

WS18/19

THERMODYNAMIK UND THEORIE DER WÄRME

VORLESUNG #9

January 9, 2019

Prof. Dr. Florian U. Bernlochner | IETP - KIT

ÜBERBLICK ÜBER DIE VORLESUNG

1. Grundbegriffe und Hauptsätze
2. Das ideale Gas
3. Die kinetische Gastheorie
4. Transportvorgänge
5. Pänomenologische Thermodynamik
6. Thermodynamische Prozesse
7. Thermodynamische Potentiale
8. **Reale Gase**
9. **Das Plancksche Strahlungsgesetz**

ÜBERBLICK ÜBER DIE VERBLEIBENDEN VORLESUNGEN

- 17.10
- 31.10
- 7.11
- 14.11
- 21.11
- 28.11
- 5.12
- 19.12
- 9.1
- 16.1 (fällt aus → Leseaufgabe und Fragen)
- 23.1
- (Di) 29.1 8:00-ca. 9:00
→ Ausgewählte Versuche im Gerthsen-Hörsaal
- 30.1

8 REALE GASE

Zusammenfassung der letzten Vorlesung:

Ideale $\Rightarrow$ Reale Gase:

$$P V = n R T \quad \Rightarrow \quad \left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - n b) = n R T$$

Van-der-Waals-Konstruktion führt zwei neue Parameter ein:

a: Kohäsionsdruckparameter mit Einheiten $\left[\frac{\text{Atm} \times \text{m}^6}{\text{mol}^2} \right]$

Effekt von kurzreichweitigen Kräften zwischen Gasteilchen an Grenzflächen

b: Kovolumen mit Einheiten $\left[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \right]$

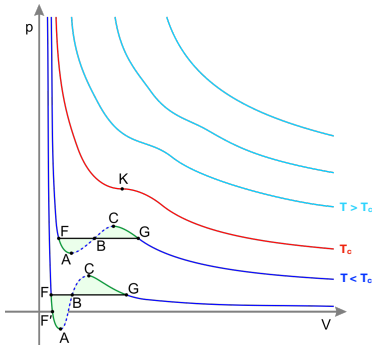
Effekt des endlichen Eigenvolumens von Gasteilchen

8 REALE GASE

Innere Energie von **VdW Gases**:

$$U(T, V) = C_v T - a \frac{n^2}{V}$$

VdW $P - V$ Diagramm von isothermen:



$$P(V) = \frac{RT}{V/n - b} - \frac{an^2}{V^2}$$

$T > T_c$: $PV \approx nRT$

T_c : kritische Temperatur

$T < T_c$: Maxima (A) und Minima (C) treten auf

→ Bereich mit $\frac{\partial P}{\partial V} > 0$!

8 REALE GASE

Phasenübergänge und Maxwell-Konstruktion

Mit $T = \text{konst.}$

Phasenübergänge treten mit **VdW** Konstruktion natürlich auf

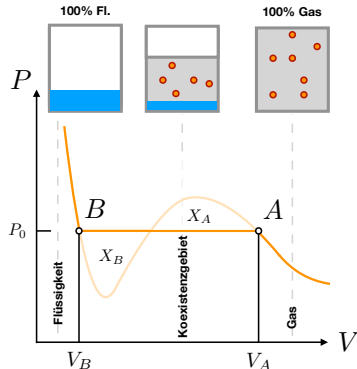
Maxwell's Forderung: Prozess reversibel

Betrachte **Kreisprozess** von Kurve $A \rightarrow B$
und zurück via Gerade $B \rightarrow A$:

$\hat{=}$ keine Arbeit wird geleistet / verbraucht

$$W_{BA} = \int_{V_B}^{V_A} P(V) dV = P_0 (V_A - V_B) \stackrel{!}{=} -W_{AB}$$

Äquivalent: Fläche $X_A = X_B$ (Maxwell-Konstruktion)



8 REALE GASE

8.5 Der Joule-Thomson-Effekt

Entspannung von CO_2 bei Raumtemperatur:

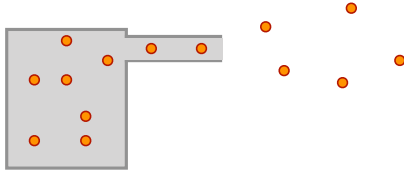


- Druck in einem typischen Feuerlöscher: $P_1 = 56 \text{ bar} \rightarrow P_2 = 1 \text{ bar}$
 $\Rightarrow$ Entstehung von **Trockeneis** (mit $T = -78^\circ\text{C}$)

Gleicher Versuch mit H_2 führt zu einer Explosion!

