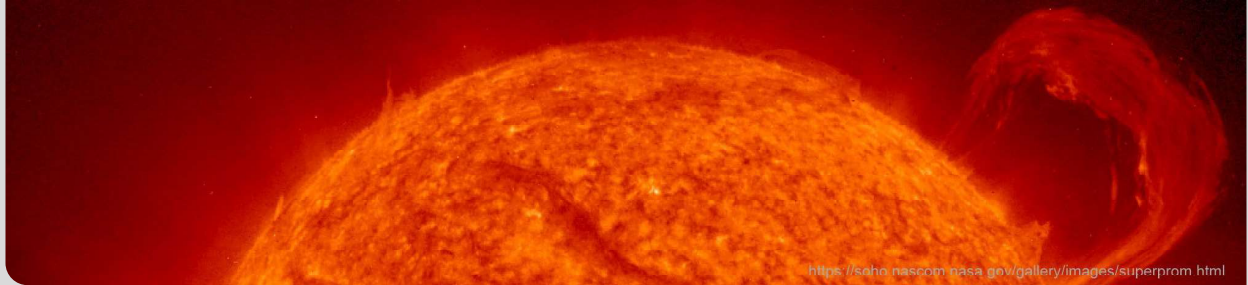


Thermodynamik

PD Dr. Andreas Naber | WS 2020/21

INSTITUT FÜR ANGEWANDTE PHYSIK



KIT – Die Forschungsuniversität in der Helmholtz-Gemeinschaft

www.kit.edu

Überblick

- | | |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1 Grundbegriffe und Hauptsätze | 6 Thermodynamische Potentiale |
| 2 Das ideale Gas | 7 Reale Gase |
| 3 Die kinetische Gastheorie | 8 Lösungen |
| 4 Phänomenologische Thermodynamik | 9 Transportvorgänge |
| 5 Thermodynamische Prozesse | 10 Das PLANCKsche Strahlungsgesetz |

Materialien

Begleitend zur Vorlesung finden Sie auf ILIAS:

- Inhaltsverzeichnis und Literaturliste
- Je zwei Videos pro Woche (2 x 45 min)
- Vorlesungsfolien (jeweils nach Abschluss eines Kapitels)
- Vollständiges Vorlesungsskript (weniger Bildmaterial, ohne Experimente u. Simulationen)
- Software zur Simulation idealer Gase (ab Kap. 3.2, nur Microsoft Windows ☺)
- Separate Videos der Simulationen (jeweils mit dem Vorlesungsvideo)

Fragestunden (live) ab dem 11.11.

- jeweils Mi, 8:30 - 9:30 Uhr (Zoom) oder nach Bedarf
- Fragen zum Stoff der Vorlesung, Wiederholung oder Vertiefung, Beispielaufgaben
- Wunschthemen und Fragen per E-Mail an naber@kit.edu

- D. MESCHEDE: GERTHSEN-Physik (eBook)
24. Auflage
Springer 2010
- W. DEMTRÖDER: Experimentalphysik 1, Mechanik und Wärme (eBook)
7. Auflage
Springer Spektrum 2015
- W. NOLTING: Grundkurs Theoretische Physik 4/2, Thermodynamik (eBook)
9. Auflage
Springer Spektrum 2016
- R. BECKER: Theorie der Wärme
2. Auflage
Springer-Verlag 1978

Kapitel 1

- 1 Grundbegriffe und Hauptsätze
- Worum geht es?
 - Basisgrößen
 - Druck und Arbeit
 - Temperatur und Wärme
 - Der erste Hauptsatz
 - Irreversible Prozesse und der zweite Hauptsatz
 - Reversible Prozessführung
 - Zustandsgrößen und Integrabilitätsbedingung

1 Grundbegriffe und Hauptsätze

1.1 Worum geht es?

- Beschreibung makroskopischer Systeme, die aus **sehr vielen** elementaren "Bausteinen" (Atome, Moleküle, Feldmoden, etc.) aufgebaut sind.
Die Zahl der Freiheitsgrade ist $\propto 10^{23}$!
- Für die Beschreibung ist die **Bildung neuer physikalischer Größen** notwendig, die durch **Mittelung** aus den Mikrozuständen des Systems bestimmt werden.
- Voraussetzung ist, dass sich das System im **thermodynamischen Gleichgewicht** befindet, also nicht mehr von der Zeit abhängt.

Der **Gleichgewichtszustand** wird charakterisiert durch:

- Mechanische Zustandsgrößen: Druck P , Volumen V
- Thermische Zustandsgrößen: Temperatur T , Entropie S
- Chemische Zustandsgrößen: Teilchenzahl N , chemisches Potential μ

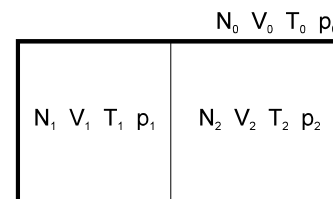
Elektrische und magnetische Zustandsgrößen können ohne konzeptuelle Probleme hinzugefügt werden.

Extensive und Intensive Größen

Ein System (0) wird in zwei Systeme (1 und 2) geteilt.

Wir unterscheiden

- V und N sind **extensiv**: $V_0 = V_1 + V_2$ und $N_0 = N_1 + N_2$.
- p und T **intensiv**: $p_0 = p_1 = p_2$ und $T_0 = T_1 = T_2$.



In vielen Fällen reicht die Angabe von **drei Zustandsgrößen** (z.B. p , V , T) um den Zustand **eindeutig** zu charakterisieren.

Das sind drei Freiheitsgrade anstatt 10^{23} !

1.2 Basisgrößen

Basiseinheit Mol

Ein Stoff mit Stoffmenge 1 mol besteht aus $6.02214076 \cdot 10^{23}$ einzelnen Teilchen.

Die **AVOGADRO-Konstante** ist definiert als

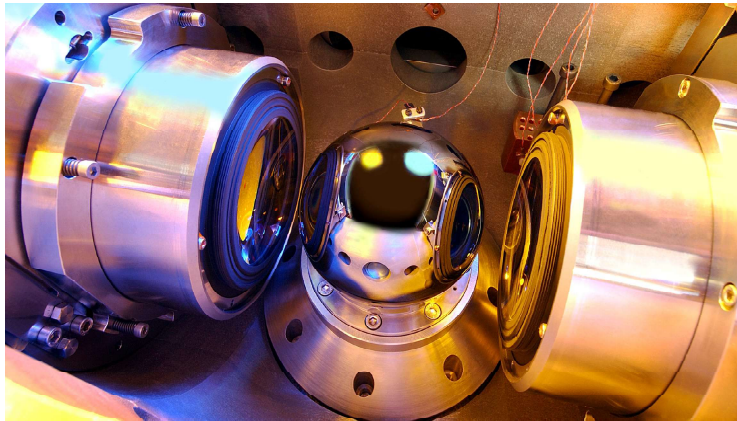
$$N_A = 6.02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Die **Teilchenzahl** N ist mit der **Molzahl** n gegeben durch

$$N = N_A \cdot n \quad ; \quad [n] = \text{mol}$$

Avogadro-Projekt

Zur experimentellen Bestimmung der Avogadro-Konstanten wurde eine hochreine Kugel aus ^{28}Si mit der Masse 1 kg hergestellt und die Zahl ihrer Atome "gezählt".



PTB

Basisgrößen

Basiseinheit Kelvin

Die thermodynamische Temperatur 1 Kelvin ist gegeben durch $1 \text{ K} = \frac{1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ J}}{k}$.

Darin ist die **BOLTZMANN-Konstante** definiert mit dem Wert

$$k = 1.380649 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

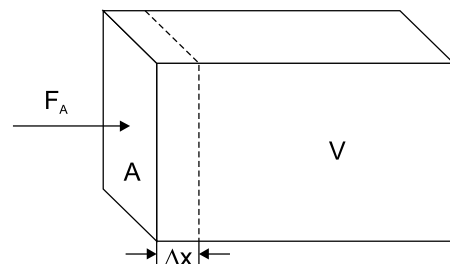
Für die Temperatur auf der CELSIUS-Skala gilt

$$T(\text{in } ^\circ\text{C}) = T(\text{in K}) - 273.15$$

1.3 Druck und Arbeit

Der Quader mit Volumen V ist aus einem homogenen Stoff. Auf der Seitenfläche A wirkt die Kraft F_A . Dann ist der Druck

$$p_A = \frac{F_A}{A}$$



Bei der **Kompression** wird die Arbeit ΔW geleistet:

$$\begin{aligned} \delta W &= F_A dx \quad ; \quad dV = A dx \\ &= p_A dV \end{aligned} \quad \Rightarrow$$

$$\Delta W = \int_{V_0}^{V_1} p_A(V) dV$$

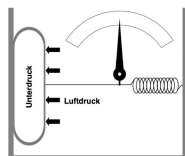
Die am System geleistete Arbeit W ist eine **Prozessgröße**, keine Zustandsgröße.

- Differentielle Änderungen von Prozessgrößen werden mit einem " δ " geschrieben.
- **Vorzeichenkonvention**
 - $W > 0$, wenn am System Arbeit geleistet wird.
 - $Q > 0$, wenn Wärme in das System hinein fließt.
- **Merkregel:** das System ist "egoistisch".

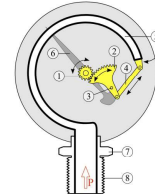
Druckmessung



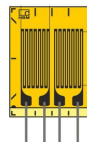
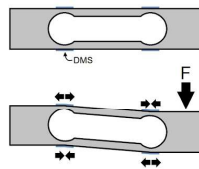
Dosenbarometer



Manometer



Waage (mit Zelle und Dehnungsmessstreifen)



simplyscience.ch
denkwerkstatt-physik.de
WIKI
Malyszcz (CC BY-SA 3.0)
Soehnle
rc-network.de
HBM

Druckmessung bei Gasen

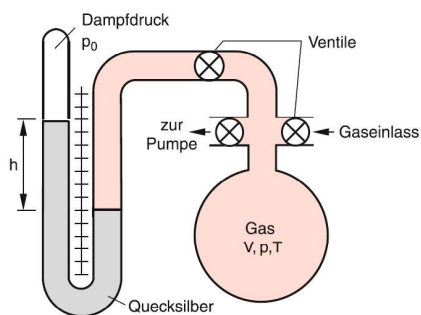


Abbildung 7.2 Messung des Gasdruckes p mit Hilfe eines Quecksilbermanometers

Einheit	Abkürzung	Definition	Umrechnung
1 Pascal	1 Pa	1 N/m^2	–
1 Hektopascal	1 hPa	10^2 N/m^2	10^2 Pa
1 Bar	1 bar	10^5 N/m^2	10^5 Pa
1 Millibar	1 mbar	10^{-3} bar	10^2 Pa
1 Torricelli	1 Torr	1 mm Hg	133,32 Pa
1 phys. Atmosphäre	1 atm	760 Torr	101 325 Pa
1 techn. Atmosphäre	1 at	1 kp/cm^2	$9,81 \cdot 10^4 \text{ Pa}$

Tabelle 7.1 Druckeinheiten

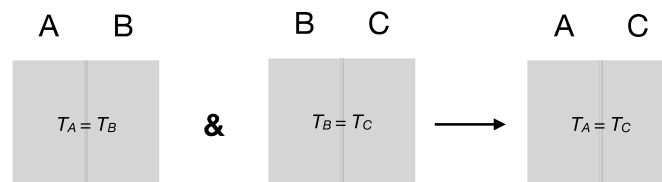
Quelle: DEMTRÖDER

- Die **auffälligste Eigenschaft der Temperatur** ist es sich auszugleichen.
- Zwei Körper (Systeme) verschiedener Temperatur $T_1 > T_2$ nehmen nach hinreichend langem thermischen Kontakt die gleiche Temperatur T mit $T_1 \geq T \geq T_2$ an.

(Vorläufige) Definition der Temperatur

Es gibt eine Zustandsgröße, die Temperatur T . Ihre **Gleichheit ist Bedingung des thermischen Gleichgewichts** zweier Systeme oder zweier Teile desselben Systems.

Temperatur



Nullter Hauptsatz

Wenn sich ein System A mit einem System B im thermischen Gleichgewicht befindet, d.h. $T_A = T_B$, und System B im thermischen Gleichgewicht mit einem System C ist, d.h. $T_B = T_C$, dann ist auch A mit C im thermischen Gleichgewicht, $T_A = T_C$.

- Demgemäß ist die Temperatur eine **skalare, intensive Größe**.
- Zur **Messung der Temperatur** kann jede Eigenschaft dienen, die sich stetig und reproduzierbar mit ihr ändert (z.B. Volumen, Länge, Druck, elektrischer Widerstand, etc.).

Temperaturmessung

Exp I

Exp II

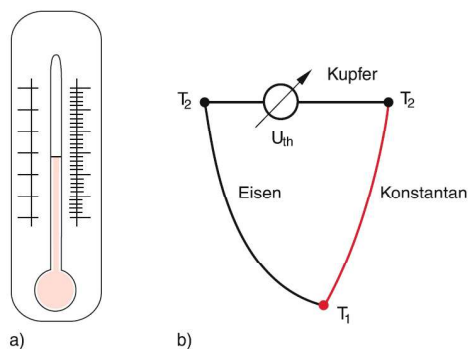


Abbildung 10.1 a Flüssigkeitsthermometer; b Thermoelement

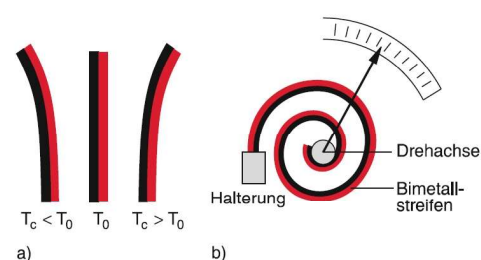
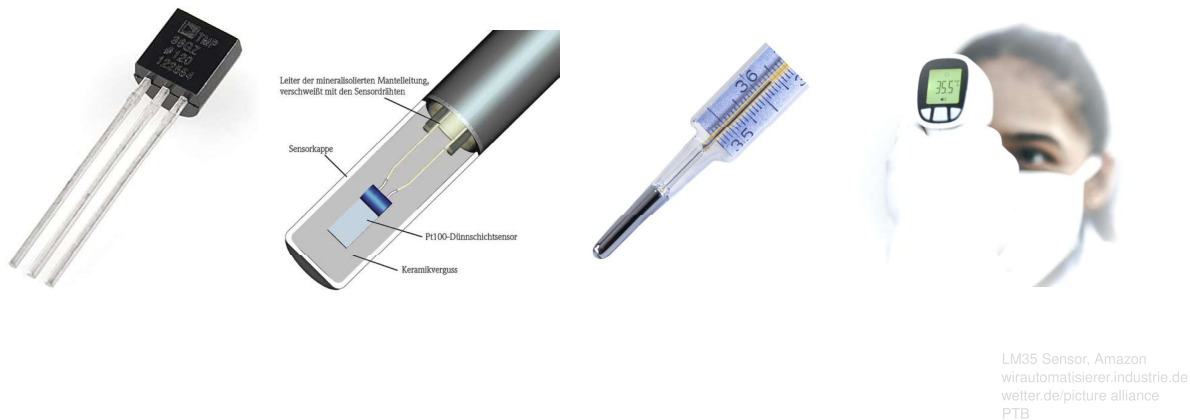


Abbildung 10.6 Bimetallthermometer: a Prinzip, b technische Ausführung



LM35 Sensor, Amazon
wirautomatisier.industrie.de
wetter.de/picture alliance
PTB

Wärme

Definition der Wärme

Die Wärme Q ist diejenige Größe, die zwischen Systemen verschiedener Temperatur ausgetauscht wird und damit den **Gleichgewichtszustand** herbeiführt. Sie fließt ausschließlich in die Richtung niedrigerer Temperatur, ist also immer mit einem **Temperaturgradienten** verbunden.

Die Wärme bewirkt eine **Zustandsänderung**; sie ist eine **Prozessgröße**, keine Zustandsgröße.

- Die Wärme Q hat die Einheit einer Energie, $[Q] = \text{J}$.
- Aber Vorsicht:** Wärme transportiert nicht allein Energie, sondern auch **Entropie** (dazu später!).
- Der Anteil der nur von der Temperatur T abhängigen Energie wird als **thermische Energie** bezeichnet.

Wärmekapazität

Die **Wärmekapazität** C gibt an, welche Temperaturänderung dT die Wärmezufuhr δQ bewirkt:

$$dT = \frac{1}{C} \cdot \delta Q \quad \text{oder} \quad C := \frac{\delta Q}{dT} \quad ; \quad [C] = \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Das **Ergebnis der Messung** hängt aber davon ab, ob $V = \text{const}$ oder $p = \text{const}$.

$$C_p := \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad ; \quad C_v := \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v$$

Die Wärmekapazität ist proportional zur Stoffmenge n oder Masse m .

Spezifische Wärmekapazität: $c_s := \frac{C}{m} ; [c_s] = \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$

Molare Wärmekapazität: $c_m := \frac{C}{n} ; [c_m] = \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$

Für die molaren Wärmekapazitäten werden in dieser Vorlesungen folgende Bezeichnungen benutzt:

$$c_v = \frac{C_v}{n} ; c_p = \frac{C_p}{n}$$

Messung der Wärmekapazität

Exp III

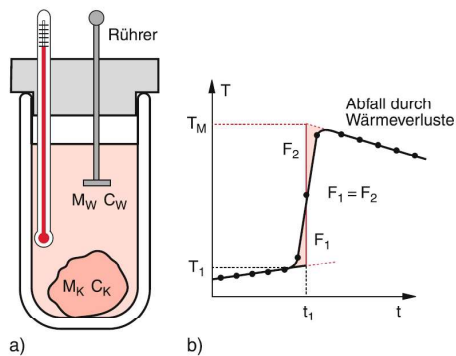


Abbildung 10.12 Messung der spezifischen Wärme c_K eines Körpers mit dem Mischungskalorimeter. **a** Versuchsaufbau; **b** Messung der Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit (t_1 Zeitpunkt der Zugabe des Körpers, T_1 Anfangstemperatur, T_m Mischungstemperatur)



DEMRÖDER

Praktikum Klassische Physik (P2)

Mechanisches Wärmeäquivalent

Die **klassische Einheit** der Wärme ist die Kalorie (cal).

1 cal ist diejenige Wärme Q , welche man einer Probe von 1 g H_2O unter dem Druck $p = 1013.25 \text{ hPa}$ zuführen muss, um sie von 14.5°C auf 15.5°C zu erwärmen.

Die heutige **Definition der Kalorie** bezieht sich auf das **mechanische Wärmeäquivalent** der thermischen Energie. Dieses ist

$$1 \text{ cal} = 4.19002 \text{ J}$$

Es wird experimentell bestimmt anhand der **Reibungswärme** (JOULE, 1843-1849).

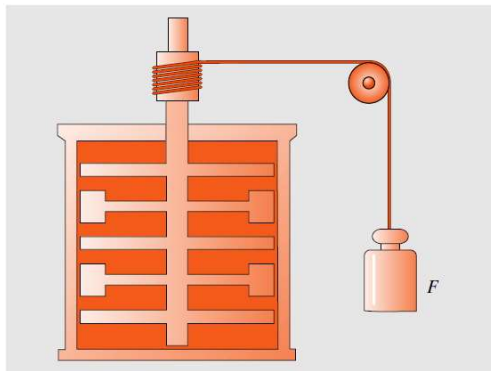


Abbildung 6.12 Apparatur von Joule zur Messung des mechanischen Wärmeäquivalents (schematisch)

GERTHSEN Physik

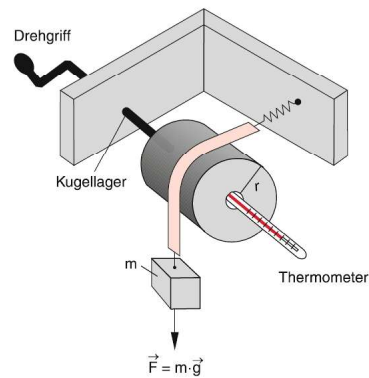


Abbildung 10.11 Messung des mechanischen Wärmeäquivalents

DEMTRÖDER

Systemgrenzen

Definitionen

Ein **abgeschlossenes (isoliertes) System** hat keinerlei Austausch von Eigenschaften und Inhalten mit der Umgebung; d.h. kein Teilchen- oder Energieaustausch, keine Wechselwirkung mit äußeren Feldern etc.

Ein **geschlossenes System** hat keinen Teilchenaustausch mit der Umgebung.

1.5 Der erste Hauptsatz

Die **innere Energie** U ist eine Zustandsgröße. Sie ist gegeben durch

$$U = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$$

Sie ändert sich, wenn dem System von außen Energie zugeführt wird. Die Wärmelehre unterscheidet zugeführte Energie ΔU in zugeführter Wärme Q und der am System geleisteten Arbeit W .

Erster Hauptsatz

$$\Delta U = Q + W \quad \text{oder} \quad dU = \delta Q + \delta W \quad \text{MEYER, JOULE, HELMHOLTZ (1842-1847)}$$

Der 1. Hauptsatz ist eine spezielle Formulierung des Energieerhaltungssatzes. Für ein **abgeschlossenes System** ist $\Delta U = 0$.

1.6 Irreversible Prozesse und der zweite Hauptsatz

Grundlegende Erfahrung

Zwei Körper verschiedener Temperatur gleichen unter Wärmeaustausch ihre Temperaturen einander **spontan** an. Der umgekehrte Vorgang, die spontane Entstehung einer Temperaturdifferenz, kommt in der Natur nicht vor.

Damit gilt: Jeder Temperatenausgleich durch direkten Wärmeaustausch ist **irreversibel** (unumkehrbar) und kann nur durch Änderung der Umgebung (z.B. Energieentzug) wieder rückgängig gemacht werden.

