

Teil II: WÄRMELEHRE

12.01.2011

10. Temperatur und Wärme

10.1 Thermometer

subjektives Empfinden $\leftrightarrow$ objektive Messung

- Reproduzierbar Fixpunkt: TRIPLEPUNKT von Wasser (Eis, Wasser, Dampf im thermischen Gleichgewicht)
Reproduzierbar mit $\Delta T/p \approx 10^{-3}$

$$T_t = 273,16 \text{ K} \hat{=} 0,01^\circ \text{C}$$

$\text{K} \hat{=} \text{KELVIN}$ (SI-Einheit)
(nicht Grad Kelvin)

- Tiefstmögliche Temperatur (ABSOLUTER NULLPUNKT)

$$T_0 = 0 \text{ K} \hat{=} -273,15^\circ \text{C}$$

- Temperaturdifferenz $\frac{\Delta T}{\text{K}} = \frac{\Delta T}{^\circ \text{C}}$

- FAHRENHEIT (USA):

$$T/^\circ \text{C} = \frac{5}{9} (T/^\circ \text{F} - 32)$$

(Deutsche Physiker, $0^\circ \text{F} \hat{=} \text{tiefste Temp. in Danzig}$, $96^\circ \text{F} \hat{=} T(\text{Mensch})$)

Beispiele: Tiefste Labortemperatur $\sim 10^{-10} \text{ K}$

Antarktis $\sim 183 \text{ K} \hat{=} -90^\circ \text{C}$

Gefrierpunkt Wasser $273 \text{ K} \hat{=} 0^\circ \text{C} \hat{=} 32^\circ \text{F}$ (bei 1 atm)

Raumtemperatur $293 \text{ K} \hat{=} 20^\circ \text{C}$

Death Valley $330 \text{ K} \hat{=} 57^\circ \text{C}$

Siedepunkt Wasser $373 \text{ K} \hat{=} 100^\circ \text{C} \hat{=} 212^\circ \text{F}$ (bei 1 atm)

Sonnenoberfläche $\sim 10^4 \text{ K} \hat{=} 10^4^\circ \text{C}$ (6000 K)

Höchste Labortemperatur $\sim 10^8 \text{ K} \hat{=} 10^8^\circ \text{C}$

Thermometer

① Thermische Ausdehnung fester und flüssiger Körper

- Längenänderung eines Stabes der Länge L

$$\Delta L = \alpha \cdot \Delta T \cdot L$$

α linearer Ausdehnungskoeffizient
nahezu unabhängig von T

$$\alpha(\text{Eisen}) = 12 \times 10^{-6} / \text{K} \quad (= \alpha(\text{Beton}))$$

$$\text{z.B. } 10 \text{ m Eisen-Träger, } \Delta T = |-10^\circ\text{C} - 35^\circ\text{C}| = 45^\circ\text{C}$$

$$\hookrightarrow \Delta L = 5,4 \text{ mm}$$

$$\alpha(\text{Aluminium}) = 24 \times 10^{-6} / \text{K}$$

$$\alpha(\text{Diamant}) = 1,2 \times 10^{-6} / \text{K}$$

$$\alpha(\text{Pyrex-Glas}) = 3,2 \times 10^{-6} / \text{K}$$

- Volumenänderung eines Körpers mit Volumen V

$$\Delta L = \alpha \cdot \Delta T \cdot L \quad \hookrightarrow \quad \frac{dL}{dT} = \alpha \cdot L \quad \hookrightarrow \quad L = L_0 \cdot e^{\alpha \cdot T}$$

$$\text{Volumen } V = L^3 = L_0^3 \cdot (e^{\alpha T})^3 = L_0^3 \cdot e^{3\alpha T}$$

oder $L_1 \cdot L_2 \cdot L_3$

$$\hookrightarrow \Delta V = \underbrace{3\alpha}_{\gamma} \cdot \Delta T \cdot V$$

γ Volumenausdehnungskoeffizienten

$$\gamma(\text{Quecksilber} \hat{=} \text{Hg}) = 1,8 \times 10^{-4} / \text{K} \Rightarrow \gamma(\text{Pyrex-Glas})$$

② Thermische Ausdehnung von Gasen

- Bei nicht zu hohen Drücken

$$V(T) = V_0 \cdot (1 + \gamma \cdot T) \quad \left(\begin{array}{l} T \text{ in } ^\circ\text{K} \\ V_0 \text{ bei } 273 \text{ K} \\ \approx 0^\circ\text{C} \end{array} \right)$$

mit $\gamma = 3,7 \times 10^{-3} / K$

$$\rho(T) = \rho_0 \cdot (1 + \gamma T)$$

Gesetze von GAY-LUSSAC (1778-1830)

© Änderung des elektrischen Widerstands

R (Metall) steigt mit T

R (Halbleiter) sinkt mit T

© Thermospannung

z.B. Fe - CrNi - Kontaktspannung

© Strahlungspyrometer

Strahlungsleistung der ausgesendeten elektromagnetischen Strahlung ist proportional zu T^4 und Frequenz ändert sich

10.2 Wärme

Die in einen Körper hineingesteckte Energie ΔQ die zu einer Temperaturerhöhung ΔT führt, nennt man WÄRMEENERGIE ΔQ :

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

[10-1]

$C \hat{=}$ Wärmekapazität in J/K
(material- und temperaturabhängig)

$\Delta T \hat{=}$ Temperaturdifferenz $T_f - T_i$

Beispiel: 1 kg H_2O von $14,5^\circ C$ auf $15,5^\circ C$ erwärmen
erfordert eine Energie von 1 kcal (oft "Kalorie" genannt)

$$1 \text{ kcal} \hat{=} 4,186 \text{ kJ} \quad \wedge \quad C(H_2O, 1 \text{ kg}, 15^\circ C) \hat{=} 4,2 \text{ kJ/kg} \cdot K$$

- Spezifische Wärmekapazität c (pro Masse)

$$c = \frac{C}{m} \quad \Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T$$

(Bei Gasen ist wichtig, ob Druck oder Volumen konstant gehalten werden $\rightarrow c_p$ und c_v)

Beispiele:

$$c_{Pb} = 128 \frac{J}{kg \cdot K} \quad \text{Blei}$$

$$c_{Al} = 900 \frac{J}{kg \cdot K} \quad \text{Aluminium}$$

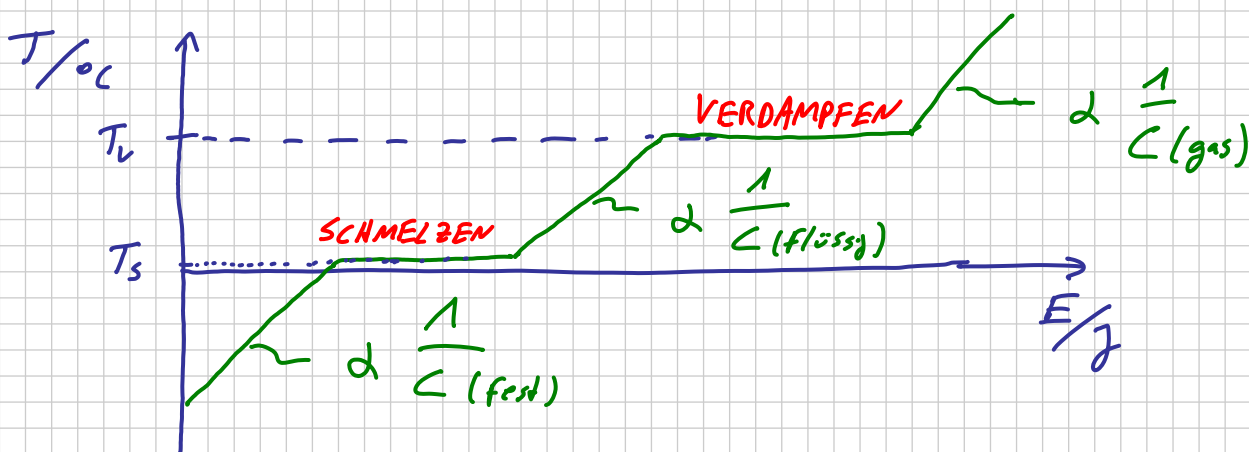
$$c_{Cu} = 386 \frac{J}{kg \cdot K} \quad \text{Kupfer}$$

$$c_{H_2O} = 4200 \frac{J}{kg \cdot K} \quad \text{Wasser}$$

$\rightarrow$ 1 kg Topf wird "schneller" warm als 1 kg Wasser

- Schmelz- und Verdampfungswärme

Führe mit konstanter Rate Energie zu



Beim Schmelzen und Verdampfen wird die zugeführte Energie nicht in Temperaturerhöhung, sondern in den Phasenübergang gesteckt.

