

Ein Skript der Vorlesung

**Experimentalphysik 2**  
**Thermodynamik**

*(studentische Mitschrift der Vorlesung)*

Prof. Winfried Petry  
TUM München  
2. Semester, SS 2000

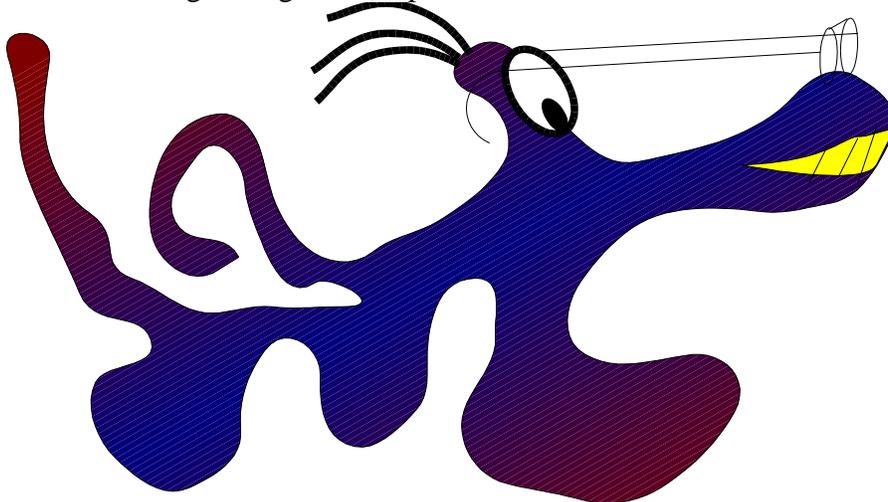
Datum: 01.03.2001

von Michael Wack, Christoph Moder, Manuel Staebel  
(©2000)  
*<http://www.skriptweb.de>*

*Hinweise (z.B. auf Fehler) bitte per E-Mail an uns: [mail@skriptweb.de](mailto:mail@skriptweb.de) – Vielen Dank.*

# Inhaltsverzeichnis

B.1 Temperatur und ideales Gasgesetz .....	4
1.1 Temperatur .....	4
1.2 Ideales Gasgesetz .....	7
1.3 Mikroskopische Analyse der Temperatur und Bewegung .....	8
1.4 Barometrische Höhenformel .....	11
B.2 Thermische Eigenschaften: Spezifische Wärme, Wärmetransport, Materietransport .....	13
2.1 Spezifische Wärme .....	13
2.2 Spezifische Wärme für mehratomige Gase .....	15
2.3 Wärmeausdehnung .....	16
2.4 Wärmetransport .....	17
2.5 Verallgemeinerung der Wärmetransportgleichung in Transport und Diffusionsgleichung .....	19
2.5.2 Von stationärem Wärmefluss zurück zum nicht-stationären Einschwingvorgang Einschub: Divergenz .....	19
2.5.3 Materietransport = Diffusion .....	20
Einschub: Wiederholung grundlegender Thermodynamik, makroskopische und mikroskopische Betrachtung .....	21
B.3 Phasenumwandlungen, Zustandsdiagramme, reales Gas .....	23
3.1 Phasenumwandlungen .....	23
3.2 Zustandsdiagramme .....	24
3.3 Zustandsgleichung realer Gase .....	25
Dreidimensionale Darstellung von Phasendiagrammen .....	26
Ausgezeichnete Punkte im p-T-Diagramm .....	26
3.4 Die Clausius-Clapeyron-Gleichung .....	26
B.4 Hauptsätze der Thermodynamik, Entropie, Kreisprozesse .....	28
4.1 Erster Hauptsatz .....	28
4.2 Zweiter Hauptsatz .....	28
4.3 Dritter Hauptsatz .....	29
4.4 Carnotscher Kreisprozess .....	30
4.5 Stirlingprozess .....	32
Chemisches Potenzial .....	33
Ergänzung zu „Kreisprozesse“ .....	34



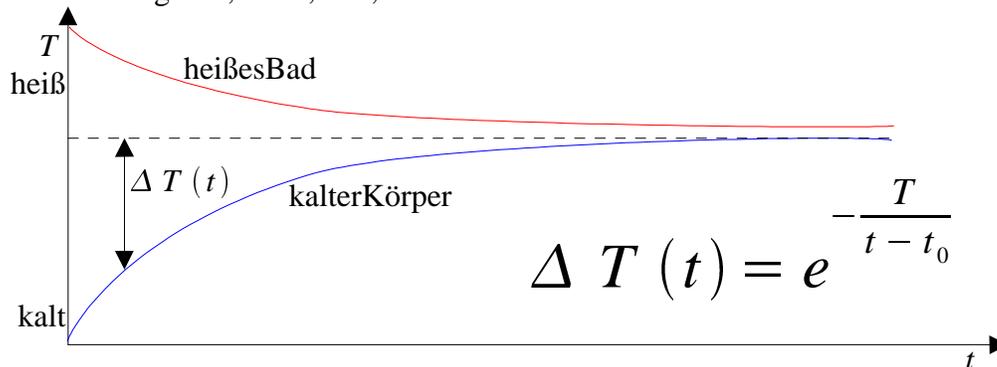
## B.1 Temperatur und ideales Gasgesetz

- gasförmiger Zustand durch geringe Dichte  $\approx 1 \text{ kg/m}^3$  ausgezeichnet
- gasförmiger Zustand durch Brownsche Bewegung gekennzeichnet
- diese Bewegung ist zufällig in Richtung und breit verteilt in Geschwindigkeit
- Wechselwirkung (WW) zwischen Teilchen wegen großem Abstand zunächst vernachlässigbar  $\Rightarrow$  ideales Gas (Achtung: Stöße erlaubt)
- Physik der Wärme, d.h. verschiedene Zustände der Bewegung können auf 2 verschiedene Weisen beschrieben werden

<i>makroskopisch</i>	<i>mikroskopisch</i>
Materie als Kontinuum	einzelne Teilchen; $\vec{r}(t), \vec{p}_1(t)$
rein phänomenologisch, empirische Gesetze	rechnen mit Mittelwerten, Eigenschaften über statistische Mechanik, Wahrscheinlichkeitsrechnung, atomistische Erklärung
makroskopische Zustandsgrößen wie p, V, T, U (innere Energie), S (Entropie), N	
Verknüpfung zwischen Zustandsgrößen	
jetzt	4. Semester
viele Teilchen, damit Mittelwertesinnvoll	

### 1.1 Temperatur

- Sinneswahrnehmung: kalt, warm, heiß, ...



- kalter Körper in heißes Bad  $\Rightarrow$  Angleichen beider Temperaturen
- Jedes abgeschlossene System strebt Wärmeausgleich an.
- Jede Stoffeigenschaft, die von  $T$  abhängt, eignet sich für Temperaturmessung.
- **Skala:**
  - **historisch:**  
Eiswasser =  $0^\circ \text{C}$

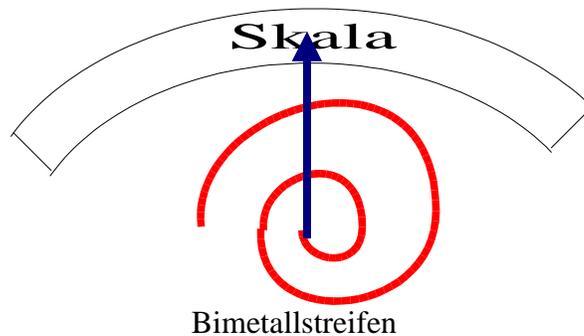
siedendes Wasser = 100° C (bei Normaldruck)

- **absolute Skala:** Kelvinskala, absoluter Nullpunkt  $\hat{=}$  -273,3 °C; Inkrement wie in Celsiuskala

a) **Gasthermometer:**  $p V = N k_B T$ , bei bekanntem  $N$  / konstantem Volumen ist der Druck  $p \propto T$

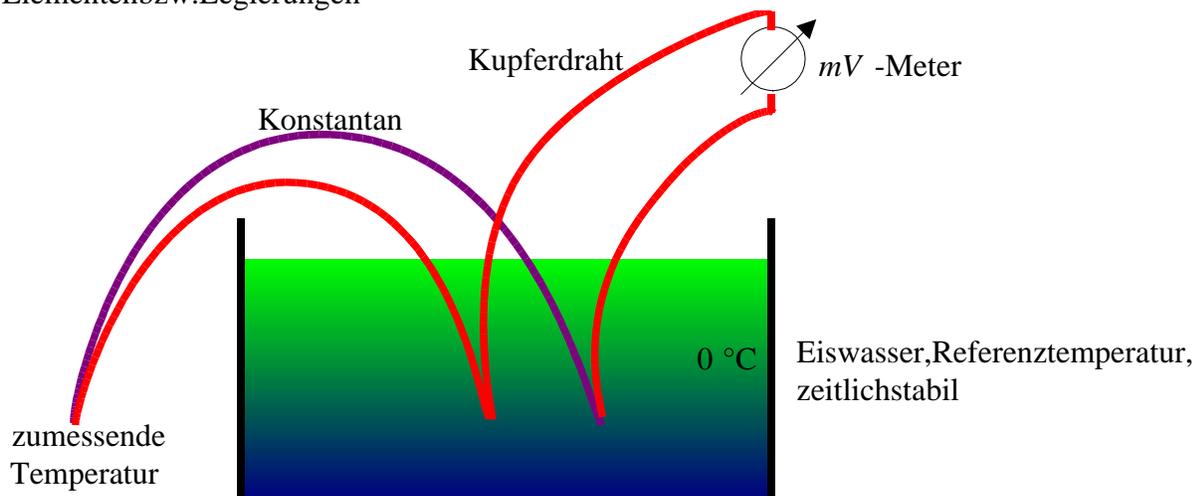
b) **Flüssigkeitsthermometer:**  $V(T) \propto \alpha \cdot T$ ,  $\alpha$  linearer Ausdehnungskoeffizient  
 Quecksilberthermometer 250 K - 500 K,  $\Delta T \approx 0,01$  K  
 Alkoholthermometer billiger!