Zweiter Hauptsatz (erste Formulierung)

Es gibt keine Zustandsänderung, deren einziges Ergebnis die Übertragung von Wärme von einem Körper niedriger Temperatur auf einen Körper höherer Temperatur ist. (CLAUSIUS, 1850)

1.7 Reversible Prozessführung

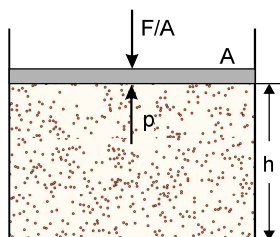
Im Gegensatz zu irreversiblen Zustandsänderungen können **reversible Zustandsänderungen** rückgängig gemacht werden, ohne dass in der Umgebung Änderungen zurückbleiben.

Eine Zustandsänderung ist genau dann reversibel, wenn das thermodynamische System **in jedem Moment** im thermodynamischen Gleichgewicht ist.

Zur näherungsweisen Realisierung reversibler Zustandsänderungen im Experiment müssen die Prozesse **sehr langsam** durchgeführt werden.

Schlussfolgerung: Reversible Prozesse sind nur näherungsweise realisierbar. Sie sind ein **theoretisches Konzept!**

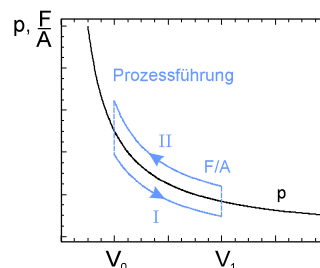
Beispiel: Volumenänderung



Reversible Prozesse ($p = F/A$):

$$\delta W_{\text{rev}} = -F dh = -p dV$$

$$W_{\text{rev}} = - \int_{V_0}^{V_1} p(V) dV$$



Reale (irreversible) Prozesse:

I. Expansion : $\frac{F}{A} < p \Rightarrow W_I < W_{\text{rev}}$

II. Kompression : $\frac{F}{A} > p \Rightarrow W_{II} > W_{\text{rev}}$

Im Grenzfall **unendlich langsamer Prozessführung** fallen die Kurven I und II mit $p(V)$ zusammen.

Beispiel: Ist reversibler Wärmeaustausch möglich?

Der 2. Hauptsatz und das thermische Gleichgewicht zweier Systeme verlangen $T = \text{const}$

$$dT = 0 \quad \Rightarrow \quad \delta Q = \delta Q_{\text{rev}}$$

Realer Prozess: Es fließt Wärme nur

- in endlicher Zeit, und
- wenn ein Temperaturgradient existiert, $\Delta T > 0$.

Schlußfolgerung: Reversibilität wird auch hier nur durch **unendlich langsame Prozessführung** ($t \rightarrow \infty$) exakt erreicht.

Anmerkung: Das Druckgleichgewicht stellt sich weit schneller ein als das Temperaturgleichgewicht.

1.8 Zustandsgrößen und Integrabilitätsbedingung

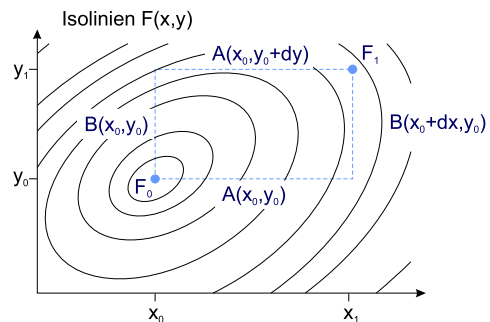
Zustandsgrößen sind **unabhängig vom Prozess**, der den Zustand herbeigeführt.

Bedingung: Gegeben sei $F(x, y)$ (z.B. Höhenkarte). $A(x, y)$ und $B(x, y)$ sind die Steigungen entlang x bzw. y . Dann gilt

$$dF = A(x, y) dx + B(x, y) dy$$

Aus der **Wegunabhängigkeit** folgt

$$\left. \begin{aligned} A(x_0, y_0) dx + B(x_0 + dx, y_0) dy &= A(x_0, y_0 + dy) dx + B(x_0, y_0) dy \\ \frac{B(x_0 + dx, y_0) - B(x_0, y_0)}{dx} &= \frac{A(x_0, y_0 + dy) - A(x_0, y_0)}{dy} \end{aligned} \right\} \quad \frac{\partial B(x, y)}{\partial x} = \frac{\partial A(x, y)}{\partial y}$$



Integrabilitätsbedingung

Die Bedingung kann auch abgeleitet werden mit einer Funktion $F(x, y)$, von der bekannt ist, dass sie integrabel ist. Ihr **vollständiges Differential** ist:

$$dF = \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y}_{A(x, y)} dx + \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x}_{B(x, y)} dy.$$

Die Reihenfolge zweier aufeinander folgender Ableitungen muss zum selben Ergebnis führen:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial y} A(x, y) = \frac{\partial}{\partial x} B(x, y) \quad \checkmark$$

U , T und V sind Zustandsgrößen. Wir nehmen an, T und V legen den Zustand aller weiteren Zustandsgrößen eindeutig fest. Dann gilt für die Funktion $U(T, V)$:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV.$$

Anwendung: Das Differential

- berechnet Übergänge zwischen Gleichgewichtszuständen.
- beschreibt für den Durchgang von Zwischenzuständen einen reversiblen Prozess.
- ist immer **anwendbar**, wenn Anfangszustand und Endzustand im thermodynamischen Gleichgewicht sind, **unabhängig vom tatsächlichen Prozess!**

Beispiel: Wärmekapazität C_V

1. Hauptsatz: $dU = \delta Q + \delta W$; $\delta W = -p_A dV$

δW ist die am System geleistete Arbeit durch **äußeren Druck** p_A . Wenn die Prozessführung sehr langsam geschieht, gilt mit $p \simeq p_A$

$$dU = \delta Q - p dV \quad \text{und für } dV = 0: \quad dU = \delta Q \stackrel{!}{=} C_V \cdot dT.$$

Vergleich mit $dU(T, V)$ ergibt

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Wir haben C_V durch **Zustandsgrößen** ausgedrückt. Dieser Ausdruck kann als **allgemeine Definition** von C_V dienen.

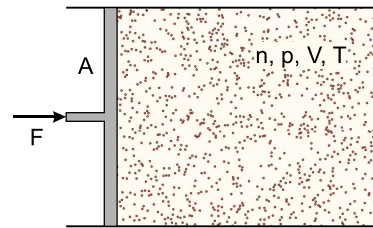
Kapitel 2

2 Das ideale Gas

- Die allgemeine Gasgleichung
- Definition des idealen Gases
- Innere Energie und Wärmekapazität
- Reversible adiabatische Zustandsänderung
- Reversible isotherme Zustandsänderung

2 Das ideale Gas

Ein Gas mit Volumen V , Temperatur T , Druck p und Molzahl n ist in einem Zylinder mit einem beweglichen Stempel mit Fläche A eingeschlossen. Im Kräftegleichgewicht gilt $p = F/A$.



Experimentelle Teilaussagen:

$$n, T \text{ const} : p \propto \frac{1}{V}$$

(BOYLE-MARIOTTE, 1662 u. 1676)

Exp IV

$$n, V \text{ const} : p \propto T$$

(AMONTONS, 1702)

$$n, p \text{ const} : V = V_0 (1 + \gamma_0 T(\text{in } ^\circ\text{C}))$$

(GAY-LUSSAC, 1802)

$$T, p \text{ const} : V \propto n$$

(AVOGADRO, 1811)

2.1 Die allgemeine Gasgleichung

Exp V

Folgerungen

- AMONTONS und GAY-LUSSAC haben einen **absoluten Nullpunkt** der Temperatur postuliert (GAY-LUSSAC fand -267°C).
- Die Expansion der Gase ist **stoffunabhängig** (GAY-LUSSAC und AVOGADRO).
- Die **Kombination** der experimentellen Resultate führt mit der universellen Gaskonstanten R und auf Basis der absoluten Temperaturskala (in K) zu

$$pV = nRT \quad ; \quad R = 8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

Allgemeine Gasgleichung

Für viele Gase bei niedrigen Dichten ist die Gleichung eine **gute Beschreibung**. Sie ist aber u.a. nicht imstande **Phasenübergänge** zu erklären.

2.2 Definition des idealen Gases

Mit Teilchenzahl $N = n \cdot N_A$ und $R = N_A k$ lautet die allgemeine Gasgleichung

$$pV = NkT$$

Reale Gase erfüllen die allgemeine Gasgleichung nur näherungsweise. Daher

Definition des idealen Gases

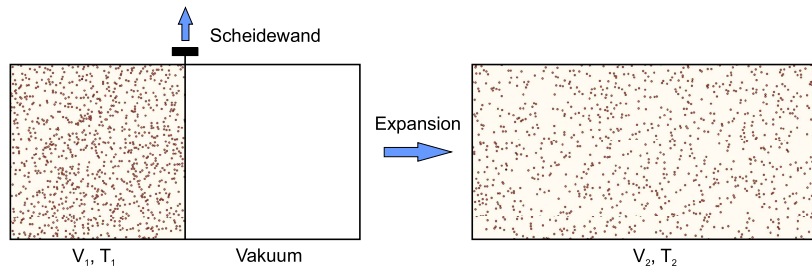
Die allgemeine Gasgleichung wird von **idealen Gasen** erfüllt.

Im **Modell atomarer Teilchen** (kinetische Gastheorie) ist ein Gas ideal, wenn

- das **Eigenvolumen** der Teilchen vernachlässigbar klein ist.
- zwischen den Teilchen die **Wechselwirkung** verschwindend klein ist.

2.3 Innere Energie und Wärmekapazität

Experiment: Irreversible adiabatische Expansion (GAY-LUSSAC, 1807; JOULE, 1845)



$\delta Q = 0$
adiabatischer
Prozess

Ein ideales Gas ist durch eine Wand S von einem Vakuum getrennt. Das System ist thermisch isoliert. Nach Entfernen von S (ohne Arbeit, $\delta W = 0$) zeigt die Messung **keine Temperaturänderungen**:

$$\Delta T = T_2 - T_1 \approx 0$$

Irreversible adiabatische Expansion

Schlussfolgerung aus $\Delta T = 0$ nach Expansion $\Delta V > 0$

$$\left. \begin{aligned} U_1 &= U_2 \quad (\text{abgeschlossenes System}) \\ dU &= \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{=0!} dV = 0 \end{aligned} \right\} \rightarrow \begin{aligned} dU &= C_V dT \\ U(T) &= \int_0^T C_V(T') dT' \end{aligned}$$

Die innere Energie U idealer Gase hängt nur von der Temperatur T ab.

Wir werden später sehen, dass die **allgemeine Gasgleichung** diese Eigenschaft beinhaltet.

Wärmekapazität idealer Gase für konstanten Druck

Aufgrund des 1. HS gilt bei konstantem Druck ($dp = 0$)

$$\left. \begin{aligned} \delta Q &= dU - \delta W = C_V dT + p dV \\ dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \end{aligned} \right\} \xrightarrow{dp=0} \delta Q = \left[C_V + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dT$$

Für die partielle Ableitung erhalten wir mit der allgemeinen Gasgleichung

$$V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$$

also

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = C_V + nR$$

Zusammenfassung

Thermische Zustandsgleichung : $pV = nRT$

Kalorische Zustandsgleichung : $U(T) = \int_0^T C_V(T') dT'$

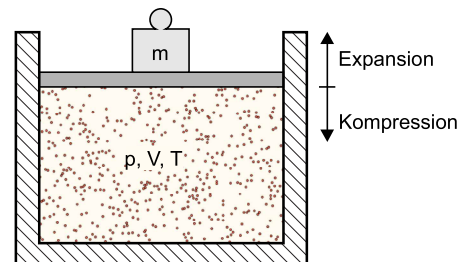
Wärmekapazität bei konstantem Druck : $C_p(T) = C_V(T) + nR$

Im Rahmen der **kinetischen Gastheorie** (Gleichverteilungssatz) werden wir später die Wärmekapazität C_V und die innere Energie U genauer bestimmen.

2.4 Reversible adiabatische Zustandsänderung

Das Gewicht m wird durch den Druck p des Gases hochgedrückt. Wie ändern sich T und V eines idealen Gases für einen reversiblen adiabatischen Prozess ($\delta Q = 0$)?

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W_{\text{rev}} \\ C_V dT &= 0 - p dV & ; & \quad p = \frac{nRT}{V} \\ C_V \frac{dT}{T} &= -nR \frac{dV}{V} & ; & \quad nR = C_p - C_V \\ \frac{dT}{T} &= -\frac{C_p - C_V}{C_V} \frac{dV}{V} \end{aligned}$$



Mit dem **Adiabatenkoeffizienten** κ erhält man nach Integration die **Poissongleichungen**

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} \longrightarrow \boxed{T \cdot V^{\kappa-1} = \text{const}} \quad \boxed{P \cdot V^{\kappa} = \text{const}}$$

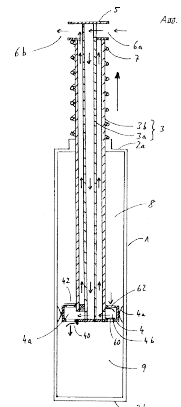
Beispiel: Fahrradpumpe

Beim Aufpumpen eines Fahrradreifens wird das Volumen V_0 der Luft in der Pumpe auf ein Drittel reduziert, $V = V_0/3$. Wie hoch ist dann die Temperatur T der Luft?

$$\begin{aligned} TV^{\kappa-1} &= T_0 V_0^{\kappa-1} \\ T &= T_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\kappa-1} \end{aligned}$$

Zahlenwerte: $T_0 = 293 \text{ K}$, $V_0/V = 3$, $\kappa = 1.4$ (für Luft)

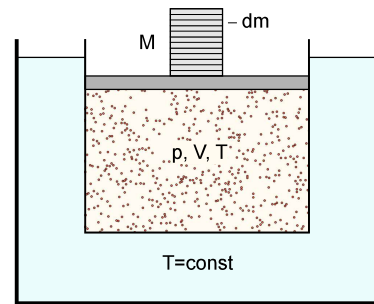
$$\Rightarrow T = 455 \text{ K} \quad \text{und} \quad \Delta T = 162 \text{ K}$$



2.5 Reversible isotherme Zustandsänderung

Das Gas ist im thermischen Gleichgewicht zu einem (unendlich großen) Wärmebad, das die Temperatur T im Gas konstant hält
 $\rightarrow dT = 0$.

$$\left. \begin{aligned} dU &= \delta Q_{\text{rev}} + \delta W_{\text{rev}} \\ dU &= C_V dT = 0 \end{aligned} \right\} \quad \delta W_{\text{rev}} = -\delta Q_{\text{rev}}$$



- Die Temperatur des Wärmebades bleibt gleich.
- Die innere Energie U des Gases bleibt gleich.
- Die am Gewicht geleistete Arbeit wird als thermische Energie vollständig dem Wärmereservoir entzogen. (Das Gewicht M wird um jeweils dm verändert und als Folge gehoben oder gesenkt.)

Diskussion

Mit der gewonnenen potentiellen Energie kann die Temperatur eines anderen Gases erhöht werden.
Widerspricht das dem 2. Hauptsatz? Nein, Gas und Wärmebad haben nun **andere Zustände**.

Die dem Gas bei **Expansion** $V_0 \rightarrow V_1$ entzogene mechanische Energie und zugeführte Wärme sind

$$\begin{aligned} \delta W_{\text{rev}} &= -p dV = -nRT \frac{dV}{V} \\ \Rightarrow W_{\text{rev}} &= -nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right) \quad \text{und} \quad Q_{\text{rev}} = +nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right) \end{aligned}$$

Bei **Rückkehr** zu V_0 wird die potentielle Energie wieder vollständig in thermische Energie des Wärmebades umgesetzt. Gas, Wärmebad und Gewicht sind wieder in ihren Ausgangszuständen

$\rightarrow$ **Reversibilität**

Kapitel 3

3 Die kinetische Gastheorie

- Grundlagen
- Computer-Experimente: Simulationen
- Gleichverteilungssatz
- Anwendungen
 - Die thermische Zustandsgleichung
 - Die MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung
 - Barometrische Höhenformel
 - Die mittlere freie Weglänge
 - Molekulare Effusion
- Entropie und Wahrscheinlichkeit

3 Die kinetische Gastheorie

3.1 Grundlagen

Die kinetische Gastheorie begründet die Eigenschaften von Gasen durch mechanische Wechselwirkungen von **submikroskopischen Teilchen** (Atome und Moleküle).

- **Thermodynamische Größen** (Druck p , Temperatur T) werden auf **Mittelwerte** physikalischer Größen (Impuls, Energie) **sehr vieler Teilchen** ($N \sim 10^{23}$) zurückgeführt.
- Es wird angenommen, daß die Teilchen untereinander und mit den Wänden **elastisch** stoßen.
- Die Teilchen sollen im betrachteten Volumen **keine bevorzugte** Position oder Bewegungsrichtung haben.

Es ist charakteristisch, dass mit wachsender Teilchenzahl N die Unkenntnis der **mikroskopischen Verteilung** zunimmt, aber die **relativen Schwankungen** der makroskopischen Mittelwerte kleiner wird.

Beispiel: Schwankungen der Teilchenzahl

Wir betrachten die **Teilchenzahl** n im Teilvolumen v .

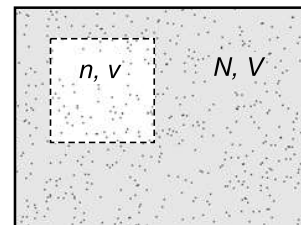
- Wie groß ist die **mittlere Zahl** $\bar{n}$?
- Wie groß ist die **mittlere Schwankungsbreite** s ?

Die Wahrscheinlichkeiten p und q , ein bestimmtes Teilchen innerhalb oder außerhalb von v zu finden, sind

$$p = \frac{v}{V} \quad ; \quad q = 1 - p$$

Wir nummerieren die Teilchen von $1 \dots N$. Die Wahrscheinlichkeit w_1 , genau diejenigen Teilchen mit Nummern $1 \dots n$ im Teilvolumen v zu finden, ist dann

$$w_1 = p^n \cdot q^{N-n}$$



Beispiel: Schwankungen der Teilchenzahl

Die Anzahl verschiedener **Kombinationen** von n beliebigen Teilchen ist

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{(N-n)! n!}$$

Dann ist die **Wahrscheinlichkeit**, genau n beliebige Teilchen in v zu finden

$$w(n) = \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \quad \text{mit} \quad \sum_{n=0}^N w(n) = (p+q)^N = 1$$

Zur **Berechnung von** $\bar{n}$ wenden wir die Operation $p \cdot \partial / \partial p$ auf beiden Seiten der Gleichung an mit dem Ergebnis (bei Verwendung von $p+q=1$)

$$\left. \begin{aligned} p \frac{\partial w(n)}{\partial p} &= p \cdot \binom{N}{n} n p^{n-1} q^{N-n} = n w(n) \\ \bar{n} &= \sum_{n=0}^N n w(n) = N p (p+q)^{N-1} = N p \end{aligned} \right\}$$

$$\bar{n} = \frac{N}{V} \cdot v$$

Beispiel: Schwankungen der Teilchenzahl

Zur **Berechnung von $\overline{n^2}$** wenden wir $p \cdot \partial/\partial p$ ein zweites Mal an:

$$\overline{n^2} = \sum_{n=0}^N n^2 w(n) = N p (p+q)^{N-1} + N(N-1) p^2 (p+q)^{N-2} = \bar{n} + \bar{n}^2 - \bar{n} p$$

Dann folgt für das mittlere Schwankungsquadrat mit $p \ll 1$

$$s^2 = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = \bar{n} - p \bar{n} \approx \bar{n}$$

$$\frac{s}{\bar{n}} = \frac{\sqrt{\bar{n}}}{\bar{n}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{n}}}$$

Relative Schwankungsbreite

Für sehr große $\bar{n}$ kann die Schwankung vernachlässigt werden ($\bar{n} = 10^{22} \Rightarrow s/\bar{n} = 10^{-11}$).

Mechanisches Maß für den Druck

Der Druck p wird durch den **Impulsübertrag** ΔM der Teilchen auf die Wand **bei der Reflexion** berechnet. Zeigt die Normale der Fläche A in x -Richtung, dann ist

$$\Delta M_x = 2mv_x$$

Durch **zeitliche Mittelung** über Δt erhält man die **mittlere Kraft** und damit den **Druck**

$$\bar{F}_x = \frac{\sum_i \Delta M_{x,i}}{\Delta t}$$

$$p = \frac{\bar{F}_x}{A}$$

Gibt es auch ein mechanische Maß für die Temperatur?

3.2 Computer-Experimente: Simulationen

Modell

- **"Harte" Kugeln** ohne Reibung (keine „inneren“ Freiheitsgrade); nur elastische Stöße; keine Rotation (Punktkontakte).
- **Feste Teilchenzahl N** in einem Volumen V mit harten Wänden.
- Nur **Newtonsche Gesetze**; Impuls- und Energieerhaltung
- Einschränkung auf **2 Dimensionen** (Scheiben): kein prinzipieller Unterschied zu 3D, aber bessere Performance (höhere Rechengeschwindigkeit).

Simulationen zur Reversibilität und **Energieverteilung**

Sim I

Sim II

Sim III

Sim IV

- Irreversible adiabatische Expansion (Überstromversuch)
- Irreversible und reversible Kompression
- Bestimme Verteilung der Energie auf die Teilchen (mittlere Teilchenzahl pro Energieintervall)

Ergebnisse zur mittleren Gleichgewichtsverteilung der Energie

- Die Energieverteilung ist eine **Exponentialfunktion**.
- Die Mittelung über alle Teilchen und für einzelne Teilchen über die Zeit sind gleich: **Scharmittel $\hat{=}$ Zeitmittel**.
- Alle Teilchen haben dieselbe **mittlere Energie** E_{kin} , unabhängig von Größe und Masse.
- Die innere Energie ist $U = N \cdot E_{\text{kin}}$. Damit ist E_{kin} eine **intensive Zustandsgröße**.