$$Q = \lambda \cdot m$$

	<u>T_s</u>	<u>Schmelzwärme T_s</u>	<u>T_v</u>	<u>Verdampfungswärme</u>
H_2O	273 K	333 kJ/kg	373 K	2256 kJ/kg
Pb	601 K	23,2 kJ/kg	2017 K	858 kJ/kg
Cu	1356 K	207 kJ/kg	2868 K	4720 kJ/kg

$$1 \text{ kJ} \hat{=} 1000 \text{ J}$$

- Beim umgekehrten Vorgang wird die gleiche Wärmeenergie freigesetzt

KONDENSATION (Gas $\rightarrow$ fl)

ERSTARREN (fl $\rightarrow$ fest)

RESUBLIMATION (Gas $\rightarrow$ fest)

11. Ideale Gase und Kinetische Gastheorie

18.01.2011

11.1 Zustandsgleichung idealer Gase

Reale Gase bei niedrigen Drücken ($p \leq 1 \text{ atm}$) und fernab vom Verdampfungspunkt verhalten sich näherungsweise wie ein Gas ohne interatomare Wechselwirkung und ohne Eigenvolumen $\rightarrow$ IDEALES GAS

Empirisch: Gesetz von BOYLE-MARIOTTE

$$p \cdot V = \text{const.} \quad (\text{bei } T = \text{const.})$$

Energie

Jetzt variiert man auch die Temperatur (GAY-LUSSAC)

1 Zustandsgleichung idealer Gase

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

[11-1]

mit: $p \hat{=}$ Druck $V \hat{=}$ Volumen

$N \hat{=}$ Anzahl Gaspartikel

$k_B \hat{=}$ BOLTZMANN-KONSTANTE, $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$

$T \hat{=}$ Temperatur in Kelvin

- Für 1 Mol des Gases, d.h. $N = N_A = 6 \times 10^{23}$ Moleküle ($N_A \hat{=}$ Avogadro-Zahl) ergibt sich: $p \cdot V = R \cdot T$ oder allgemein:

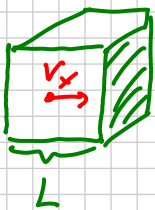
$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

[11-2]

$n \hat{=}$ Anzahl Mol $R \hat{=}$ Gaskonstante $= 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

11.2 Kinetische Gastheorie

11.2.1 Mittlerer Geschwindigkeit von Gaspartikeln



Wieviel Impuls überträgt ein elastisch um 180° gestreutes Gaspartikel mit der Geschwindigkeit v_x auf eine Wand senkrecht zu v_x ?

Impulsübertrag $\Delta p_x = 2 \cdot m \cdot v_x$

Zeit zwischen zwei Stößen?

$$\Delta t = \frac{2L}{v_x} \quad (\text{Einmal zur gegenüberliegenden Seite und zurück})$$

$$\hookrightarrow F_x = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{2 \cdot m \cdot v_x}{2L/v_x} = \frac{m v_x^2}{L}$$

$$\text{Druck } p = \left(\frac{F_x}{L^2} \right) \cdot N = \frac{m \cdot \overline{v_x^2}}{L^3} \cdot N$$

↑
Anzahl Atome

$\overline{v_x^2} \hat{=}$ mittlere quadratische Geschwindigkeit

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad \text{mit gleichverteilten Komponenten}$$

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

$v_{\text{RMS}} \hat{=} \sqrt{\overline{v^2}} \hat{=}$ Wurzel aus der mittleren quadratischen Geschwindigkeit (Root Mean Square)

$\neq \overline{v}$ (beträgt besonders große v)

$$\hookrightarrow \text{Druck } p = \frac{v_{\text{RMS}}^2}{3 \cdot L^3} \cdot m \cdot N = \frac{v_{\text{RMS}}^2}{3 \cdot \overbrace{V}^{\text{Volumen } V}} \cdot m \cdot N$$

Ideales Gasgesetz für Volumen einsetzen ($V = \frac{N \cdot k_B \cdot T}{p}$)

$$\hookrightarrow p = \frac{v_{\text{RMS}}^2 \cdot m \cdot \cancel{N} \cdot p}{3 \cdot \cancel{N} \cdot k_B \cdot T}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{v_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{3 k_B \cdot T}{m}} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}}} \quad [11-3]$$

$M \hat{=}$ Molmasse

v_{RMS} ist proportional zu $\sqrt{T}$ in Kelvin

Beispiel: $T = 300 \text{ K}$ $M(N_2) = 28 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$

$$R = 8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$\hookrightarrow v_{\text{RMS}}^{N_2} (\text{Hörsaal}) \sim 520 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

11.2.2 Mittlere kinetische Energie eines Gasmoleküls

(i) aus Translation : $V_{RMS} = \sqrt{\frac{3k_B \cdot T}{m}}$

$$\rightarrow \overline{E_{kin}} = \frac{1}{2} m (V_{RMS}^2) = \frac{3}{2} k_B \cdot T$$

(unabhängig von der Masse!)

↗ pro Freiheitsgrad (3 Raumrichtungen)

jeweils $\frac{1}{2} k_B \cdot T$

(Das ist auch der "Grund" für V_{RMS})

(ii) aus Rotation oder Vibration (bei zweiatomigen Gasen)

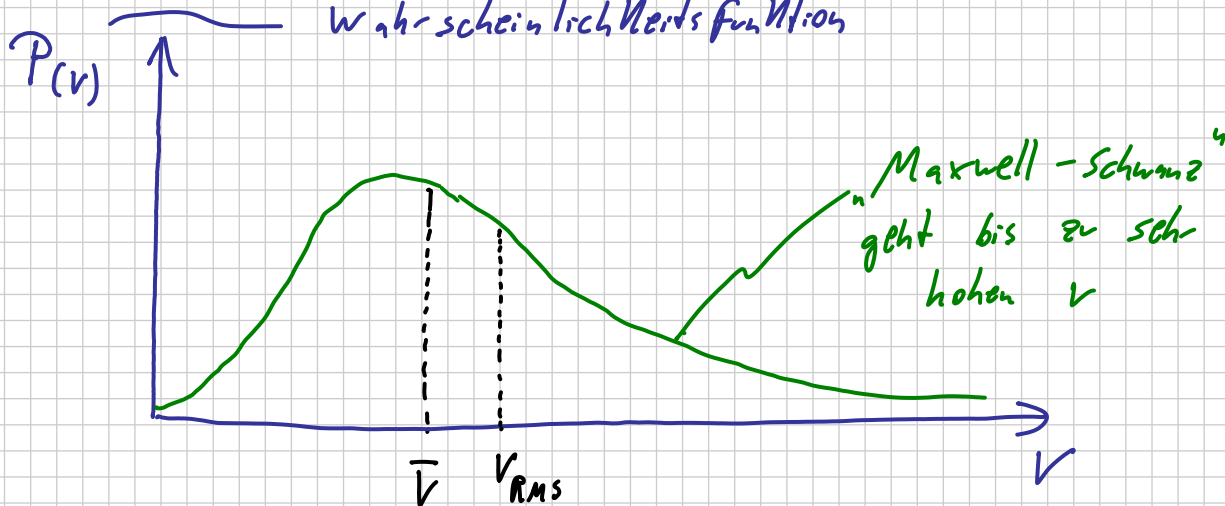
↗ pro Freiheitsgrad weitere jeweils $\frac{1}{2} k_B T$

• Bei Raumtemperatur $k_B \cdot T = 4,1 \times 10^{-21} \text{ J} \approx 0,025 \text{ eV}$
 $\approx \frac{1}{40} \text{ eV}$

11.2.3 Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Bisher: Nur mittlere Geschwindigkeiten

