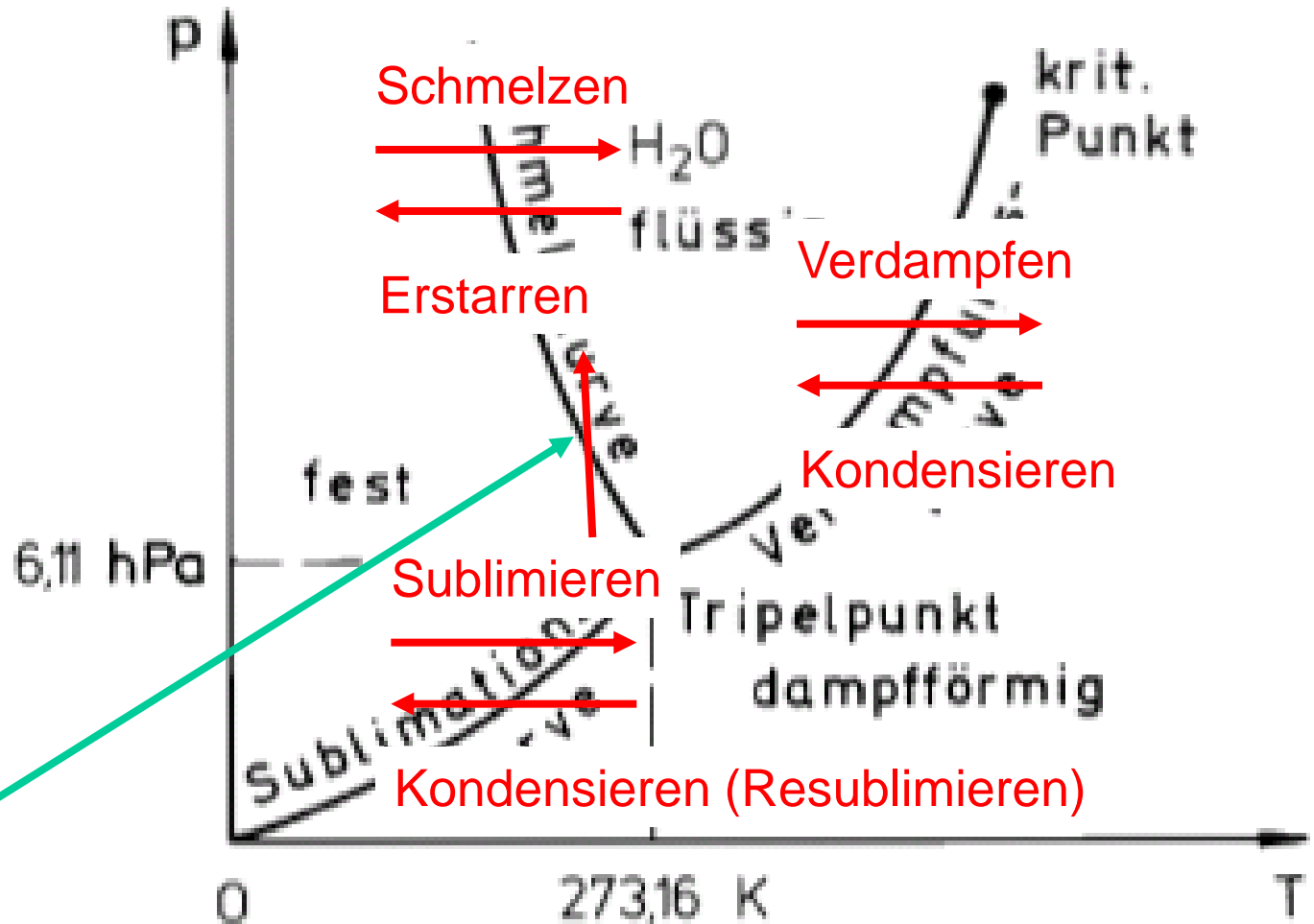
$T = 273.16 \text{ K}$

$p = 613.2 \text{ Pa}$

## Kritischer Punkt

$T = 647.3 \text{ K}$

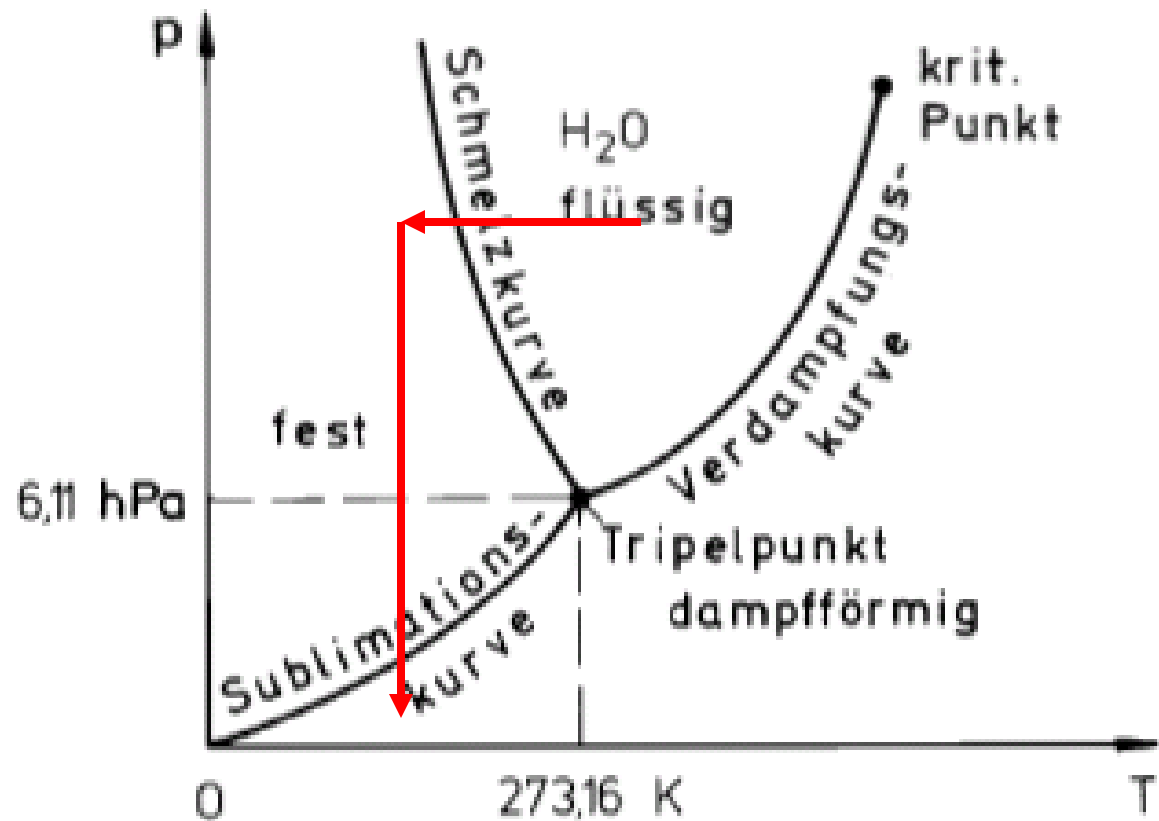
$p = 22.14 \text{ MPa}$



**Anomalie des Wassers:**

**Bei Druckerhöhung Übergang von fest zu flüssig**

# Gefriertrocknen



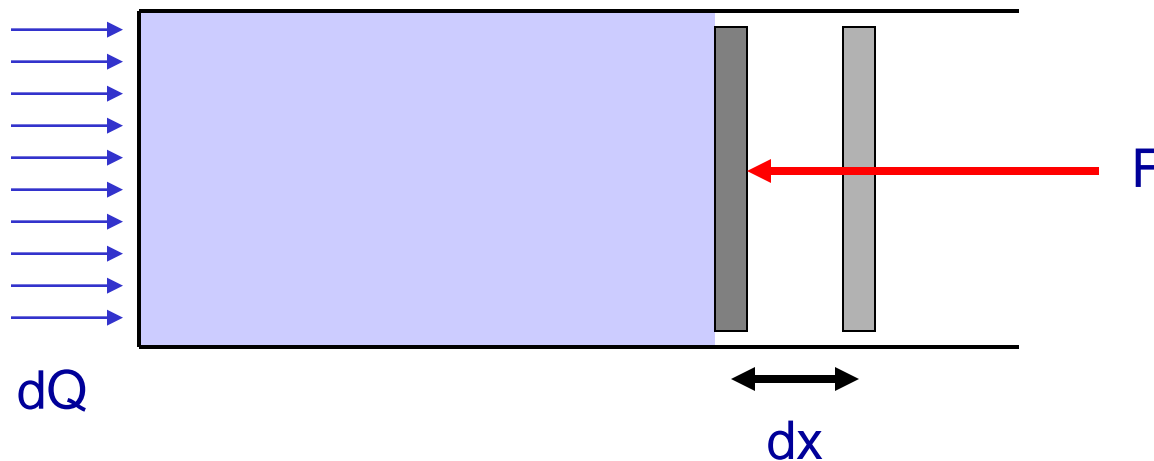
1. schnelles Einfrieren
  2. Verdampfen durch Druckerniedrigung
- => Zerstörung beim Verdampfen durch Hitze wird vermieden