Die mittlere **kinetische Energie** einzelner Teilchen kann die **Temperatur** T repräsentieren.

3.3 Gleichverteilungssatz

Das Ergebnis der Simulationen ist ein **zentrales Ergebnis** der Statistischen Mechanik. Es kann zur **Definition der absoluten Temperatur** dienen (vgl. Definition in Kap. 1.4).

Jeder Freiheitsgrad eines Systems hat im thermodynamischen Gleichgewicht die mittlere Energie $\frac{1}{2} k T$.

- Die Zahl f der **Freiheitsgrade** eines Teilchens entspricht der Anzahl seiner voneinander unabhängigen Bewegungsmöglichkeiten (z.B. Translationen und Rotationen). Einer Schwingung werden zwei Freiheitsgrade zugerechnet (pot. und kin. Energie).
- Der Satz wird in der Statistischen Mechanik **streng bewiesen**.
- Die Konstante k bestimmt die Skala der Temperatur. Für die SI-Einheit der Temperatur (Kelvin) ist k die **BOLTZMANN-Konstante**.

Energie und Wärmekapazität idealer Gase

Mit der Zahl der Freiheitsgrade f ist die **mittlere kinetische Energie pro Teilchen**

$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{f}{2} k T \quad \Rightarrow \quad T = \frac{1}{f} \frac{m \overline{v^2}}{k}.$$

Innere Energie und Wärmekapazitäten sind dann

$$U = \frac{f}{2} N k T = \frac{f}{2} n R T$$

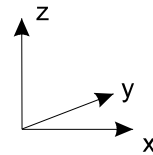
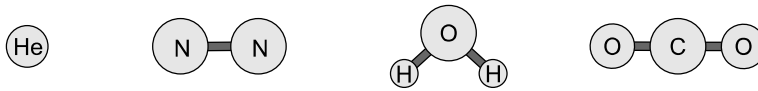
$$C_V = \frac{f}{2} n R$$

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

Für den Adiabatenkoeffizienten κ folgt

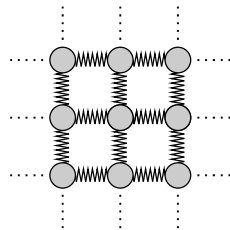
$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f}$$

Beispiel: Freiheitsgrade und Adiabatenkoeffizienten



Molekül	Freiheitsgrade				Adiabatenkoeff.	
	Trans	Rot	Vib	Alle	c_p/c_v	Exp.
He	3	0	0	3	1.66	1.66
N ₂ , O ₂	3	2	0	5	1.40	1.40
H ₂ O	3	3	0	6	1.33	1.33
CO ₂	3	2	2	7	1.29	1.30

Beispiel: Festkörper

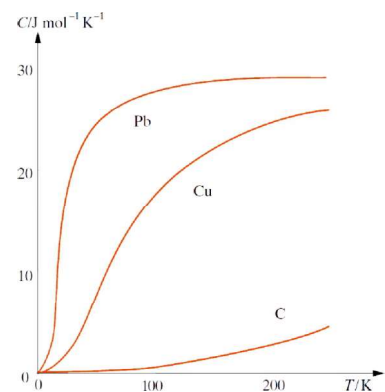


Jedes Atom hat $f=6$ Freiheitsgrade, drei der kinetischen Energie und drei der potentiellen Energie. Also sind

$$U = 3 n R T$$

$$C_v = 3 n R$$

DULONG-PETIT-Gesetz



GERTHSEN Physik

Bei tiefen Temperaturen ist in vielen Festkörpern $C_v \propto T^3$.

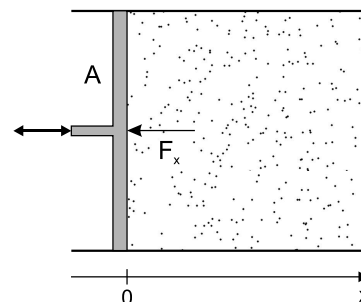
3.4 Anwendungen

3.4.1 Die thermische Zustandsgleichung

Ein Gas im thermodynamischen Gleichgewicht bestehe aus sehr vielen Teilchen der Masse m . Die **Teilchengröße** sei **vernachlässigbar** klein. Ziel der Rechnung ist die Verknüpfung der **Zustandsgrößen** p , V , T und N .

Der **Druck** auf die Fläche A beträgt

$$p = \frac{F_x}{A}.$$



Im Zeitintervall dt stoßen dN_i Teilchen mit **Impuls** $M_{ix} = mv_x$ in x -Richtung mit dem Kolben und bewirken den **Kraftstoß** (Impulserhaltung bei Reflexion an Wand)

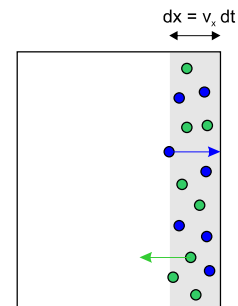
$$F_{ix} dt = 2 M_{ix} dN_i$$

Die thermische Zustandsgleichung

Die Teilchen dN_i mit Geschwindigkeit v_x sind $dx = v_x dt = M_{ix} dt/m$ vom Stempel entfernt und die Hälfte davon (blau) bewegt sich im Mittel nach rechts. Dann gilt

$$\frac{dN_i}{N_i} = \frac{1}{2} \frac{dV}{V} = \frac{1}{2} \frac{A}{V} dx = \frac{1}{2} \frac{A}{V} \frac{M_{ix}}{m} dt = \frac{A}{V} \frac{M_{ix}^2}{m} \frac{dN_i}{F_{ix}}$$

$$\Rightarrow p_i = \frac{F_{ix}}{A} = \frac{N_i}{V} \frac{M_{ix}^2}{m}$$



Für den **Gesamtdruck** p erhält man dann

$$p = \sum_i p_i = \frac{1}{V} \sum_i N_i \frac{M_{ix}^2}{m}$$

Die thermische Zustandsgleichung

Da keine Richtung ausgezeichnet ist, gilt für die **mittlere kinetische Energie**

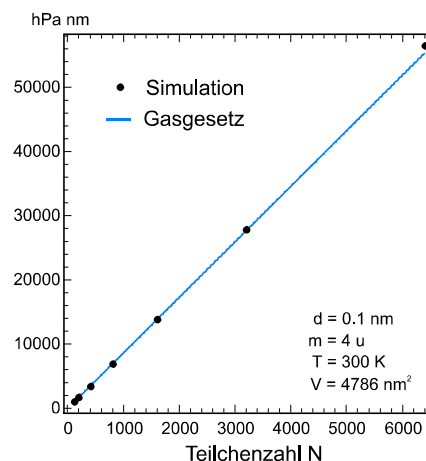
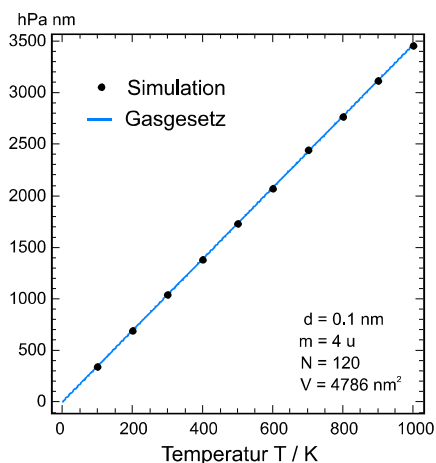
$$E_{\text{kin}} = \sum_i N_i \left(\frac{M_{ix}^2}{2m} + \frac{M_{iy}^2}{2m} + \frac{M_{iz}^2}{2m} \right) = \frac{3}{2} \sum_i N_i \frac{M_{ix}^2}{m} = \frac{3}{2} p V$$

Zusammen mit dem **Gleichverteilungssatz** erhalten wir dann die **thermische Zustandsgleichung**:

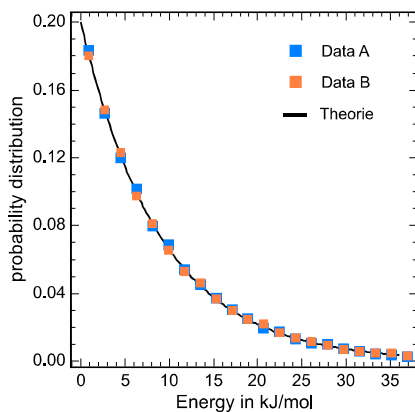
$$\left. \begin{aligned} p V &= \frac{2}{3} E_{\text{kin}} \\ E_{\text{kin}} &= \frac{3}{2} N k T \end{aligned} \right\} \Rightarrow p V = N k T \quad \text{oder} \quad p V = n R T \quad \checkmark$$

2D-Simulation: Zustandsgleichung

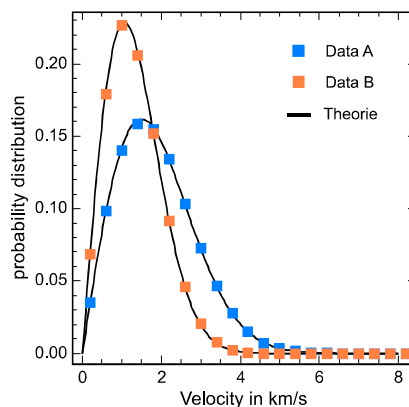
Sim V



2D-Simulation: Energieverteilung



2D-Simulation: Geschwindigkeitsverteilung



T = 1100 K

Data A

N = 500

D = 0.4 nm

M = 4 u

Data B

N = 500

D = 0.4 nm

M = 8 u

Die MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung

Teile ein System in N **gleichartige Teilsysteme** ("Ensemble") im **thermischen Kontakt** bei der Temperatur T . Die Gesamtenergie ist erhalten, aber die innere Energie E der Teilsysteme schwankt.

Simulationen (2D)

- Ein **Histogramm** zeigt die Anzahl N_i der Teilchen gleicher Energie E_i als Funktion der Energie
→ exponentiell abfallender Verlauf.

Theorie

- Die Exponentialverteilung ist eine grundsätzliche Eigenschaft von Ensembles im thermischen Kontakt → **BOLTZMANN-Faktor** $e^{-E/kT}$.
- Für "Besetzungszahlen" N_1 und N_2 von Zuständen mit Energien E_1 und E_2 gilt

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-(E_2 - E_1)/kT}$$

Die MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung

Ziel: Bestimme die **Wahrscheinlichkeit** $dw(v) = f(v) dv$, ein Teilchen im Geschwindigkeitsintervall von v bis $v + dv$ zu finden.

Zwischenschritt: Berechne die **Wahrscheinlichkeit** $dw(\vec{v})$, ein Teilchen in $dV' = dv_x dv_y dv_z$ bei $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ zu finden. Die Wahrscheinlichkeiten bzgl. der Komponenten sind voneinander unabhängig, die Gesamtwahrscheinlichkeit ist ihr Produkt. Also

$$\left. \begin{aligned} dw_x &\propto e^{-E_x/kT} dv_x & E_x &= \frac{1}{2}mv_x^2 \\ dw_y &\propto e^{-E_y/kT} dv_y & E_y &= \frac{1}{2}mv_y^2 \\ dw_z &\propto e^{-E_z/kT} dv_z & E_z &= \frac{1}{2}mv_z^2 \end{aligned} \right\} dw(\vec{v}) \propto dw_x \cdot dw_y \cdot dw_z$$

und mit $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ sowie Konstante K :

$$dw(\vec{v}) = K \cdot e^{-mv^2/2kT} dv_x dv_y dv_z$$

Die MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung

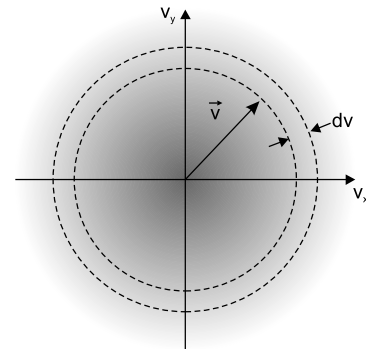
Im **Geschwindigkeitsraum** liegt die Menge der Zustände mit $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ in einer **Kugelschale** mit Radius v und Dicke dv . Für diese gilt

$$dV' = \int_{\text{Schale}} dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv$$

$$f(v) dv = K \cdot 4\pi v^2 e^{-mv^2/2kT} dv$$

Normierung (Gesamtwahrscheinlichkeit ist Eins),

$$\int_0^\infty f(v) dv = 1 \Rightarrow K = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}$$



Zustandsdichte im $\vec{v}$ -Raum

Die MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung

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

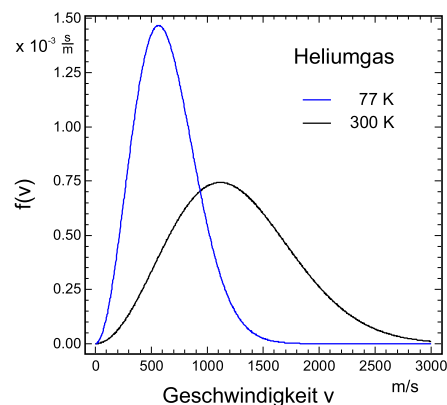
Die **Breite der Verteilung** skaliert mit

$$\sigma = \sqrt{\frac{kT}{m}}$$

Die Verteilung ist eine **Dichtefunktion**.

Einheit: $[f(v)] = \frac{1}{\text{m/s}}$

Diskussion: Dampfdruck etc.



MAXWELL-Verteilung von Helium

Mittelwerte thermischer Geschwindigkeiten

Wahrscheinlichste Geschwindigkeit
(Maximum der Verteilung)

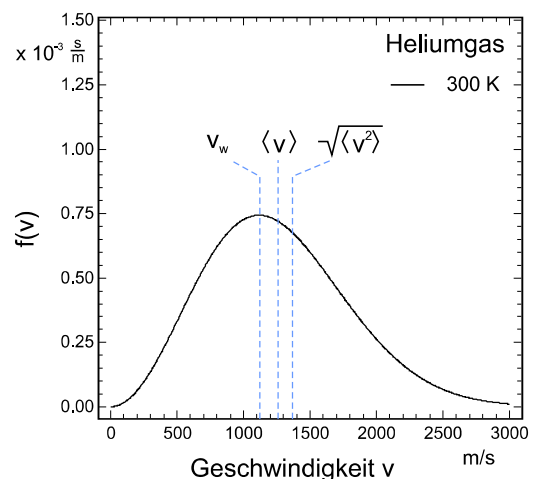
$$v_w = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

Mittlere Geschwindigkeit

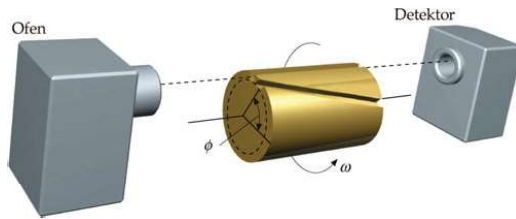
$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v) dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_w = 1.13 v_w$$

Mittelwert des Geschwindigkeitsquadrats

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{2E_{\text{kin}}}{m}} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_w = 1.09 \langle v \rangle$$

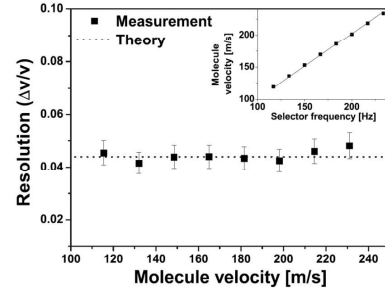
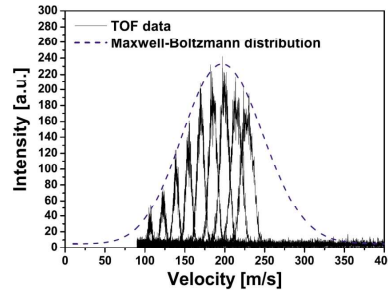


Messung der Maxwellverteilung



P. Tipler, Physik
Rev. Sci. Instrum. 81, 106107 (2010)

Gas : TPP
Masse : 614 u
Temperatur : 570 K
TOF chopper : 80 Hz



3.4.3 Barometrische Höhenformel

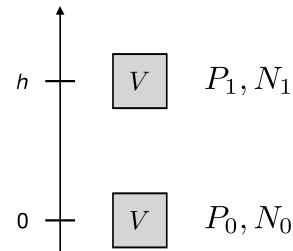
Es sei V ein kleines Volumen in der Höhe z der **Erdatmosphäre**. Mit der **potentiellen Energie** $E_{\text{pot}} = mgz$ eines Moleküls im Gravitationsfeld ist die Wahrscheinlichkeit, in V ein Molekül zu finden

$$g(z) dz \propto e^{-mgz/kT} dz$$

Für zwei gleiche Volumina in Höhen 0 und h gilt dann für $T = \text{const}$ und $pV = NkT$

$$\frac{g(h)}{g(0)} = \frac{N(h)}{N_0} = e^{-mgh/kT}$$

$$p(h) = p_0 \cdot e^{-mgh/kT}$$



Barometrische Höhenformel

Mit der Dichte ρ_0 am Erdboden kann der Exponent geschrieben werden als

$$\frac{mgh}{kT} = \frac{N_0 m}{V} \frac{gh}{\rho_0} = \frac{\rho_0 gh}{\rho_0}$$

$$p(h) = p_0 \cdot e^{-\rho_0 gh/\rho_0}$$

**Barometrische
Höhenformel**

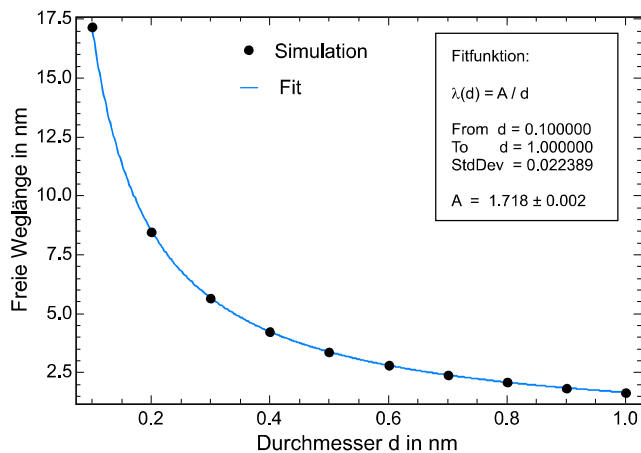
Beispiel: Für trockene Luft ($\rho_0 = 1.2 \text{ g/L}$, $T = 15^\circ\text{C}$, $p_0 = 1013 \text{ hPa}$) erhält man:

$$h_0 = \frac{p_0}{\rho_0 g} \approx 8.5 \text{ km.}$$

3.4.4 Die mittlere freie Weglänge

Sim VII

2D-Simulation: Freie Weglänge als Funktion der Größe



$T = 300 \text{ K}$
 $N = 1000$
 $m = 4 \text{ u}$
 $V = 4800 \text{ nm}^3$

Erwartung für 3D

$$\lambda \propto \frac{1}{d^2}$$

Die mittlere freie Weglänge

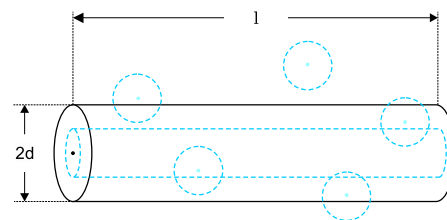
Eine endliche Größe führt zu Stößen zwischen den Teilchen. Wir bestimmen die mittlere Weglänge λ zwischen zwei Stößen und idealisieren die Teilchen dazu als Kugeln mit Durchmesser d .