8 REALE GASE

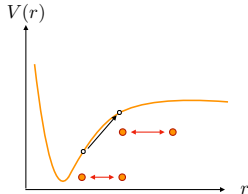
Was ist passiert?



Der mittlere Teilchenabstand hat sich in der Expansion vergrößert.

- Im idealen Gas führt dies zu **keiner** Veränderung der Temperatur
- Reales Gas: **größere mittlere Abstand** führt zu Verringerung der kin. Energie ($\hat{=}$ Temperatur)

VdW:  Ideales Gas: 

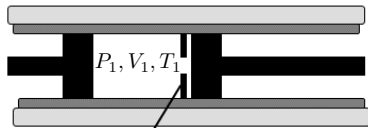


Bindungspotential $V(r)$ zwischen Gasteilchen:

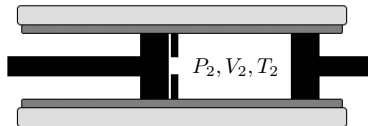
Gesamtenergie erhalten, Konversion
kinetischer $\rightarrow$ **potentielle Energie**

8 REALE GASE

Thermodynamische Betrachtung: Teilgasmenge tritt via Ventil aus $V_1 \rightarrow V_2$



Drosselventil



$$P_1 > P_2, V_1 < V_2$$

Modellieren das austretende Gas als
Zweikolbensystem :

- **Linker Kolben:**

$\hat{=}$ Restgasmenge welche Druck auf Teilgasmenge (P_1, V_1, T_1) ausübt.

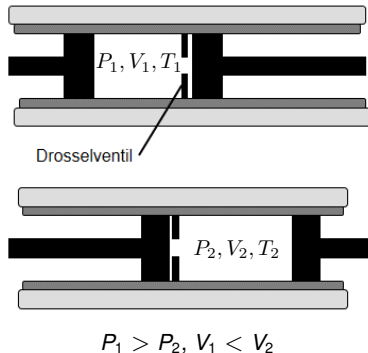
- **Rechter Kolben:**

$\hat{=}$ Aussengasmenge, welche Druck auf das austretende Gas (P_2, V_2, T_2) ausübt.

Annahme: Austritt so schnell, dass **keine Wärme** aus Umgebung **aufgenommen** wird, i.e. $\delta Q = 0$ (adiabatisch)

8 REALE GASE

Thermodynamische Betrachtung: Teilgasmenge tritt via Ventil aus $V_1 \rightarrow V_2$



- Verdrängung Teilgasmenge:
Volumenarbeit: $W_1 = P_1 V_1$
- Expansion Teilgasmenge:
Volumenarbeit: $W_2 = -P_2 V_2$

Gesamte geleistete Volumenarbeit:

$$\Delta W = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

8 REALE GASE

Betrachte Energiebilanz:

$$U_2 = U_1 + \Delta W = U_1 + P_1 V_1 - P_2 V_2$$

bzw. wir erhalten

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1$$

⇒ **Enthalpie** $H = U + P V$ bleibt erhalten! $H_1 = H_2$

Schlussfolgerung: für ideales Gas ist $\Delta T = 0$, denn $H = H(T)$.

8 REALE GASE

Betrachte die Enthalpieänderung für einen reversiblen Prozess:

$$dH = T dS + V dP = 0$$

Mit $S = S(T, P)$ und $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ (Maxwell-Relation) gilt

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}_{\frac{1}{T} C_P} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}_{-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} dP.$$

und wir folgern: $\Rightarrow dH = C_P dT + \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right) dP = 0$

Umordnen nach $\left(\frac{dT}{dP}\right) \rightarrow$ Information über Temperaturänderung

8 REALE GASE

Wir finden:

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_H = \frac{1}{C_P} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right)$$

Ideales Gas: $T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V \Rightarrow \left(\frac{dT}{dP}\right)_H = 0 \quad \checkmark$

Reales Gas: Für hohe Temperaturen verhalten sich reale Gase, wie ideale Gase.

D.h. es existiert Temperatur für welche gilt $\left(\frac{dT}{dP}\right)_H = 0$:

Inversionstemperatur T_{inv}

8 REALE GASE

Wie bestimmen wir T_{inv} ? $\Rightarrow$ Berechne $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ für ein VdW Gas

Betrachte (Setzen $n = 1$):

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) \right) = \frac{\partial}{\partial T} (R T) = R$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}}$$

$$\text{Kettenregel: } \frac{\partial}{\partial T} \left(\left(P V + \frac{a}{V} \right) - b \left(P + \frac{a}{V^2} \right) \right) = \left(\frac{dV}{dT} \right) P - \left(\frac{dV}{dT} \right) \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \left(\frac{dV}{dT} \right) \hat{=} R$$

8 REALE GASE

Wann verschwindet $\left(\frac{dT}{dP}\right)_H \propto T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V$?