c) **Bimetallthermometer:**



Verschiedener Ausdehnungskoeffizient der beiden diffusionsverschweißten Metalle bedingen Biegung des Bimetalls bei Wärmezufuhr.  $\Rightarrow$  Häufig in Schaltern genutzt, da große mechanische Kraft

d) **Thermopaare:** temperaturabhängige Thermospannung zwischen verschiedenen metallischen Elementen bzw. Legierungen

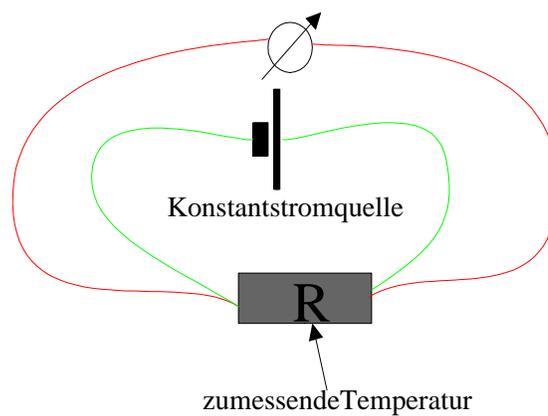
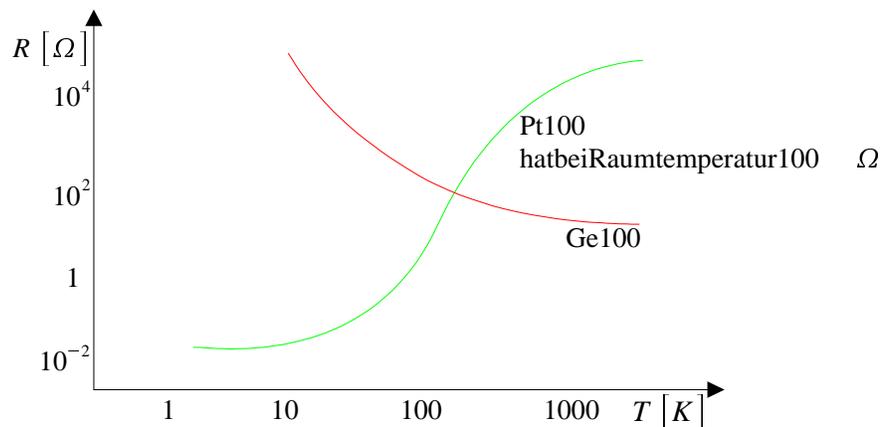
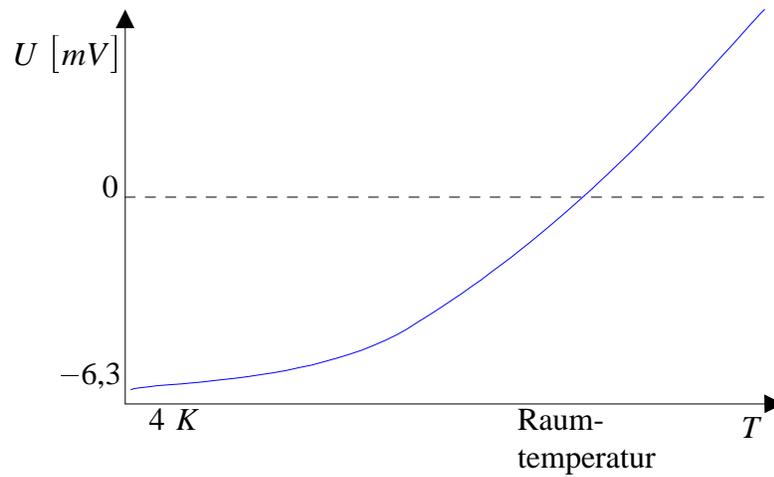


Cu-Konstantan } 500 °C  
 Fe-Konstantan }

Pt-PtRh  $\rightarrow$  bis zu 1600 °C

W-WRe  $\rightarrow$  höher als 2000 °C

e) **Widerstandsthermometer:**



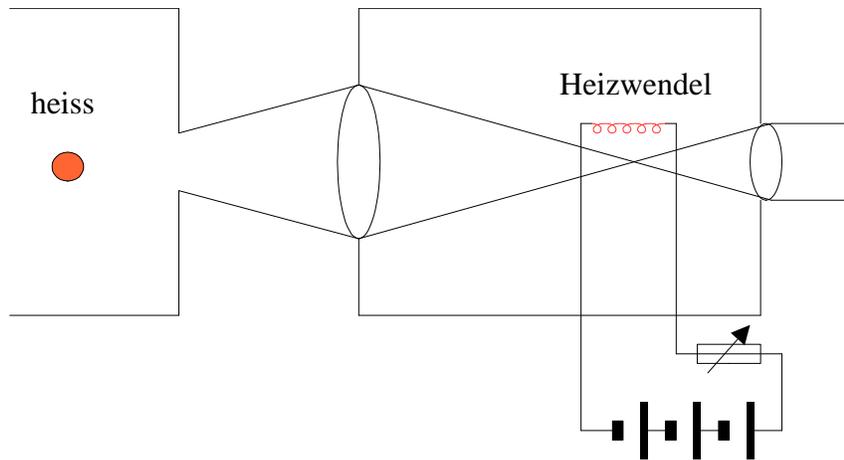
Metallwiderstände, Halbleiterwiderstände, Kohlewiderstand;  
Vierpunkttechnik für genaue Temperaturbestimmung

f) **Suszeptibilitätsthermometer:**

paramagnetische Substanzen (nichtferromagnetisch)

$$X(T) = \mu_0 \frac{N p^3}{3 k_B T} = \frac{const}{T} \quad \text{Curie-Weiß-Gesetz}$$

für Messung bei  $T < 4$  K

g) **Pyrometer:**

**Plancksches Strahlungsgesetz:**  $\nu = f(T)$  (Spektrum)

**Wiensches Gesetz:**  $\nu_{max} \propto T$

### 1.2 Ideales Gasgesetz

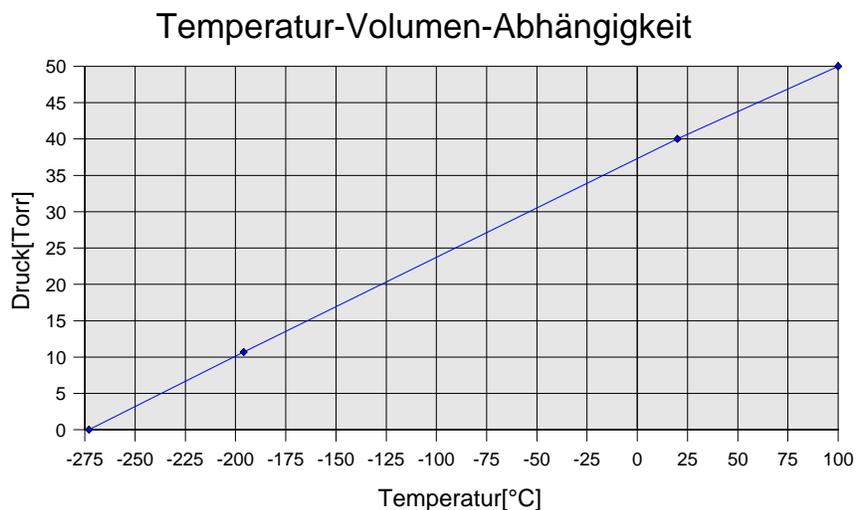
Zusammenhang der Zustandsgrößen  $p, V, T, N$

**Versuch:** absoluten Nullpunkt  $\Rightarrow P \propto T$  bei konstantem  $V$

$$p \cdot V \propto T$$

Versuch mit Schlauchwaage  $\Rightarrow$  Vervielfachung des Druckes  $\Rightarrow$  Verkleinerung des Volumens

$$p \propto \frac{1}{V} ; \quad p \cdot V = \text{const}$$



Temperatur [°C]	Druck [Torr]
-273	0
-196	10,7
20	40
100	50

Sperret man verschiedene Gase in das Volumen des Gasthermometers, so wird immer bei konstanter Temperatur der gleiche Druck angezeigt, wenn das Volumen gleich viele Moleküle enthält.

$$p \propto N$$

$$p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T$$

$R = \text{molare Gaskonstante} = 8.14510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = \text{Energie pro mol und K}$

$$p \cdot V_m = \frac{N_A \cdot k_B \cdot T}{R}$$

$k_B = \text{Boltzmannkonstante} = 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} = \text{Energie pro K pro Teilchen}$

**Avogadro'sche Zahl** (Loschmidtsche Zahl)  $N_A = 6,04224 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  definiert über Anzahl der Atome in  $12 \text{ g } ^{12}\text{C}$ .

**Druck:**  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$

$$10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar} \sim 1 \text{ atm} \sim 760 \text{ Torr}$$

$$1 \text{ mmHg} = 1 \text{ Torr} = 133,32 \text{ Pa}$$

### 1.3 Mikroskopische Analyse der Temperatur und Bewegung

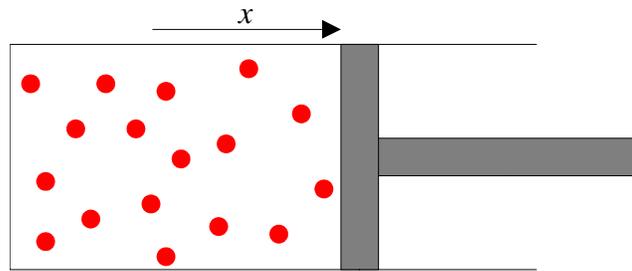
- Brownsche Bewegung ist eine Zufallsbewegung in Richtung mit Geschwindigkeitsverteilung um Mittelwert
- bedingt Transport des einzelnen Teilchens

$$\overline{R^2(t)} = \sum_{n=1}^N \frac{R_n^2(t)}{N} = 6 \cdot D \cdot t$$

$D = \text{Diffusionskonstante} [ \text{m}^2 / \text{s} ]$

$$\text{zurückgelegter Weg} \propto \sqrt{t}$$

- Mikroskopisch kommt Gasdruck durch die Reflektion an Oberfläche zustande. Annahme: nur elastische Stöße.