Wahrscheinlichkeitsfunktion



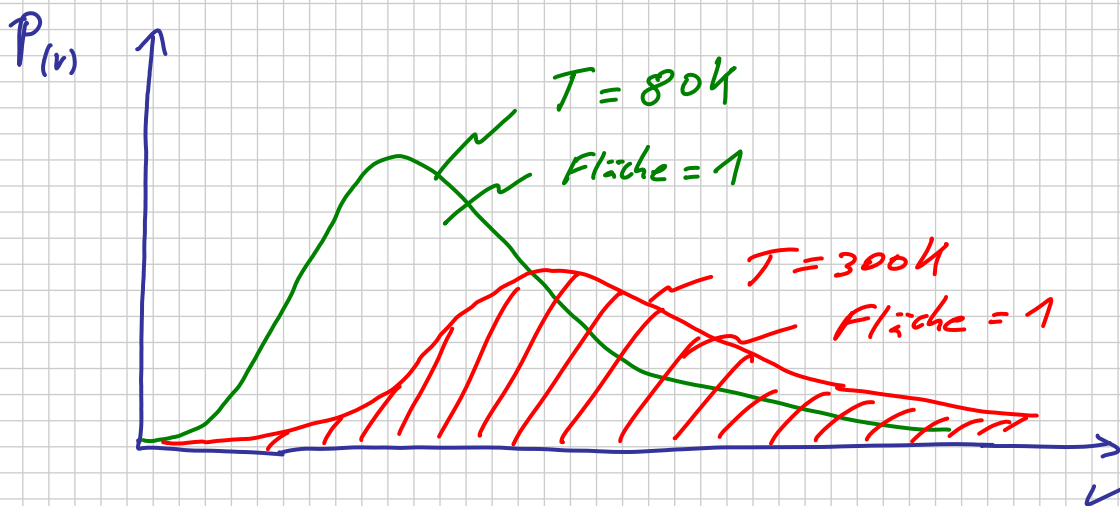
- Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit $P(v)$, dass ein willkürlich herausgegriffenes Molekül eine Geschw. v hat:

$$P(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi n_B \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot \underbrace{e^{-\left(\frac{1}{2} \frac{mv^2}{n_B T} \right)}}_{\text{Boltzmann-Faktor}}$$

$$\exp\left(\frac{-E_{\text{kin}}}{E_{\text{therm}}} \right)$$

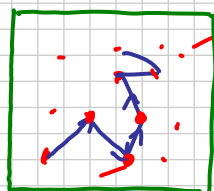
- $\int_0^{\infty} P(v) dv = 1$ (normierte W-Funktionsfunktion)

- $v_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$



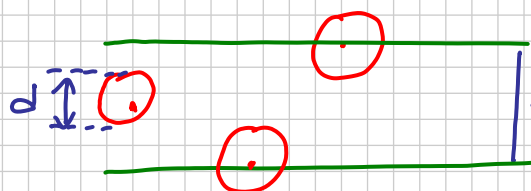
- So verdunsten z.B. Flüssigkeiten bei $T < T_{\text{Sied}}$
- Boltzmann-Faktor wichtig für sehr viele Fragestellungen in Physik und Chemie

11.2.4 Mittlere freie Weglänge



Gasmolendichte N/V

Mit wie vielen Gasmolernen kollidiert ein Molekül mit Durchmesser d in der Zeit Δt ?



Fläche $\pi \cdot \left(\frac{2d}{2}\right)^2 = \pi \cdot d^2$

"Ausdrantes" Volumen $V_R = (\pi d^2) \cdot \bar{v}_{rel} \cdot \Delta t$

$\bar{v}_{rel}$ = mittlere Relativgeschwindigkeit (alle Moleküle bewegen sich)
 $= \sqrt{2} \cdot \bar{v}$

↙ Anzahl der Kollisionen im Volumen V_R

$$\# \text{ Kollisionen} = \left(\frac{N}{V}\right) \cdot (\pi d^2) \cdot \bar{v}_{rel} \cdot \Delta t = \left(\frac{N}{V}\right) (\pi d^2) \cdot \sqrt{2} \bar{v} \cdot \Delta t$$

↙ Freie Weglänge zwischen zwei Kollisionen

$$\bar{\lambda} = \frac{\text{mittlerer Weg}}{\# \text{ Kollisionen}} = \frac{\cancel{\bar{v} \cdot \Delta t}}{\left(\frac{N}{V}\right) (\pi d^2) \cdot \sqrt{2} \cdot \cancel{\bar{v}} \cdot \cancel{\Delta t}} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 \cdot \left(\frac{N}{V}\right)}$$

Beispiel: O_2 -Molekül im Hörsaal, $T = 300 \text{ K}$

$$d = 2,9 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Ideales Gas: $p \cdot V = N \cdot n_B \cdot T \Leftrightarrow \left(\frac{N}{V}\right) = \frac{p}{n_B \cdot T} = \frac{1 \times 10^5 \text{ Pa}}{1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 300 \text{ K}}$

↙ $\left(\frac{N}{V}\right) = 2,4 \times 10^{25} \text{ Moleküle/m}^3$

↙ $\bar{\lambda} = 0,1 \text{ } \mu\text{m}$

12. Erster Hauptsatz der Thermodynamik

19.01.2011

(Nullter Hauptsatz: A mit C im thermischen Gleichgewicht
und B mit C " " " "
→ A und B im thermischen Gleichgewicht)

Erster Hauptsatz:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

[12-1]

„Die Zunahme der inneren Energie ΔU eines Systems ist gleich der Summe der von außen zugeführten Wärme ΔQ und der am System geleisteten Arbeit ΔW “

(Energieerhaltungssatz der Thermodynamik)

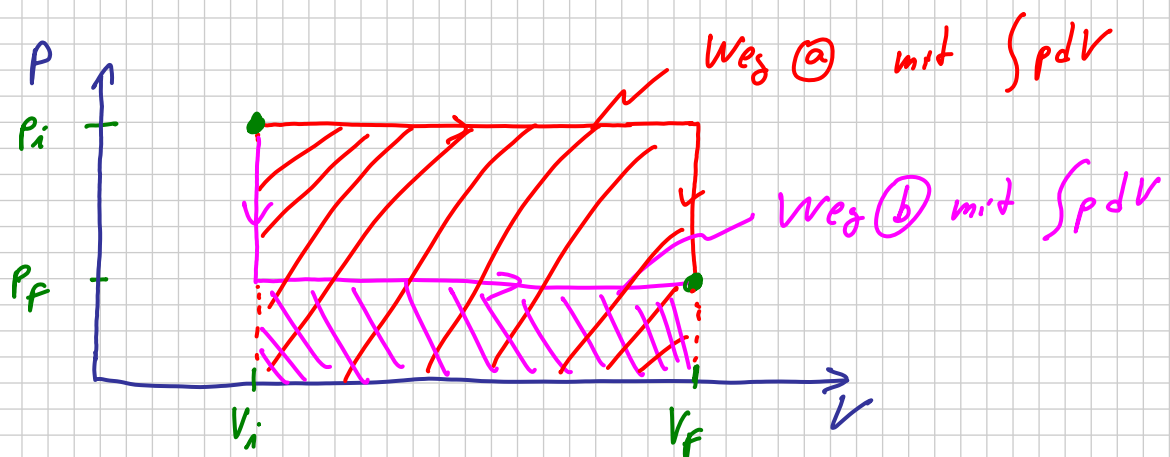
- Führe Wärme zu → U steigt
- Leiste Arbeit am System → U steigt (z.B. Volumen Komprimieren)

Beispiel:

Identisches Gas mit Druck p expandiert um ein Volumen dV → Das Gas (das System) leistet die Arbeit $\vec{F} \cdot d\vec{s} = (p \cdot A) \cdot ds = p dV$

$$\rightarrow dU = dQ - p dV$$

Eine Änderung von (p_i, V_i) zu (p_f, V_f) kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Die vom System geleistete Arbeit $W = \int p dV$ kann dabei verschieden sein:



Weg (a) Halte Druck zunächst konstant, Volumen expandiert zu V_f , wenn man das Gas erwärmt. Halte Volumen konstant und verringere Temperatur $\rightarrow$ Druck sinkt. Es wird Wärme zu bzw. abgeführt.