Dann ist ihr **Stoßquerschnitt**

$$\sigma = \pi d^2$$

Bewegt sich ein Teilchen um eine Strecke l weiter, dann überstreicht es ein Zylindervolumen

$$V_z = \sigma \cdot l \quad (d \ll l)$$



Die Zahl der Teilchen N_z in diesem Volumen im Verhältnis zur Gesamtzahl N ist

$$\frac{N_z}{N} = \frac{V_z}{V} \Rightarrow N_z = \frac{N}{V} \cdot \sigma \cdot l$$

Die mittlere freie Weglänge

Wird die Zahl $N_z \approx 1$, dann findet im Mittel ein Stoß statt, also

$$\frac{N}{V} \cdot \sigma \cdot \lambda' = 1 \Rightarrow \lambda' = \frac{1}{\left(\frac{N}{V}\right) \cdot \sigma}$$

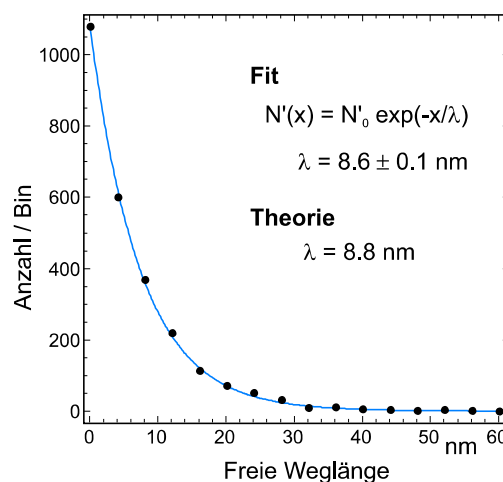
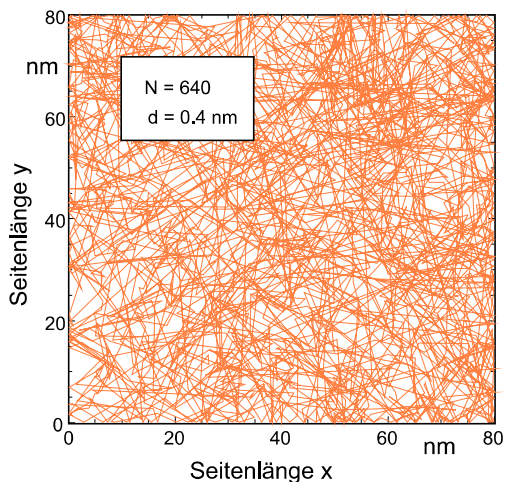
Die Teilchen wurden als ruhend angenommen. Berücksichtigt man ihre Relativgeschwindigkeit, gilt

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \left(\frac{N}{V}\right) \cdot \sigma} \quad ; \quad \sigma = \pi d^2$$

Mittlere freie Weglänge

Die Zahl der unabgelenkten Teilchen als Funktion der Laufstrecke x ist gegeben durch

$$N(x) = N_0 e^{-x/\lambda}$$



3.4.5 Molekulare Effusion

Durch kleine **Öffnungen in einer Gefäßwand** können Gasmoleküle entweichen. Im Mittel ist ihre Geschwindigkeit weit größer als die mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$ des Gases.¹

Ist die Fläche A der Öffnung kleiner als die mittlere freie Weglänge, gilt für den **Effusionsfluss**

$$\frac{1}{A} \frac{dN}{dt} = \frac{1}{4} \cdot \frac{N}{V} \cdot \bar{v}.$$

Die mittlere Energie pro Molekül beträgt $\bar{E}_{\text{kin, Eff}} = 2kT$. Moleküle kleinerer Masse (größeres $\bar{v}$) haben eine höhere **Effusionsrate** R :

Gesetz von GRAHAM (1833)

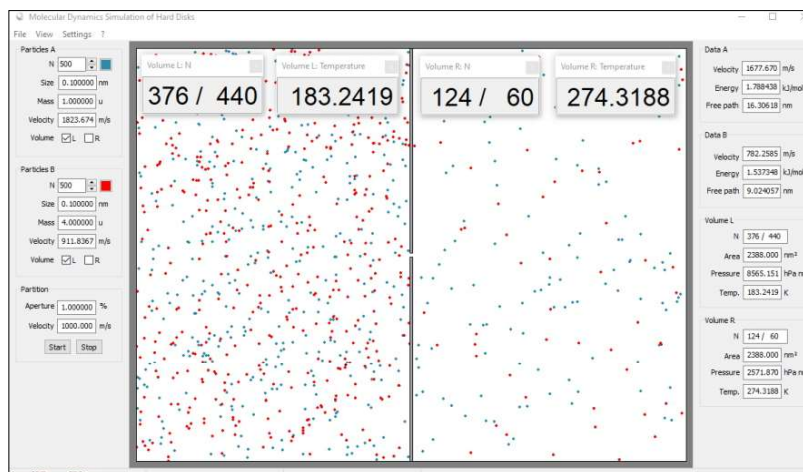
$$\frac{R_2}{R_1} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$$

Anwendung: Isotopentrennung.

¹Die Wahrscheinlichkeit, die Öffnung zu „treffen“, ist proportional zur Geschwindigkeit!

Molekulare Effusion: 2D-Simulation

Sim VIII



3.5 Entropie und Wahrscheinlichkeit

System: Betrachte N gleiche Teilchen im Volumen V .

- V sei in n gleichgroße **Zellen** $Z_1, \dots, Z_n$ unterteilt.
- Die Teilchen sind von $1 \dots N$ nummeriert.
- Jedes der Teilchen wird **zufällig** einer der n Zellen zugeteilt. In der Zelle Z_i sind schließlich N_i Teilchen.
- Jede der Verteilungen ist gleich wahrscheinlich.

N_1	N_2	$\dots$	$\dots$	$\dots$
$\vdots$		$\ddots$		$\vdots$
$\vdots$			N_i	$\vdots$
$\vdots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	N_n

Frage: Wie groß ist die **Zahl W der Möglichkeiten**, genau N_1 Teilchen in Z_1 , N_2 in $Z_2, \dots$ und N_n Teilchen in Z_n zu finden?

Manche dieser **Zustandskonfigurationen** kommt weit häufiger vor als andere. So ist es z.B. sehr unwahrscheinlich, alle N Teilchen nach der zufälligen Zuteilung in genau einer Zelle zu finden.

Entropie und Wahrscheinlichkeit

Lösung:

$$W(N_1, N_2, \dots, N_n) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!}$$

Für **sehr große** N kann die Zahl W extrem groß werden. Wir betrachten daher den Logarithmus von W . In guter Näherung gilt die **STIRLINGSche Formel**

$$\ln N! \simeq N \ln N - N$$

Es folgt

$$\ln W = -N \sum_{i=1}^n P_i \ln P_i \quad ; \quad P_i = \frac{N_i}{N}$$

**Thermodynamische
Wahrscheinlichkeit**

Die "Wahrscheinlichkeit" W ist nicht normiert!

Beispiel: Zwei Zellen A und B mit gleichen Volumina

Es ist

$$\ln W = -N (P_A \ln P_A + P_B \ln P_B) \quad ; \quad P_A + P_B = 1$$

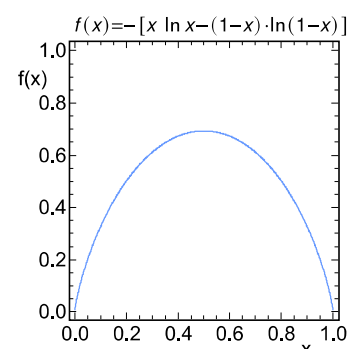
Betrachte **irreversible adiabatische Expansion** (vgl. Kap. 2.3)

1. Vor dem Entfernen der Scheidewand sind alle Teilchen in A :

$$P_A = 1 ; P_B = 0 \quad \Rightarrow \quad \ln W_1 = 0$$

2. Nach dem Entfernen der Wand wird im Gleichgewicht

$$P_A = \frac{1}{2} ; P_B = \frac{1}{2} \quad \Rightarrow \quad \ln W_2 = N \ln 2$$



Der Endzustand (2) hat die größtmögliche Zustandszahl – es ist der **wahrscheinlichste** Zustand.

Die Rückkehr aller Teilchen nach A ist extrem unwahrscheinlich: Die Expansion ist **irreversibel**.

Die Größe $\ln W$ ist eine **neue Zustandsgröße**.

Definition der Entropie

$$S = k \ln W$$

- Sie bestimmt **Gleichgewichtszustand** und Charakter eines Prozesses (reversibel, irreversibel).
- Die Konstante k ist abhängig von der Temperaturskala (vgl. Kap. 4.2).
- W gibt die Zahl der Mikrozustände für bestimmte Besetzungszahlen $N_1, N_2, \dots, N_n$ in den n Unterräumen (Zellen) des **Phasenraums** gibt.¹
- Die Entropie ist eine **extensive Größe**.

¹ Es werden die möglichen Mikrozustände (Orte und Impulse aller Teilchen) für gegebene Randbedingungen gezählt.

Zweiter Hauptsatz

Zweiter Hauptsatz (Neue Formulierung)

In abgeschlossenen Systemen kann die Entropie nicht abnehmen, $dS \geq 0$.

Beispiel: Zwei ideale Gase a und b im gleichen Volumen

Situation

- Die Gase haben keine Wechselwirkung.
- Die Orte und Impulse der Teilchen von a und b sind unabhängig.

Ihre thermodynamischen **Wahrscheinlichkeiten** werden daher multipliziert.

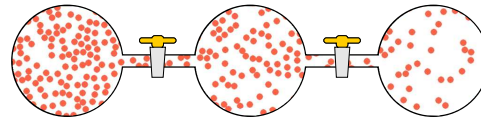
$$\begin{aligned} W_{\text{ges}} &= W_a \cdot W_b \\ S_{\text{ges}} &= k \ln(W_a W_b) = \underbrace{k \ln W_a}_{S_a} + \underbrace{k \ln W_b}_{S_b} \end{aligned}$$

Die Entropien der Gase werden also addiert.

Beispiel: Drei Gefäße mit verschieden vielen Teilchen

In drei gleichen Gefäßen sind Teilchen des gleichen Stoffs mit Molzahlen $n_1 = 1$, $n_2 = 2$ und $n_3 = 3$. Nach Öffnen der Ventile stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. Berechne die Änderung der Entropie.

$$\ln W = -N \sum_{i=1}^n P_i \ln P_i \quad ; \quad P_i = \frac{N_i}{N}$$



Entropie zu Anfang: Mit $n_{\text{ges}} = 6$ wird

$$S_0 = -R \left(1 \ln \frac{1}{6} + 2 \ln \frac{2}{6} + 3 \ln \frac{3}{6} \right) = 6.068 R$$

Entropie am Ende:

$$S_1 = -R \cdot 3 \cdot 2 \ln \frac{2}{6} = 6.592 R$$

Die Entropie ist um 4.354 J/K gestiegen.

Kapitel 4

4 Phänomenologische Thermodynamik

- Entropie und Wärme
- Entropie und Temperatur
- Die Entropie des idealen Gases
- Irreversible Prozesse und Systeme im Gleichgewicht
- Der 3. Hauptsatz

4 Phänomenologische Thermodynamik

- geht von keinem **speziellen** (atomaren) Modell aus (im Gegensatz zur kinetischen Gastheorie).
- bezieht die Begriffsbildung direkt aus dem **Experiment**.
- operiert nur mit **makroskopischen** Größen.
- basiert auf den fundamentalen Hauptsätzen (experimentelle **Erfahrungstatsachen**).
- ist Grundlage der Energie- und Chemietechnik (Verfahrenstechnik).

Grundlegende Begriffe wie Temperatur, Wärme und Entropie werden im Folgenden auf allgemeinere Weise als in den vorherigen Kapiteln begründet.

4.1 Entropie und Wärme

Wärme: Was wissen wir?

- Sie ist eine Prozessgröße.
- Sie transportiert **Energie**, $dU = \delta Q - p dV$.
- Sie führt in einem **irreversiblen Prozess** zum thermischen Gleichgewicht.

Welche **Zustandsgröße** kann die Wärme repräsentieren?

- Gibt es eine Zustandsgröße "Wärmeenergie" Q' ? Nein – verschiedene Energieformen können sich ineinander umwandeln (formaler Beweis mit **Integrabilitätsbedingung**).
- Ein guter Kandidat ist die **Entropie**: sie führt ebenfalls in einem irreversiblen Prozess zu einem Gleichgewichtszustand (maximale Entropie).

Gibt es eine Zustandsgröße "Wärmeenergie"?

Für die differentielle Wärmezufuhr gilt mit dem 1. Hauptsatz

$$\delta Q = dU + p dV$$

Annahme: Es gibt zur Prozessgröße Q eine Zustandsgröße $Q'(T, V)$. Für ein ideales Gas ist dann

$$dQ' = A(T, V) dT + B(T, V) dV$$
$$A(T, V) = C_V(T) \quad ; \quad B(T, V) = \frac{n R T}{V}$$

Offenbar ist die **Integrabilitätsbedingung nicht erfüllt**,

$$\frac{\partial A(T, V)}{\partial V} \neq \frac{\partial B(T, V)}{\partial T}$$

denn die linke Seite wird identisch Null, aber die rechte Seite im Allgemeinen nicht.

Entropie und Wärme

Die Entropie ist eine **Zustandsgröße**.

Wir können daher die innere Energie U formal als Funktion von S und V schreiben, also

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

Wir nehmen versuchsweise an, der **erste Term** entspricht im thermischen Gleichgewicht der **Wärme δQ_{rev}** . Adiabatische Bedingungen ($\delta Q = 0$) bedeuten dann $dS = 0$ in Übereinstimmung mit der Forderung zur **Maximierung** der Entropie.

Folgerung Unter adiabatischen Bedingungen ist bekanntlich (Kap. 1.7)

$$dU = -p dV \quad \Rightarrow \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

4.2 Entropie und Temperatur

Welche Bedeutung hat die partielle Ableitung $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$?

Überlegung: Zwei Teilsysteme in einem abgeschlossenen System sind im Gleichgewicht:

$$U = U_1 + U_2$$

$$S = S_1(U_1) + S_2(U_2) = \text{const}$$

$$\frac{dS}{dU_1} = \frac{dS_1}{dU_1} + \frac{dS_2}{dU_2} \frac{dU_2}{dU_1} = \frac{dS_1}{dU_1} - \frac{dS_2}{dU_2}$$

$V = \text{const}$

U_1, S_1	U_2, S_2
------------	------------

Die Bedingung für ein Maximum der Entropie, $dS = 0$, wird damit

$$\frac{dS_1}{dU_1} = \frac{dS_2}{dU_2}$$

Die Gleichheit der Ableitungen ist Ausdruck des **thermodynamischen Gleichgewichts!**
(Das war die einzige Forderung.)

Entropie und Temperatur

Folgerung: Der Ausdruck dS/dU erfüllt **alle Anforderungen** für den Temperaturbegriff!

Definition der Temperatur

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \quad \text{bzw.} \quad T := \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$$

Vorteil: Im Gegensatz zur Definition in der kinetischen Gastheorie (Gleichverteilungssatz) nimmt diese keinen Bezug auf ein spezielles (atomares und/oder statistisches) Modell.

Entropie und Temperatur

Einsetzen der Definition in das Differential $dU(S, V)$ der inneren Energie führt zur

Grundrelation der Thermodynamik

$$dU = T dS - p dV$$

Das totale Differential beschreibt **reversible Prozesse**.

Mi dem 1. HS für reversible Prozesse $dU = \delta Q_{\text{rev}} + \delta W_{\text{rev}}$ folgt dann

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

CLAUSIUS (1865)

Für **irreversible Prozesse** gilt dagegen $\delta Q_{\text{irr}} < T dS$.

4.3 Die Entropie des idealen Gases

Das **Differential für die Entropie** lautet entsprechend der Grundrelation

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

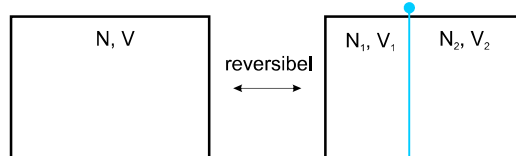
Einsetzen der bekannten Relationen für das **ideale Gas** führt zu (nachrechnen!)

$$\left. \begin{aligned} dU &= C_V dT \\ p &= \frac{N k T}{V} \end{aligned} \right\} \Rightarrow S(T, V) = C_V \ln T + N k \ln V + \text{const}$$

Die Entropie des idealen Gases

Überlegung zur Bestimmung der **Integrationskonstante** von $S(T, V)$

Im Volumen V sind N Teilchen. Eine Wand wird eingeschoben (ohne Arbeit!) und trennt zwei Systeme. Der Prozess ist **reversibel**, d.h. die Entropie S bleibt ungeändert.



Folgerung: Es kann nur das **Verhältnis** V/N in die Entropie eingehen, also mit $\ln(V/N) = \ln V - \ln N$:

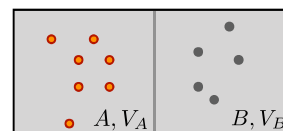
$$S(T, V) = C_V \ln T + N k \ln V - N k \ln N + \sigma$$

Die **Entropiekonstante** σ geht in Vorgänge ein, bei denen Moleküle aus dem Gas ausscheiden (z.B. Kondensation, chemische Reaktion).

Beispiel: Mischungsentropie

Zwei **verschiedene Gase** A und B sind in verschiedenen Volumina V_A und V_B , die durch eine Wand getrennt sind.

Es gilt $N_A/V_A = N_B/V_B$ und $T_A = T_B$.



Wie ändert sich die Gesamtentropie nach Entfernung der Trennwand?

Mit $S = S_A + S_B$ und $V = V_A + V_B$ folgt

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_A + \Delta S_B \\ &= N_A k \ln \frac{V}{V_A} + N_B k \ln \frac{V}{V_B} = N_A k \ln \frac{N}{N_A} + N_B k \ln \frac{N}{N_B} \end{aligned}$$

Und somit $\Delta S = k (N \ln N - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B)$

Warum steigt die Entropie mit der Temperatur?

Betrachte die Verteilung der Zustände im **Phasenraum**.

Erinnerung

- Der **dynamische Zustand** eines Systems wird durch einen **Punkt im Phasenraum** eindeutig abgebildet.
- Der Phasenraum hat $N \cdot f$ Freiheitsgrade und damit $2N \cdot f$ **Dimensionen** (Orts- und Impuls-Koordinaten).

Bei einem **ideales Gas** gilt für die Wahrscheinlichkeitsdichte:

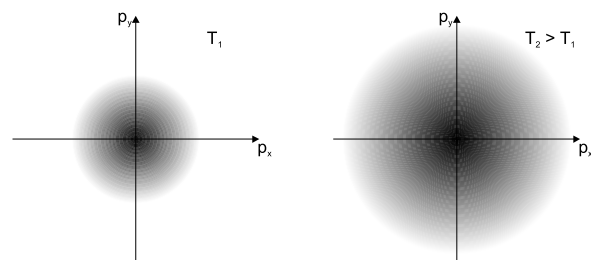
im Ortsraum:	homogen (keine Änderungen mit T)
im Impulsraum:	MAXWELL-Verteilung

Warum steigt die Entropie mit der Temperatur?

Das für ein System **erreichbare Volumen** im Phasenraum wächst mit T ,

$$\text{Varianz } \sigma^2 \propto T$$

weil die kinetische Energie mit der Temperatur wächst.



Wahrscheinlichkeitsdichte der Teilchenimpulse

Das unter den gegebenen Randbedingungen (Volumen, Temperatur, etc.) eingenommene **Phasenraumvolumen** Ω ist ein Maß für die Zahl der erreichbaren Zustände und damit für die Entropie, $S = k \ln \Omega$.

4.4 Irreversible Prozesse und Systeme im Gleichgewicht

Gegeben sei ein Körper K mit innerer Energie $U_K = C T_K$ und Anfangstemperatur $T_K = T_1$. Er wird in Kontakt gebracht mit einem unendlich großen Wärmereservoir der Temperatur $T_0 \neq T_1$.

Wie ändert sich die Entropie des Gesamtsystems?

Feststellungen

- Der Prozess läuft spontan ab bis $T_K = T_0$, ist also **irreversibel**.
- Das Gesamtsystem ist anfangs nicht im thermischen Gleichgewicht, d.h. das Differential $dU = T dS - p dV$ kann **nicht** auf das Gesamtsystem angewendet werden.

Ausweg

- Zerlege das Gesamtsystem in Teilsysteme, die jeweils sowohl im Anfangs- als auch im Endzustand im thermodynamischen Gleichgewicht sind.
- Die Zustandsgrößen sind wegunabhängig! Bestimme diese in den Teilsystemen über einen **reversiblen Ersatzprozess**.

Irreversible Prozesse und Systeme im Gleichgewicht

Mit diesem Vorgehen erhalten wir folgende **Lösung**:

Körper K

$$dS_K = \frac{1}{T} dU_K = C \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_K = C \int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T} = -C \ln \frac{T_1}{T_0}$$

Wärmereservoir W ($T = T_0 = \text{const}$)

$$\Delta S_W = \frac{Q_W}{T_0} = \frac{U_K(T_1) - U_K(T_0)}{T_0} = C \frac{T_1 - T_0}{T_0}$$

Insgesamt

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_K + \Delta S_W = C \left(\frac{T_1}{T_0} - 1 - \ln \frac{T_1}{T_0} \right)$$

Für $T_1 \neq T_0$ folgt dann $\Delta S_{\text{ges}} > 0$ (nachrechnen!). Der Prozess ist damit **irreversibel**.

Beispiel: Irreversible adiabatische Expansion idealer Gase

Mit der Randbedingung $dU = 0$ (abgeschlossenes System) und der allgemeinen Gasgleichung erhält man für die **Entropie**

$$dS = \frac{p}{T} dV = nR \frac{dV}{V}$$

Integration über **reversiblen Ersatzprozess** vom Anfangsvolumen V_0 zum Endvolumen V_1 ergibt

$$\Delta S = \int_{V_0}^{V_1} nR \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_1}{V_0}$$

Anmerkung Da $S(T, V)$ bekannt ist, hätte man $\Delta S = S(T_1, V_1) - S(T_0, V_0)$ mit $T_1 = T_0$ auch direkt berechnen können.

Beispiel: Entropie in der Küche

Eine Suppe steht eine Stunde lang auf einer elektrischen Warmhalteplatte bei $T_S = 40^\circ\text{C}$. Der Stromverbrauch ist 0.01 kWh. Die Temperatur der Küche bleibt konstant $T_K = 20^\circ\text{C}$.

Bestimme die Änderung der Entropie aufgrund der verschobenen Mahlzeit.

- Suppe und Küche sind **zwei** Systeme.
- Beide sind im thermodynamischen Gleichgewicht,
- aber sie sind **nicht** gemeinsam im Gleichgewicht ($T_S \neq T_K$)

Vorgehen Berechne die Entropieänderungen beider Systeme getrennt und summiere sie.



Entropiebilanz

- Die elektrische Platte wandelt die elektrische Energie vollständig in Wärme um, also $Q_e = 0.01 \text{ kWh} = 36 \text{ kJ}$.
- Die Suppe gibt die erhaltene Wärme von der geheizten Platte im Gleichgewicht wieder an die Umgebung ab ($\Delta Q_s = 0$, $\Delta T_s = 0$). Der Zustand bleibt unverändert $\Rightarrow \Delta S_s = 0$.
- Die von Suppe und Platte insgesamt abgegebene Wärme Q_e führt in der Küche zu $\Delta S_k = \frac{Q_e}{T_k}$.