Fluss der Teilchen mit Geschwindigkeit

$$v_x = \frac{1}{2} \frac{d N(v_x)}{V} v_x \left[ \frac{\text{Teilchen}}{\text{m}^2 \text{ s}} \right]$$

auf Einheitsfläche.

Zeitliche Impulsänderung führt zu Druck

$$d p = \frac{1}{2} \frac{d N(v_x)}{V} v_x \cdot 2 m v_x = m v_x^2 \frac{d N(v_x)}{V};$$

$$p = \int d p = \int_{v_x=0}^{\infty} m v_x^2 \frac{d N}{V} = m \overline{v_x^2} \frac{N}{V} \quad \text{mit} \quad \overline{v_x^2} = \int v_x^2 \frac{d N(v_x)}{N};$$

Ferner gilt **Isotropie**:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2};$$

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2};$$

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2};$$

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left( \frac{m \overline{v^2}}{2} \right) = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \overline{E}_{\text{kin, Gasatom}};$$

für 1 mol gilt  $N = N_A$  und  $V = V_m$

$$p V_m = \frac{3}{2} N_A \overline{E}_{\text{kin}} = R T = N_A k_B T;$$

$$\overline{E}_{\text{kin}} = \frac{3}{2} k_B T$$

Zusammenhang zwischen Bewegungsenergie und Temperatur

Ohne Beweis: es gilt **Maxwell-Verteilung** für  $v$ :

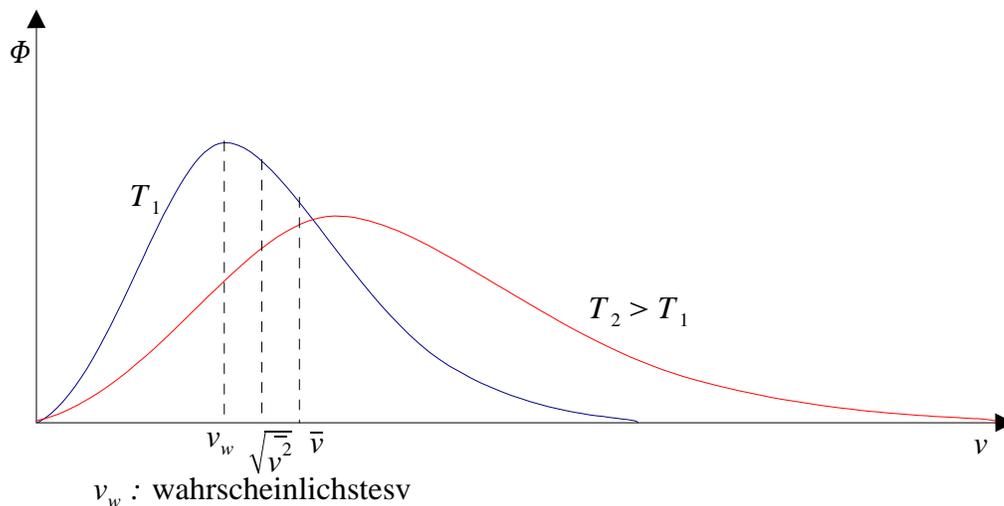
$\Phi(v) dv =$  Wahrscheinlichkeit, dass der Betrag der Geschwindigkeit einen Wert zwischen  $v$  und  $v + dv$  hat

$$\Phi(v) dv = 4 \pi \left( \frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m v^2}{2 k_B T}} dv;$$

$$v_w = \text{wahrscheinlichstes } v = \sqrt{\frac{2 k_B T}{m}};$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}};$$

$$\bar{v}^2 = \frac{3 k_B T}{\pi m};$$

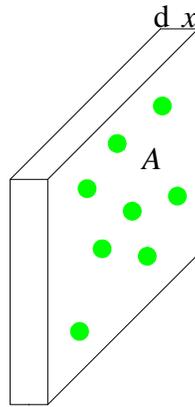


### Ludwig Boltzmann

Maxwell-Verteilung ist einzig mögliche Geschwindigkeitsverteilung für Gleichgewichtszustand eines Gases (Mass. Betrachtung)

- Teilchen stoßen nicht nur an die Wand, sondern auch untereinander. Wie groß ist die mittlere freie Weglänge?
- zunächst: Was ist mittlerer Abstand?

$$\frac{N}{V} = n = \frac{p}{k_B T} = 2,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ bei } T = 273 \text{ K, } 1 \text{ bar}$$



- Molvolumen aller idealen Gase ist bei gleichem  $p, T$  gleich

$$V_m = \frac{R T}{p} \Rightarrow V_m = 22.4 \text{ l bei } T = 273 \text{ K, } 1 \text{ bar}$$

$$\frac{1}{a^3} = n \Rightarrow \bar{a} = n^{-\frac{1}{3}} = 33 \text{ \AA} = 3,3 \text{ nm bei } T = 273 \text{ K, } 1 \text{ bar}$$

Alle im Volumen  $A \cdot dx$  enthaltenen Teilchen auf Fläche  $A$  projiziert mit Querschnittsfläche  $\sigma \text{ (m}^2\text{)} \Rightarrow A \cdot n \cdot \sigma \cdot dx$

Teilchen, welche senkrecht auf diese Fläche einfallen, treffen mit Verhältnis

$$\frac{A n \sigma dx}{A} = n \sigma dx$$

auf ein Teilchen. In diesem Verhältnis erfolgt Stoß.

Für die Abnahme eines Teilchenstroms in Richtung  $x$  (senkrecht zur Fläche)

$$j(x + dx) - j(x) = -j(x) n \sigma dx$$

$$\frac{dj(x)}{j(x)} = -n \sigma dx$$

$$\ln j(x) \Big|_0^x = -n \sigma x;$$

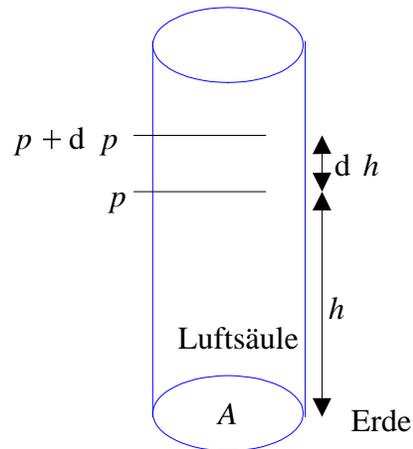
$j(x) = j(0) e^{-n \sigma x}$  exponentieller Abfall der noch nicht gestreuten Teilchen

$\Rightarrow$  nach Länge  $1/(n \cdot \sigma)$  ist Strom auf  $e$ -ten Teil abgefallen  
= mittlere freie Weglänge

Gas	$l(293\text{K}, 1\text{bar})$
He	173nm
H <sub>2</sub>	110nm
N <sub>2</sub>	59nm
CO <sub>2</sub>	39nm

## 1.4 Barometrische Höhenformel

ideales Gasgesetz	Schwerkraft der Luftsäule
$p = n k_B T$	$p + \Delta p - p = \frac{n A m g}{A} (\Delta h)$
$\Delta p = \Delta n k_B T$	$\Delta p = -n m g \Delta h$



$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{-m g \Delta h}{k_B T}; \quad \ln n(h) - \ln n(0) = \frac{-m g h}{k_B T};$$

$$n(h) = n_0 e^{\frac{-m g h}{k_B T}};$$

$$p(h) = p_0 e^{\frac{-m g h}{k_B T}} = p_0 e^{\frac{-E_{pot}(h)}{E_{therm}}}$$

mit  $k_B T = E_{therm}$

## B.2 Thermische Eigenschaften: Spezifische Wärme, Wärmetransport, Materietransport

### 2.1 Spezifische Wärme

Temperaturerhöhung bedingt Zufuhr von Wärme:

$$\Delta Q \propto M \Delta T$$

$$\Delta Q = c M \Delta T$$

Wärme      materialspezifische Konstante      Masse

$c =$  **spezifische Wärme**;  $c \cdot M =$  **Wärmekapazität**;  $C = c M_{mol} =$  **molare Wärmekapazität**  
 Stoffspezifische Größen hängen oft von  $T$  selbst ab.

$$c = \frac{1}{M} \left( \frac{dQ}{dT} \right)$$

**spezifische Wärme**

Wir wissen: kinetische Energie lässt sich vollständig in Wärme umwandeln.  $Q$  hat die gleiche Benennung wie  $E_{kin}$ : nämlich Joule.

Ursprünglich: Wärmemenge zum Erhitzen von 1 g  $H_2O$  1 Grad = 1 cal = 4,1855 J.

**Postulat:** Jede Energieform lässt sich total in Wärme umwandeln, aber Wärme lässt sich nicht mit voller Effizienz in Energie umwandeln.