Weg (b) Halte Volumen konstant, Temperaturverringern führt zum Sinken des Drucks auf p_f . Dann p konstant halten und T erhöhen $\rightarrow$ Volumen expandiert. Es wird Wärme zu bzw. abgeführt.

$\rightarrow$ Das Integral $\int p dV$ ist für die Wege (a) und (b) verschieden, ebenso die resultierende Wärmemenge.

$\rightarrow$ Es gibt keine Funktion $W(p, V)$ oder $Q(p, V)$, die nur vom aktuellen Zustand des Systems ab hängen

$\rightarrow$ Q und W sind keine Zustandsgrößen.

- dQ und dW sind deshalb auch keine vollständigen Differenziale, man schreibt oft δQ und δW

- Die Summe $\Delta Q + \Delta W$ ist dagegen nicht vom Weg abhängig.

$\rightarrow$ Die innere Energie U ist eine Zustandsgröße

Man kann $U(p, V)$ angeben.

Achtung: In unserer Notation ist dW die am System geleistete Arbeit und dQ die von außen dem System zugeführte Wärme.
(je nach Buch unterschiedlich)

12.1 Spezialfälle des ersten Hauptsatzes

① ISOCHORE Prozesse ($V = \text{const.} \rightarrow dV = 0$)

$$dU = dQ = C_V \cdot dT \quad (*)$$

↳ Wärmekapazität des Gases bei konstantem Volumen

• Für 1 Mol: $U = N_A \cdot \overline{E_{\text{kin}}} = \frac{1}{2} f \cdot R \cdot T$

↳ Anzahl Freiheitsgrade

$$\rightarrow C_V^M (*) = \frac{dU}{dT} = \frac{1}{2} f \cdot R$$

↳ Kann von T abhängen, da Freiheitsgrade einführen können

② ISOBARE Prozesse ($p = \text{const.}$)

$$dU = dQ - p dV$$

$$\Leftrightarrow dQ = dU + p dV$$

$$\Leftrightarrow C_p dT = dU + p dV \quad (*)$$

↳ Wärmekapazität des Gases bei konstantem Druck

• Für ein Mol:

$$C_p^M (*) = \frac{dU}{dT} + p \cdot \frac{dV}{dT} = \frac{1}{2} f \cdot R + p \cdot \frac{d}{dT} \left(\frac{R \cdot T}{p} \right)$$

$$= \frac{1}{2} f \cdot R + R = C_V^M + R \quad \rightarrow C_p^M > C_V^M$$

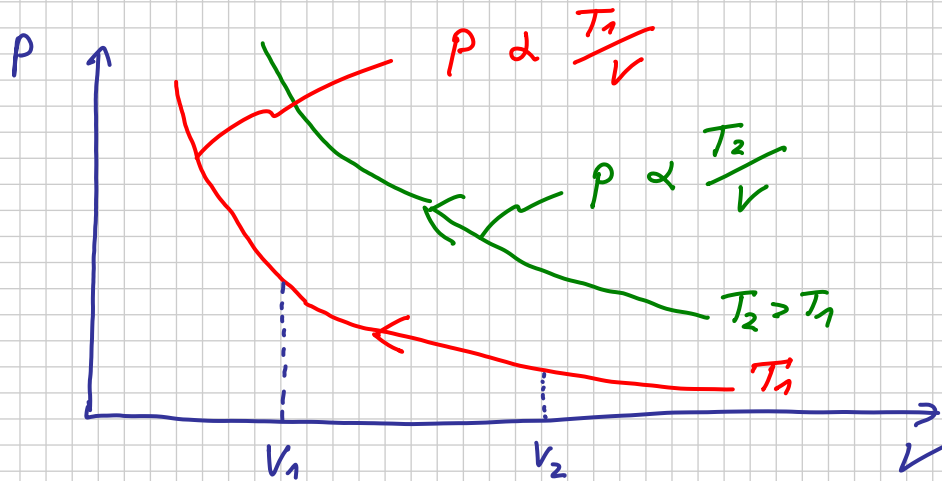
Das Gas kann bei $p = \text{const.}$ eine größere Energiemenge aufnehmen, da ein Teil der Energie verwendet wird, um V zu vergrößern.

③ ISOTHERME Prozesse ($T = \text{const.}$, $dT = 0$)

$$\rightarrow dU = 0 \quad \rightarrow dQ = p \cdot dV$$

Alle zugeführte Wärme wird in Arbeit umgewandelt.

$$\text{Aus } p \cdot V = n R \cdot T \rightarrow p \cdot V = \text{const.} \quad (\text{Boyle-Mariotte})$$



Arbeit, die an einem Mol Gas geleistet wird bei Weg $V_2 \rightarrow V_1$

$$W = - \int_{V_2}^{V_1} p dV = - RT \cdot \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V} = - RT \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

④ ADIBATISCHE Prozesse ($dQ = 0$) (Achtung $\neq$ isotherm)

Kein Wärmeaustausch des Systems mit der Umgebung, d.h. System ist sehr gut isoliert oder der Vorgang läuft sehr schnell ab.

$$dU = \cancel{dQ} - p dV$$

$$\rightarrow \frac{1}{2} f \cdot R dT = -p dV \quad (\text{mit } U = \frac{1}{2} f \cdot R \cdot T)$$

$$\rightarrow C_V^M dT = -R \cdot T \cdot \frac{dV}{V} \quad (\text{mit } p = \frac{R \cdot T}{V})$$

$$\rightarrow C_V^M \cdot \frac{dT}{T} = -R \cdot \frac{dV}{V}$$

$$\rightarrow C_V^M \cdot \ln T = -R \cdot \ln V + A \quad \text{Integrationskonstante}$$

$$\rightarrow \ln(T^{C_V^M} \cdot V^R) = A$$

$$\rightarrow T^{\gamma_m} \cdot V^R = \text{const}$$

[12-2]

z.B. $T_1^{\gamma_m} \cdot V_1^R = T_2^{\gamma_m} \cdot V_2^R$ bei adiabatischer Kompression oder Expansion

mit $R = \gamma_p - \gamma_v$ (siehe (b))

$$\rightarrow T^{\gamma_m} \cdot V^{\gamma_p - \gamma_v} = \text{const.} \quad (\gamma_v - \text{de Wurzel ziehen})$$

$$\rightarrow T \cdot V^{\left(\frac{\gamma_p - \gamma_v}{\gamma_v}\right)} = \text{const.} \quad (p \cdot V = R \cdot T)$$

$$\rightarrow \frac{p \cdot V}{R} \cdot V^{\left(\frac{\gamma_p}{\gamma_v} - 1\right)} = \text{const.}$$

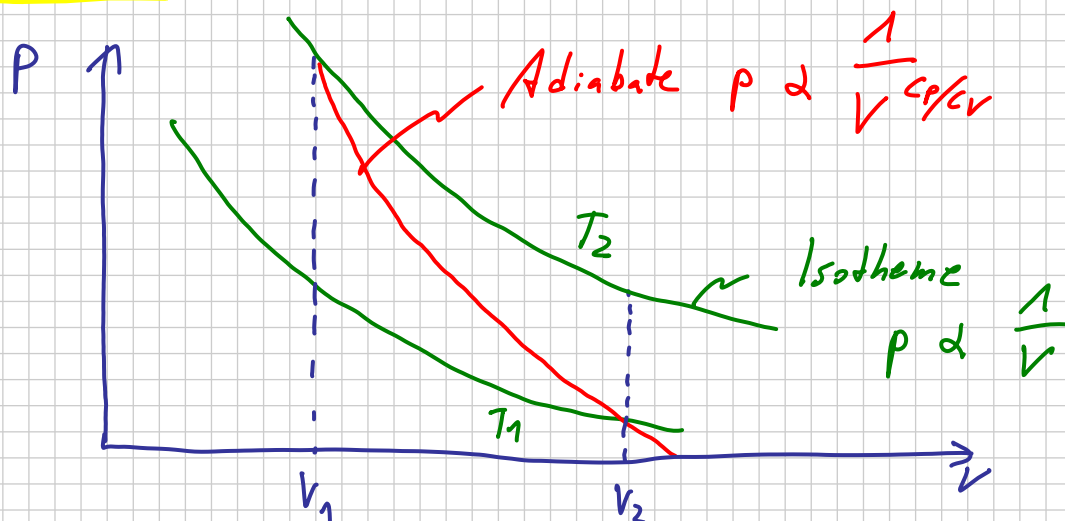
$$\rightarrow p \cdot V^{\gamma_p / \gamma_v} = \text{const.}$$

[12-3]

"Poissonsche Gleichung"

z.B. $p_1 \cdot V_1^{\gamma_p / \gamma_v} = p_2 \cdot V_2^{\gamma_p / \gamma_v}$ bei adiabatischer Kompression oder Expansion

Da $\frac{\gamma_p}{\gamma_v} > 1$ (z.B. $\frac{\gamma_p}{\gamma_v} (N_2) = \frac{7}{5}$) sind die Adiabaten im p - V -Diagramm immer steiler als die Isothermen.