Lösen von

$$\frac{RT}{P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} - V = \frac{\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b)}{P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} - V = 0$$

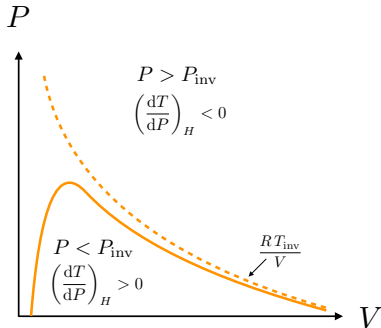
nach P gibt uns den **Inversionsdruck** $P = P_{\text{inv}}$

$$P_{\text{inv}} = \frac{2a}{Vb} - \frac{3a}{V^2}$$

8 REALE GASE

Graphischer Verlauf von

$$P_{\text{inv}} = \frac{2a}{Vb} - \frac{3a}{V^2}$$



Bei großer Verdünnung ($V \rightarrow \infty$) gilt

$$P_{\text{inv}} \simeq \frac{2a}{Vb} \cong \frac{R T_{\text{inv}}}{V} \Rightarrow T_{\text{inv}} \simeq \frac{2a}{Rb}$$

- $T = T_{\text{inv}} \Rightarrow \left(\frac{dT}{dP}\right)_H = 0$: **Konstant**
- $T < T_{\text{inv}} \Rightarrow \left(\frac{dT}{dP}\right)_H > 0$: **Abkühlung**
- $T > T_{\text{inv}} \Rightarrow \left(\frac{dT}{dP}\right)_H < 0$: **Erwärmung**

In unserer Konstruktion haben wir angenommen, dass $P_1 > P_2$ ist. Daraus folgt, dass $dP < 0$. Deshalb muss für z.B. $\left(\frac{dT}{dP}\right)_H > 0$ folglich auch $dT < 0$ sein und das Gas kühlt sich ab.

8 REALE GASE

Zahlenwerte:

Gas	$T_{\text{inv}} / \text{K}$	$\mu_{\text{JT}} = \left(\frac{dT}{dP} \right)_H / (\text{K} / \text{bar})$ bei $T = 293 \text{ K}$
■ He:	35	-0.14
■ H ₂ :	224	-0.024
■ N ₂ :	850	0.246
■ O ₂ :	1040	0.28
■ CO ₂ :	2050	0.68
■ NH ₃ :	2737	0.86

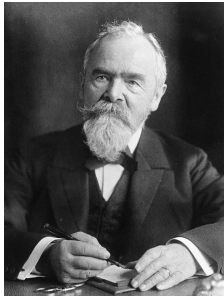
$\mu_{\text{JT}} = \left(\frac{dT}{dP} \right)_H$ wird auch als Joule-Thomson-Koeffizient bezeichnet.

8 REALE GASE

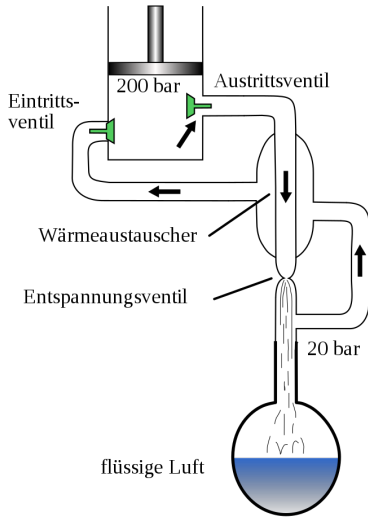
Anwendungen:

- Veflüssigung von Gasen (Linde-Verfahren)
- Kühlschrank, Klimaanlage

Linde-Verfahren:Erfunden von Carl von Linde (1895), verfeinert von Fränkl



8 REALE GASE

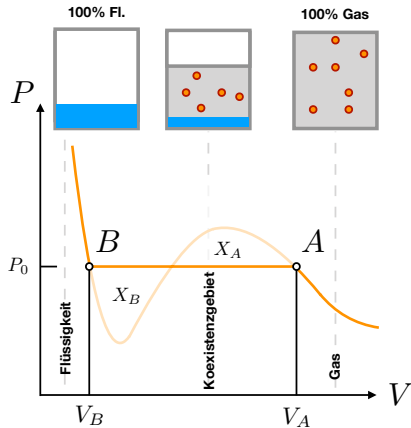


Linde-Fränkl-Verfahren :