Erwärmung von idealem Gas, z.B. Zimmerluft

- kein  $E_{pot}$ , nur  $E_{kin}$
- zugeführte Energie/Wärme  $Q$  kann nur in die innere Energie  $U$  des Gases gehen:

$$U = N \cdot E_{kin, \text{ideales Gas}} = N \frac{3}{2} k_B T$$

$$c_{\text{ideales Gas}} = \frac{1}{M} \frac{dU}{dT}$$

- Erwärmung kann unter Randbedingungen

a) konstantes Volumen

b) konstanter Druck

erfolgen.

$$a) \quad c_V = \frac{1}{M} \frac{dU}{dT} \Big|_{V=const} = \frac{1}{M} \frac{d}{dt} \left( N \frac{3}{2} k_B T \right) = \frac{1}{M} \frac{3}{2} N k_B$$

**MolwärmedesidealenGases** bei  $V = const$  :

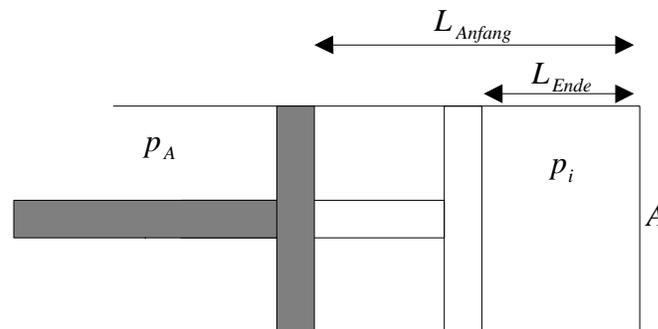
$$C = c M_{mol} = \frac{3}{2} R$$

$$b) c_p = \frac{1}{M} \left. \frac{dU}{dT} \right|_{p=const} ;$$

$p$  ist konstant  $\Rightarrow$  Volumen nimmt zu bei Temperaturerhöhung  $\Rightarrow$  Verrichtung von Arbeit zur Volumenänderung  $\Rightarrow$  geht also ein in Energiebilanz

- adiabatisches Komprimieren  $\Leftrightarrow$  Erhöhung des Energieinhalts
- adiabatisches Entspannen  $\Leftrightarrow$  Erniedrigung des Energieinhalts

Berechnung Volumenarbeit:



Start:  $p_{aussen} > p_{innen}$  ; Ende:  $p_a > p_{imwvn}$  ; dabei die gegen  $p_i$  geleistete Arbeit:

$$\Delta W = \int_{l_A}^{l_E} F(l) dl = - \int_{V_A}^{V_E} p_i dV ;$$

$$F = p_i A ; A dl = -dV ;$$

Dieser Prozess ist umkehrbar = Entspannung.

**Vorzeichenkonvention:** Energiebilanz aus Sicht des Objekts, an dem Arbeit verrichtet wird:

$$a) p_a > p_i \Rightarrow dV < 0 ; dW = -p_i \cdot dV > 0 ;$$

$$b) p_i > p_a \Rightarrow dV > 0 ; dW = -p_a dV < 0 .$$

Energiebilanz für  $U$  :

$$dU = C_v dT - dW = C_v dT + p dV = C_v dT + R dT ; \text{ mit}$$

$$V = \frac{RT}{p} , dV = \frac{R}{p} ;$$

$$\left. \frac{dU}{dT} \right|_{p=const} = C_p = C_v + R = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R$$

**MolekülwärmedeseinatomigenGases** bei konstantem Druck

Das Gas dehnt sich bei Erwärmung und konstantem Druck aus. Die Molwärme  $C_p$  **muss**

gegenüber  $C_V$  erhöht sein, da Gas Arbeit verrichtet.

Gas	$C_p$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	$C_V$	$C_p - C_V$
He	20,77	12,46	8,33
Ne	20,79	12,58	8,21
Ar	20,79	12,42	8,27
O <sub>2</sub>	29,38	21,08	8,34
H <sub>2</sub>	28,84	20,7	8,13
N <sub>2</sub> O	38,45	30,08	8,37

## 2.2 Spezifische Wärmefür mehratomige Gase

Einatomig für 3 translatorische Freiheitsgrade insgesamt

$$U = \frac{3}{2} k_B T / \text{Atom} .$$

⇒ **Verallgemeinerung** (ohne Beweis): Jeder Freiheitsgrad (Translation, Rotation, Schwingung) trägt im Mittel  $1/2 k_B T / \text{Atom}$  zur inneren Energie  $U$  bei.

**Translation:**

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$$

**Rotation:**

$$E_{rot} = \frac{1}{2} I_{xx} \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_{yy} \omega_y^2 + \frac{1}{2} I_{zz} \omega_z^2$$

**Achtung:**  $I = \sum m_i r_i^2$ , deswegen nur Beiträge mit  $r > r_{Atom}$ ;

O<sub>2</sub>: Rotation um Längsachse zählt nicht im Vergleich zu den beiden unabhängigen Rotationen  
 ⊥ zur Verbindungsachse

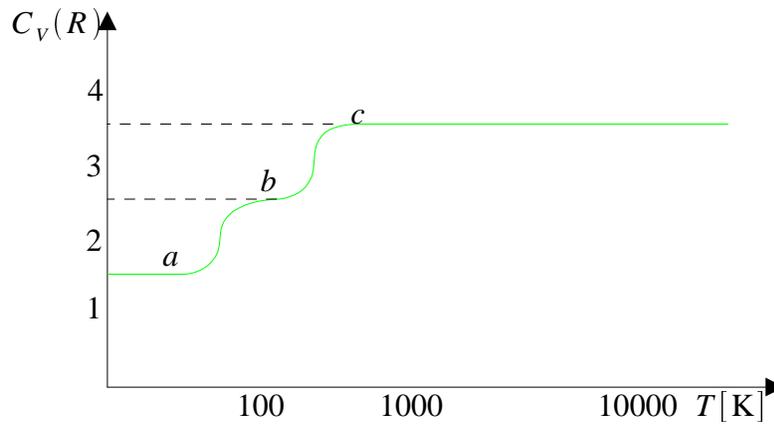
**Schwingungen:**

$$E_{vib} = V(r) + \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2} k r^2 + \frac{p^2}{2m}$$

( $1/2 k r^2$  harmonischer Oszillator)

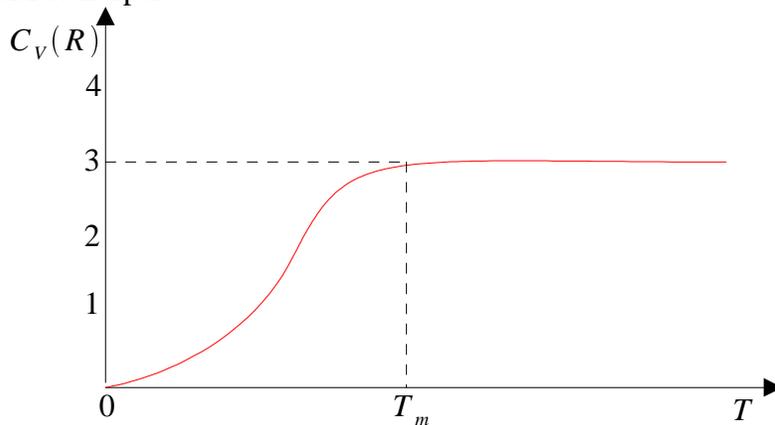
d.h. 2 pro Normalschwingung Beiträge  $1/2 k_B T$ .

**Beispiel:** H<sub>2</sub>



- a) bis  $T = 50 \text{ K}$  nur Translation angeregt  
 b) bei  $T = 200 \text{ K}$  zusätzlich 2 Rotationsgrade angeregt  
 c) ab  $T > 500 \text{ K}$  setzen Schwingungen ein. Eine Normalschwingung, nämlich die Schwingung der beiden Atome gegeneinander

### Beispiel: Festkörper



- a)  $C_v \approx C_p$   
 b)  $C = C_T$   
 c)  $C(T_m) = 3R$  (Gas!)

- a)  $C_v = C_p$   
 b)  $C = C(T)$   
 c)  $C(T_m) = 3R$  **Dulong-Petit** ( $T_m$ : Schmelzpunkt)

keine Translation, keine Rotation, 3 Normalmoden

$$\rightarrow 3 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T \hat{=} 3R$$

### 2.3 Wärmeausdehnung

Für ideales Gas aus Zustandsgleichung

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta T}{T}$$

Für Festkörper bei nicht zu großer T-Erhöhung  $\Delta T$ :

$$\frac{\Delta V}{V} = \beta \cdot \Delta T$$

Bei isotroper Ausdehnung (z.B. Cu, nicht Quarz) lässt sich Volumenausdehnung in lineare

Ausdehnung umrechnen:

$$V_0 + \Delta V = V_0 (1 + \beta \Delta T) = V_0 (1 + \alpha \Delta T)^3 = V_0 (1 + 3 \alpha (\Delta T) + 3 \alpha^2 (\Delta T)^2 + \alpha^3 (\Delta T)^3)$$

mit  $\beta =$  Volumenausdehnungskoeffizient und  $\alpha =$  linearer Ausdehnungskoeffizient  
 $\Rightarrow \beta = 3 \alpha$

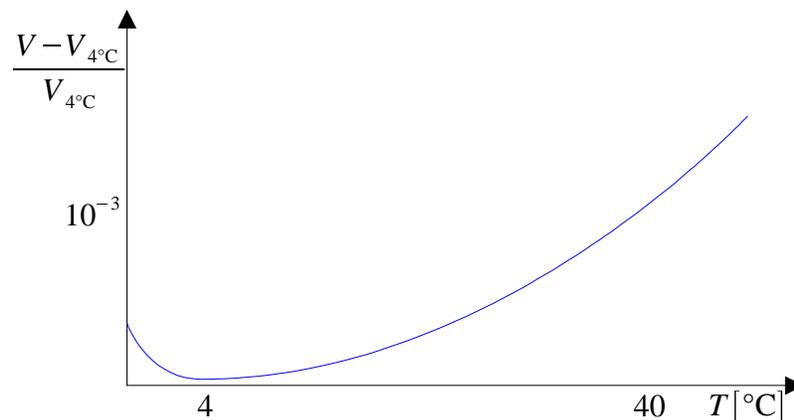
Wieso gibt es überhaupt Ausdehnungen im Festkörper, obwohl nur Schwingungen um Gleichgewichtslage angeregt werden?