- Die Temperatur eines Systems nimmt bei adiabatischer Kompression zu, bei adiabatischer Expansion ab.

Beispiel: $V_1 = 100 \text{ cm}^3$ $V_2 = 10 \text{ cm}^3$ $T_1 = 293 \text{ K}$

$$C_V(\text{Luft}) = \frac{1}{2} \cdot 5 \cdot R \quad \rightarrow \quad R/C_V = \frac{2}{5}$$

$$\rightarrow T_2 = \frac{293 \text{ K} \cdot (100 \text{ cm}^3)^{3/5}}{(10 \text{ cm}^3)^{3/5}} = 736 \text{ K}$$

$$\hat{=} 463^\circ \text{C}$$

> Zündtemperatur

Beispiel: Wie ändert sich die Temperatur in der Atmosphäre mit der Höhe?

25.01.2011

Barometrische Höhenformel (Kapitel 8.1): $dp = -\rho \cdot g \cdot dh$

Hebe Luftpaket adiabatisch an ($dQ = 0$, 1 Mol)

$$\rightarrow dU = -p \cdot dV$$

$$\Leftrightarrow C_V dT = -d(p \cdot V) + V dp$$

$$\Leftrightarrow C_V dT = -d(RT) + V dp$$

$$\Leftrightarrow C_V dT = -R dT - \cancel{T dR} + V dp$$

$$\Leftrightarrow \underbrace{(C_V + R)}_{C_p} dT = V (-\rho \cdot g \cdot dh)$$

$$\Leftrightarrow \frac{dT}{dh} = \frac{-V \cdot \rho \cdot g}{C_p} = \frac{-M \cdot g}{C_p}$$

Molmasse

einsetzen:
$$\frac{dT}{dh} = \frac{-28 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol} - 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}{29,1 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}$$

$C_p = \frac{7}{2} \cdot R$

$$= -0,95 \text{ K/100 m}$$

- nur bei absolut trockener Luft, real $\sim 0,75 \text{ K/100 m}$

✓ Auf dem Donerturm ist es $\sim 1^\circ \text{C}$ kälter als auf der Donplatte

13. Kreisprozesse

Ziel: Umwandlung von Energie in Arbeit

Wirkungsgrad $\eta = \frac{\text{vom System geleistete Arbeit}}{\text{reingespeicherte Energie}}$

$\eta (\text{Auto}) \sim 25 \% \quad (\text{maximal erreichbar} \sim 55 \%)$

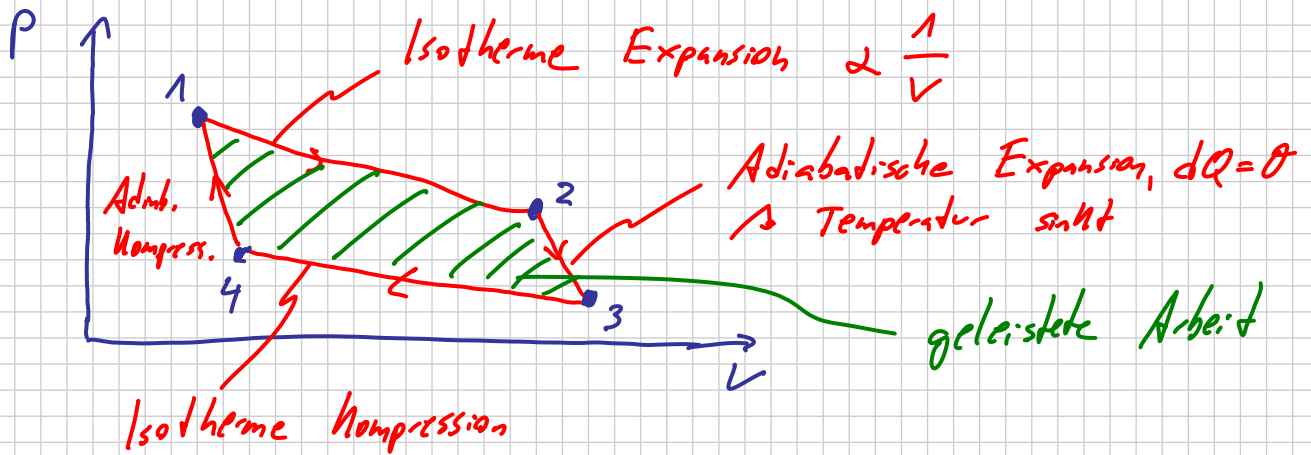
$\eta (\text{HKW}) \sim 30 \% \quad (\text{ " " " } \sim 40 \%)$

$\eta (\text{Kraft-Wärme-Kopplung}) \sim 80-90 \%$

Warum kann man Energie nicht 100 % transformieren?

- Starte in einem Ausgangszustand (p_1, V_1, T_1)
- durchlaufe verschiedene thermodyn.-Prozesse
- ende wieder im Ausgangszustand

13.1 Carnotscher Kreisprozess



- Ⓐ Isotherme 1 → 2: $dU = 0 \wedge dQ = p dV$
Alle zugeführte Wärme geht in Arbeit des Systems

$$\Delta Q_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \underbrace{R \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}_{> 0, \text{ da } V_2 > V_1} = -\Delta W_{1 \rightarrow 2}$$

- Ⓑ Adiabate 2 → 3: $dQ = 0 \wedge p dV = -dU$
Vom System geleistete Arbeit führt zur Abnahme der inneren Energie.

$$\Delta W_{2 \rightarrow 3} = U(T_2) - U(T_1) \quad (< 0, \text{ da System Arbeit leistet})$$

- Ⓒ Isotherme 3 → 4: $dU = 0 \wedge dQ = p dV$
Arbeit wird am System geleistet, System gibt Wärme ab.

$$\Delta Q_{3 \rightarrow 4} = \int_{V_3}^{V_4} p dV = \underbrace{R \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)}_{< 0, \text{ da } V_4 < V_3} = -\Delta W_{3 \rightarrow 4}$$

- Ⓓ Adiabate 4 → 1: Am System geleistete Arbeit führt zur Zunahme der inneren Energie.
 $\Delta W_{4 \rightarrow 1} = U(T_1) - U(T_2) \quad (> 0)$

- GESAMTBILANZ des Carnot - Zyklus

Wieviel Arbeit hat das System geleistet?
(Eingeschlossene Fläche)

$$\Delta W_{\text{ges}} = \Delta W_{1 \rightarrow 2} + \Delta W_{2 \rightarrow 3} + \Delta W_{3 \rightarrow 4} + \Delta W_{4 \rightarrow 1}$$

$$= -R \cdot T_1 \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + \cancel{[U(T_2) - U(T_1)]} \\ - R \cdot T_2 \cdot \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right) + \cancel{[U(T_1) - U(T_2)]}$$

$$= \underbrace{R \cdot T_1 \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)}_{< 0, \text{ System}} + \underbrace{R \cdot T_2 \cdot \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right)}_{> 0, \text{ an System wird}}$$

leistet Arbeit

Arbeit geleistet

- Die Volumenverhältnisse ergeben sich aus den Temperaturverhältnissen bei den Adiabatenprozessen:

$$\left. \begin{array}{l} T_1 \cdot V_2^{R/C_V} = T_2 \cdot V_3^{R/C_V} \\ T_1 \cdot V_1^{R/C_V} = T_2 \cdot V_4^{R/C_V} \end{array} \right\} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{R/C_V} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{R/C_V}$$

$$\Rightarrow \ln \left(\frac{V_3}{V_4} \right) = \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -\ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta W_{\text{ges}} = R \cdot T_1 \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) - R \cdot T_2 \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \\ = R \cdot (T_1 - T_2) \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