- Kompressor verdichtet Luft auf einen Druck von ca. 200 bar ($T_{\text{umg}} = 20^{\circ}\text{C}$)
→ T steigt von 20°C auf 65°C
- Wärmetauscher reduziert T wieder auf 20°C
- Molekularsieb filtert Wasserdampf, CO_2 , Lachgas, Staub, etc. heraus.
→ Lachgas (N_2O) kann andere Stoffe oxidieren, Explosionsgefahr!
- Entspannung des Gases, Temperaturabfall auf -170°C stellt sich ein → O_2 und Restgase verflüssigen.

8 REALE GASE

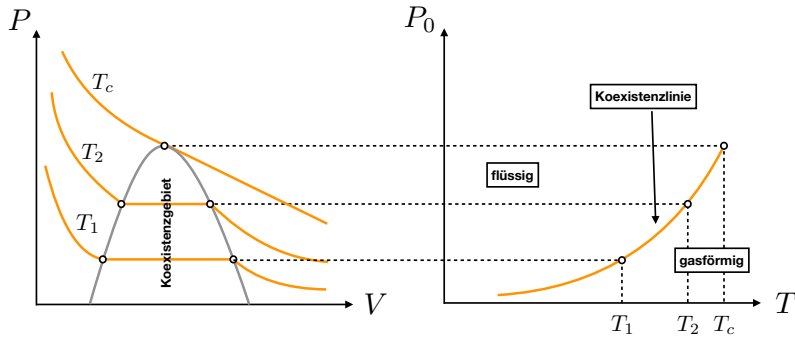
8.6 Clausius-Clapeyron-Gleichung



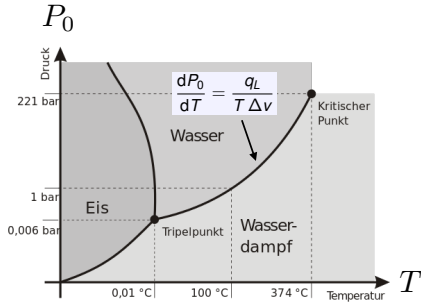
VdW Gase $\rightarrow$ Phasenübergänge
und Existenz von **Koexistenzgebi-**
eten

8 REALE GASE

Konstruktion der Dampfdruckkurve (vgl. letzte Vorlesung)



8 REALE GASE



Koexistenzkurve $P_0(T)$ zweier Phasen im Gleichgewicht wird beschrieben durch **Clausius-Clapeyron-Gleichung** :

$$\frac{dP_0}{dT} = \frac{q_L}{T \Delta v}$$

mit **spezifischer latenter Wärme q_L** und **molaren Volumendifferenz Δv** (m^3 pro Mol) der beiden Phasen.

8 REALE GASE

Herleitung: (Wir ersetzen $P_0 \rightarrow P$ um die Lesbarkeit zu erhöhen)

Für 2 Phasen ($1 \leftrightarrow 2$) im **Gleichgewicht** gilt (mit $T = \text{konst.}$ und $P = \text{konst.}$)

$$\mu_1 = \mu_2$$

und

$$d\mu_1 = d\mu_2$$

Wir haben in der letzten Vorlesung die **Gibbs-Duhem-Beziehung** hergeleitet, i.e.

$$0 = -SdT + VdP$$

unter Annahme, dass $d\mu = 0$. **Allgemeinere Form:** $nd\mu = -SdT + VdP$.

8 REALE GASE

Mit der Gibbs-Duhem-Beziehung gilt deshalb

$$d\mu_1 = \frac{1}{n_1} (-S_1 dT + V_1 dP) = -s_1 dT + v_1 dP$$

$$d\mu_2 = \frac{1}{n_2} (-S_2 dT + V_2 dP) = -s_2 dT + v_2 dP$$

und damit $d\mu_1 - d\mu_2 = 0 = -(s_1 - s_2)dT + (v_1 - v_2)dP$. Es folgt

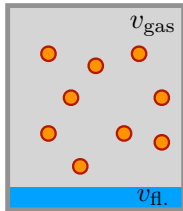
$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{dP_0}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{q_L}{T \Delta v} \quad \checkmark$$

mit $\Delta v = v_1 - v_2$ und $\Delta s = s_1 - s_2 = \frac{q_L}{T}$. Es gilt auch $\frac{dP_0}{dT} = \frac{q_L \times n}{T \Delta v \times n} = \frac{Q_L}{T \Delta V}$.