Mit $T_k = 20^\circ\text{C} = 293.15 \text{ K}$ folgt für die **totale Entropieänderung**

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_k = 122.8 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

4.5 Der 3. Hauptsatz

(NERNSTscher Wärmesatz, 1906)

3. Hauptsatz

Die Entropie eines thermodynamischen Systems bei $T = 0$ ist eine universelle Konstante, die man zu Null wählen kann. PLANCK (1911)

Folgerungen (experimentell bestätigt)

- Der absolute Temperatur-Nullpunkt, $T = 0$, ist unerreichbar.
Kälterekord (2003): Na-Atome, $T = 0.5 \cdot 10^{-9} \text{ K}$.
- Die Wärmekapazitäten aller Substanzen verschwinden für $T \rightarrow 0$,

$$C \rightarrow 0 \quad \text{und} \quad \frac{dC}{dT} \rightarrow 0$$

Kapitel 5

5 Thermodynamische Prozesse

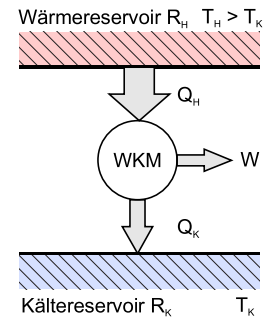
- Kreisprozesse und Wirkungsgrad
- Der CARNOTsche Kreisprozess
- Wärmekraftmaschinen
 - STIRLING-Motor
 - OTTO-Motor
 - Gasturbine
- Kältemaschinen und Kraftwärmekopplung

5 Thermodynamische Prozesse

5.1 Kreisprozesse und Wirkungsgrad

Eine **Wärmekraftmaschine** (WKM) ist ein System, dass in einem zyklischen Prozess Wärme in Arbeit umwandelt.

Der **zyklische Prozess** gewährleistet, dass die Maschine kontinuierlich mechanische Leistung erzeugt.



In einem Zyklus wird dem Reservoir R_H die **Wärme** Q_H entzogen. Davon wird ein Teil in **Arbeit** W umgesetzt, der Rest wird als **Abwärme** dem Reservoir R_K zugeführt.

Kreisprozesse und Wirkungsgrad

Dann gilt offenbar aufgrund des 1. Hauptsatzes (alle Größen positiv)

$$W = Q_H - Q_K$$

Als **Wirkungsgrad** definieren wir das Verhältnis der gewonnenen Arbeit zur hineingesteckten Energie,

$$\eta := \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{Q_K}{Q_H}$$

Grundlegende Frage: Wie groß ist der **maximale Wirkungsgrad**?

Die „Arbeitssubstanz“ kehrt nach einem **Zyklus** in den Ausgangszustand zurück, also

$$\Delta S_{AS} = 0$$

Kreisprozesse und Wirkungsgrad

Für die gesamte **Entropieänderung** ist entsprechend dem 2. HS

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{ges}} &= \Delta S_{AS} + \Delta S_H + \Delta S_K \\ &= 0 - \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_K}{T_K} \geq 0\end{aligned}$$

Damit wird für **beliebige Prozesse**

$$\frac{Q_K}{Q_H} \geq \frac{T_K}{T_H} \quad \text{und folglich}$$

$$\eta \leq 1 - \frac{T_K}{T_H}$$

Dieses Ergebnis ist **unabhängig** von den speziellen Eigenschaften der Arbeitssubstanz.

Kreisprozesse und Wirkungsgrad

Für **reversible Prozesse** gilt der maximale Wirkungsgrad

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_K}{T_H}$$

Wählt man anstatt zwei **nur ein Wärmebad**, also $T_K = T_H$, dann folgt unmittelbar $\eta = 0$!

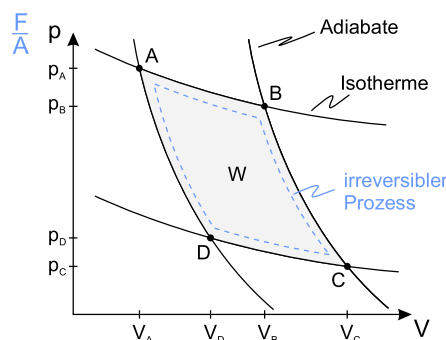
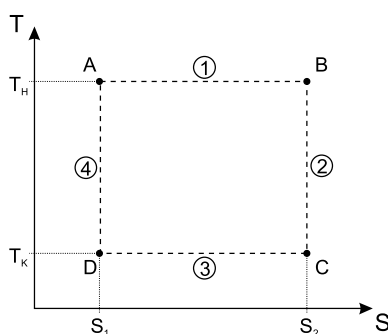
Weitere Formulierung des 2. Hauptsatzes

Es ist unmöglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs (perpetuum mobile 2. Art).

MAX PLANCK

5.2 Der CARNOTSche Kreisprozess

Prozessführung: Arbeitssubstanz ist ideales Gas (1 mol)

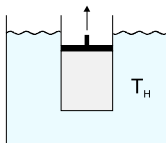


Der CARNOTSche Kreisprozess

① Reversible isotherme Expansion

$$T = T_H; V_A \rightarrow V_B$$

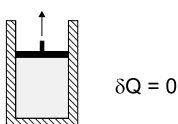
$$Q_H = R T_H \ln \frac{V_B}{V_A}$$



② Reversible adiabatische Expansion

$$T_H \rightarrow T_K; V_B \rightarrow V_C$$

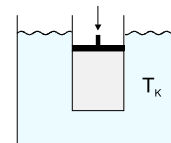
$$\frac{T_H}{T_K} = \left(\frac{V_C}{V_B} \right)^{\kappa-1}$$



③ Reversible isotherme Kompression

$$T = T_K; V_C \rightarrow V_D$$

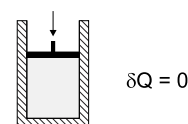
$$Q_K = R T_K \ln \frac{V_C}{V_D}$$



④ Reversible adiabatische Kompression

$$T_K \rightarrow T_H; V_D \rightarrow V_A$$

$$\frac{T_K}{T_H} = \left(\frac{V_A}{V_D} \right)^{\kappa-1}$$



Der CARNOTsche Kreisprozess

Die Gleichungen aus (2) und (4) führen zu:

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

Zusammen mit Gleichungen aus (1) und (3) erhält man dann:

$$\frac{Q_H}{Q_K} = \frac{T_H}{T_K} \quad \text{bzw.} \quad \frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_K}{T_K}$$

Mit $S = Q_{\text{rev}}/T$ ist darin enthalten, dass die Entropieänderung Null ist. Es gilt

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

Der CARNOTsche Kreisprozess

Historisch gesehen war der CARNOT-Prozess der erste Weg, der zum Begriff der Entropie führte ([CARNOT, 1824](#); [CLAUSIUS, 1865](#)). Den Wirkungsgrad η erhält man wie in Kap. 5.1.

Ergebnisse

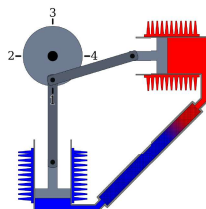
- Der CARNOT-Prozess hat den höchsten Wirkungsgrad von allen periodisch zwischen zwei Wärmereservoirs arbeitenden Maschinen.
- Der maximale Wirkungsgrad wird von allen **reversibel** arbeitenden Maschinen erreicht.

5.3 Wärmekraftmaschinen

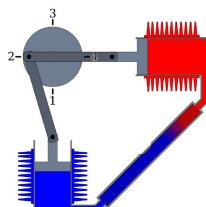
Exp VI

5.3.1 STIRLING-Motor

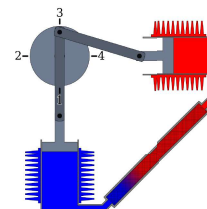
① Expansion im heißen Zylinder
($T_K \rightarrow T_H$)



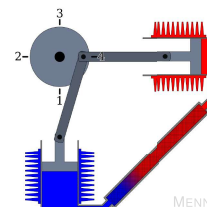
② Verschiebung in kalten Zylinder
(isotherm)



③ Kompression im kalten Zylinder
($T_H \rightarrow T_K$)



④ Verschiebung in heißen Zylinder
(isotherm)



MENNER (CC0, Wikipedia)

STIRLING-Motor

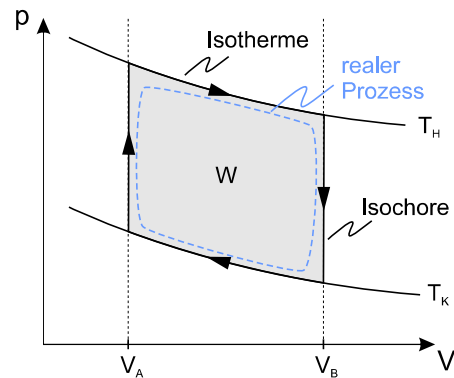
Das eingeschlossene Arbeitsmedium (z.B. He) strömt zwischen heißem und kaltem Reservoir hin- und her.

Kreisprozess: 2 Isothermen und 2 Isochoren.

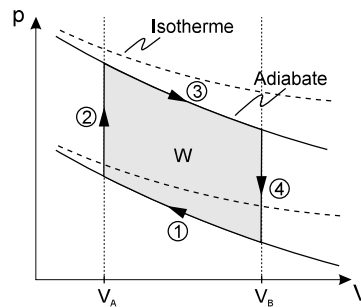
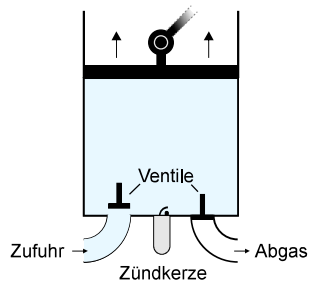
Wirkungsgrad: $\eta \leq 1 - \frac{T_K}{T_H}$

Besonderheiten

- sehr einfacher Aufbau, kleine Bauform.
- beliebige, kontinuierliche Wärmequelle.
- Nachteil: Zu- und Abfuhr per (langsamer) Wärmeleitung.



5.3.2 OTTO-Motor



Kreisprozess: 2 Adiabaten und 2 Isochoren.

- ① Adiabatisches Verdichten der angesaugten Luft.
- ② Isochore Wärmezufuhr – „Einspritzen“ des Kraftstoffs und Zündung.
- ③ Adiabatische Expansion – Arbeitsleistung.
- ④ Isochore Wärmeabgabe – Ausblasen des Abgases und Ansaugen der Frischluft.

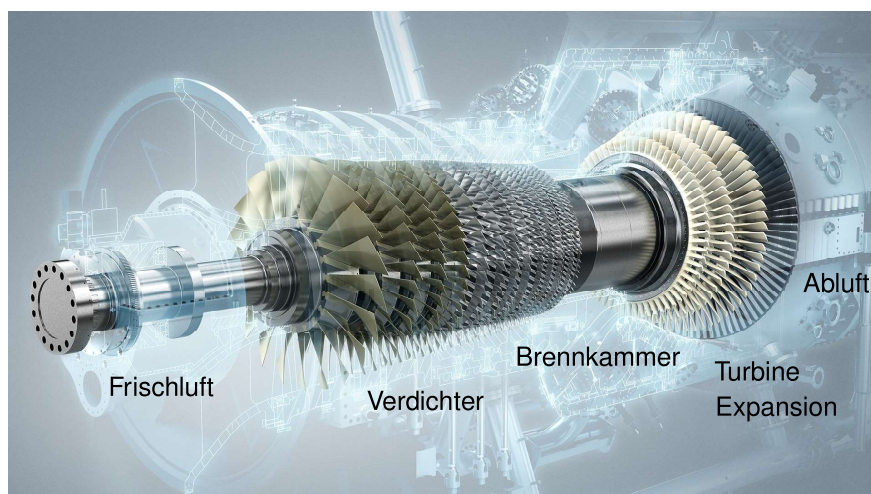
OTTO-Motor

Wirkungsgrad

$$\eta \leq 1 - \left(\frac{V_A}{V_B} \right)^{\kappa-1}$$

Kenngößen

Verdichtungstemperatur:	350 – 600°C	max. 400°C bei ROZ 100 (Oktan)
Verbrennungstemperatur:	2000 – 2500°C	
Verdichtungsdruck:	12 – 18 bar	
Abgastemperatur:	700 – 1000°C	

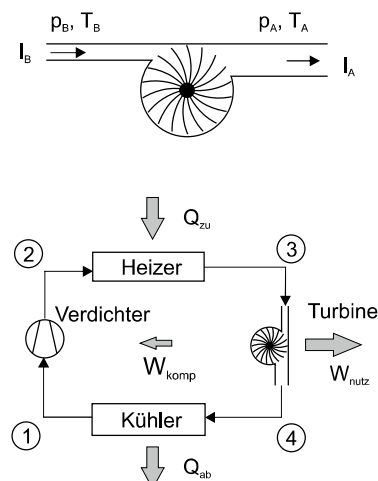


SIEMENS

Gasturbine

Funktionsweise

- Heißes, komprimiertes Gas (z.B. Luft) mit **Volumenstrom** I_V (in m^3/s) treibt ein Schaufelrad an.
- Das Gas entspannt sich dabei und kühlt ab (**adiabatischer Prozess**, $\delta Q = 0$).
- Für den Kreisprozess wird das Abgas weiter abgekühlt und die Wärme an ein **Kältebad** abgegeben.
- Nach **adiabatischer Kompression** und dem **Heizprozess** wird es der Turbine wieder zugeführt.



Gasturbine

Wir berechnen die **geleistete Arbeit** pro Zeiteinheit für ein ideales Gas. Mit $\Delta Q = 0$ gilt

$$W_{\text{turb}} = -\Delta U = C_V (T_B - T_A)$$

und aufgrund der **adiabatischen Expansion**

$$p_A^{1-\kappa} \cdot T_A^\kappa = p_B^{1-\kappa} \cdot T_B^\kappa \quad \Rightarrow \quad \frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{p_A}{p_B} \right)^{(\kappa-1)/\kappa}$$

$$W_{\text{turb}} = C_V T_B \left(1 - \left(\frac{p_A}{p_B} \right)^{(\kappa-1)/\kappa} \right)$$

mit Leistung

$$L_{\text{turb}} = \frac{I_B}{V_B} \cdot W$$

Zahlenwert: $I_B = 1 \text{ m}^3/\text{s}$, $p_B = 10 \text{ bar}$, $p_A = 1 \text{ bar}$, $T_B = 1000^\circ\text{C}$, $\kappa = 1.4$ (Luft) $\Rightarrow L_{\text{turb}} = 1.21 \text{ MW}$.

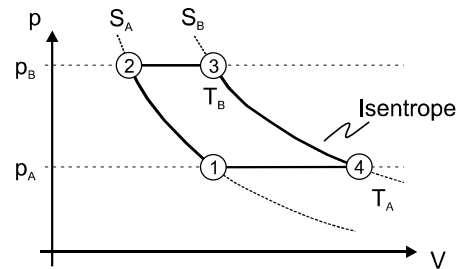
Aber: Ein Teil der Turbinenleistung muss wieder zur Verdichtung des Gases (L_{komp}) eingesetzt werden.

Wie groß ist der Wirkungsgrad?

Kreisprozess: zwei isentrope (adiabatische) und zwei isobare Prozessschritte (JOULE-Kreisprozess)

$$\eta = \frac{W_{\text{nutz}}}{Q_{\text{zu}}} \leq 1 - \left(\frac{p_A}{p_B} \right)^{(\kappa-1)/\kappa}$$

mit $W_{\text{nutz}} = |W_{\text{turb}}| - |W_{\text{komp}}|$. Für das obige Beispiel folgt dann $\eta = 48.2\%$.



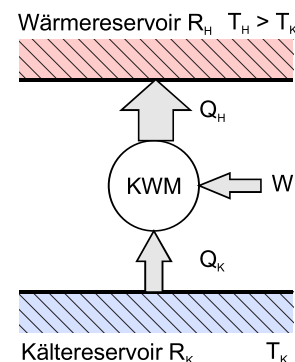
5.4 Kältemaschinen und Kraftwärmekopplung

Bisher wurde der Wärmetransport vom heißen zum kalten Reservoir zur Erzeugung von Arbeit betrachtet. Wegen der **Reversibilität** kann der Prozess aber auch umgekehrt werden.

Kraft-Wärmemaschine (KWM)

- Ändere die **Umlaufrichtung** z.B. einer CARNOT-Maschine.
- Dem kalten Reservoir wird nun die Wärme Q_K **entzogen** (Kühlung).
- Die **Leistungszahl** ϵ des Kühlprozesses wird analog zum Wirkungsgrad η einer Wärmekraftmaschine definiert als

$$\epsilon = \frac{Q_K}{W}$$



Kältemaschinen und Kraftwärmekopplung

Hieraus folgt der Zusammenhang

$$\epsilon = \frac{Q_H}{W} \cdot \frac{Q_K}{Q_H} = \frac{1}{\eta} \cdot (1 - \eta) \quad \Rightarrow \quad \epsilon = \frac{1}{\eta} - 1 = \frac{T_K}{T_H - T_K}$$

Der Kühlprozess ist **besonders effizient** bei kleinen Temperaturdifferenzen $\Delta T = T_H - T_K$. Geeignete Prozesse zur effizienten Kälteproduktion werden später diskutiert (z.B. JOULE-THOMSON-Effekt).

Beispiel: Kühlschrank

$$T_H = 293 \text{ K}; T_K = 278 \text{ K} \quad \Rightarrow \quad \epsilon = 18.5,$$

d.h. mit einer **elektrischen** Energie von 1 kJ wird dem Kältereservoir im Idealfall die Energie 18.5 kJ entzogen!



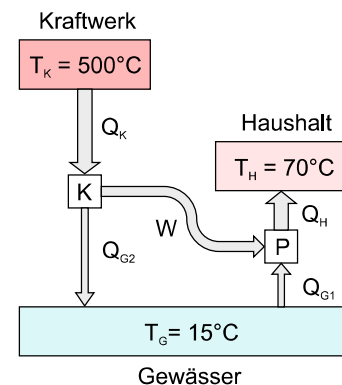
Stadwerke Karlsruhe

- Erzeugung von Fernwärme
- Zentrale Netzleitstelle der Fernwärmeversorgung
- Kälte aus Fernwärme mit Absorptions-Kälteanlagen

luftbildsuche.de

Kraft-Wärme-Kopplung für Heizwärme

- Ein Kraftwerk erzeugt thermische Energie Q_K .
- Eine Wärmekraftmaschine K erzeugt daraus **Arbeit W** und Abwärme Q_{G2} , die in ein Gewässer abführt wird.
- Mit der Arbeit W wird eine **Wärmepumpe P** angetrieben.
- Diese entzieht dem Gewässer die Wärme Q_{G1} und führt die **Wärme Q_H** den Haushalten zu.
- Mit den angegebenen Zahlenwerten ist der (ideale) **Wirkungsgrad** $\eta = \frac{Q_H}{Q_K} = 3.91$.



Die Haushalte erhalten rund **viermal mehr Heizenergie** als bei der Verbrennung erzeugt wird. Statt Abwärme zu erzeugen, wird dem Gewässer Wärme entzogen.

Kapitel 6

- 6 Thermodynamische Potentiale
 - Innere Energie und Entropie
 - Die Enthalpie
 - Die freie Energie
 - Die freie Enthalpie
 - Das chemische Potential
 - Relationen zwischen den Zustandsgrößen

6 Thermodynamische Potentiale

6.1 Innere Energie und Entropie

Wir fassen zusammen: Es gilt die **Grundrelation** (für $N=\text{const}$)

$$dU = \delta Q + \delta W \leq T dS - p dV$$

Das Gleichheitszeichen gilt für reversible Prozesse.

Durch $U(S, V)$ wird das **gesamte Verhalten** eines Systems im Gleichgewicht festgelegt.

- Entropie S und Volumen V werden die **natürlichen Variablen** von U genannt.
- Die **abhängigen Variablen** T und p werden aus den partiellen Ableitungen gewonnen:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V ; \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

Die innere Energie U wird daher als **thermodynamisches Potential** bezeichnet.

Innere Energie und Entropie

Integrabilitätsbedingung (vgl. Kap. 1.8)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

Extremaleigenschaft der inneren Energie

In einem **geschlossenen System** konstanter Entropie ohne Arbeitsleistung nimmt die innere Energie ab, solange noch irreversible Prozesse ablaufen ($dU \leq 0$).

Sie wird **minimal** im Gleichgewicht.

Innere Energie und Entropie

Anwendungen: Die Minimaleigenschaft von $U(S, V)$ ist wenig nützlich in Experimenten, da

- meist keine abgeschlossenen Systeme vorliegen.
- die Vorgabe von S als **experimentellen Parameter** schwierig zu realisieren ist.

Üblich und leicht zu realisieren ist dagegen die **Vorgabe** von p , V und/oder T .

Forderung: Finde besser **geeignete Zustandsfunktionen**

- für die experimentelle Beschreibung mit p , T oder V als (natürliche) Variablen.
- möglichst mit einer **Extremaleigenschaft** für den Gleichgewichtszustand!

6.2 Die Enthalpie

Finde eine **Zustandsfunktion**, die von p abhängt und nicht von V . Dies gelingt durch Addition von $p V$ zur inneren Energie (Legendre-Transformation):

$$\begin{aligned}d(U + p V) &= dU + d(p V) \\&= T dS - p dV + p dV + V dp \\&= \underbrace{T dS + V dp}_{\delta Q_{\text{rev}}}\end{aligned}$$

Wir definieren die Zustandsfunktion **Enthalpie** mit den **natürlichen Variablen** S und p

$$H(S, p) = U + p V$$

und dem Differential

$$dH \leq T dS + V dp$$

Das Gleichheitszeichen gilt für reversible Prozesse.

Die Enthalpie

Mit den partiellen Ableitungen und der Integrabilitätsbedingung gilt weiter

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p ; \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$$

Bedeutung der Enthalpie

- Bei isobaren Bedingungen ($dp = 0$) ist $dH = \delta Q$. Dieses dient z.B. in der Chemie zur Bestimmung von **Reaktionswärmen**.
- Bei isobaren und adiabatischen Bedingungen ($dp = 0$; $\delta Q = 0$) bleibt die Enthalpie erhalten und nimmt ein **Minimum** ein.