# 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

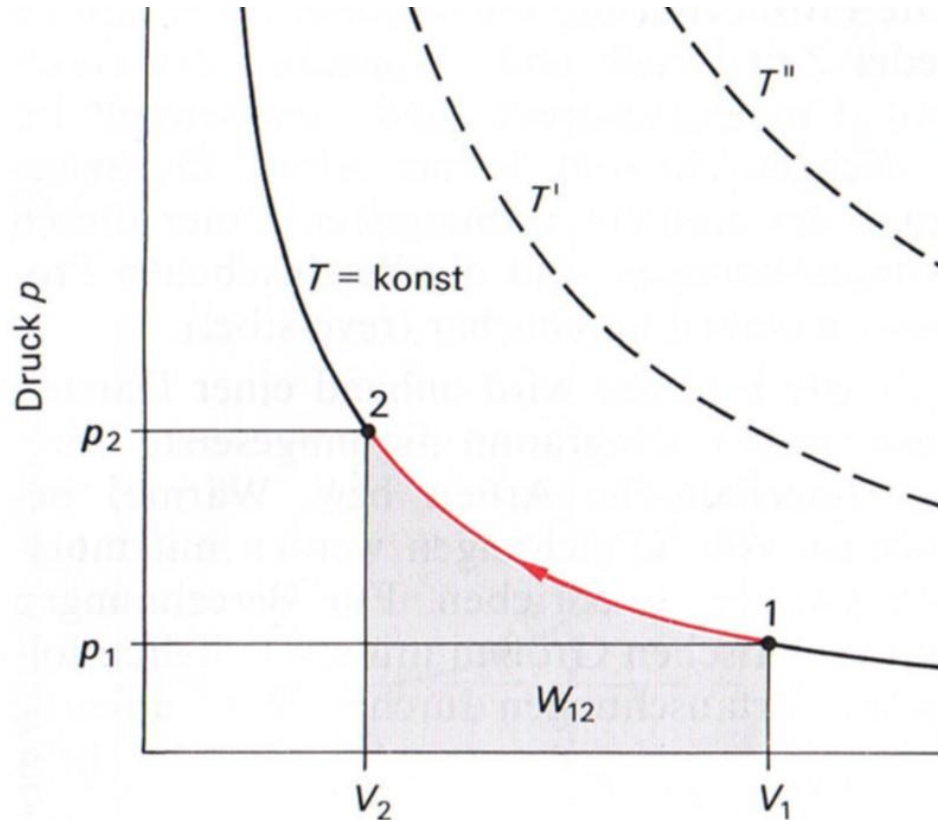
Beispiel: **Stirling-Maschine** mit **Isothermen** und **Isochoren**.

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

$T = \text{const.}$



Arbeit, die am System beim  
Komprimieren geleistet wird:

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

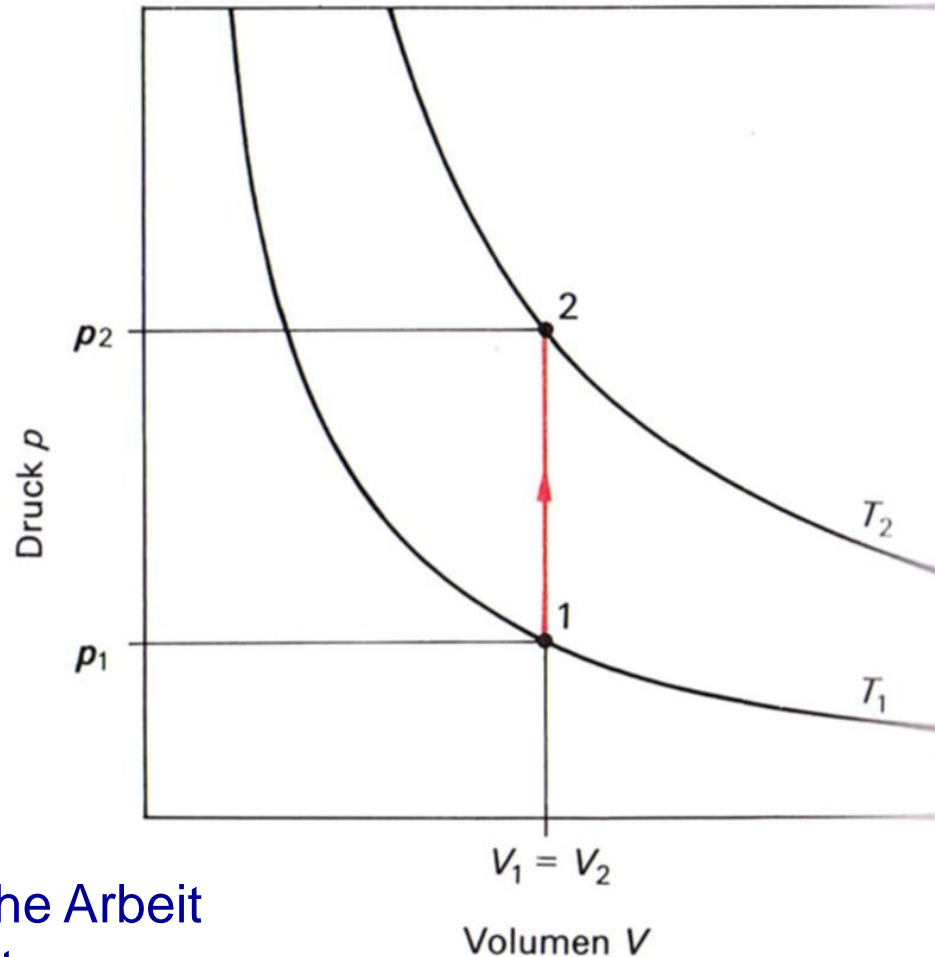
Damit die Temperatur konstant  
bleibt muss genauso viel  
Wärme entzogen werden:

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



# isochore Zustandsänderung

$V = \text{const.}$



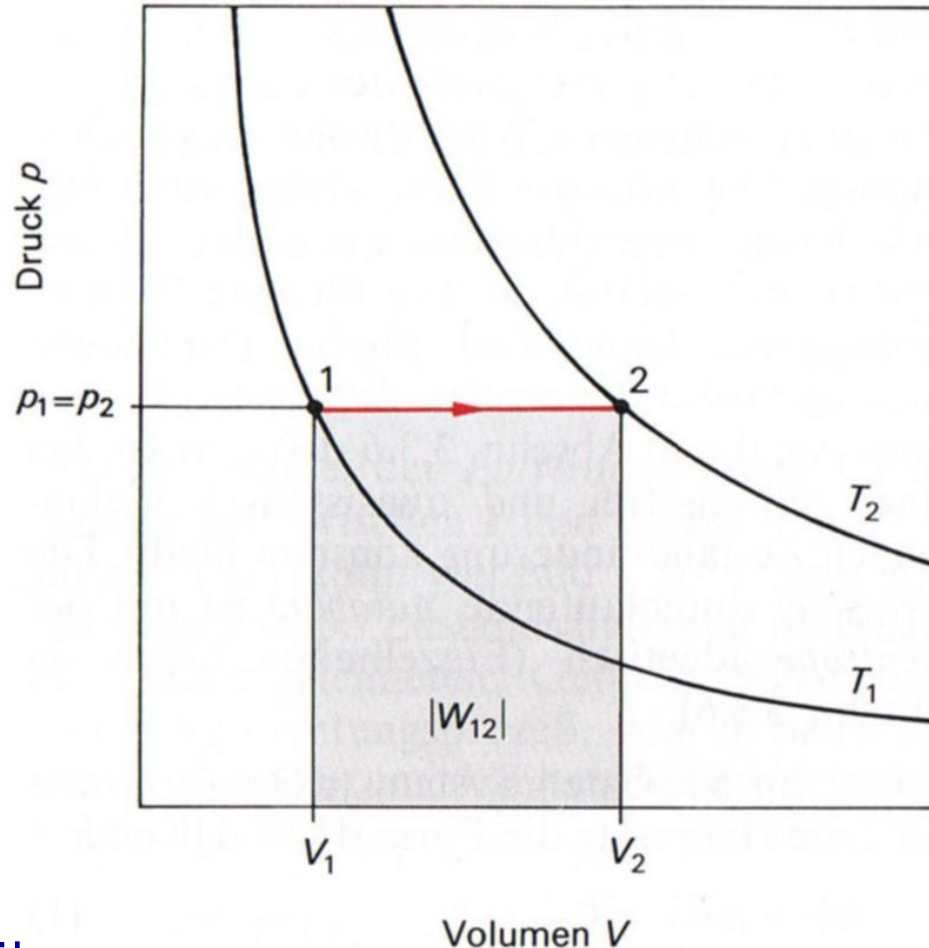
Keine mechanische Arbeit  
vom oder am System  
d.h. Druckerhöhung entspricht  
Wärmezufuhr = Änderung der  
inneren Energie

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

$$dU = dQ$$

# isobare Zustandsänderung

$p = \text{const.}$



Temperaturerhöhung  
Bewirkt gleichzeitig  
Ausdehnung und Erhöhung  
der inneren Energie

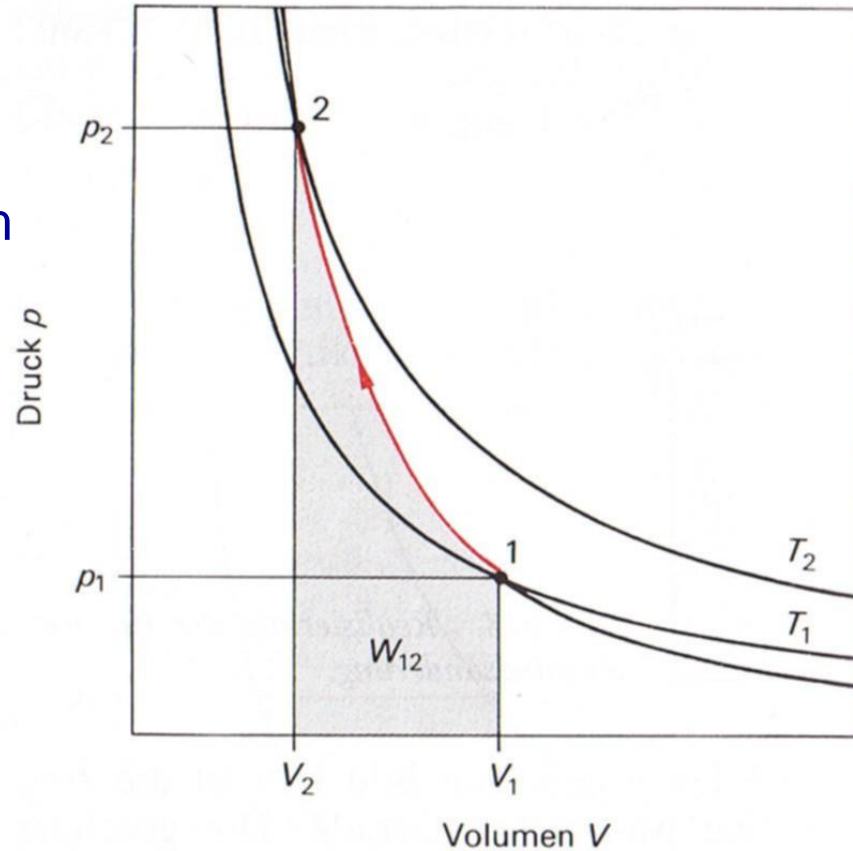
$$Q_{12} = n c_{mp} (T_2 - T_1)$$

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

# adiabatische Zustandsänderung

$Q = \text{const.}$

Kein Wärme(energie)-  
Fluss zwischen System  
und Umgebung



Adiabatene exponent:

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

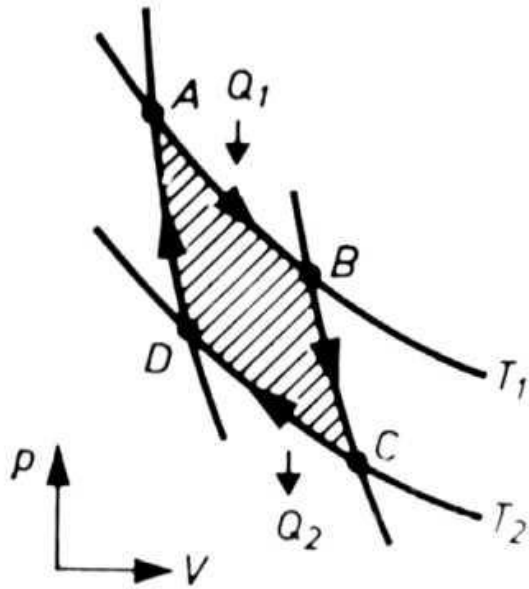
Poisson'sche  
Gleichungen:

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

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

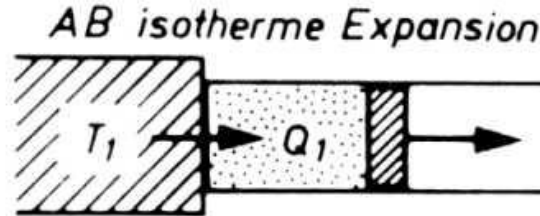
$$p^{1-\kappa} T^\kappa = \text{const.}$$

# Carnotscher Kreisprozess

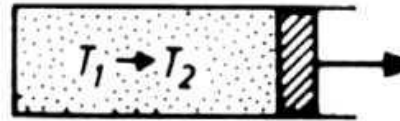


Der Carnot-Prozeß

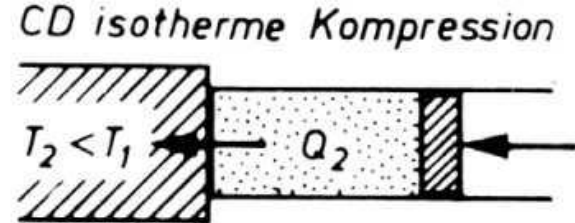
Maschine leistet Arbeit



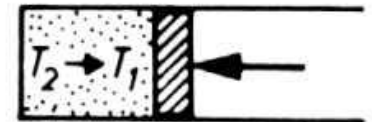
*BC adiabatische Expansion*



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.