8 REALE GASE

Beispiel: Dampfdruckkurve

Betrachten ein System mit $v_{\text{gas}} \gg v_{\text{fl.}}$: $\Delta v = v_{\text{gas}} - v_{\text{fl.}} \approx v_{\text{gas}} \hat{=} \frac{RT}{P_0}$



$$\frac{dP_0}{dT} = \frac{q_L}{T \Delta v} = \frac{q_L}{R} \frac{P_0}{T^2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{dP_0}{P_0} = \frac{q_L}{R} \frac{dT}{T^2}$$

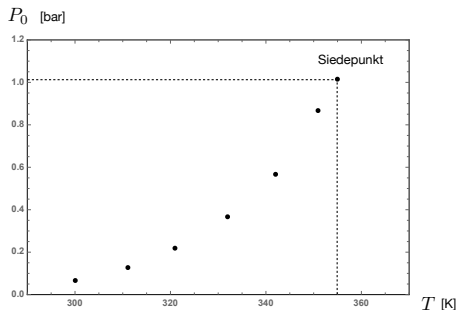
Mit q_L nicht temp.-abhängig: $\ln \frac{P_0}{P'_0} = -\frac{q_L}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$, $\Rightarrow P_0 \propto e^{-q_L/(RT)}$

8 REALE GASE

Für 2-Propanol bzw. $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$: Wie bestimmt man die spez. lat. Wärme q_L ?

Gemessene Werte für den Dampfdruck P_0 bei verschiedenen Temperaturen:

- 300 K: 0.066 bar
- 311 K: 0.127 bar
- 321 K: 0.218 bar
- 332 K: 0.365 bar
- 342 K: 0.569 bar
- 351 K: 0.868 bar

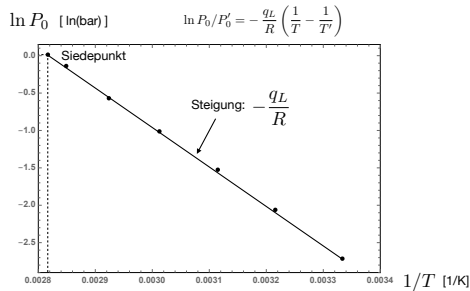


8 REALE GASE

Für 2-Propanol bzw. $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$: Wie bestimmt man die spez. lat. Wärme q_L ?

Gemessene Werte für den Dampfdruck P_0 bei verschiedenen Temperaturen:

- 300 K: 0.066 bar
- 311 K: 0.127 bar
- 321 K: 0.218 bar
- 332 K: 0.365 bar
- 342 K: 0.569 bar
- 351 K: 0.868 bar



Wir finden $\Rightarrow q_L = 43.8 \text{ kJ / mol}$

8 REALE GASE

Obwohl q_L näherungsweise linear ist, wie würden wir mit einer T -Abhängigkeit umgehen?

$$\frac{dP_0}{P_0} = \frac{q_L(T)}{R} \frac{dT}{T^2}$$

z.B. Expansion in T : $q_L(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots$ Einsetzen ergibt

$$\frac{dP_0}{P_0} = \frac{a_0}{R} \frac{dT}{T^2} + \frac{a_1}{R} \frac{dT}{T} + \frac{a_2}{R} dT + \dots$$

und Integration ergibt

$$\ln P_0 = -\frac{a_0}{R} \frac{1}{T} + \log a_1 \frac{1}{R} + \frac{a_2}{R} + \dots$$

8 REALE GASE

Für H_2O : $T = 100^\circ\text{C}$, $q_L = 40.5 \text{ kJ / mol} \hat{=} 2.25 \text{ kJ/g}$

$$\frac{dT}{dP_0} = \frac{28.3 \text{ K}}{\text{bar}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{dP_0}{dT} = \frac{35 \text{ mbar}}{\text{K}}.$$

Prinzip des Schnellkochtopfs: Erhöhung der Siedetemperatur mittels Dampfdruck.



8 REALE GASE

8.7 Lösungen

Bisher wurden **reine Stoffe** behandelt

Lösung $\hat{=}$ homogene Mischung verschiedener Substanzen

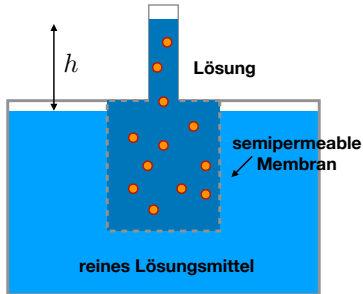
Oft: Stoff mit niedriger Konzentration in geeignetem **Lösungsmittel** gelöst
(H₂O, Alkohole, Öle, etc.)