Anharmonizität, Verschiebung des Schwingungsmittelpunkts bei höherem  $T$

Technisch relevante Beispiele:

<i>Material</i>	$\alpha [10^{-6} \text{ K}^{-1}]$	<i>Bemerkung</i>
Fe	14	
Beton	14	Grundlage des Stahlbetonbaus
Fe <sub>66</sub> Ni <sub>34</sub>	1,5-2,5	Invar, kaum thermische Ausdehnung
Quarzglas	0,36	feuerfest
Handelsglas	11	
Hg	181,5	Thermometer
Alkohol	1050	Thermometer

Wasseranomalie:



## 2.4 Wärmetransport

Verschiedene Wärmetransportmechanismen:

- Wärmestrahlung
- Konvektion
- Wärmeleitung

**Wärmestrom:**

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa A \frac{T_2 - T_1}{L} = -\kappa A \frac{dT}{dx};$$

negatives Vorzeichen: Wärmefluss in Richtung der fallenden Temperatur

$\kappa$  : **Wärmeleitfähigkeit**  $\left[ \frac{\text{Watt}}{\text{m K}} \right]$

**Wärmeleitfähigkeit von Gasen :**

$$\kappa = \frac{1}{2} n \cdot \bar{v} \cdot l \cdot k_B$$

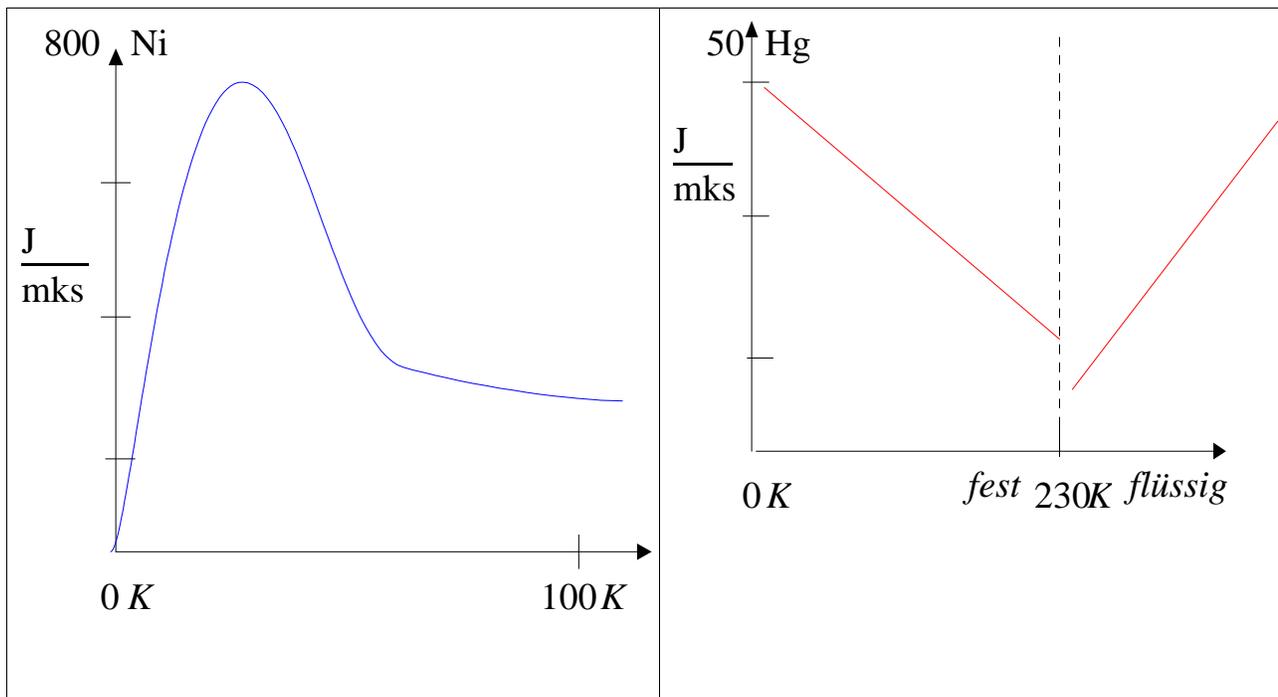
$n$  Teilchenzahldichte  
 $\bar{v}$  mittlere Geschwindigkeit  
 $l$  mittlere freie Weglänge

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}$$

$\Rightarrow \kappa$  ist unabhängig von  $n$ , bzw. unabhängig vom Druck.

Dies gilt solange wie  $l$  kürzer als die Ausdehnung  $d$  des Gefäßes;  
für  $l > d$  ist  $\kappa \propto n$ !

$$\kappa = \text{const } \vec{v}$$



## 2.5 Verallgemeinerung der Wärmetransportgleichung in Transport- und Diffusionsgleichung

$$\frac{d Q}{d t} = -\kappa A \frac{d T}{d x};$$

$$\frac{1}{A} \frac{d Q}{d t} = j_{Q_v} = -\kappa \frac{d T}{d x};$$

$$\vec{j}_Q = -\kappa \operatorname{grad} T = -\kappa \vec{\nabla} T;$$

grad bzw.  $\vec{\nabla}$ : Nabla-Operator, verwandelt einen Skalar in einen Vektor

### 2.5.2 Von stationärem Wärmefluss zurück zum nicht-stationären Einschwingvorgang

Esgilt:

- Wärmeflussdichte

$$\propto \frac{d T}{d x}$$

- Nettowärmefluss in ein Volumenelement ist gleich groß wie die zeitliche Änderung seiner inneren Energie (Kontinuitätsbedingung!)

$$\dot{Q} = -\operatorname{div} \vec{j}_Q \cdot d V = -\rho \cdot c \cdot d V \cdot \frac{d T}{d t};$$

zeitliche Änderung der inneren Energie = Nettowärmefluss in ein Volumenelement;

letzter Term: aus  $\Delta Q = M c \Delta T$

### Einschub: Divergenz

Nettowärmefluss in x-Richtung:

$$\begin{aligned} \frac{d Q}{d t} &= j_{Q_x}(x + d x) A d x - j_{Q_x}(x) A d x = \\ &= (j_{Q_x}(x + d x) - j_{Q_x}(x)) A d x = \\ &= \frac{\partial j_{Q_x}}{\partial x} A d x = \frac{\partial j_{Q_x}}{\partial x} d V \end{aligned}$$

Ebenso in y- und z-Richtung:

$$\frac{d Q}{d t} = - \left( \frac{\partial j_{Q_x}}{\partial x} + \frac{\partial j_{Q_y}}{\partial y} + \frac{\partial j_{Q_z}}{\partial z} \right) d V = -\operatorname{div} \vec{j}_Q d V = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_Q \equiv -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_Q \cdot d V;$$

**Divergenz** verwandelt einen Vektor in einen Skalar, Divergenz beschreibt **Quellterm**  
 Quellgleichung in Transportgleichung einsetzen:

$$\frac{d T}{d t} = \frac{\kappa}{\rho c} \operatorname{div} \operatorname{grad} T = \frac{\kappa}{\rho c} \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} T)$$

Temperaturleitfähigkeit

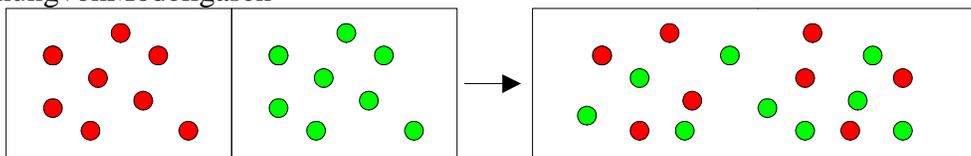
**Wärmeleitungsgleichung (Diffusionsgleichung)**

Wärmeleitungsgleichung beschreibt ganz allgemein das zeitliche Verhalten der Ausbildung des Wärmegradienten.

### 2.5.3. Materietransport = Diffusion

#### Versuche:

Durchmischung von Modellgasen



Interdiffusion von  $\text{CuSO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$ , danach über Stunden Interdiffusion von Au und Pb, danach Jahre über  $\sim \mu\text{m}$

verschiedene Durchlässigkeiten von Ton für Gase

treibende Kraft: Brownsche Bewegung, Konzentrationsgradient

Quantitativ wird Materietransport durch gleiche Mathematik beschrieben wie bei Wärmetransport.

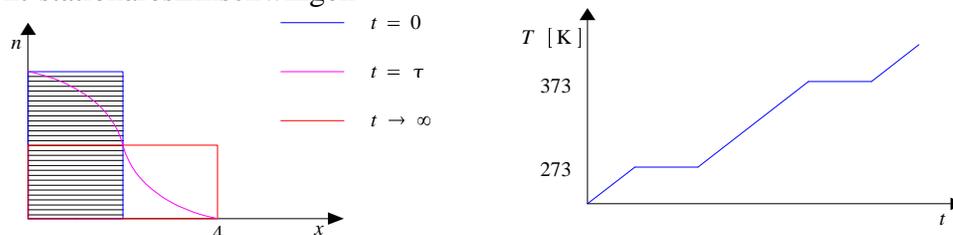
$$\vec{j}_N = -D \vec{\nabla} n$$

Teilchendichtefluss      Diffusionskoeffizient  $[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}]$       Gradient in Teilchendichte

**Transportgleichung für Materietransport**

$$\dot{n} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}_n \quad \text{Quellgleichung}$$

Auch hier nicht-stationäres Einschwingen



$$\frac{d n}{d t} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} n = D \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} n)$$

**Diffusionsgleichung 2. Ficksches Gesetz**

Ähnlich für elektrischen Strom, viskosen Fluss.