- System hat Wärmeenergie $\Delta Q_{1 \rightarrow 2}$ aufgenommen
- Arbeit ΔW_{ges} wurde geleistet
- Zusätzlich wird noch eine Wärmemenge $\Delta Q_{3 \rightarrow 4}$ abgegeben (die man ich nicht nutzen)

Wirkungsgang η des Kreisprozesses

$$\eta = \frac{\text{Geleistete Arbeit}}{\text{reingesetzte Wärme}} = \frac{-\Delta W_{\text{ges}}}{\Delta Q_{1 \rightarrow 2}}$$

$$= \frac{\cancel{R} (T_1 - T_2) \cdot \cancel{\ln(V_2/V_1)}}{\cancel{R} \cdot T_1 \cdot \cancel{\ln(V_2/V_1)}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (\text{in Kelvin!})$$

η wächst mit steigender Temperaturdifferenz $T_1 - T_2$
und mit sinkender Arbeitstemperatur T_1

Beispiel: Kernkraftwerk

Dampf $\sim 280^\circ\text{C} \hat{=} 553\text{ K}$

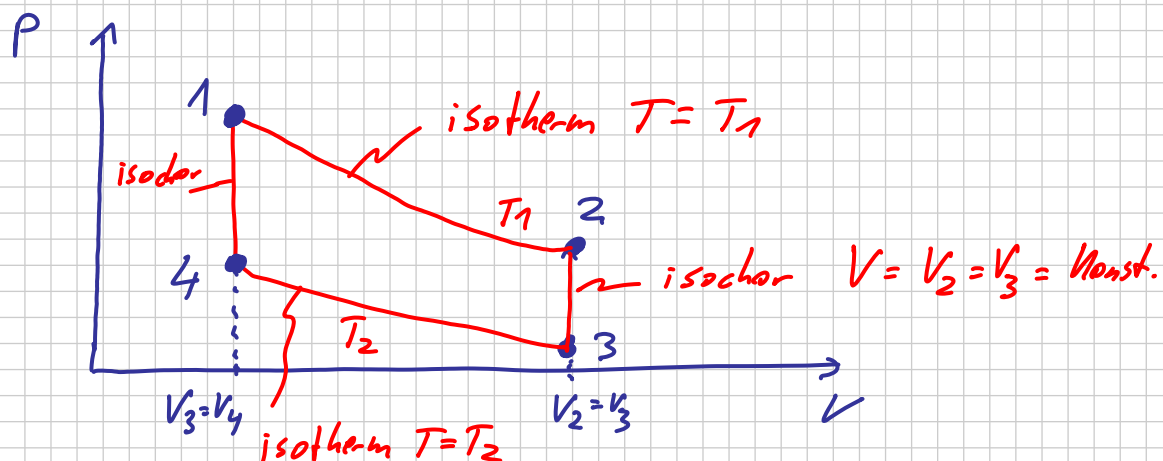
Kühlung $\sim 55^\circ\text{C} \hat{=} 328\text{ K}$

$$\eta_{\text{optimal}} = (553\text{ K} - 328\text{ K}) / 553\text{ K} = 41\%$$

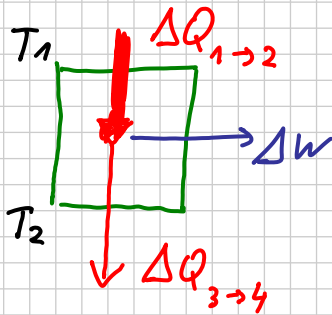
(optimal: keine weiteren Verluste)

Lässt man die Carnot-Maschine rückwärts laufen $\rightarrow$ Transport von Wärme vom kalten Reservoir zum wärmeren Reservoir. (Kühlschrank)

13.2 Stirling - Prozess



② Als Wärmekraftmaschine (Prozessablauf im Uhrzeigersinn)



$$T_1 > T_2$$

- 1 → 2 : Vom heißen Reservoir T_1 fließt Wärme $\Delta Q_{1 \rightarrow 2}$ in das Gas (damit T bei Expansion konstant bleibt)
- 2 → 3 : Abkühlung und Druckminderung: Das heiße Gas wird durch ein Drahtgeflecht gepresst und gibt an den Draht Wärme ab. Durch eine spezielle Nopplung der Kolben wird das Volumen V dabei konstant gehalten.
- 3 → 4 : Durch Kompression erzeugte Wärmeenergie geht vom Gas auf das kalte Reservoir über (Kühlwasser)
- 4 → 1 : Erwärmung und Druckerhöhung: Das „kalte“ Gas wird durch das heiße Drahtgeflecht gepresst.

↙ Bei einem Umlauf

$$\Delta W = R \cdot (T_1 - T_2) \cdot \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) \quad \text{pro Mol Gas}$$

(< 0 , da die Maschine Arbeit leistet)

Beispiel: Stirling-Motor mit $V_2 = 2 \cdot V_1$
 $T_1 = 110^\circ\text{C}$ $T_2 = 10^\circ\text{C}$ $\frac{1}{10}$ mol Gas 2 Umdrehung/s

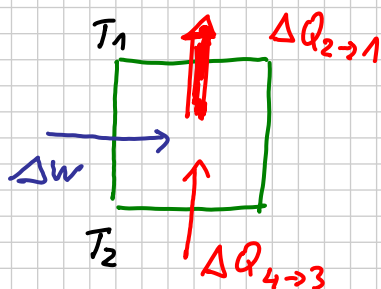
$$\begin{aligned} \Delta W &= \frac{1}{10} \cdot (8,31 \frac{\text{J}}{\text{K}}) \cdot [383\text{K} - 283\text{K}] \cdot \ln\left(\frac{2}{1}\right) \\ &= 58 \text{ J} \quad \text{pro Umdrehung} \end{aligned}$$

$$\text{Leistung: } \frac{\Delta W}{\Delta t} = \frac{58 \text{ J}}{0,5 \text{ s}} = 116 \text{ Watt}$$

$$\eta^{\text{optimal}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 0,26 \quad (= \eta_{\text{Carnot}})$$

- Wärmezufuhr von außen und mit beliebiger Wärmequelle (sehr effizient) (Nachteil: große Wärmeübertragung nötig)
- Keine Explosion des Brennstoffs $\rightarrow$ sehr leise
- Miniaturisierung leicht möglich

(b) Als Kältemaschine (Prozess gegen Uhrzeigersinn)
(Kühlschrank, Klimaanlage)



Man verrichtet von außen Arbeit am System. Dadurch wird Wärme vom kälteren Reservoir T_2 zum wärmeren Reservoir T_1 überführt.

• Leistungszahl der Kältemaschine

$$K = \frac{\text{Wärme, die dem kälteren Reservoir entzogen wird}}{\text{Arbeit, die man dazu benötigt}} = \frac{\Delta Q_{4 \rightarrow 3}}{\Delta W}$$

$$= \frac{\cancel{R} \cdot T_2 \cdot \ln(\cancel{V_4/V_3})}{\cancel{R} \cdot (T_1 - T_2) \cdot \ln(\cancel{V_1/V_2})} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

↙ Eine Kältemaschine arbeitet umso besser, je kleiner die Temperaturdifferenz ist.

Beispiel: Kühlschrank: $T_2 = 6^\circ\text{C}$ $T_1 = 60^\circ\text{C}$

$$\hookrightarrow K = \frac{279\text{ K}}{330\text{ K} - 279\text{ K}} = 5,4 \quad (\text{Gefrierschrank ist noch ineffektiv})$$

- η (reale Maschine) $< \eta$ (Carnot oder Stirling), da nicht reversible Prozesse ablaufen (z.B. Reibung)

14. Entropie und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

- Beispiele:
- Sprung in eiskaltes Wasser. Warum fließt Wärme vom Körper in das Wasser und nicht umgekehrt? Energetisch ist beides erlaubt.
 - Warum mischen zwei Flüssigkeiten, aber entmischen sich nicht spontan? Energetisch ist beides erlaubt.

↙ Die Richtung spontaner Prozesse auf der Zeitachse wird durch die ENTROPIE S bestimmt. Dies ist eine Zustandsgröße, die die "Unordnung" eines Systems charakterisiert.