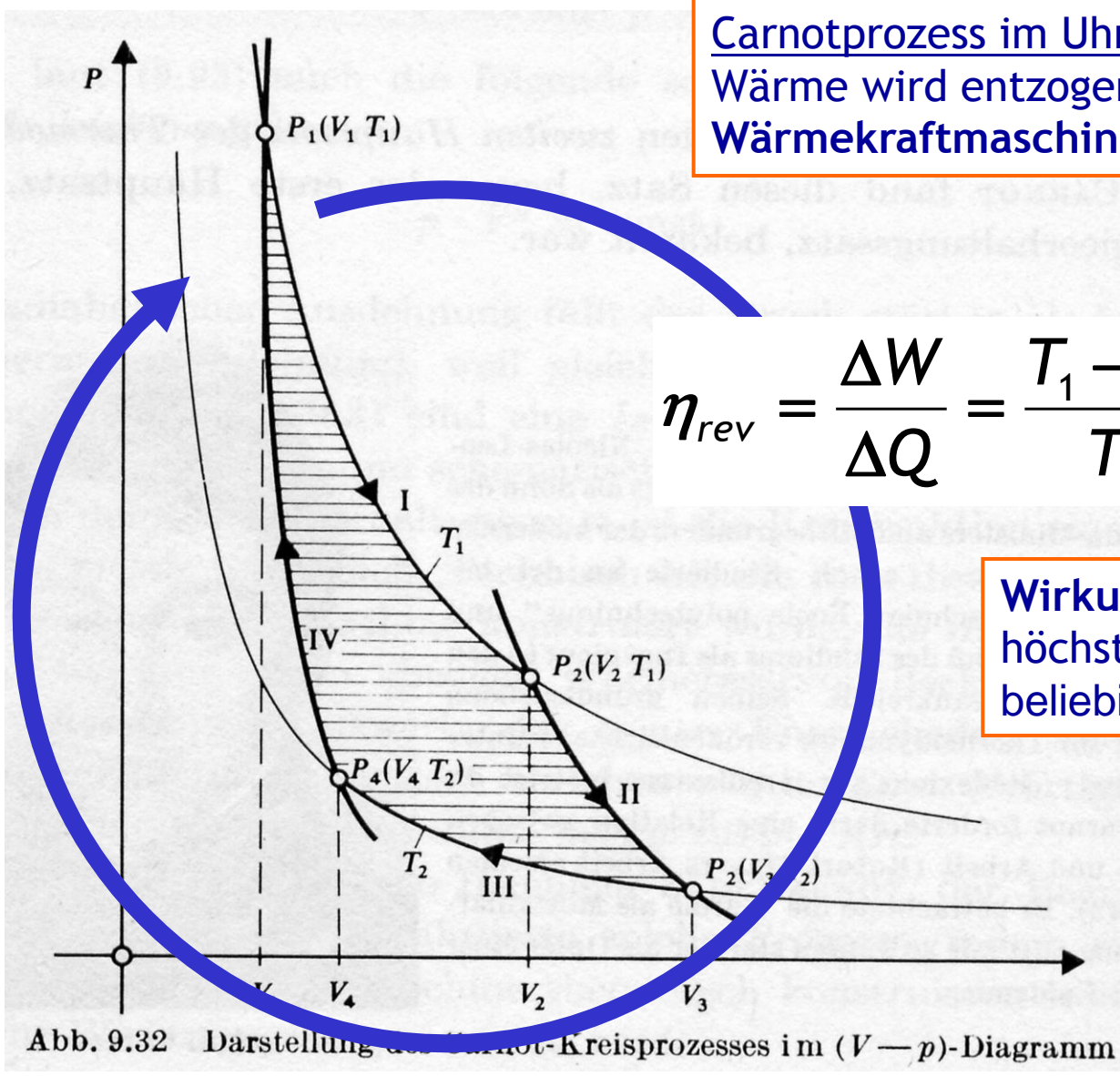


Abb. 9.32 Darstellung des Carnot-Kreisprozesses im (V-p)-Diagramm

# 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  $T_{\text{hoch}} - T_{\text{tief}}$

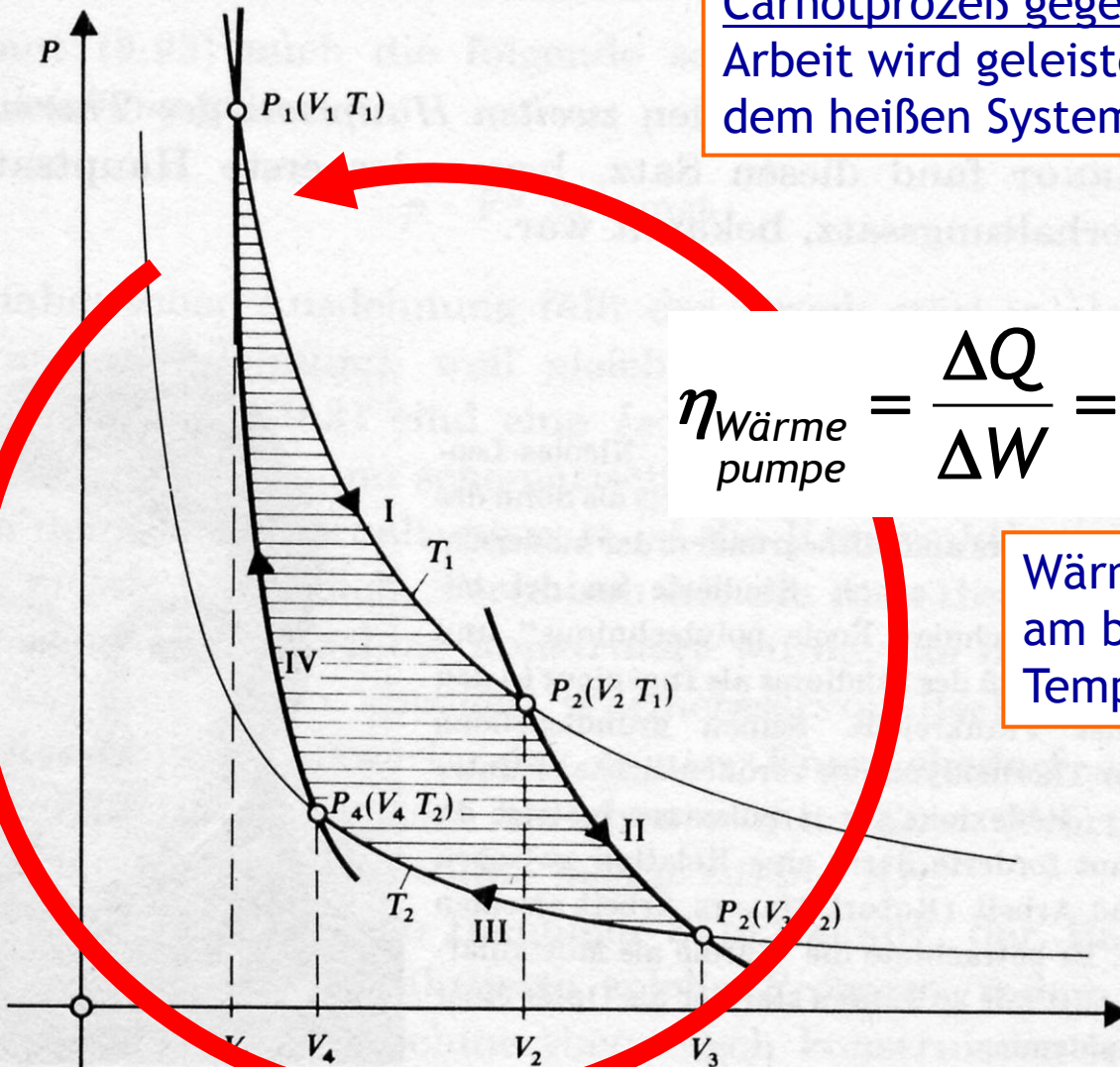


Abb. 9.32 Darstellung des Carnot-Kreisprozesses im (V—p)-Diagramm

# Kältemaschine und Wärmepumpe

Carnotprozeß gegen den Uhrzeigersinn:

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

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

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

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

**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.

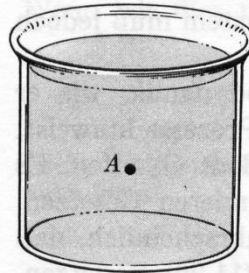
$$\lim_{T \rightarrow 0} S = \lim_{T \rightarrow 0} c = 0$$



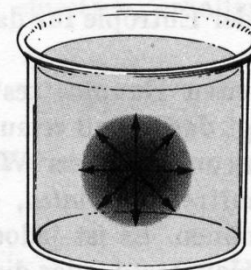
# Entropie und Wahrscheinlichkeit

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

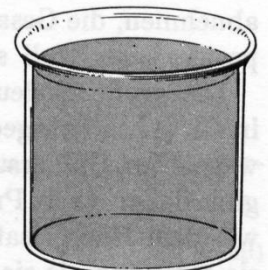
Ordnung  $\rightarrow$  Unordnung,  
Abbau von  
Strukturen



(a)

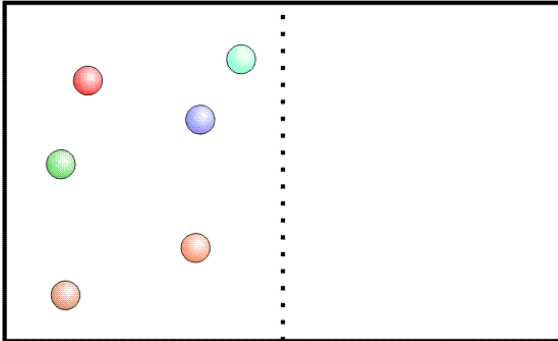


(b)

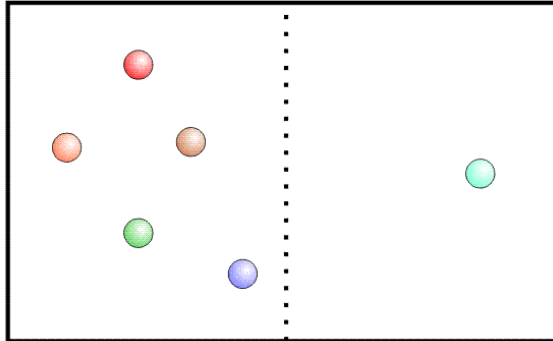


(c)