Welche **Eigenschaften** haben Lösungen?

8 REALE GASE

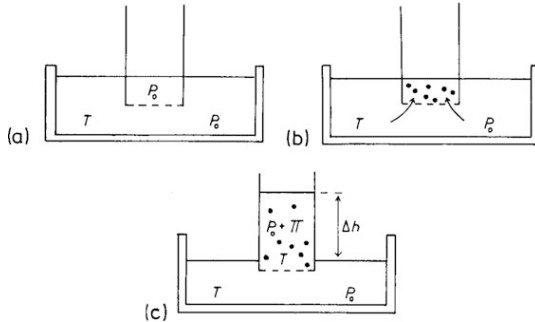
8.7.1 Osmotischer Druck

semipermeabel $\hat{=}$ nur für einen Lösungsbestandteil durchlässig



Pfeffersche Zelle: Gefäß, welches von einer semipermeablen Membran umgeben ist.

8 REALE GASE



- Nur Lösungsmittel durchdringt Membran
- In der Zelle erhöht sich Druck bis **Diffusionsgleichgewicht** erreicht ist
- Druckunterschied zw. Lösungsmittel und Lösung ist gegeben durch $\Pi = \rho g \Delta h$
 ρ : Dichte der Lösung
 h : Höhe des Pegels

Π wird als osmotischer Druck bezeichnet

8 REALE GASE

Wir wollen nun die **Steigehöhe Δh** bzw. den **osmotischen Druck Π** berechnen :

- Im Gleichgewichtszustand muss das **(molare) chemische Potential μ_m** (μ pro Mol) des Lösungsmittel gleich sein.

→ Andernfalls würden weitere Moleküle durch Membran diffundieren, kein Gleichgewicht

- Es gilt also $\mu_m(\text{reines Lösungsmittel}) = \mu_m(\text{Lösungsmittel in Lösung})$
bzw.

$$\mu_m(P) = \mu_m(P + \Pi, c_L)$$

mit c_L **normierten Konzentration des Lösungsmittel**, $c_L = n_L / (n_L + n_G)$
mit n_i den Molzahlen für Lösungsmittel (L) und gelösten Stoff (G)

8 REALE GASE

Wir können den **Effekt der Konzentration** im chem. Potential wie folgt berücksichtigen

$$\mu_m(P + \Pi, c_L) = \mu_m(P + \Pi) + R T \ln c_L.$$

Ohne Beweis

Wir haben gezeigt (vgl. Vorlesung 7 und 8, Gibbsche Energie), dass

$$\frac{1}{n_L} \frac{\partial \mu}{\partial P} \Big|_{T,N} = \frac{\partial \mu_m}{\partial P} \Big|_{T,N} = \frac{\partial G_m}{\partial P} \Big|_{T,N} = \frac{V}{n_L} = V_m.$$

mit dem **Molvolumen V_n des Lösungsmittel**. Hieraus folgt:

$$\mu_m(P + \Pi) = \mu_m(P) + \int_P^{P+\Pi} V_m dP.$$

8 REALE GASE

Setzen $\mu_m(P) = \mu_m(P + \Pi, c_L)$ ein:

$$\mu_m(P + \Pi) - \mu_m(P + \Pi, c_L) = \int_P^{P+\Pi} V_m dP.$$

Mit $\mu_m(P + \Pi, c_L) = \mu_m(P + \Pi) + R T \ln c_L$ folgt

$$R T \ln c_L = - \int_P^{P+\Pi} V_m dP$$

Wenn das Molvolumen zwischen P und $P + \Pi$ nur schwach vom Druck abhängt $\rightarrow V_m \approx \text{konstant}$ und es gilt

$$R T \ln c_L = - V_m \Pi$$

8 REALE GASE

Für verdünnte Lösungen ($c_G \ll c_L$) gilt $\ln c_L = \ln(1 - c_G) \approx -c_G \approx -n_G/n_L$.

Wir erhalten dann mit $V_m = V/n_L$ die **Van't Hoff'sche Gleichung**:

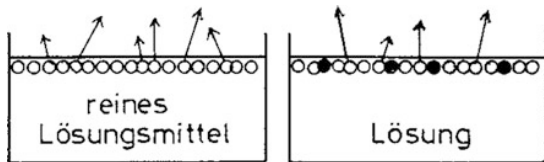
$$\Pi V = n_G R T = N_g k_B T.$$

- Auf den ersten Blick sieht es so aus, als ob sich die gelösten Moleküle sich im Lösungsmittel wie ein ideales Gas verhalten.
- Dies ist aber nur eine Näherung (und gilt nur im Limes) stark verdünnter Lösungen.