## Einschub:WiederholungGrundlagenderThermodynamik, makroskopischeundmikroskopischeBetrachtung

Phänomene=>Rückführungaufmikroskopische,statistischeBetrachtung

IdealesGas,keineWechselwirkungzwischenTeilchen

$$p V = n R T = \nu R T; \nu = V/V_M;$$

$$p V_m = R T;$$

$$p V = N k_B T;$$

MittlererkinetischeEnergieeinesGasteilchens:

$$\bar{E}_{kin} = 3/2 k_B T$$

MaxwellverteilungfürGeschwindigkeitderGasteilchen:

$$\Phi(v) dv = 4 \pi \left( \frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m v^2}{2 k_B T}} dv$$

barometrischeHöhenformel:

$$n(h) = n_0 e^{-\frac{m g h}{k_B T}};$$

$$p(h) = p_0 e^{-\frac{m g h}{k_B T}};$$

spezifischeWärme

$$\Delta Q \propto M \Delta T; \Delta Q = c M \Delta T;$$

$c$  =spezifischeWärme

$c \cdot M$  =Wärmekapazität

$C = c \cdot M_{mol}$  =molareWärmekapazität

$$c = \frac{1}{M} \frac{dQ}{dT}$$

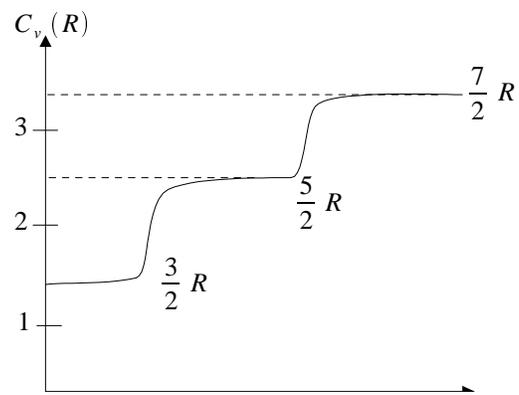
Molwärmedesidealen(einatomigen)Gases:

$$C = \frac{3}{2} R;$$

$$C_p, C_v;$$

$$C_p - C_v = R;$$

MolwärmedeszweiatomigenGases(O<sub>2</sub>):



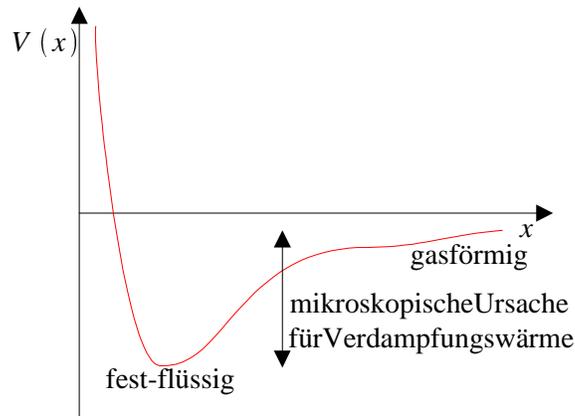
Molwärme im Festkörper

Dulong-Petit  $\Rightarrow C_v(T \leq T_m) = 3R$

## B.3 Phasenumwandlungen, Zustandsdiagramme, reales Gas

### 3.1 Phasenumwandlungen

Beispiel:  $\text{H}_2\text{O}$



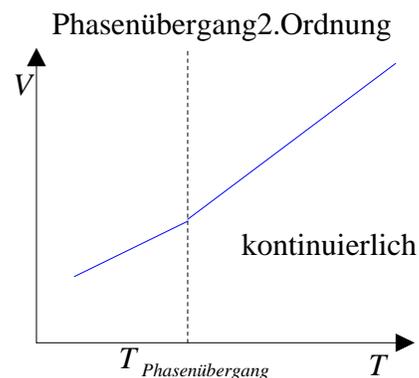
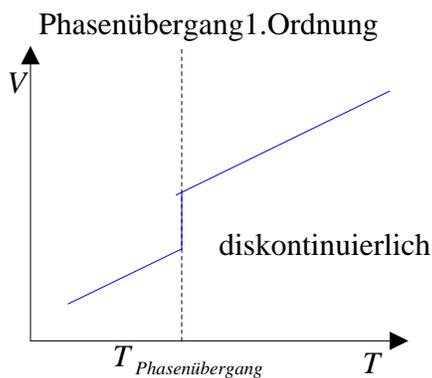
Aggregatzustand = Phasenzustand?

**Versuche:**

$c_p$ ,  $c_v$  von  $\text{H}_2\text{O}$  in verschiedenen Aggregatzuständen; latente Wärme für fest  $\rightarrow$  flüssig, flüssig  $\rightarrow$  gasförmig

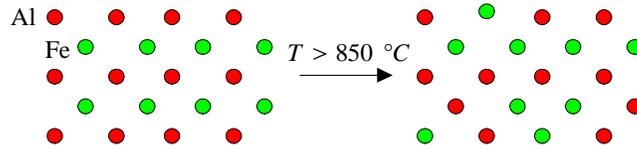
- Eis hat mindestens 13 Phasen
- Wärmekissen, Gewinnung latenter Wärme im unterkühlten Zustand
- Schmelzwärme von Fixiersalz (Natriumthiosulfat)
- verschiedene flüssigkeitskristalline Zustände möglich
- feste Materie zeigt große Variation von strukturell verschiedenen Phasen (auch hier latente Wärme)

Sind alle Phasenübergänge durch latente Wärme gekennzeichnet? Nein!



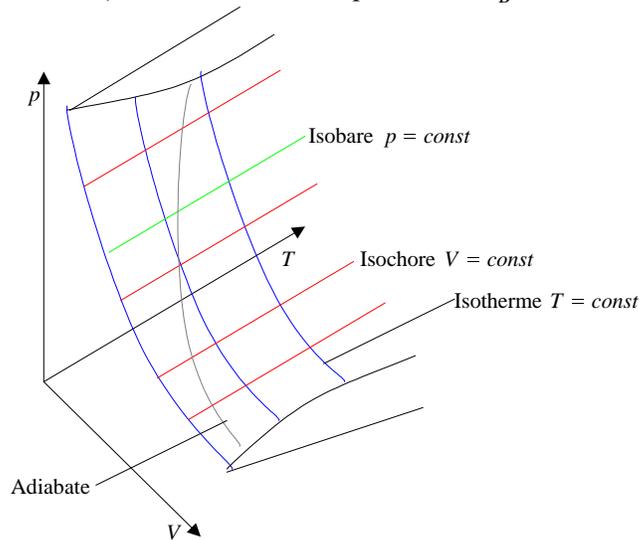
**Beispiele:**

- flüssig-gasförmig Übergang jenseits des kritischen Punkts
- Ordnungs  $\rightarrow$  Unordnungsübergang in intermetallischen Legierungen ( $\text{FeAl}(50:50)$ )



### 3.2 Zustandsdiagramme

**Annahme:** innerhalb einer Phase, z.B. ideales Gas  $p V = N k_B T$



Isochore	$\Rightarrow V = \text{const}$
Isobare	$\Rightarrow p = \text{const}$
Isotherme	$\Rightarrow T = \text{const}$

**adiabatische Zustandsänderung:** es findet **kein** Wärmeaustausch mit der Umgebung statt:  
 $dQ = 0$

**Beispiel:** Kompression von Dieselmotor, Verkleinerung des Volumens im Kompressionsvorgang; geleistete Volumenarbeit geht, „völlig“ in T-Erhöhung über.

**Energieerhaltung:**

$$p dV_m = - C_N dT$$

Verkleinerung des Volumens  $\rightarrow$  T-Erhöhung

Differentiation der Gasgleichung:

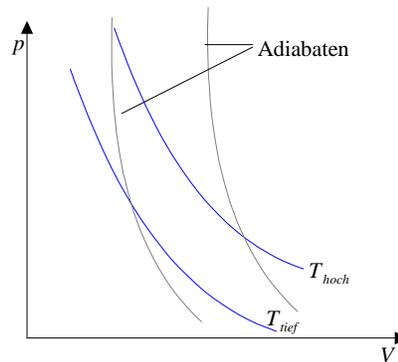
$$p dV_m + V_m dp = \frac{R}{C_p - C_v} dT$$

$\Rightarrow dT$  eliminieren:

$$\frac{dp}{p} = \kappa \frac{dV}{V} = 0$$

$\frac{c_p}{c_v} = \text{Adiabatenkoeffizient}$

$\Rightarrow$  Integrieren  $P V^\kappa = \text{const}$



**alternativ:**  $p$  aus Gleichung eliminieren

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

### 3.3 Zustandsgleichung realer Gase

**Korrekturen der einfachen Annahmen im idealen Gasgesetz :**

- a) Teilchen **nicht** WW-frei, trotz großem Abstand geringere Anziehungskraft. Zum äußeren Druck kommt Binnendruck hinzu:

$$p \rightarrow p + \frac{a}{V_m^2}$$

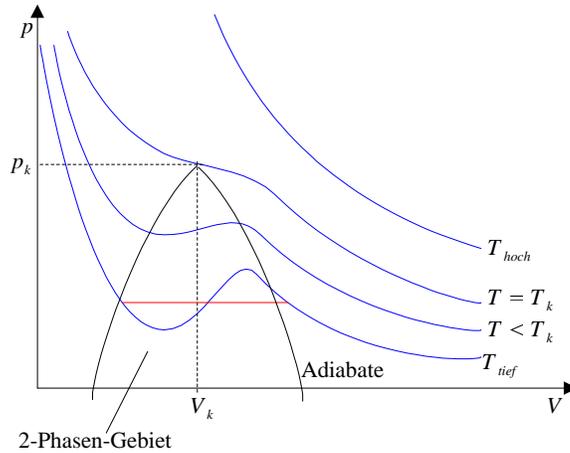
Materialkonstante

- b) Das Eigenvolumen der Teilchen bedingt Korrektur des Volumens:  $V \rightarrow V - b$

$$\left( P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_{mol} - b) = R T \quad \text{vander Waals-Gleichung}$$

Esgibt alternative Korrekturen.

Gas	$a$ [ $\text{m}^6 \text{ bar mol}^{-2}$ ]	$b$ [ $\text{m}^3 / \text{mol}$ ]
He	$3,46 \cdot 10^{-8}$	$3,37 \cdot 10^{-5}$
N <sub>2</sub>	$1,41 \cdot 10^{-6}$	$3,85 \cdot 10^{-5}$
CO <sub>2</sub>	$3,67 \cdot 10^{-6}$	$3,67 \cdot 10^{-6}$



Existenz eines Sattelpunktes  
links große Inkompressibilität

### Dreidimensionale Darstellung von Phasendiagrammen

#### Ausgezeichnete Punkte im p-T-Diagramm

##### – Tripelpunkt (Tripel-Linie):

festliegen: Temperatur, Druck

praktische Bedeutung: Temperatur-Referenz; Wasser: 6,11 mbar, 0,0075 °C

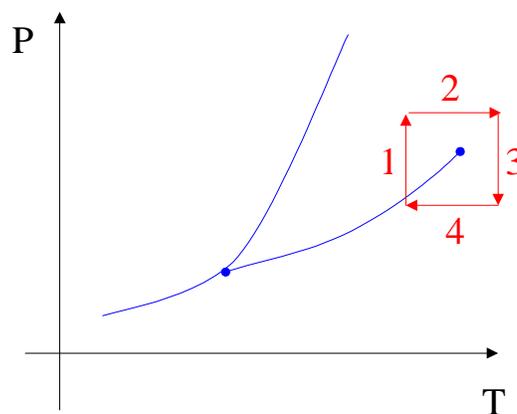
##### – Kritischer Punkt:

Für  $p > p_{krit}$  oder  $T > T_{krit}$  gibt es keine Trennung mehr zwischen flüssiger und gasförmiger Phase.