Zahl der mögl. Zustände: 1



Zahl der mögl. Zustände: 6

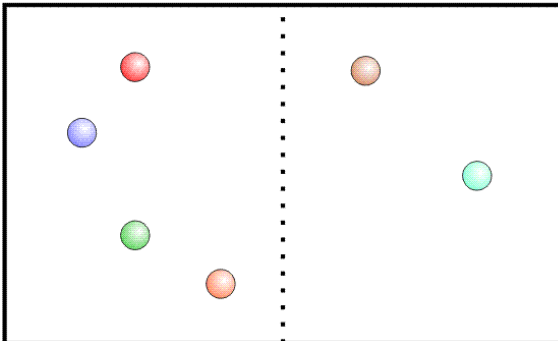


Beispiel: Diffusion von  
Tinte in Wasser

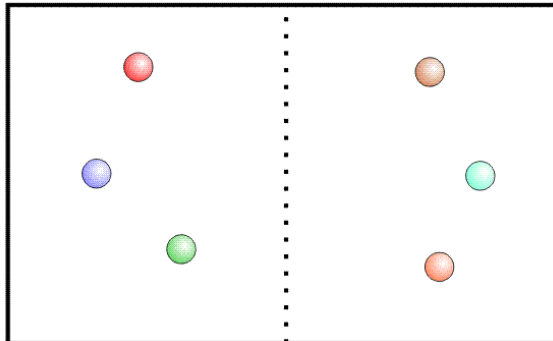
$$S = k \cdot \ln W$$

**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;  
 $64 = 1 + 6 + 15 + 20 + 15 + 6 + 1$

1. Konvektion
2. Wärmeleitung
3. Wärmestrahlung

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

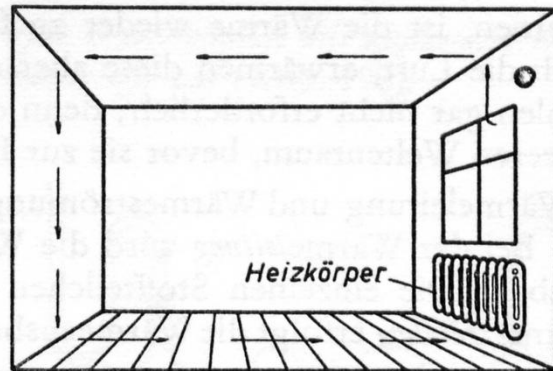


Abb. 184

Schutz vor Auskühlung durch Konvektion:

- Kleidung
- Taucheranzug

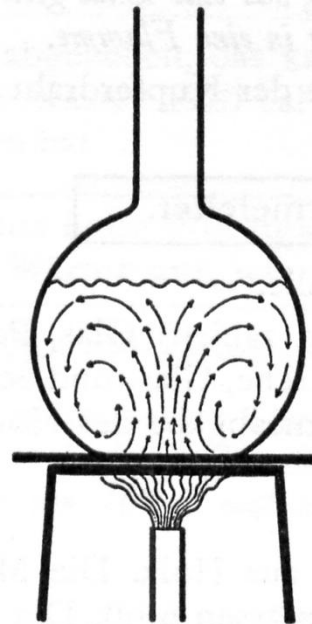


Abb. 180

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

# Wärmetransport 2: Wärmeleitung

Versuche: Drahtnetz/Bunsenbrenner, Davy-Lampe, Luft vs. Erdgas

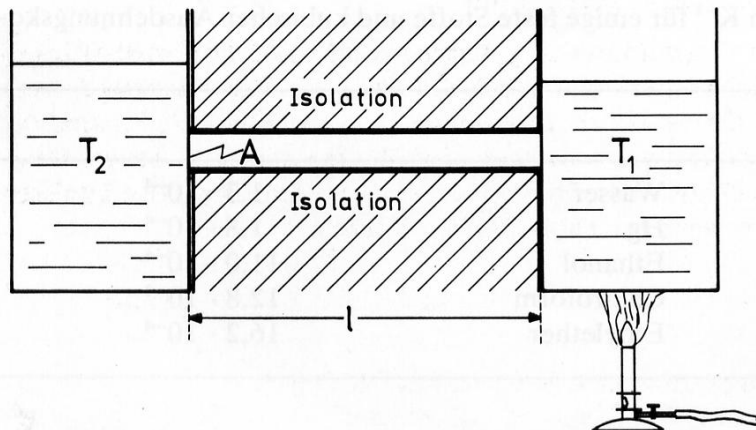
1. Konvektion
2. **Wärmeleitung**
3. Wärmestrahlung

**Wärmeleitung:** Wärmetransport innerhalb der Materie

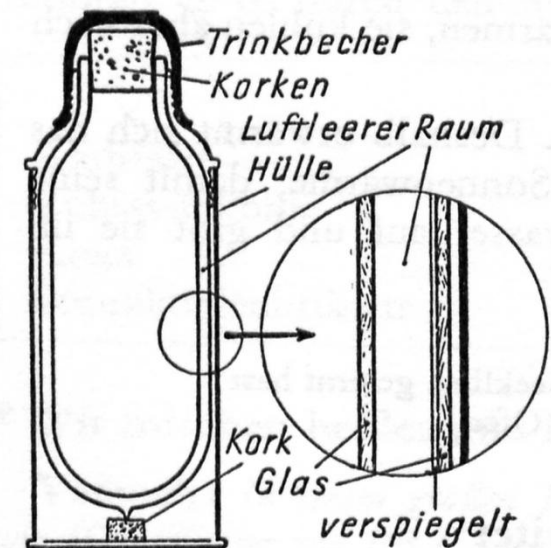
Wärmestrom  $\Phi$

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

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



Zur Isolation:



Dewar-Gefäß, „Thermos-Kanne“

# Wärmetransport 3: Wärmestrahlung

Versuche: Verweis auf Infrarotstrahlung in Optik

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

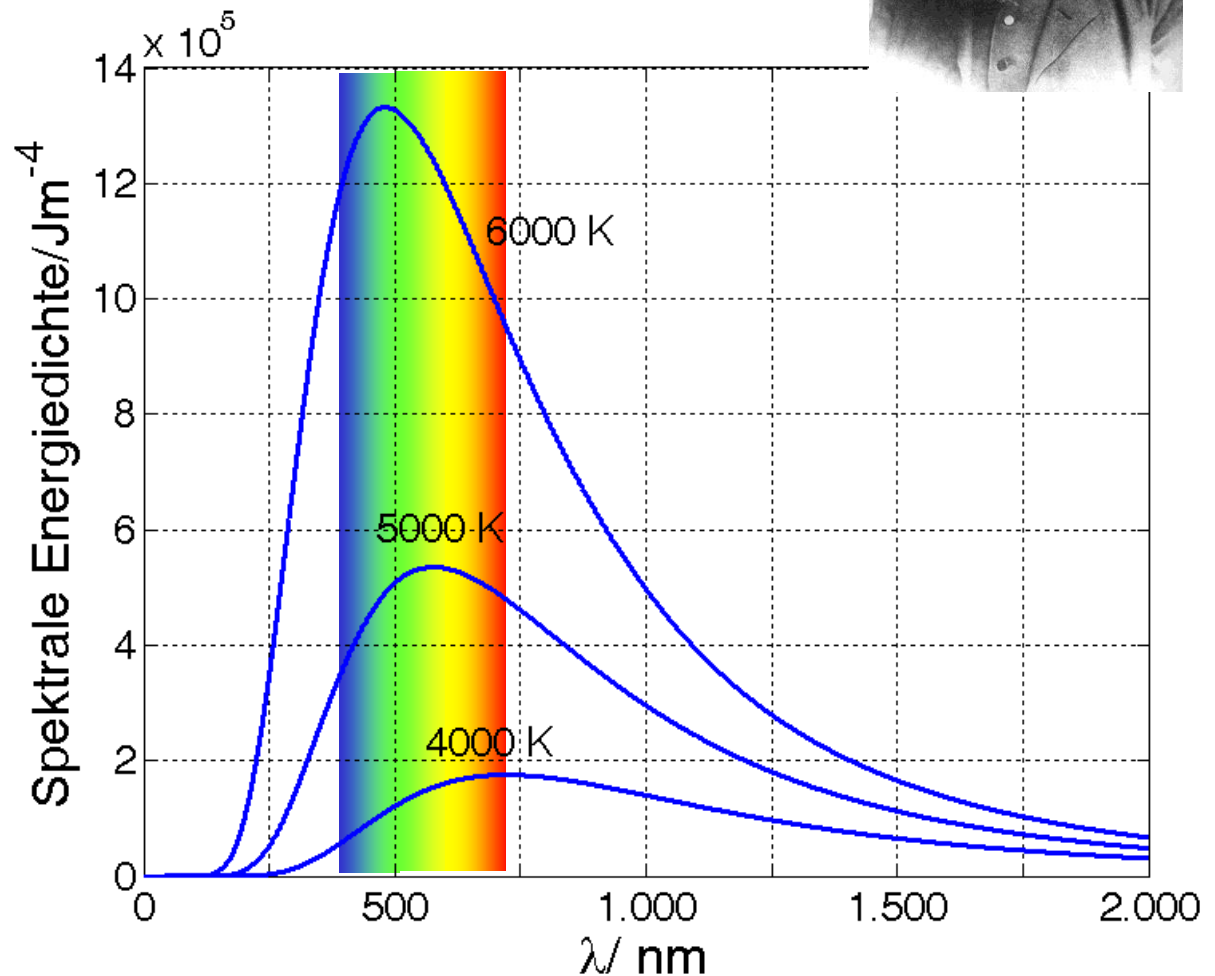
## Stefan-Boltzmann-Strahlungsgesetz

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

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

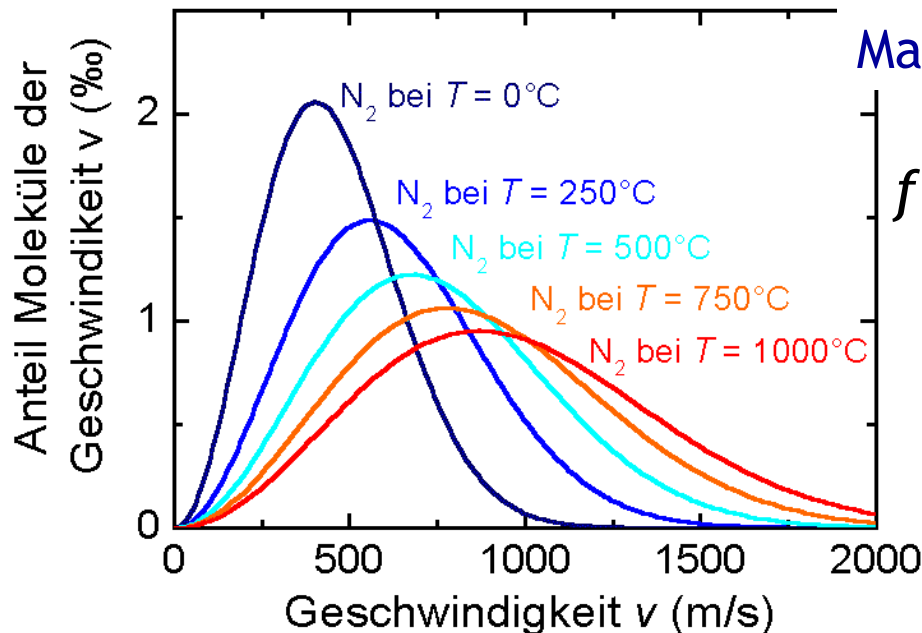
Wärme ist eine Energieform  
Temperatur charakterisiert den Wärmezustand

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



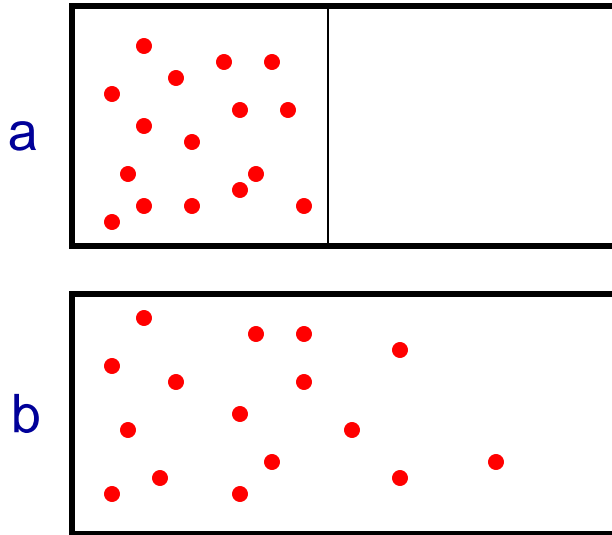
Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