Entropieänderung bei reversiblen Prozessen:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} \quad [14-1]$$

Bei isothermen Prozessen gilt: $\Delta S = \Delta Q / T$

Reale (d.h. irreversible) Prozesse ersetzt man durch reversible Prozesse zwischen den gleichen Anfangs- und Endzuständen.

14.1 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

In einem abgeschlossenen System nimmt die Entropie bei irreversiblen Prozessen immer zu, $dS > 0$. Bei reversiblen Prozessen bleibt die Entropie konstant, $dS = 0$

↙ $dS \geq 0 \quad [14-2]$

a) Reversible Prozesse

Ausgangszustand wird wieder erreicht, ohne dass Änderungen in der Umgebung zurückbleiben, d.h.

Reibungsfreiheit und System ist immer im thermischen Gleichgewicht.

Beispiel: CARNOT - Zyklus

$$\Delta Q_{1 \rightarrow 2} = R \cdot T_1 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \rightarrow \Delta S_{1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta Q_{1 \rightarrow 2}}{T_1} = R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

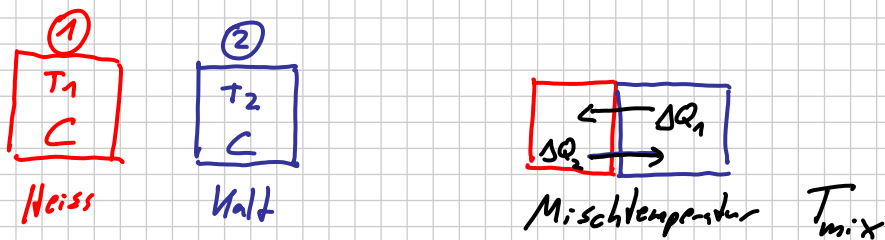
$$\Delta Q_{3 \rightarrow 4} = R \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = -R \cdot T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \rightarrow \Delta S_{3 \rightarrow 4} = \frac{\Delta Q_{3 \rightarrow 4}}{T_2} = -R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$\Delta S = \Delta S_{1 \rightarrow 2} + \Delta S_{3 \rightarrow 4} = 0$$

Bei reversiblen Kreisprozessen bleibt die Entropie im Mittel konstant.

b) Irreversible Prozesse

(i) Beispiel 1: Mischtemperatur



$C \hat{=}$ Wärmekapazität (soll hier für ① und ② gleich sein)

- Annahme: ① kühlt ab, ② erwärmt sich

$$\Delta Q_1 = C \cdot \Delta T = C \cdot (T_{mix} - T_1) < 0 \quad (\text{① gibt Wärme ab})$$

$$\Delta Q_2 = C \cdot \Delta T = C \cdot (T_{mix} - T_2) > 0 \quad (\text{② nimmt Wärme auf})$$

$$\Delta Q_1 = -\Delta Q_2 \rightarrow C \cdot (T_{mix} - T_1) = -C \cdot (T_{mix} - T_2)$$

$$\Leftrightarrow 2 \cdot T_{mix} = T_1 + T_2 \Leftrightarrow T_{mix} = \frac{1}{2} (T_1 + T_2)$$

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{mix}}} \frac{dQ}{T} = C \cdot \int_{T_1}^{T_{\text{mix}}} \frac{dT}{T} = C \cdot \ln \left(\frac{T_{\text{mix}}}{T_1} \right) < 0$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_{\text{mix}}} \frac{dQ}{T} = C \cdot \ln \left(\frac{T_{\text{mix}}}{T_2} \right) > 0$$

$$\Delta S_{\text{gesamt}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C \cdot \left[\ln \left(\frac{T_{\text{mix}}}{T_1} \right) + \ln \left(\frac{T_{\text{mix}}}{T_2} \right) \right]$$

$$= C \cdot \ln \left(\frac{T_{\text{mix}} \cdot T_{\text{mix}}}{T_1 \cdot T_2} \right) \stackrel{(*)}{\geq} 0 \quad \begin{array}{l} \text{1. Erhöht noch} \\ \text{2. Hauptsatz} \end{array}$$

$$\frac{(T_1 + T_2)(T_1 + T_2)}{2 \cdot 2 \cdot T_1 \cdot T_2} \stackrel{!}{\geq} 1 \quad \Delta T_1^2 + 2T_1T_2 + T_2^2 - 4T_1T_2 \stackrel{!}{\geq} 0$$

$$\uparrow \\ \ln(1) = 0$$

$$\Leftrightarrow (T_1 - T_2)^2 \stackrel{!}{\geq} 0 \quad \checkmark$$

- Annahme: ① wird noch wärmer, ② wird noch kälter

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_1 + \Delta T} \frac{dQ}{T} = C \cdot \ln \left(\frac{T_1 + \Delta T}{T_1} \right) > 0, \text{ da } \Delta T > 0$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_2 - \Delta T} \frac{dQ}{T} = C \cdot \ln \left(\frac{T_2 - \Delta T}{T_2} \right) < 0$$

$$\Delta S_{\text{gesamt}} = C \cdot \ln \left[\frac{(T_1 + \Delta T)(T_2 - \Delta T)}{T_1 \cdot T_2} \right]$$

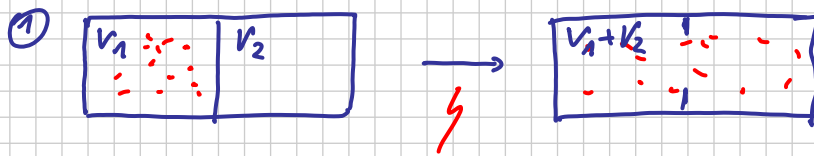
$$= C \cdot \ln \left[\frac{T_1 \cdot T_2 - \overbrace{\Delta T(T_1 - T_2)}^{>0} - \overbrace{(\Delta T)^2}^{>0}}{T_1 \cdot T_2} \right]$$

1. Zähler < Nenner

$\Delta S_{\text{gesamt}} < 0 \rightarrow$ Dieser Prozess ist verboten.

01.02.2017

(iii) Beispiel 2: Mischung von Gasen



Warum läuft Prozess nur in diese Richtung ab?

Das Gas expandiert adiabatisch und „frei“ (leistet keine Arbeit)

d.h. $\Delta Q = 0$ und $\Delta W = 0$

$\Delta U = \Delta Q + \Delta W = 0 \rightarrow T = \text{const.}$

Entropieänderung: Betrachte reversiblen (langsamen) Prozess

mit $T = \text{const.}$, $V_i = V_1$, $V_f = V_1 + V_2$

$\rightarrow$ isotherme Expansion

$$\Delta Q_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_1+V_2} p \, dV = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_1+V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_1+V_2}{V_1} \right) > 0$$

Dieser Prozess ist nach dem zweiten Hauptsatz erlaubt. ✓

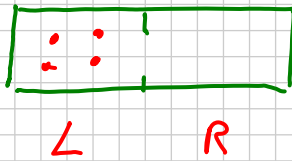
Beim Ablauf von ② nach ①

$$\Delta S_{2 \rightarrow 1} = R \cdot \ln \left(\frac{V_1}{V_1+V_2} \right) < 0$$

Prozess nicht erlaubt.

14.2 Statistische Deutung der Entropie

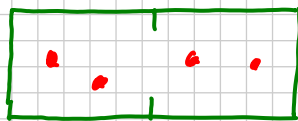
Beispiel: Vier Luftmoleküle



Anzahl Realisierungsmöglichkeiten $W = 1$
(A_L, B_L, C_L, D_L)

Wahrscheinlichkeit für diese Konfiguration

$$P_{LLLL} = P(A_L) \cdot P(B_L) \cdot P(C_L) \cdot P(D_L) = \left(\frac{1}{2}\right)^4 = \frac{1}{16}$$



Anzahl Realisierungsmöglichkeiten

$$W = \frac{N!}{n_L! \cdot n_R!} = \frac{4!}{2! \cdot 2!} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 1} = 6$$

$$P_{LLRR} = \frac{6}{16} \hat{=} 6 \text{ mal wahrscheinlicher}$$

Bei 1 mol Luft $\hat{=} 6 \times 10^{23}$ Moleküle ist dieses Verhältnis sehr groß.

$$S = k_B \cdot \ln W$$

[14-3]

$k_B \hat{=} \text{Boltzmann-Konstante} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

$W \hat{=} \text{Anzahl Realisierungsmöglichkeit}$

- Achtung: Die Umgebung muss man bei Entropiebetrachtungen immer mit berücksichtigen (z.B. Zimmer aufheizen $\rightarrow$ Reibungswärme etc.)