Beispiel: Allgemeine Definition der Wärmekapazität C_p

Für dH kann man allgemein schreiben

$$dH = \delta Q + V dp$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

Also gilt für $p = \text{const}$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \quad \Rightarrow \quad C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Für ein **ideales Gas** erhält man

$$H = U + p V = C_v T + n R T \quad \Rightarrow \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_v + n R \quad \checkmark$$

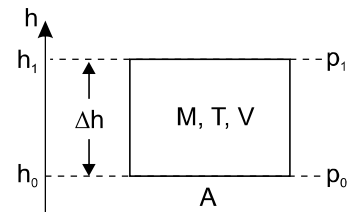
Beispiel: Adiabate Atmosphäre

Ein Mol des **atmosphärischen Gases** der Molmasse M sei in einem Volumen mit Grundfläche A . Die Kräfte auf A in den Höhen h_0 und h_1 sind F_0 und F_1 . Dann gilt

$$F_0 = F_1 + M g$$

Mit $F = p A$ und $V = A \Delta h$ folgt

$$A p_0 = A p_1 + M g \quad \Rightarrow \quad V \Delta p + M g \Delta h = 0$$



Hydrostatisches Gleichgewicht

Dann gilt für die **Enthalpie** mit der potentiellen Energie $E_{\text{pot}} = M g h$ in der Höhe h

$$dH = \delta Q + V dp + M g dh \quad \Rightarrow \quad dH = \delta Q$$

Beispiel: Adiabate Atmosphäre

Bei der Ableitung der **barometrischen Höhenformel** wird als Randbedingung $T = \text{const}$ angenommen. Tatsächlich nimmt die Temperatur der Erdatmosphäre mit der Höhe ab. Wir nehmen an, dass wegen der schlechten Wärmeleitung von Gasen **adiabatische Bedingungen** gelten, also

$$\delta Q = 0 \quad \Rightarrow \quad dH = 0$$

Für ein ideales Gas mit $n = 1$ gilt dann

$$dH = d(c_p T + M g h) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dT}{dh} = -\frac{M g}{c_p}$$

Der **Temperaturgradient** der adiabaten Atmosphäre ist also konstant! Für **trockene Luft** gilt:

$$M \approx 29 \text{ g/mol}, c_p = 7R/2 \quad \Rightarrow \quad \frac{M g}{c_p} \approx \frac{10^\circ\text{C}}{\text{km}}.$$

Der **reale Wert** feuchter Luft liegt lt. **Normatmosphäre** bei 6.5°C/km bis $h \approx 15 \text{ km}$ (Troposphäre).

6.3 Die freie Energie

(auch: HELMHOLTZsche freie Energie)

Finde eine **Zustandsfunktion** mit den unabhängigen Variablen T und V . Die notwendige Legendre-Transformation ist hier

$$\begin{aligned} d(U - TS) &= dU - d(TS) \\ &= T dS - p dV - T dS - S dT \\ &= -S dT - p dV \end{aligned}$$

Wir definieren die Zustandsfunktion **Freie Energie** mit den **natürlichen Variablen** T und V

$$F(T, V) = U - TS \quad \text{und dem Differential} \quad dF \leq -S dT - p dV$$

Das Gleichheitszeichen gilt für reversible Prozesse.

Die freie Energie

Für die partiellen Ableitungen und die Integrabilitätsbedingung gelten

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V ; \quad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Bedeutung der freien Energie

- Für $dT = 0$ (isotherm) und $dV = 0$ (isochor) nimmt F ein **Minimum** ein.
- Beim **isothermen Prozess** ist die am System geleistete Arbeit gleich der Erhöhung seiner freien Energie.

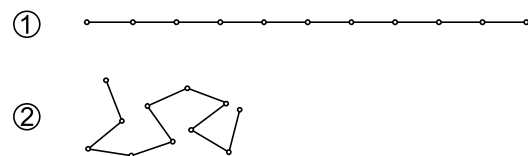
$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = \Delta W$$

Beispiel: Gummiband

Gummi besteht aus langen **Polymermolekülen**.

Modell (stark vereinfacht)

- Die Moleküle sind **Ketten fester Länge**.
- Die Glieder sind durch frei bewegliche **Scharnieren** verbunden.
- Alle Zustände sind gleich wahrscheinlich.



Mögliche Zustände für ein Polymermolekül.

Ergebnis

- **Gefaltete** Zustände sind weit häufiger als **gestreckte** Zustände (höhere Entropie).
- Bei konstantem T wird durch die Faltung die **freie Energie** minimiert ($\Delta F = \Delta U - T\Delta S$).
- Entscheidend ist dabei der Beitrag der **Entropie** ("Entropieelastizität").
- Das Gummiband zieht sich zusammen und leistet Arbeit ($\Delta F = \Delta W$).
- Die dazu nötige Energie wird dem "Temperaturbad" entzogen.

6.4 Die freie Enthalpie

(auch: GIBBSSches Potential, GIBBSSche freie Energie)

Finde eine **Zustandsfunktion** mit unabhängigen Variablen T und p . Die Legendre-Transformation von F dafür ist

$$\begin{aligned} d(F + pV) &= dF + d(pV) \\ &= -SdT - p dV + p dV + V dp \\ &= -SdT + V dp \end{aligned}$$

Wir definieren die Zustandsfunktion **Freie Enthalpie** mit den **natürlichen Variablen** T und p

$$G(T, p) = U - TS + pV$$

und dem Differential

$$dG \leq -SdT + Vdp$$

Das Gleichheitszeichen gilt für reversible Prozesse.

Für die partiellen Ableitungen und die Integrabilitätsbedingung gelten

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p ; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

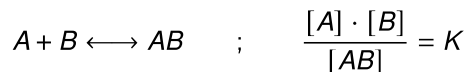
Bedeutung der freien Enthalpie

- G wird **minimal** bei $dT = 0$ und $dp = 0$.
- Experimentell ist $T = \text{const}$ und $P = \text{const}$ meist am einfachsten zu realisieren und entspricht am ehesten den **Bedingungen natürlicher Prozesse**.
- Wichtige Anwendungen werden wir im Rahmen des **chemischen Potentials** und mit der Ableitung der **CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung** besprechen.

Beispiel: Massenwirkungsgesetz

Chemische Reaktionen

Die Forderung $\Delta G = 0$ für $dT = dP = 0$ führt für Reaktionen von A und B in wässriger Lösung zu einer **Gleichgewichtsbedingung** ihrer Konzentrationen



mit von p und T abhängiger Gleichgewichtskonstante K .

6.5 Das chemische Potential

Wir haben bisher ignoriert, dass sich auch die **Teilchenzahl** N ändern kann. Wir definieren daher:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

Chemisches Potential

μ entspricht der **Energieänderung pro hinzugefügtem Teilchen** (S und V konstant). Die bisherigen Definitionen der Potentiale werden entsprechend erweitert (hier nur eine Teilchenart):

$$\begin{aligned} dU(S, V, N) &= +T dS - p dV + \mu dN \\ dH(S, p, N) &= +T dS + V dp + \mu dN \\ dF(T, V, N) &= -S dT - p dV + \mu dN \\ dG(T, p, N) &= -S dT + V dp + \mu dN \end{aligned}$$

Thermodynamische Potentiale

Unter anderem ist daher für konstantes T und konstantes p auch

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p}$$

Die freie Enthalpie G ist extensiv, ihre unabhängigen Variablen aber intensiv. Daher gilt

$$G(T, p, N) = N \cdot g(T, p) \quad \text{und damit} \quad \mu(T, p) = \frac{G(T, p, N)}{N}$$

Insbesondere folgt dann die **DUHEM-GIBBS-Relation**

$$d\mu(T, p) \leq -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dp$$

6.6 Relationen zwischen den Zustandsgrößen

Zusammenfassend erhält man folgende Relationen aus den thermodynamischen Potentialen:

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p ; & p &= - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \\ V &= \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T ; & S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V ; & \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V ; & - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

**MAXWELL-
Relationen**

Beispiel: Kalorische und thermische Zustandsgleichung

Wir leiten im Folgenden eine **allgemeine Beziehung** her zwischen dem **Druck** $p(T, V)$ und der **inneren Energie** $U(T, V)$. Für die Entropie gilt

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} (dU + p dV) = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + p dV \right] \\ dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \end{aligned}$$

Mit einer der MAXWELL-Relationen erhalten wir

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \stackrel{!}{=} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

Von dieser **fundamentalen Beziehung** werden wir mehrmals Gebrauch machen.

Beispiel: Kalorische Zustandsgleichung idealer Gase

Mit der gerade abgeleiteten Beziehung und dem allgemeinen Gasgesetz folgt

$$p(T, V) = \frac{n R T}{V} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \cdot \frac{n R}{V} - p = 0$$

und damit für die innere Energie

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = n c_v dT$$

Das allgemeine Gasgesetz beinhaltet die Unabhängigkeit der inneren Energie vom Volumen und bestätigt das experimentelle Ergebnis zur irreversiblen adiabatischen Expansion.

Kapitel 7

7 Reale Gase

- VAN-DER-WAALS-Zustandsgleichung
- Innere Energie
- Phasenübergänge
- CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung
- Der JOULE-THOMSON-Effekt
- Anwendungen

7 Reale Gase

Für **ideale Gase** gilt das allgemeine Gasgesetz

$$p V = n R T$$

Die **Anwendung bei realen Gasen** ist nur möglich für Teilchen

- mit verschwindenden Eigenvolumen V_E
- mit verschwindender Wechselwirkung (keine anziehenden und abstoßenden Kräfte)
- bei hoher Verdünnung, also in einem stark eingeschränkten Druck- und Temperaturbereich.

Der Übergang in eine flüssige Phase kann mit dem allgemeinen Gasgesetz nicht beschrieben werden.

Eigen volumen im Modell "harter" Kugeln (3D)

Theorie: "Virialentwicklung" des Drucks p als Funktion der Teilchendichte $\rho = N/V$ (für 1 mol)

$$\frac{p}{kT} = \rho (1 + B_2 \rho + B_3 \rho^2 + B_4 \rho^3 + \dots) \quad \text{mit Virialkoeffizienten } B_i, i = 2, 3, \dots$$

$$B_2 = b = 4 V_E N_A \quad (\text{mit atomarem Eigen volumen } V_E = \frac{4}{3} \pi R^3)$$

$$B_3 = \frac{5}{8} b^2 \quad (\text{exakt})$$

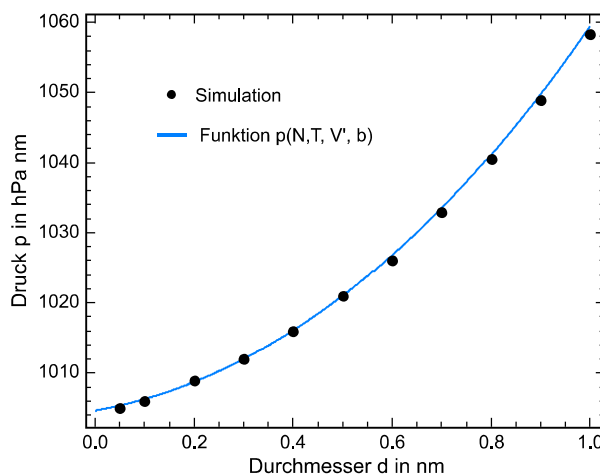
$$\vdots \quad \vdots \quad (\text{Monte-Carlo-Simulationen})$$

Dann wird die **Zustandsgleichung** (Korrektur 1. Ordnung)

$$p(V - nb) = nRT.$$

Simulation (2D): Druck als Funktion der Größe

Sim IX



Parameter

$T = 291 \text{ K}$
 $N = 160$
 $m = 4 \text{ u}$
 $V = L^2 = (80 \text{ nm})^2$
 $V' = (L - d/2)^2$

Kovolumen (2D)

$$b' = 2 A_E = \pi d^2 / 2$$

Druck

$$p = \frac{N k T}{V' - N b'}$$

7.1 VAN-DER-WAALS-Zustandsgleichung

Zur **Beschreibung realer Gase** hat VAN DER WAALS **zwei Korrekturen** vorgeschlagen (1873; Nobelpreis 1910):

- Von dem Molvolumen V_M wird ein **Kovolumen** b abgezogen, das proportional ist zum Eigen volumen V_E der N_A Teilchen.
- Die gegenseitige Anziehung der Teilchen wirkt im Gas wie eine Drucksteigerung. Diese wird durch Addition des **Binnendrucks** p_B zu p berücksichtigt.

Auf diese Weise erhält man

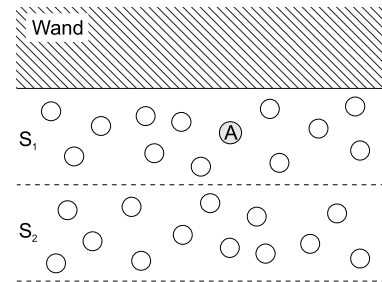
$$(p + p_B)(V - nb) = nRT$$

Binnendruck

Aufgrund der Symmetrie heben sich die anziehenden Kräfte **innerhalb** des Volumens auf. Nur auf **Teilchen am Rand** wirkt eine rücktreibende Kraft.

Anschaulich: Betrachte **zwei Schichten** S_1 und S_2 am Rand

- die Schichtdicke entspricht der Reichweite der Kräfte.
- Ein Teilchen A in S_1 sieht nur **Nettokräfte** aus S_2 .
- Die Teilchenzahl in S_2 nahe A ist proportional zu N_2/V_2 , daher ist $F_A \propto N_2/V_2$.
- Summation über alle Teilchen in S_1 ergibt für die Kraft zwischen den Schichten $F \propto N_1/V_1 \cdot N_2/V_2$.



Wegen der Gleichheit der Dichten folgt

$$p_B \propto \left(\frac{N}{V}\right)^2$$

VAN-DER-WAALS-Zustandsgleichung

Damit erhalten wird die **VAN-DER-WAALS-Gleichung**¹

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right) (V - nb) = n R T$$

Die VAN-DER-WAALS-Parameter a und b sind **stoffabhängig** und werden experimentell bestimmt.

Gas	a in $\frac{\text{hPa L}^2}{\text{mol}^2}$	b in $\frac{\text{L}}{\text{mol}}$
He	30	$24 \cdot 10^{-3}$
H ₂	250	$27 \cdot 10^{-3}$
N ₂	1360	$38.5 \cdot 10^{-3}$
CO ₂	3650	$42.5 \cdot 10^{-3}$
NH ₃	4240	$37.2 \cdot 10^{-3}$

(DEMTRÖDER, S. 314)

Für das Kovolumen b gilt mit dem **Eigen volumen** V_E der Teilchen (Kap. 3.4)

$$b = 4 N_A V_E$$

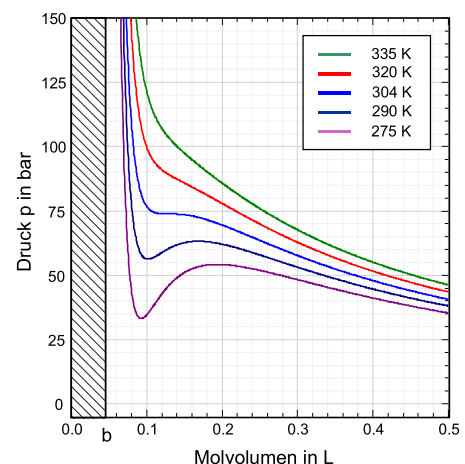
¹ Formal entspricht der Gleichung eine Virialentwicklung 1. Ordnung mit dem Virialkoeffizienten $B_2(T) = b - a/RT$.

Beispiel: Grafischer Verlauf von $p(V)$ für CO₂

$$p(V_M) = \frac{RT}{(V_M - b)} - \frac{a}{V_M^2}$$

Große V_M Binnendruck und Kovolumen sind vernachlässigbar, $pV_M \simeq RT$.

Kleine V_M Es gibt ein **lokales Minimum** und Bereiche mit $dp/dV > 0$ für kleine T .
Diese Bereiche sind **instabil**!



7.2 Innere Energie

Welche innere Energie $U(T, V)$ hat ein VAN-DER-WAALS-Gas?

Zur Ableitung verwenden wir den Druck $p(T, V)$ und seine Relation zu $U(T, V)$:

$$p = \frac{RT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \quad ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

Es folgt

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V - nb} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = a \frac{n^2}{V^2}$$

Innere Energie

Zusammen mit dem totalen **Differential** $dU(T, V)$ folgt daraus

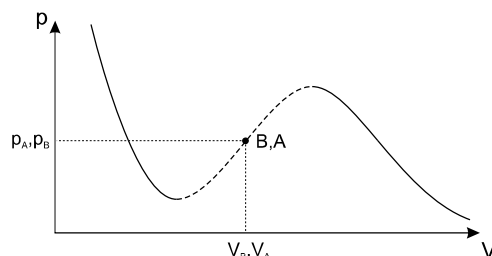
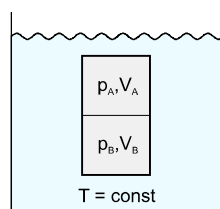
$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \\ &= n c_V dT + a \frac{n^2}{V^2} dV \end{aligned}$$

also mit der Zahl f von Freiheitsgraden

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

**Innere Energie des
VAN-DER-WAALS-Gases**

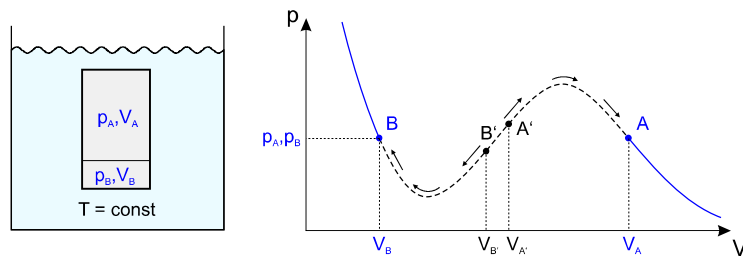
7.3 Phasenübergänge



Situation: Zwei gleichartige VAN-DER-WAALS-Gase gleicher Temperatur

- sind **im selben Zustand**, $p_A = p_B$ und $V_A = V_B$,
- sind durch eine **bewegliche Wand** getrennt,
- und ihr Druck $p(V)$ sei im **Bereich positiver Steigung** $\frac{dp}{dV} > 0$.

7.3.1 Phasentrennung



Eine **Druckschwankung** erzeuge eine kleine **Wandverschiebung**, $p_{A'} > p_{B'} \Rightarrow V_{A'} > V_{B'}$.

Ergebnis

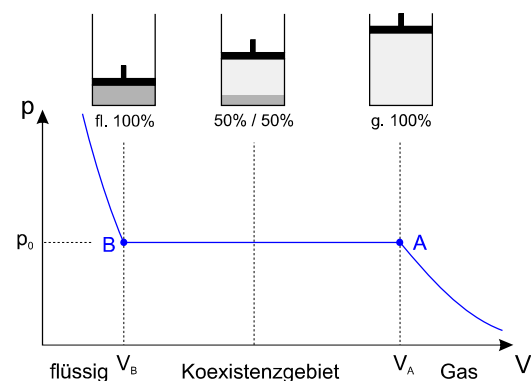
- $\Delta V_{A'} > 0 \rightarrow \Delta p_{A'} > 0$ und $\Delta V_{B'} < 0 \rightarrow \Delta p_{B'} < 0$. Die Druckdifferenz $p_{A'} - p_{B'}$ wächst!
- Das setzt sich fort, bis wieder $p_A = p_B$, aber mit $V_A \neq V_B$ und negativer Steigung von $p(V)$.

Die Gase sind schließlich in **verschiedenen Zuständen**.

7.3.2 Phasen im Gleichgewicht

Folgerungen

- Die Zustände mit positiver Steigung von $p(V)$ sind instabil. Sie zerfallen in realen Systemen schnell in zwei **verschiedene Phasen**.
- Das Gas B mit Endvolumen V_B ist spontan in die **flüssige Phase** übergegangen.
- Ohne Wand findet ein **Teilchenaustausch** von Gas und Flüssigkeit statt, der zum Gleichgewichtsdruck p_0 führt.
- Die Phasen koexistieren mit verschiedenen Volumina aber konstantem Druck p_0 , dem **Dampfdruck** der Flüssigkeit.



7.3.3 MAXWELL-Konstruktion

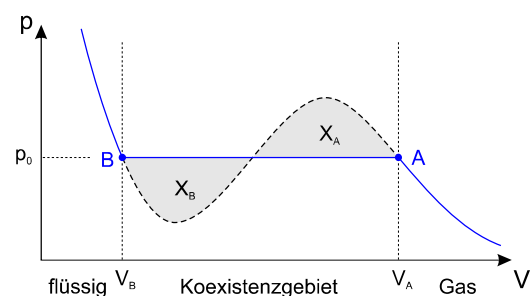
Welcher Dampfdruck p_0 stellt sich für zwei koexistierende Phasen ein?