8 REALE GASE

8.8 Dampfdruckerniedrigung durch Lösungen

Zusätzliche Anziehungskräfte zwischen Molekülen des Lösungsmittels und der gelösten Substanz



→ Austrittsarbeit wird erhöht, der Dampfdruck P_0 wird abgesenkt

8 REALE GASE

Die **Änderung des Dampfdruckes** ist gegeben durch

$$\frac{\Delta P_0}{P_0} = -\frac{n_G}{n_L + n_G} \approx -\frac{n_G}{n_L}.$$

Ohne Beweis

wobei die Näherung im Fall von $n_G \ll n_L$ gilt.

Die Dampfdruckerniedrigung bewirkt eine **Erhöhung** der **Siedetemperatur** T

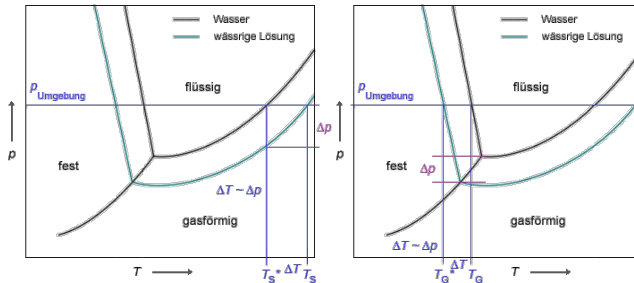
→ Denn muss Dampfdruck um ΔP_0 erhöhen, damit er beim Siedepunkt wieder gleich dem äusseren Druck P wird.

8 REALE GASE

Wir modifizieren die **Clausius-Clapeyron-Gleichung** (vgl. 8.6, $d \rightarrow -\Delta$)

$$-\frac{\Delta P_0}{\Delta T} = \frac{q_L}{R} \frac{P_0}{T^2} \rightarrow \Delta T = -\frac{\Delta P_0}{P_0} \frac{R T^2}{q_L} \approx \frac{n_G}{n_L} \frac{R T^2}{q_L}$$

Das Minuszeichen kommt daher zustande, dass wir den Dampfdruck um $-\Delta P_0 > 0$ erhöhen müssen.



9 PLANCKSCHES STRAHLUNGSGESETZ

9. Plancksches Strahlungsgesetz

Vorlesung 4:

Wärmeenergie kann auf drei Arten übertragen werden

- **Wärmeleitung**

Energietransport durch Wechselwirkung zwischen Molekülen, welche aber selber nicht transportiert werden

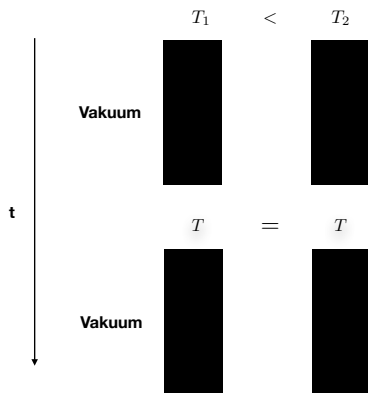
- **Konvektion**

Wärmeübertragung auch mit einem Stofftransport verbunden

- **Wärmestrahlung** → **diese und nächste Vorlesung**

Absorption von Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung

9 PLANCKSCHES STRAHLUNGSGESETZ



Beobachtung:

- zwei Körper mit unterschiedlichen Temperaturen $T_1 < T_2$ können auch im Vakuum Wärme austauschen
- Nach endlicher Zeit haben sie die gleiche Temperatur $T_1 < T < T_2$

→ Elektromagnetische Strahlung kann **Entropie** übertragen

9 PLANCKSCHES STRAHLUNGSGESETZ

9.1 Das Problem an dem die klassische Physik zerbrach

Jeder Körper, dessen Temperatur über dem absoluten Nullpunkt liegt, gibt **Wärmestrahlung** ab.



Schwarzer Körper:

- Idealisierter Körper, der alle auf ihn treffende Strahlung vollständig absorbieren kann
- Gesamtemission ist alleine von der Temperatur abhängig

(Kirchhof, 1859)

9 PLANCKSCHES STRAHLUNGSGESETZ

Grundlegende Frage, die wir beantworten wollen:

Wie ist die spektrale Zusammensetzung der Strahlung eines schwarzen Körpers der Temperatur T ?