15. Reale Gase und Phasendiagramme

Abweichungen vom idealen Gas durch

- endliche Größe der Moleküle
↳ verfügbares freies Volumen schrumpft
- Reichweite der WW
↳ Moleküle wechselwirken auch bei größeren Abständen

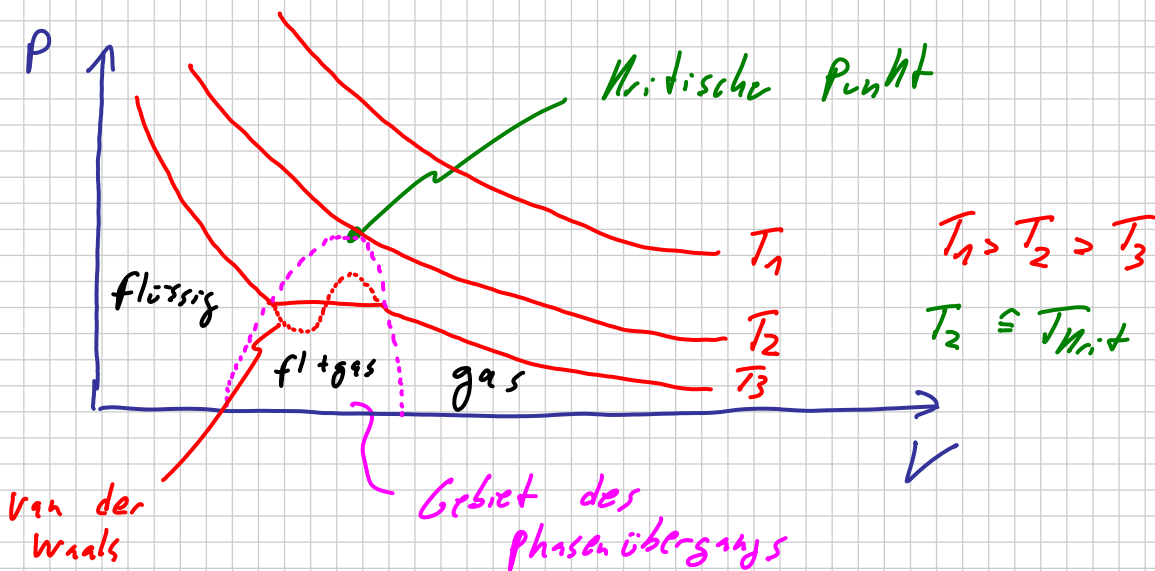
↳ Van der Waalsche Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = R \cdot T \quad (\text{für ein Mol})$$

$a \hat{=}$ Wechselwirkungskonstante

$b \hat{=}$ Eigenvolumen eines Mols Gas-moleküle

• Experimentelles p - V -Diagramm eines realen Gases



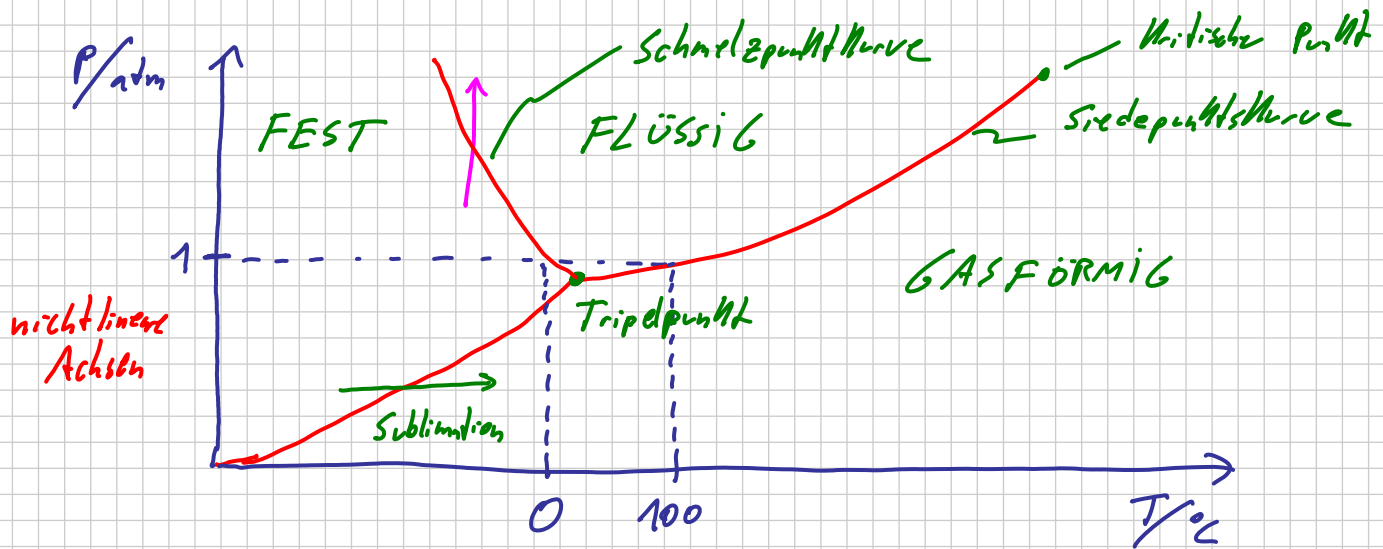
Bei $T < T_{krit}$ verflüssigt sich das Gas bei hohem Druck

Bei $T > T_{krit}$ „bleibt das Gas immer in der Gasphase“
→ Gas/fl - Gemisch

z.B. $T_{krit}(\text{O}_2) = -118^\circ\text{C}$

$T_{krit}(\text{H}_2\text{O}) = 375^\circ\text{C}$

• Phasendiagramm (p-T-Diagramm) für Wasser



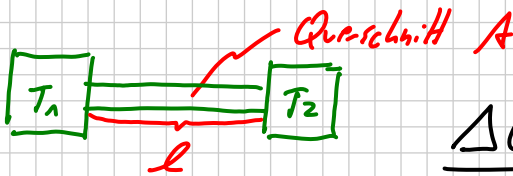
Anomalie des Wassers:

Druckerhöhung führt zu Phasenübergang
fest $\rightarrow$ flüssig.

16. Wärmetransport

16.1 Wärmeleitung

Kinetische Energie wird von Molekülen/Elektronen
auf benachbarte Moleküle/Elektronen übertragen.



$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \lambda \cdot A \frac{T_1 - T_2}{l}$$

Wärmeleitfähigkeit in $\frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$

$$\lambda (\text{Kupfer}) = 380 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$$

$$\lambda (\text{Wasser}) = 0,56 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$$

$$\lambda (\text{menschl. Gewebe}) \approx 0,3 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$$

$$\lambda (\text{Luft}) = 0,023 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$$

$$\lambda (\text{Glas}) = 0,84 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$$

Doppel-
vergleich

16.2 Konvektion

Warum wird ein Raum durch eine Heizung erwärmt, obwohl ρ (Luft) sehr klein ist?

↙ Moleküle werden von A nach B transportiert.

Beispiele: - Golfstrom
- Luftströmungen

Genaue Beschreibung sehr komplex (Wirbel...)

16.3 Wärmestrahlung

Wie kommt Wärmeenergie von der Sonne zur Erde? (ohne Medium für Wärmeleitung oder Konvektion)

↙ Abstrahlung elektromagnetischer Wellen

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \text{Abgestrahlte Leistung} - \text{Absorbierte Leistung}$$

$$= \sigma \cdot \epsilon \cdot A \cdot (T_1^4 - T_2^4)$$

„Stefan - Boltzmann - Gesetz“

$$\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$$

ϵ = Emissionsgrad (zwischen 0 und 1, glänzend $\sim 0,1$
matt $\sim 0,7$)

A = Abstrahlende Fläche

T_1 = Temperatur des Körpers

T_2 = Temperatur der Umgebung