**Versuch:** Freon-115 ( $C_2ClF_5$ ):

$$p_{krit} = 31,2 \text{ bar}, T_{krit} = 80 \text{ °C}, V_{krit} = 259 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}};$$

**Versuch:** Schwefelhexafluorid ( $SF_6$ ):  $p_{krit} = 38 \text{ bar}, T_{krit} = 45,5 \text{ °C};$



**Grund für Wasseranomalie:** Wasser ist Dipol.

### 3.4 Die Clausius-Clapeyron-Gleichung

Zum Überschreiten von Phasentrennkurven muss Energie aufgebracht werden oder es wird die entsprechende Energie frei.

Schmelzwärme–Erstarrungswärme

Verdampfungswärme–Kondensationswärme

Sublimationswärme–Verfestigungswärme(Desublimationswärme)

**Beispiel:** Verdampfen entzieht der Restflüssigkeit Wärme, z.B. Chlorethyl bei Sportverletzungen

**Clausius-Clapeyron-Gleichung:**

$$\frac{\Lambda}{T} = \frac{d p_s}{d T} (V_{Gast} - V_{fl})$$

$\Lambda$  : molare Verdampfungswärme

$d p_s / d T$  : Steigung der Dampfdruckkurve

1834: Benoit Pierre Emile Clapeyron (1799 - 1864)

Clausius (1822 - 1888)

⇒ Diese Gleichung ist auf alle Phasenübergänge 1. Art (mit Volumensprung) anwendbar.

**Weiteres Beispiel:** Schmelzwärme

$$\frac{\lambda}{T} = \frac{d p_{fl, fest}}{d T} (V_{fl} - V_{fest});$$

**Wichtige Ausnahme:** Wasser

## B.4 Hauptsätze der Thermodynamik, Entropie, Kreisprozesse

### 4.1 Erster Hauptsatz

In einem abgeschlossenen System ist die Gesamtenergie unveränderlich.

Etwas schwächer: Es gibt kein Perpetuum Mobile 1. Art.

(Perpetuum Mobile: Maschine, die Energie aus dem Nichts erzeugt; bayerisch: „von nix kummt nix“)

**Anwendung auf Thermodynamik :**

$$dU = dQ - dW;$$

$dU$  : innere Energie

$dQ$  : zugeführte Wärmemenge

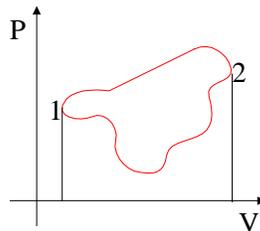
$dW$  : von System geleistete Arbeit

**Hier:**

$Q > 0$  : Wärmeenergie zugeführt

$W = \int p(v) dV > 0 \Rightarrow$  System leistet Arbeit

$W = \int p(v) dV < 0 \Rightarrow$  System nimmt Arbeit auf



$\Rightarrow$  W ist keine Zustandsgröße

$\Rightarrow$  Q ist keine Zustandsgröße

**Beweis:**

Für Gase hängt  $U$  nur von  $T$  ab.

**Für Kreisprozess :** Was System an Arbeit leistet, muss an Wärme zugeführt werden.

*Anmerkung:* Energieunschärfe  $\times$  Zeitunschärfe =  $h$  !

### 4.2 Zweiter Hauptsatz

Die Gewinnung von Arbeit aus bloßer Abkühlung eines Wärmebades widerspricht nicht dem 1. Hauptsatz. Es ist möglich, dass sich makroskopisch mechanische Arbeit vollständig in Wärme umwandelt, aber nicht umgekehrt.

**Beispiel:** Kugel wird in geordneten Kugelhaufen geworfen, kinetische Energie dissipiert und sorgt für Unordnung der Kugeln, Umkehrung des Vorgangs wenig wahrscheinlich.

Prozesse können gerichtet sein  $\equiv$  **irreversibel**

### Beispiele:

- Erzeugung von Reibungswärme
- Wärmeleitung ausschließlich von warm nach kalt
- Entspannung eines Gases im Vakuum

Reversible Zustandsänderungen möglich, sofern Änderung der Zustandsvariablen klein, langsam, längs der Zustandsfläche, im Gleichgewicht.

Die Richtung eines Prozesses – nämlich das Streben in wahrscheinlicheren Zustand – wird genau durch die Wahrscheinlichkeitsangabe beschrieben:

$$S = k_B \ln \Phi (T, N, P, \dots) \quad \text{Entropie};$$

$\Phi$ : Wahrscheinlichkeit, dass System im angegebenen Zustand zu finden

irreversibel  $\Rightarrow \Delta S > 0$  Entropie (Wahrscheinlichkeit) steigt;  $\Delta S$  Maß der Irreversibilität

reversibel  $\Rightarrow \Delta S = 0$

In einem geschlossenen System  $\Delta S \geq 0$ .

In der Natur keine Vorgänge, bei denen Wärme von Stoff niedrigerer Temperatur zu Stoff höherer Temperatur fließt und sonst keine weiteren Veränderungen.

Es gibt keine zyklische Vorrichtung, welche mechanische Arbeit verrichtet, indem sie **einem** Wärmebaddienötige Wärme entzieht.

Frage:  $S$  in thermodynamischen Größenausdrücken

$\oint dS = 0$  Im reversiblen Kreisprozess ist die Entropieänderung  $= 0 \Rightarrow S$  ist **Zustandsgröße**.

$$\sum_i \frac{dQ_i}{T_i} = 0 = \oint dS = 0; \quad \frac{dQ}{T} = dS;$$

**Adiabatische Zustandsänderung** definitionsgemäß  $dQ = 0 \Rightarrow \Delta S = 0$ .

In einem geschlossenen System strebt Entropie einer Maximierung zu.

Beispiel: Wärmetod des Weltalls

### 4.3 Dritter Hauptsatz

Für  $T \rightarrow 0$  strebt  $S(T) \rightarrow 0$ , falls System im Gleichgewicht.

Es gibt einen Absolutwert für  $S$ :

$$S(T, P) = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}.$$

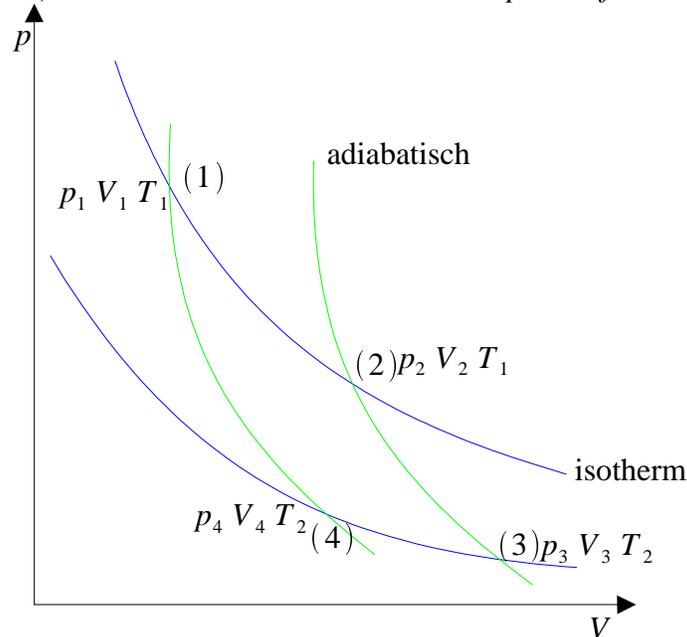
**Ohne Beweis** : für ideales Gas:

$$S = R \ln V + C_v \ln T + \text{const}.$$

#### 4.4 Carnotscher Kreisprozess

Will man Arbeit aus Wärme gewinnen oder Wärme von einem Bad tiefer Temperatur in Bad höherer Temperatur mittels Arbeit transportieren, geschieht dies am besten im Kreisprozess.

Sadi Carnot (1796 - 1824) hat 1824 den idealen reversiblen Kreisprozess formuliert



Ideales Gas, reversibel, längs Zustandsflächen, Betrachtung in 1 mol

1. **Isotherme Entspannung**, Kontakt zu Wärmebad  $T_1$

Entnahme von  $Q_1$  aus Wärmebad bei Entspannung, Leistung von  $W_1$

Innere Energie  $U = \text{const}$ , da  $T_1 = \text{const}$

$$dQ_1 = p dV = dW_1;$$

$$p dV = p_0 \frac{R T_1}{V};$$

$$W_1 = R T_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1;$$

2. **Adiabatische Entspannung**, Wärmekontakt unterbrochen,  $dQ = 0$ , Gas kühlt sich ab bei Entspannung (Adiabate  $p V^\kappa = \text{const}$ ,  $T V^{\kappa-1} = \text{const}$ )

$$-dU = p dV = -C_v dT = dW_2;$$

$$\Rightarrow W_2 = C_v \int_{T_1}^{T_2} dT = C_v (T_1 - T_2);$$

3. **Isotherme Kompression**, Ankopplung an  $T_2$ , Arbeit  $W_3$  wird aufgenommen

$$W_3 = R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = Q_3 ;$$

#### 4. Adiabatische Kompression :

$$-W_4 = -C_V (T_1 - T_2) ;$$

$$W_{total} = \sum_{i=1}^4 W_i = R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + R T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = Q_1 + Q_3 ;$$

Wegen Adiabategleichung  $\left. \begin{array}{l} T_1 V_2^{\kappa-1} = T_2 V_3^{\kappa-1} \\ T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_4^{\kappa-1} \end{array} \right\} \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$  einsetzen:

$$W_{total} = R (T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1} ;$$

Das Gas hat Arbeit geleistet, dazu wurde aus dem Wärmebad die Wärmemenge  $Q_1$  entnommen, dem Kältebad die Wärme  $Q_3$  zugeführt. Insgesamt gilt Energieerhaltung.