- spektrale Zusammensetzung beschrieben durch universelle Funktion:

$f_u(T, \nu)$: Spektrale Energiedichte bei Temperatur T im Frequenzintervall $[\nu, \nu + d\nu]$

Herkulesaufgabe für die Physik/Physikerinnen um die letzte Jahrhundertwende:

Bestimme $f_u(T, \nu)$.

9 PLANCKSCHES STRAHLUNGSGESETZ

9.2 Stefan-Boltzmann'sche Gesetz

Für einen **Schwarzen Körper** gilt im thermodynamischen Gleichgewicht

$$TdS = dU + PdV$$

und wir haben aus der **Integrabilitätsbedingung** hergeleitet (vgl. Vorlesung 8)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

Isotropes Strahlungsfeld auf eine undurchlässige Wand: **Strahlungsdruck** P_s

$$P = P_s = \frac{1}{3}u = \frac{1}{3} \int_0^\infty f_u d\nu$$

u : **Energiedichte** der EM Strahlung

Maxwell, 1873 (Herleitung technisch)

9 PLANCKSCHES STRAHLUNGSGESETZ

Die **Energiedichte** u und die **innere Energie** U stehen in folgender Beziehung,

$$U = u V$$

und es folgt für $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = u \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T = u.$$

Für den zweiten Teil der vorherigen Gleichung finden wir

$$T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{T}{3} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V - \frac{u}{3} \stackrel{!}{=} u$$

9 PLANCKSCHES STRAHLUNGSGESETZ

Wir lösen auf und finden die Differentialgleichung

$$\frac{du}{4u} = \frac{dT}{T}$$

→

$$\ln u = 4 \ln T + \ln A$$

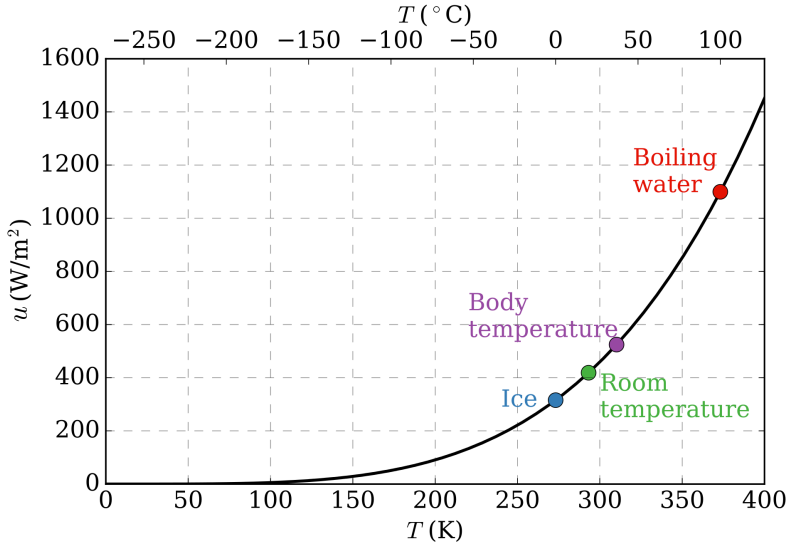
mit einer Integrationskonstante A und wir erhalten

$$u = \int_0^{\infty} f_u(T, \nu) d\nu = A T^4$$

Die Integrationskonstante A wird üblicherweise mit σ und als **Stefan-Boltzmann-Konstante** bezeichnet. Ihr Wert ist

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

9 PLANCKSCHES STRAHLUNGSGESETZ



9 PLANCKSCHES STRAHLUNGSGESETZ

Verständnisfragen: (Diskutieren Sie mit ihrem Sitznachbarn)

- Wieso existiert der Joule-Thomson-Effekt bei idealen Gasen nicht?
- Was ist die Inversionstemperatur? Skizzieren und diskutieren sie den Verlauf des Inversionsdruckes
- Welche Rolle spielt das chemische Potential bei Gleichgewichtszuständen verschiedener Phasen eines Stoffes? Welche Einheiten hat das chemische Potential?
- Welche Rolle spielen Anziehungskräfte bei der Dampfdruckerniedrigung in Lösungen? Zeichnen sie eine Dampfdruckkurve für eine Lösung und eine reine Substanz
- Wie stark verändert sich die thermische abgestrahlte Leistung eines Schwarzen Körpers, wenn man seine Temperatur verdoppelt oder halbiert?