Forderung: Ein **reversibler Kreisprozess** entlang der Kurve $p(V)$ vom Zustand A zu B und zurück entlang der Geraden leistet und erhält keine Arbeit:

$$\int_{V_B}^{V_A} p(V) dV = p_0 (V_A - V_B) .$$

Dazu äquivalent: $X_A = X_B$

(MAXWELL-Konstruktion)



MAXWELL-Konstruktion

Beweis Für das **chemische Potential** μ gilt

$$\left. \begin{array}{l} \text{Freie Energie pro Molekül} : f = \frac{F}{N} \\ \text{Volumen pro Molekül} : v = \frac{V}{N} \end{array} \right\} \quad \mu = f + p v$$

Das chemische Potential μ ist **minimal** bei $T = \text{const}$ und $p = p_0 = \text{const}$, also gilt

$$f_A + p_0 v_A = f_B + p_0 v_B \quad \Rightarrow \quad f_B - f_A = p_0 (v_A - v_B)$$

Die **Änderung der freien Energie** entspricht bei isothermen Prozessen der **geleisteten Arbeit**. Damit

$$p_0 (v_A - v_B) = \int_{v_B}^{v_A} p(v) dv \quad \checkmark$$

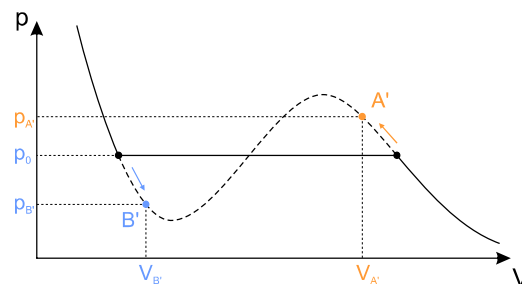
7.3.4 Siedeverzug und Übersättigung

Ergänzung

Für **sehr reine** Flüssigkeiten bzw. Gase (keine Keime) sind **instabile Zustände** über einen längeren Zeitraum realisierbar:

Flüssigkeitsast (B') $\rightarrow$ **Siedeverzug**
Dampfast (A') $\rightarrow$ **Übersättigung**

(keine Koexistenz!)

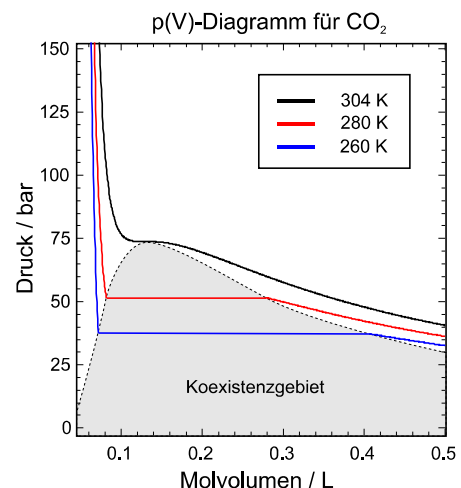


7.3.5 Kritischer Punkt

Kritische Isotherme

- Bei der **kritischen Temperatur** T_{kr} verschwinden Minimum und Maximum gerade (Sattelpunkt).
- Für ein VAN-DER-WAALS-Gas ist diese Temperatur gegeben durch (nachrechnen!)

$$T_{kr} = \frac{1}{R} \frac{8a}{27b}$$



Die Werte von **kritischem Druck** und **kritischem Volumen** sind

$$p_{kr} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$$

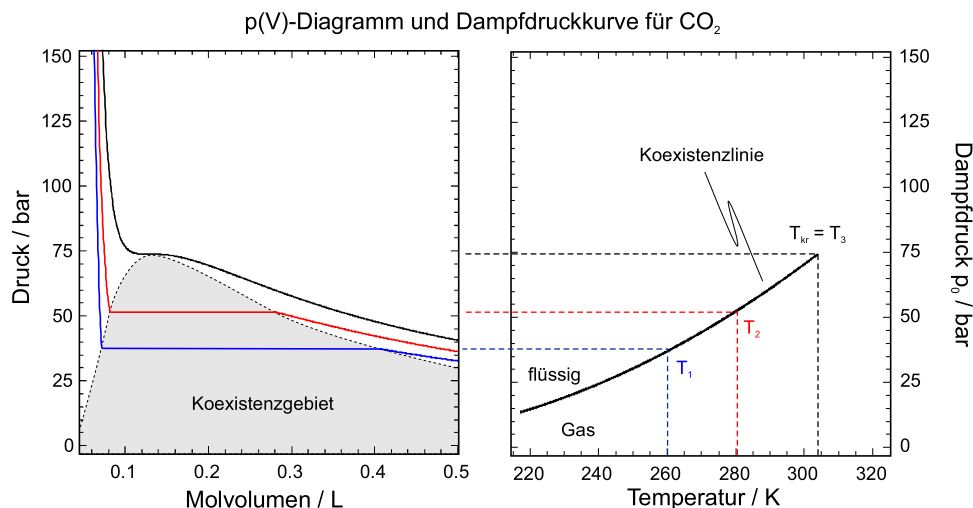
$$V_{kr} = 3b$$

Man unterscheidet zwei Bereiche

$T < T_{kr}$ Der **Koexistenzbereich** ist durch eine **sichtbare Phasengrenze** gekennzeichnet (verschiedene Brechungsindizes der Phasen). Der gemessene Druck ist hier konstant (Dampfdruck p_0).

$T \geq T_{kr}$ Im **überkritischen Bereich** verschwinden die sichtbaren Phasengrenzen. Verdampfen und Kondensieren sowie die "latente Wärme" (kommt später!) gibt es nicht mehr.

7.3.6 Dampfdruckkurve



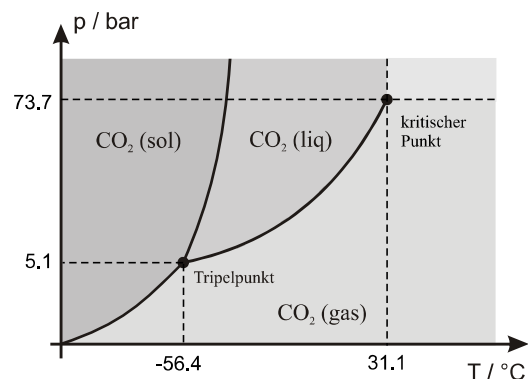
7.3.7 Phasendiagramm und Tripelpunkt

Die **Koexistenzlinien aller Phasen** werden im Phasendiagramm dargestellt:

Verdampfen : flüssig $\longrightarrow$ gasförmig
Schmelzen : fest $\longrightarrow$ flüssig
Sublimieren : fest $\longrightarrow$ gasförmig

Am **Tripelpunkt**

- koexistieren die drei Phasen eines homogenen Stoffes.
- werden die Zustandsgrößen Temperatur und Druck **eindeutig definiert** (ohne weitere Randbedingungen).

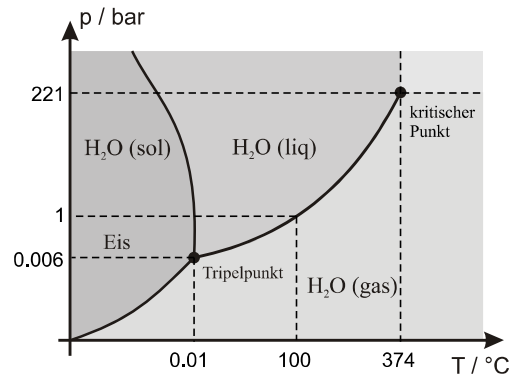


Besonderheiten

- Die **Dichte von Eis** ist kleiner als die der Flüssigkeit.
- Wegen dieser **Anomalie** verläuft die Phasengrenzkurve mit negativer Steigung.
- Der **Tripelpunkt** von Wasser ist

$$T_{tr} = 273.16 \text{ K} \quad ; \quad p_{tr} = 6.133 \text{ hPa} .$$

Bis Mai 2019 wurde im SI-System darüber die **Basiseinheit Kelvin** definiert.



7.4 CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung

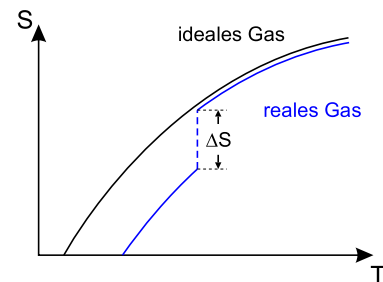
Meist ist ein Phasenübergang mit einer **sprunghaften Änderung** der Entropie verbunden (Phasenübergang 1. Ordnung).¹ Diese entspricht einer **latenten Wärme**,

$$Q_L = T \cdot \Delta S$$

Die **Koexistenzkurve** $p_0(T)$ zweier Phasen kann dann berechnet werden mittels

$$\frac{dp_0}{dT} = \frac{Q_L}{T \cdot (V_a - V_b)}$$

CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung



mit den Volumina des Stoffes V_a in Phase a und V_b (nach Zufuhr von Q_L) in Phase b .

¹Phasenübergänge 2. Ordnung haben einen Sprung bei der Wärmekapazität.

CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung

Ableitung Die **Dampfdruckkurve** $p_0(T)$ gibt die Zustände an, bei denen Flüssigkeit und Gas koexistieren. Die chemischen Potentiale μ beider Phasen sind dann gleich. Somit gilt (vgl. Skizze)

$$\left. \begin{array}{l} A : \quad \mu_f = \mu_g \\ B : \quad \mu_f + d\mu_f = \mu_g + d\mu_g \end{array} \right\} \quad d\mu_f = d\mu_g$$

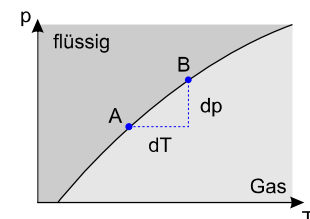
Der Zustand B entsteht aus A durch die Verschiebung (dp, dT) entlang $p_0(T)$. Dadurch ändern sich die chemischen Potentiale um $d\mu$.

Aufgrund der **GIBBS-DUHEM-Relation** erhält man

$$\left. \begin{array}{l} d\mu_f = v_f dp - s_f dT \\ d\mu_g = v_g dp - s_g dT \end{array} \right\} \quad v_f dp - s_f dT = v_g dp - s_g dT$$

Mit $\Delta s = s_g - s_f$ und $\Delta v = v_g - v_f$ folgt

$$\frac{dp_0}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{Q_L}{T \cdot \Delta V}$$



Beispiel: Näherung der Dampfdruckkurve

Das molare Volumen des Gases ist weit größer als das der Flüssigkeit, $V_g \gg V_f$, daher

$$\Delta V = V_g - V_f \simeq V_g \simeq \frac{RT}{p_0}$$

Mit der **molaren Verdampfungswärme** Λ folgt dann aus der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung

$$\frac{dp_0}{dT} = \frac{\Lambda}{R} \frac{p_0}{T^2} \quad \Rightarrow \quad \frac{dp_0}{p_0} = \frac{\Lambda}{R} \frac{dT}{T^2}$$

Λ sei von der Temperatur unabhängig, $\Lambda \neq \Lambda(T)$, dann ist mit dem Anfangsdruck p_a

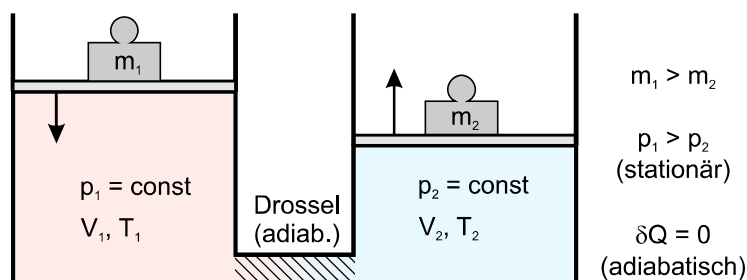
$$\ln \frac{p_0}{p_a} = -\frac{\Lambda}{RT} \quad \Rightarrow \quad p_0(T) = p_a e^{-\Lambda/RT}$$

Zahlenwerte für H₂O: $T = 100^\circ\text{C} = 373\text{ K}$, $\Lambda = 40.6\text{ kJ/mol} \hat{=} 2.25\text{ kJ/g}$

$$\frac{dT}{dp_0} = 28.3 \frac{\text{K}}{\text{bar}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{dp_0}{dT} = 35.3 \frac{\text{hPa}}{\text{K}}$$

7.5 Der JOULE-THOMSON-Effekt

Schematischer Versuchsaufbau



Der Prozess verläuft spontan $\Rightarrow$ **Irreversible adiabatische Expansion.**

7.5.1 Enthalpie

Wie groß ist die Temperaturänderung ΔT bei gegebenem Druckunterschied Δp ?

- Die Größen T_1 , p_1 und p_2 sind vorgegeben.
- Zur Berechnung von T_2 wird eine **weitere bekannte Zustandsgröße** benötigt. Betrachte dazu die **Energiebilanz** des von Behälter B_1 nach Behälter B_2 übertretenden Teilgases.

Austritt aus B_1 : Das Teilgasvolumen ist ΔV_1 , die am Teilgas von B_1 geleistete Arbeit ist $p_1 \Delta V_1$.

Eintritt in B_2 : Das Teilgasvolumen ist ΔV_2 , die vom Teilgas an B_2 geleistete Arbeit ist $p_2 \Delta V_2$.

$$\text{Also} \quad \Delta U_2 = \Delta U_1 + p_1 \Delta V_1 - p_2 \Delta V_2 \quad \Rightarrow \quad \Delta U_2 + p_2 \Delta V_2 = \Delta U_1 + p_1 \Delta V_1$$

Die **Enthalpie H** bleibt erhalten!

$\longrightarrow$

Finde $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$

Anmerkung Für ein **ideales Gas** können wir hier schon ohne Weiteres das Ergebnis nennen. Die Enthalpie H hängt nur von T ab, $H = c_p T$, also folgt aus $\Delta H = 0$ notwendigerweise $\Delta T = 0$.

Aus der Konstanz von H folgern wir

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

Der JOULE-THOMSON-Prozess ist **irreversibel**, denn damit wird

$$dS = -\frac{V}{T} dp > 0$$

wegen $V > 0$, $T > 0$ und $dp < 0$.

7.5.3 JOULE-THOMSON-Koeffizient

Mit dem Differential der Entropie und den **MAXWELL-Relationen** erhält man

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \quad ; \quad c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ &= \frac{1}{T} c_p \cdot dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \end{aligned}$$

$$dH = T dS + V dp = c_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp \stackrel{!}{=} 0$$

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right]$$

JOULE-THOMSON-Koeffizient

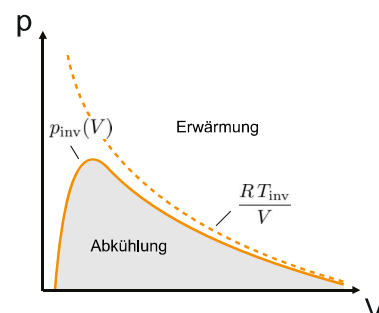
JOULE-THOMSON-Koeffizient

Ideales Gas

$$V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V \Rightarrow \mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0 \quad \checkmark$$

Reales Gas

- Ob sich ein reales Gas abkühlt oder erwärmt, hängt von Druck und Temperatur ab.
- Zustände mit negativen und positiven Koeffizienten werden im p-V-Diagramm durch die **Inversionskurve** $p_{\text{inv}}(V)$ getrennt.
- Für $p < p_{\text{inv}}$ wird das Gas abgekühlt.



Die Inversionskurve wird bestimmt durch die **Forderung**

$$\mu_{JT} = 0$$

Für ein VAN-DER-WAALS-Gas mit $n = 1$ gilt: (nachrechnen!)

$$RT = \left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) \Rightarrow T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = RT \left(p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right)^{-1} - V$$

Damit werden **Inversionskurve** und der **JOULE-THOMSON-Koeffizient** für nicht zu hohe Dichten zu

$$p_{\text{inv}}(V) = \frac{2a}{Vb} - \frac{3a}{V^2}$$

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)$$

Zahlenwert für N_2 : $f = 5$, $a = 0.136 \frac{\text{Pa m}^2}{\text{mol}^2}$, $b = 38.5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$ $\Rightarrow \mu_{JT} = 0.25 \frac{\text{K}}{\text{bar}}$.

Inversionstemperatur

Setzen wir $\mu_{JT} = 0$ erhalten wir die zum Inversionsdruck zugehörige Temperatur,

$$T_{\text{inv}} \approx \frac{2a}{Rb}$$

Inversionstemperatur

Mit der Ausgangstemperatur T gilt dann:

$$T < T_{\text{inv}} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H > 0 \Rightarrow \text{Abkühlung}$$

$$T > T_{\text{inv}} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H < 0 \Rightarrow \text{Erwärmung}$$

Gas	T_{inv} in K
He	30
H ₂	200
N ₂	620
CO ₂	> 1000
NH ₃	> 1000

(DEMTRÖDER, S.314)

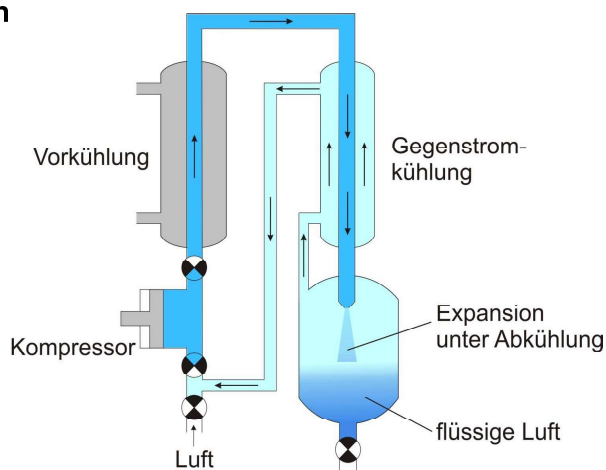
H₂ oder He werden bei **Normalbedingungen** erhitzt. Zur **Verflüssigung** müssen sie mit anderen Verfahren zunächst unter T_{inv} abgekühlt.

7.6 Anwendungen

7.6.1 Gasverflüssigung – LINDE-Verfahren

Prozess (für Luft)

- **Kompression** (ca. 100-200 bar) mit starker Erhitzung
- Vorkühlung (z.B. Wasserkühlkreislauf)
- Filter-Reinigung und Trockner
- **Entspannung** (JOULE-THOMSON-Effekt)
 $\Delta T / \Delta p = 0.25 \frac{\text{K}}{\text{bar}}$
- Kühlung der komprimierten Luft (**Gegenstromprinzip**)
- Erneuter Zyklus bis zur Verflüssigung



DocPlayer.com

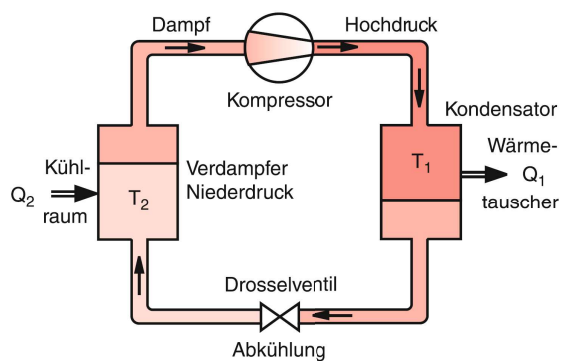
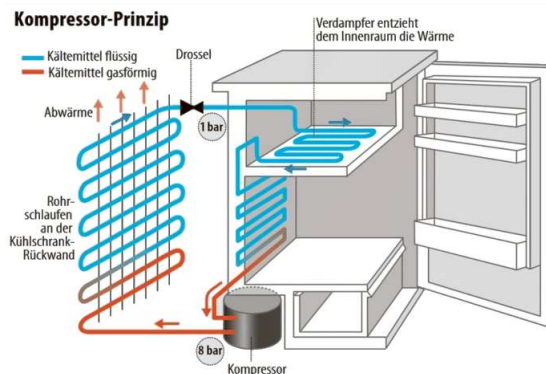


Abbildung 10.63 Technische Realisierung einer Kältemaschine



LEIFI Physik
DEMTRÖDER

Kältemittel

Kältemittel	Stoff	Gruppe	$T_{\max}$ in °C	$T_{\min}$ in °C	T_S in °C	T_{kr} in °C	p_{kr} in bar
R12	CCl_2F_2	FCKW	20	-30	-30	112	41.4
R134a	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	HFKW	25	-20	-26	101	40.6
R290	Propan	KW	12	-40	-42	97	42.5
R600a	Isobutan	KW	40	-10	-12	135	36.3
R717	NH_3	NH3	12	-20	-33	133	113.3
R744	CO_2	CO2	20	-20	-78	31	73.8
R407C		HFKW	12	-25	-44	87	46.3
R410A		HFKW	12	-25	-51	72	49
R507A		HFKW	0	-45	-47	71	37

Ideale Eigenschaften

- Hohe Verdampfungsenthalpie
- Hohe kritische Temperatur
- Hohe Wärmeleitfähigkeit
- Siedepunkt unterhalb Zieltemperatur
- kein Ozonabbaupotential
- kein Treibhauseffekt

Daten: bitzerkältemittelreport.com

7.6.3 Weitere Mechanismen für die Kühlung

- Absorptionskältemaschine und Diffusions-Absorptionskältemaschine
- Thermoelektrische Kühlung (Peltier-Effekt)
- Verdampfungskühlung
- Passive Strahlungskühlung
- Tieftemperaturphysik
 - ^3He – ^4He -Entmischungskühlung
 - Pomeranchuk-Effekts
 - Magnetische Kühlung
 - Laserkühlung

8 Lösungen

- Der osmotische Druck
 - PFEFFERSche Zelle
 - VAN'T HOFFsches Gesetz
- Dampfdruckerniedrigung

8 Lösungen

Bisher wurden ausschließlich **reine Stoffe** betrachtet. Darüberhinaus sind Lösungen von großer Bedeutung, insbesondere in der Chemie und Biologie.

Eigenschaften

- Lösungen sind **homogene Mischungen** verschiedener Substanzen.
- Neben Druck und Temperatur müssen die **Konzentration** der Bestandteile bekannt sein.
- Oft ist ein Stoff mit niedriger Konzentration in einem geeigneten **Lösungsmittel** gelöst (Wasser, Alkohole, Öle, etc.).
- Es werden grundlegende Eigenschaften **wässriger Lösungen** von Stoffen **niedriger Konzentration** behandelt.