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

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

mittlere kinetische Energie  
s. auch Freiheitsgrade

# Diffusion

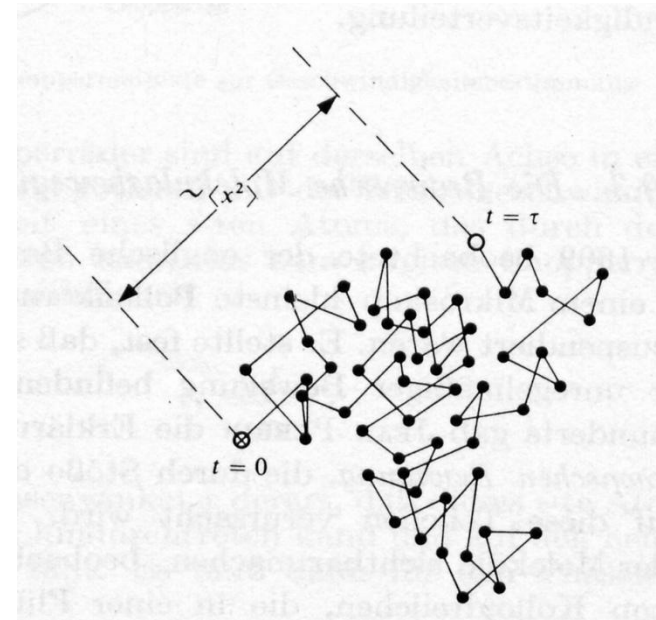


$$S_a < S_b \Rightarrow \Delta S > 0$$

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**

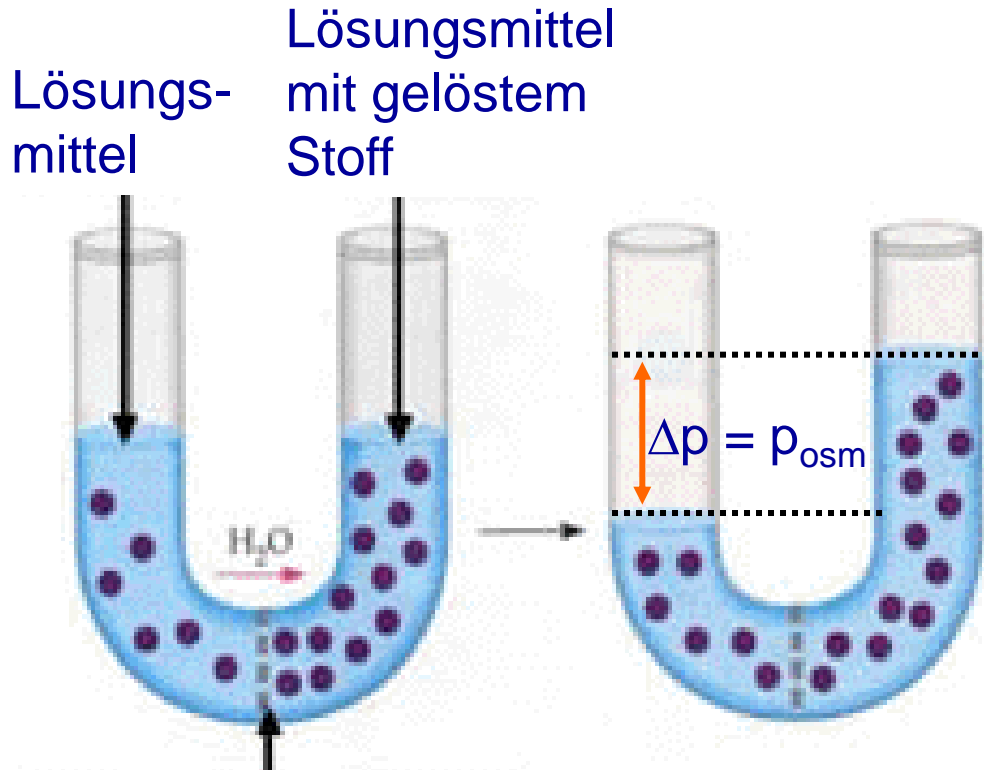
(Schnelligkeit des  
Konzentrationsausgleichs)

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

$D$  Diffusionskoeffizient

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

# Osmose



semipermeable  
Membran

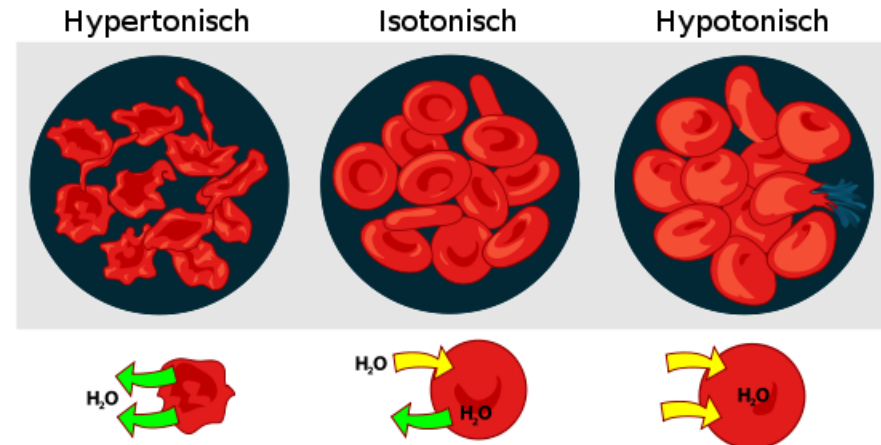
Menschliches Blut  $p_{osm} = 7,5 \cdot 10^5$  Pa  
Isotonische (physiologische)  
Kochsalzlösung hat ca. 0,9 % NaCl.

darunter: hypotonisch, darüber: hypertonisch

**Gesetz von van't Hoff**

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

osmotischer Druck  
(formal wie ideales Gas)



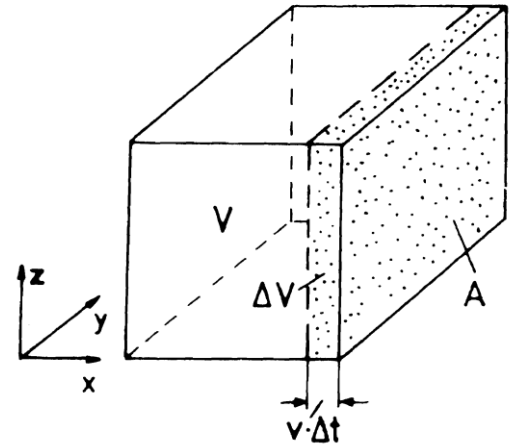
# Kinetische Gastheorie

## Mikroskopische Erklärung makroskopischer Phänomene

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

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

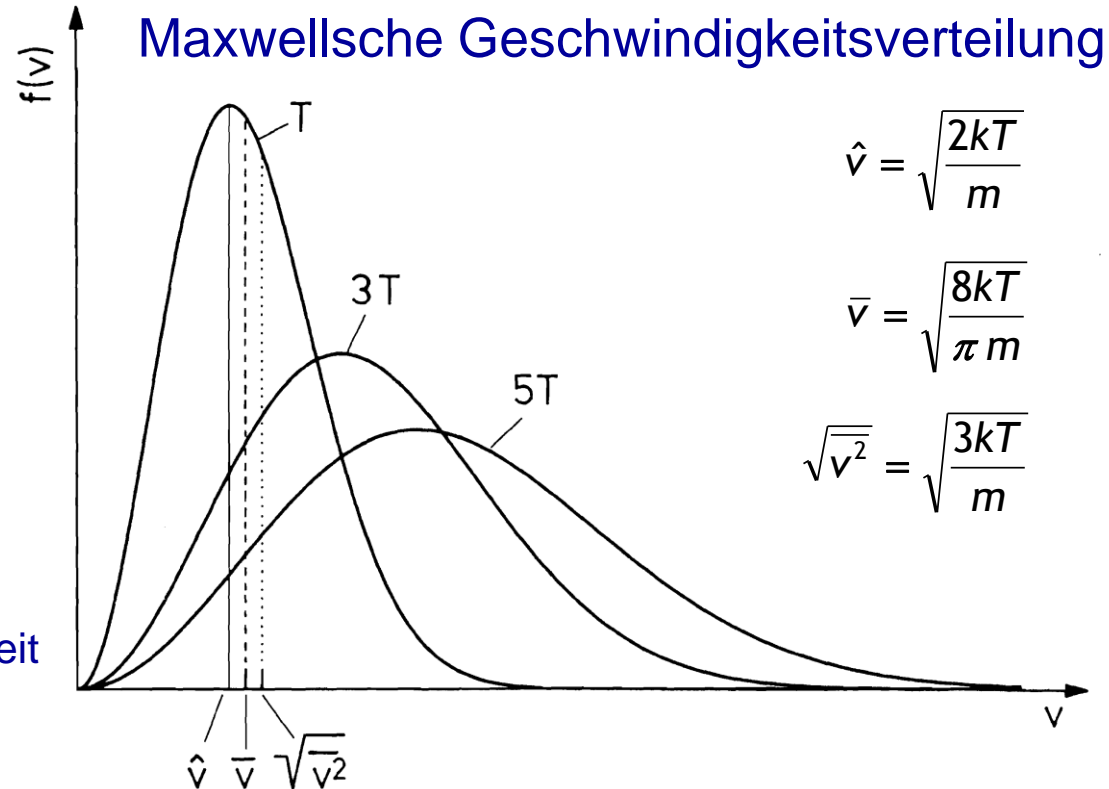
für ein Molvolumen  
ergibt sich weiter

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

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

Unterscheide  
Wahrscheinlichste, mittlere und  
mittlere quadratische Geschwindigkeit

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



# 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:

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