Geleistete Arbeit  $\hat{=}$  eingeschlossene Fläche im p-V-Diagramm des Kreisprozesses.

**Wirkungsgrad: sinnvolle Definition:**

$$\eta_{WKM} = \frac{\text{totalgeleistete Arbeit}}{\text{Energie aus Wärmebad}} = \frac{W}{Q_1} = \frac{R (T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

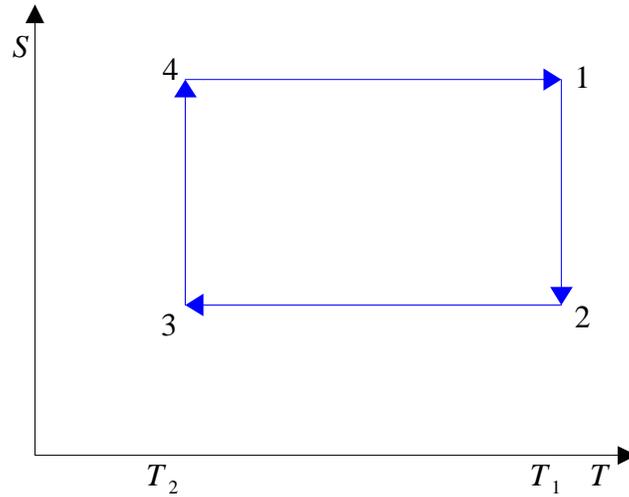
- $\eta_{WKM} < 1$  für Wärmekraftmaschine
- $\eta_{WKM}$  umso größer, je größer Temperaturdifferenz der beiden Wärmebäder
- Konsequenz: Gasturbinen  $T_1 = 1200 \text{ K}$ ,  $T_2 = 400 \text{ K} \Rightarrow \eta_{max} \approx 60 \%$

**Umkehrung möglich  $\rightarrow$  Wärmepumpe bzw. Kühlschrank:**

$$\eta_{WP} = \frac{Q_1}{W_{total}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} = \frac{1}{\eta_{WKM}} ;$$

- $\eta_{WP} > 1$
- $\eta_{WP}$  umso größer, je kleiner die Differenz der beiden Wärmebäder
- Konsequenz: Wärmepumpe in Kombination mit Niedertemperaturheizung

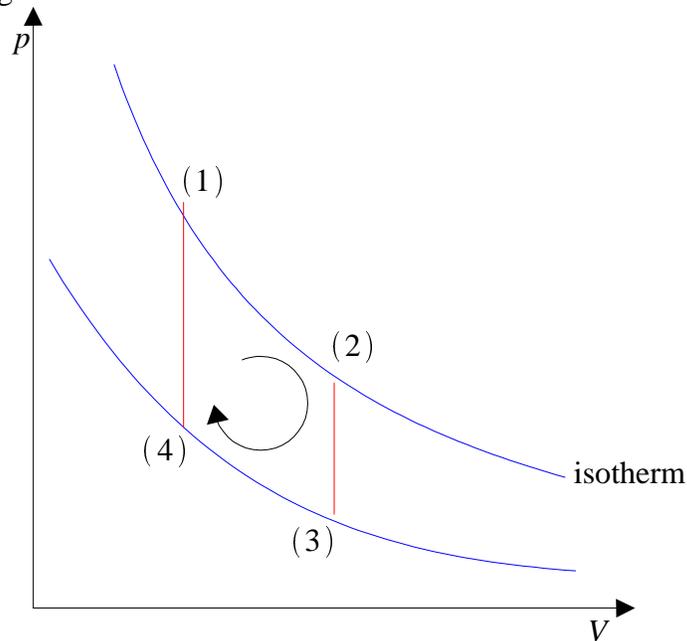
**Carnot-Prozess im S-T-Diagramm :**



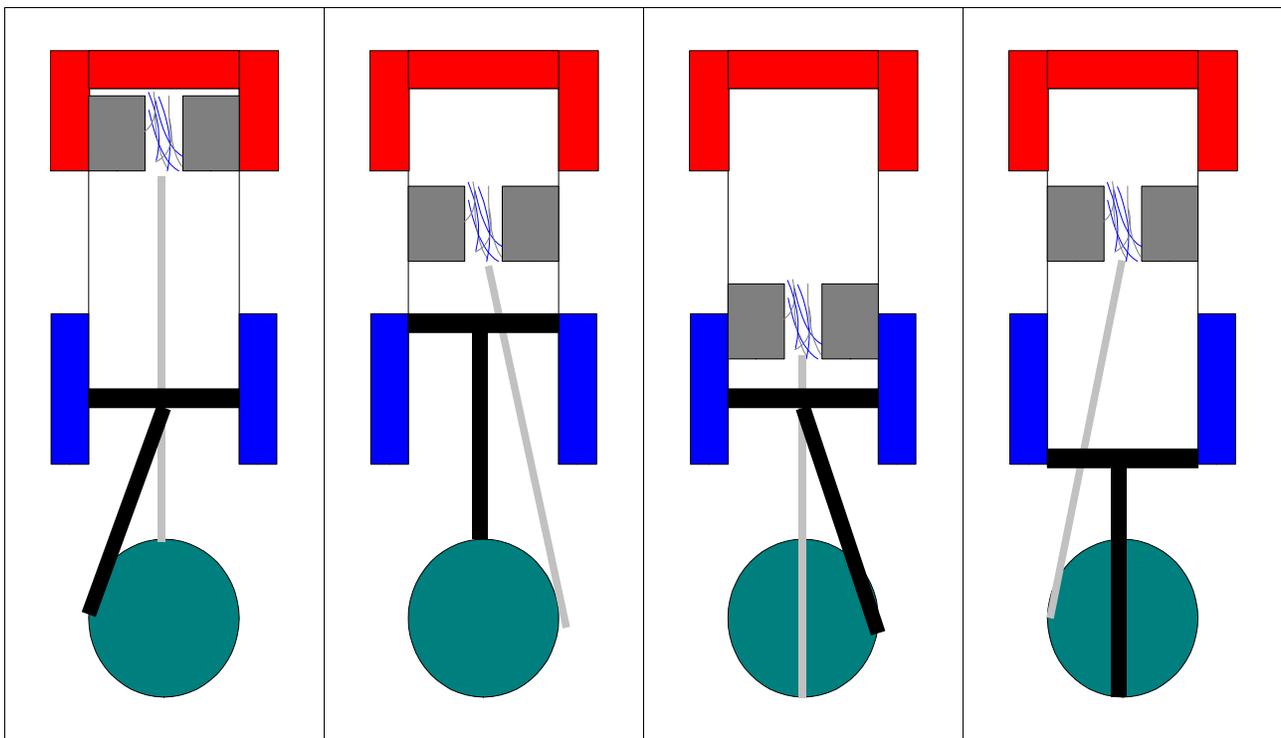
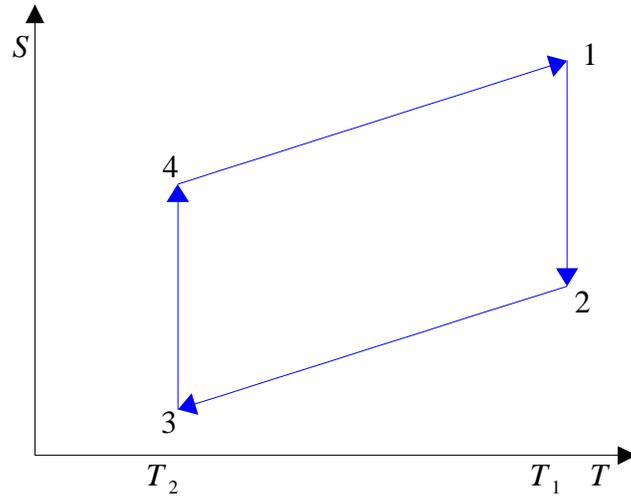
### 4.5 Stirlingprozess

Carnot ist technisch nicht möglich wegen:

- reversible Prozessausführung nicht möglich, dabei beliebig langsam
- Aus- und Ankopplung der Wärmebäder ist nicht-ideal



Stirlingprozess ersetzt adiabatische Schritte durch isochore Zustandsänderung



### Chemisches Potenzial

Ziel: Beschreibung des differentiellen Energieflusses

Translatorische kinetische Energie	$d E_{tr} = V d p$
Potenzielle Energie	$d E_{pot} = -T d h$
Volumenarbeit, Kompressionsenergie	$d W_v = -p d V$
Oberflächenenergie	$d E_{Oberfl} = -\gamma d \sigma$
Thermische Energie	$d Q = T d S$
Chemische Energie	$d E_{chem} = \mu d n$

Das **chemische Potenzial** beschreibt den Beitrag zur inneren Energie eines realen Systems, der von der spezifischen Teilchenart, aus denen das System aufgebaut ist, abhängt. Im realen System hängt die innere Energie nicht von der Temperatur ab, sondern auch von der Verteilung der verschiedenen Teilchensorten.

$$\Delta E = \mu_1 \Delta N_1 + \mu_2 \Delta N_2$$

### Ergänzung zu „Kreisprozesse“

1. Thermodynamische Kreisprozesse sind **reversibel** nur dann, wenn sie ausschließlich Gleichgewichtszustände durchlaufen.
2. Der „Wirkungsgrad“ (-zahl, -faktor) eines reversiblen Prozesses hängt nur von Anfangs- und Endtemperatur ab und ist für alle derartigen reversiblen Prozesse gleich dem für den Carnotprozess.

(Begründung: 2. Hauptsatz)



Reversibilität bedeutet nicht, dass keine Energie ungenutzt umgesetzt wird (siehe T-S-Diagramm)!

Teilprozess bei  $T = 0$  verbietet 3. Hauptsatz (es ist unmöglich, den absoluten Nullpunkt zu erreichen).