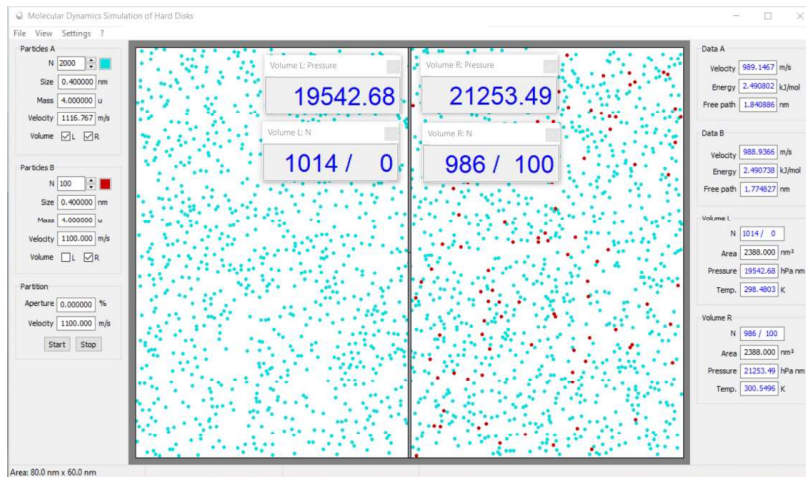
8.1 Der osmotische Druck

Exp X

Die Osmose

- beruht auf der selektiven Durchlässigkeit oder **Semipermeabilität** meist dünner Wände (z.B. Membranen) für verschiedene Stoffe.
- ist ein grundlegender Mechanismus in allen **biologischen Zellen**.
- wird in vielen chemischen Verfahren und technischen Anwendungen genutzt (Entsalzung, Dialyse, Energiegewinnung, Brennstoffzelle, etc.)

Eine Wand heißt **semipermeabel**, wenn sie nur für einen Bestandteil der Lösung durchlässig ist. Nur kleinere Teilchen oder Teilchen mit besonderen Eigenschaften werden durchgelassen.



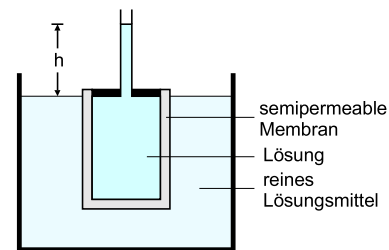
Überdruck

$$\Delta p \approx 1700 \text{ hPa nm}$$

8.1.1 PFEFFERSche Zelle

- Nur das Lösungsmittel durchdringt die Membran.
- In der Lösung erhöht sich als Folge der Druck.
- Dieser wird bestimmt anhand der **Höhe h** der Wassersäule. Mit der Dichte ρ der Lösung gilt

$$\Delta p = \rho g h$$



Im Gleichgewicht ist der **Überdruck Δp** gleich dem **osmotischen Druck** (ohne Beweis)

$$p_{\text{osm}} = \frac{N}{V} k T$$

mit Teilchendichte N/V des im Lösungsmittel gelösten Stoffs.

8.1.2 VAN'T HOFFsches Gesetz

Eine dazu äquivalente Formulierung ist mit Molzahl n

$$p_{\text{osm}} V = n R T \quad \text{VAN'T HOFFsches Gesetz (1887)}$$

- Beachte:** Die Größen N/V und n beziehen sich auf die **Zahl der freien Teilchen** in der Lösung (Dissoziation, z.B. pro NaCl-Molekül zwei Teilchen!).
- Der Druck der gelösten Moleküle auf die für sie undurchdringliche Wand ist gleich dem eines idealen Gases ohne Lösungsmittel.
- Für niedrige Konzentrationen ist der osmotische Druck **unabhängig vom gelösten Stoff**.
- Bedeutung:** Bestimmung des Molekulargewichts von Stoffen in Lösung (**Nobelpreis**, 1901).

Beispiel: Isotonische Lösung beinhaltet 8.8 g/L NaCl ($\hat{=}$ 0.15 mol/L).

$$T = 293 \text{ K} \Rightarrow p_{\text{osm}} = 7.3 \text{ bar}$$

Die Triebkraft des osmotischen Drucks

- ist das **Konzentrationsgefälle** der Lösungen.
- beruht aus dem anfänglichen **Ungleichgewicht** der chemischen Potentiale des Lösungsmittels.

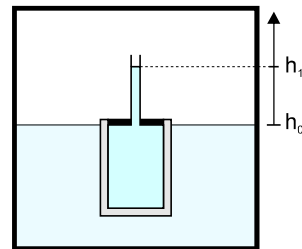
Im Gleichgewicht

- ist die potentielle Energie und die **Entropie S** des Gesamtsystems erhöht.
- ist die **freie Enthalpie G** des Gesamtsystems minimiert.
- sind die **chemischen Potentiale** μ des die Wand frei passierenden Stoffs (meist das Lösungsmittel) in beiden Lösungen gleich.

8.2 Dampfdruckerniedrigung

Die **PFEFFERSche Zelle** sei in einem **geschlossenen** Gefäß.

- Der Pegel des reinen Lösungsmittels (0) ist $h_0 = 0$.
- Der Pegel der Lösung in der Zelle (1) ist $h_1 = h$.
- Der Raum ist mit dem Dampf des Lösungsmittels erfüllt.
- Die **Dampfdrücke** p_0 und p_1 des reinen Lösungsmittels sind in gleicher Höhe **identisch**.



Das reine Lösungsmittel habe die Molmasse M und die Molzahl n_0 . Mit der **barometrischen Höhenformel** und dem **osmotischen Druck** erhält man dann (ohne Beweis)

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= p_0 \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right) \\ p_{\text{osm}} &= \frac{n}{V} RT \end{aligned} \right\} \quad \ln \frac{p_0}{p_1} = \frac{n}{n_0}$$

Änderung von Siede- und Gefrierpunkt

Nach Entwicklung des Logarithmus erhält man näherungsweise für kleine n

$$\frac{\Delta p}{p_0} = -\frac{n}{n_0}$$

RAOULTSches Gesetz

Direkte **Folgen** der Dampfdruckerniedrigung sind (ohne Beweis, vgl. S. 169)

$$\text{Siedepunktserhöhung:} \quad \Delta T_S = +\frac{RT_S^2}{\Lambda_S} \frac{n}{n_0}$$

$$\text{Gefrierpunktserniedrigung:} \quad \Delta T_G = -\frac{RT_G^2}{\Lambda_G} \frac{n}{n_0}$$

mit der molaren **Verdampfungswärme** Λ_S und der molaren **Schmelzwärme** Λ_G .

- Experimentelle Bestimmung des Molekulargewichts.
- Auflösen von Eis auf Straßen und Gehwegen; Frostschutzmittel.
- Erzeugung „tiefer“ Temperaturen durch Mischen von Eis und z.B. Alkohol ($< -20^{\circ}\text{C}$).

Werte: Wasser ($M = 18 \text{ g/mol}$); Konzentration ν des gelösten Stoffs in mol/L.

$$\begin{aligned}\Lambda_S &= 40.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} &\Rightarrow &\Delta T_S = +0.51^{\circ}\text{C} \frac{\text{L}}{\text{mol}} \cdot \nu \\ \Lambda_G &= 6.00 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} &\Rightarrow &\Delta T_G = -1.86^{\circ}\text{C} \frac{\text{L}}{\text{mol}} \cdot \nu\end{aligned}$$

Kapitel 9

- 9 Transportvorgänge
 - Kontinuitätsgleichungen
 - Allgemeine Wärmeleitung
 - Diffusion
 - Spezielle Lösung der Diffusionsgleichung (2D)
 - Diffusion mikroskopischer Teilchen

9 Transportvorgänge

Bisher wurden hauptsächlich **Gleichgewichtsvorgänge** betrachtet.

Folgende Fragen sind darüberhinaus besonders relevant:

- Wie schnell stellt sich ein Temperaturgleichgewicht zweier Gase (oder Körper) ein?
 $\Rightarrow$ **Wärmeleitung**
- Wie schnell stellt sich eine homogene Teilchendichte zweier Gase ein?
 $\Rightarrow$ **Diffusion**

Zur Beschreibung der Transportvorgänge werden **Kontinuitätsgleichungen** verwendet (Erhaltungssätze).

9.1 Kontinuitätsgleichungen

Zur Erinnerung: Ladungserhaltung in der Elektrodynamik

$$\operatorname{div} \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad \text{mit} \quad \begin{cases} \rho \hat{=} \text{Ladungsdichte} & ; \quad [\rho] = \frac{\text{As}}{\text{m}^3} \\ \vec{j} \hat{=} \text{Stromdichte} & ; \quad [j] = \frac{\text{A}}{\text{m}^2} \end{cases}$$

Integration über ein Volumen V ergibt ¹

$$\int_V \operatorname{div} \vec{j} \, dV + \frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \, dV = \oint_A \vec{j} \, d\vec{A} + \frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \, dV = I + \dot{Q} \stackrel{!}{=} 0$$

Die Abnahme von Q in V ist gleich dem Strom I durch die umgrenzende Fläche A von V

$$I = -\dot{Q} \quad \text{Ladungserhaltung}$$

¹Die Richtung des Stroms I zeigt aus dem Volumen heraus.

Kontinuitätsgleichungen

Analog: Thermische Energie $U_T = \int_V u(T) \, dV$

$$\begin{aligned} u &\hat{=} \text{thermische Energiedichte} & ; & \quad [u] = \frac{\text{J}}{\text{m}^3} \\ \vec{w} &\hat{=} \text{Wärmestromdichte} & ; & \quad [w] = \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \end{aligned}$$

Dann gilt ohne Anwendung von Arbeit

$$\operatorname{div} \vec{w} + \frac{\partial u}{\partial t} = 0 \quad \text{Energieerhaltung}$$

Kontinuitätsgleichungen

Analog: Teilchenzahl $N = \int_V n(x, y, z) \, dV$

$$\begin{aligned} n &\hat{=} \text{Teilchenzahldichte} & ; & \quad [n] = \frac{1}{\text{m}^3} \\ \vec{i} &\hat{=} \text{Teilchenstromdichte} & ; & \quad [i] = \frac{1}{\text{s m}^2} \end{aligned}$$

Dann gilt für die Anzahl N der Teilchen sowie deren Eigenschaften (Massen, Ladungen, etc.)
der **Erhaltungssatz**

$$\operatorname{div} \vec{i} + \frac{\partial n}{\partial t} = 0$$

9.2 Allgemeine Wärmeleitung

Wärme fließt, wenn eine Temperaturdifferenz an verschiedenen Orten vorliegt. Für die **Wärmestromdichte** schreiben wir daher

$$\vec{w} = -\kappa \operatorname{grad} T \quad ; \quad [\kappa] = \frac{W}{K m}$$

FOURIERSches Gesetz

mit der (materialspezifischen) Wärmeleitfähigkeit κ . Es kann gelten $\kappa = \kappa(T)$.

Einsetzen in die **Kontinuitätsgleichung** ergibt

$$\operatorname{div}(-\kappa \operatorname{grad} T) + \frac{\partial u}{\partial t} = 0.$$

Mit der Wärmekapazität pro Volumen $\tilde{c}$ folgt für $\tilde{c} \neq \tilde{c}(T)$ und $\kappa \neq \kappa(T)$

$$\Delta T - \frac{\tilde{c}}{\kappa} \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

Wärmeleitungsgleichung

Beispiel: Wärmegradient in Metallstab

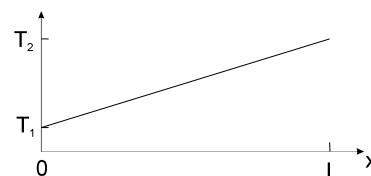
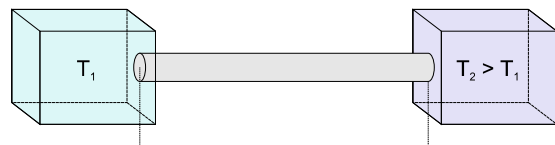
Exp XI

Ein Metallstab ist an seinen Enden in Kontakt zu Wärmebädern mit Temperaturen T_1 und $T_2 > T_1$. Für die eindimensionale **Wärmeleitung** gilt

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{\tilde{c}}{\kappa} \frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

Im **stationären Gleichgewicht** stellt sich im Stab eine konstante Temperaturverteilung ein, $\partial T / \partial t = 0$. Es folgt

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \Rightarrow T(x) \text{ ist linear!}$$



Wärmeleitfähigkeit idealer Gase

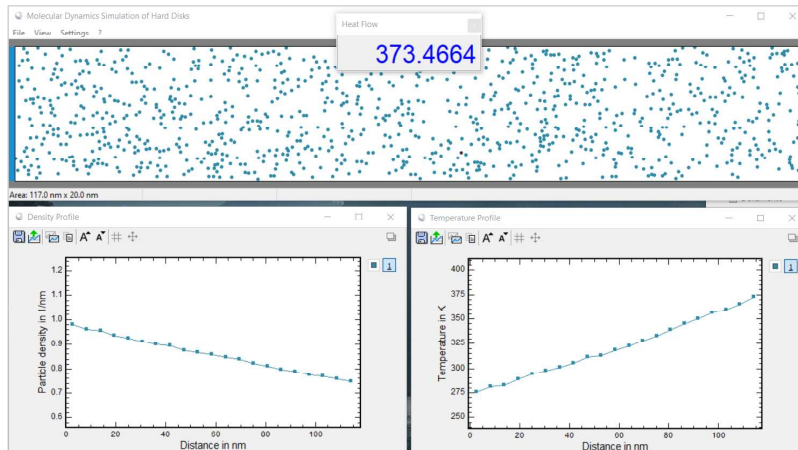
Exp XII

Der **Theorie von ENSKOG** folgend ist die Wärmeleitfähigkeit idealer Gase

$$\kappa = \frac{25\pi}{64} \cdot \tilde{c} \cdot \lambda \cdot \bar{v} \quad \text{mit} \quad \tilde{c} = \frac{3}{2} \frac{N}{V} k \quad \text{und} \quad \lambda = \frac{V}{N} \frac{1}{\sqrt{2} \sigma}$$

Folgerungen

- Wegen $\kappa \propto \bar{v}$ wächst die Wärmeleitfähigkeit mit kleinerem Molekulargewicht M .
- κ ist **unabhängig** von der Teilchendichte N/V , solange λ nicht zu groß wird.
- κ wird kleiner, wenn die **freie Weglänge** λ größer als das Gefäß wird (Wärmeisolation durch Vakuum).
- In diesem niedrigen Druckbereich wird κ zur **Messung des Drucks** benutzt (PIRANI-Vakuummeter).
- **Aber:** κ ist **temperaturabhängig**, da für die mittlere Geschwindigkeit gilt $\bar{v} \propto \sqrt{kT}$.



Parameter

$$N = 1000; m = 4 \text{ u}; d = 0,4 \text{ nm}$$

$$T_{\text{links}} = 273 \text{ K}; T_{\text{rechts}} = 373 \text{ K}$$

$$\Delta y = 20 \text{ nm}; \Delta x = 117 \text{ nm}$$

Wärmefluss und Gradient

$$q = N \cdot 373 \text{ J} / (N_A \text{ ns})$$

$$g = \frac{\Delta T}{\Delta x} = 0,855 \text{ K/nm}$$

Wärmeflussdichte

$$j = \frac{q}{\Delta y} = 0,031 \text{ W/m}$$

Wärmeleitfähigkeit

$$\kappa = \frac{j}{g} = 3,62 \cdot 10^{-11} \text{ W/K}$$

Simulation (2D): Vergleich mit Theorie

Wärmeleitfähigkeit idealer 2D-Gase (CHAPMAN und ENSKOG)

$$\kappa = \frac{8}{\pi} \cdot \tilde{c} \cdot \lambda \cdot \bar{v} \quad \text{mit} \quad \tilde{c} = \frac{f}{2} \frac{N}{A} k \quad \text{und} \quad \lambda = \frac{A}{N} \frac{1}{\sqrt{2} \sigma} \quad \text{und} \quad \sigma = 2d$$

Mit $f = 2$ und $\bar{v} = \sqrt{\pi kT/2m}$ (2D) wird so $\kappa = 1,13 \cdot \frac{k}{d} \sqrt{\frac{kT}{m}}$.

Einsetzen der Werte aus der Simulation $T = 323 \text{ K}$, $m = 4 \text{ u}$ sowie $d = 0,4 \text{ nm}$ ergibt

$$\kappa = 3,18 \cdot 10^{-11} \frac{\text{W}}{\text{K}}$$

in schon guter Übereinstimmung mit dem Resultat der Simulation. Mit einem Korrekturfaktor für hohe Dichten erhält man $\kappa = 3,46 \cdot 10^{-11} \text{ W/K}$.

Weiteres zur Wärmeleitung

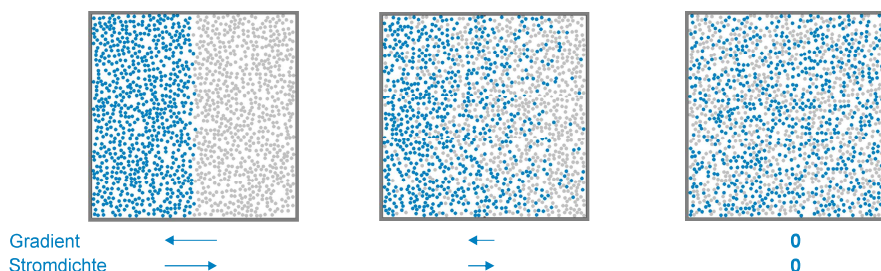
- Die elektrische Leitfähigkeit trägt wesentlich zur Wärmeleitfähigkeit bei (Wiedemann-Franz-Gesetz).
- Für Diamant und Graphen gelten $\kappa = 2300 \text{ W/m K}$ bzw. $\kappa = 5300 \text{ W/m K}$.
- In Gasen wird die Wärmeleitung vor allem durch Konvektion bewirkt.
- Isolierung durch Vakuum (Dewar-Gefäß) oder Konvektionsbehinderung (Schaumstoff).
- Für die Wärmeübertragung ist meist Wärmestrahlung verantwortlich (vgl. Kap. 10).
- Beim Tauchen in 100 m Tiefe kann das Atemgas Heliox (92-96% He) zur Auskühlung der Lunge führen.

Tabelle 10.6 Die Wärmeleitfähigkeit einiger Stoffe bei 20 °C

Stoff	$\lambda / (\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1})$
Aluminium	221
Eisen	67
Gold	314
Kupfer	393
Glas	0,8
Glaswolle	0,04
Holz	0,13
Eis	2,2
Wasser	0,6
Luft ($p = 1 \text{ atm}$)	0,026
CO ₂ ($p = 1 \text{ atm}$)	0,015
Helium ($p = 1 \text{ atm}$)	0,14

Teilchen in **thermischer Bewegung** ($E_{\text{kin}} \sim kT$) ändern unregelmäßig Richtung und Betrag ihrer Geschwindigkeit. Sie breiten sich im gesamten erreichbaren Raum aus und gleichen so **Konzentrationsunterschiede** aus.

Die **Teilchenstromdichte** $\vec{j}$ ist abhängig vom Gradienten der **Teilchendichte** n .



Diffusion

Ansatz

$$\vec{j} = -D \text{grad } n ; [D] = \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

1. Ficksches Gesetz

mit dem materialspezifischen Diffusionskoeffizient D . Es kann gelten $D = D(n)$.

Einsetzen in **Kontinuitätsgleichung**:

$$\text{div } \vec{j} + \frac{\partial n}{\partial t} = \text{div } (-D \text{grad } n) + \frac{\partial n}{\partial t} = 0$$

Wenn $D \neq D(n)$ folgt die **Diffusionsgleichung**

$$\Delta n - \frac{1}{D} \frac{\partial n}{\partial t} = 0$$

2. Ficksches Gesetz

Das Gesetz gilt nicht nur für Gase. Es ist mathematisch äquivalent zur Wärmeleitungsgleichung.

9.3.1 Spezielle Lösung der Diffusionsgleichung (2D)

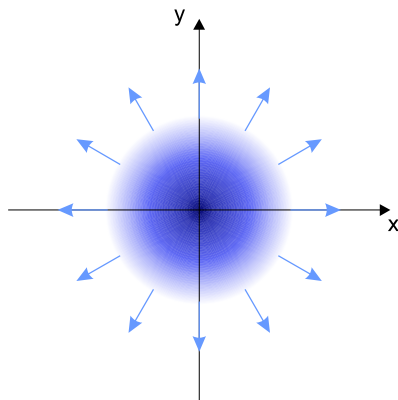
Die **anfängliche Verteilung** bei $t = 0$ sei eine **GAUSS-Verteilung**. In Polarkoordinaten gilt

$$n(r, t=0) = \frac{N}{2\pi\sigma_0^2} e^{-r^2/2\sigma_0^2}$$

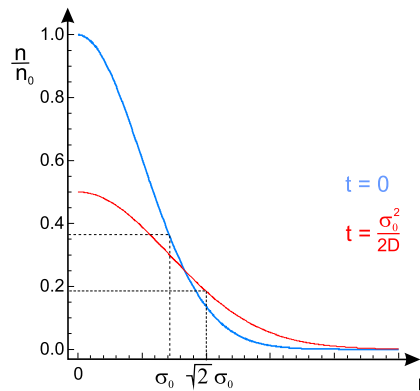
mit Gesamtteilchenzahl N . **Wie ändert sich die Verteilung für $t > 0$?**

Lösung: **GAUSS-Verteilung** mit $\sigma(t)$ (nachrechnen!)

$$\Delta n - \frac{1}{D} \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \quad \Rightarrow \quad n(r, t) = \frac{N}{2\pi\sigma^2(t)} e^{-r^2/2\sigma^2(t)} ; \sigma^2(t) = \sigma_0^2 + 2Dt$$



2D-GAUSSverteilung bei $t = 0$



Radiale Verteilung für $t = 0$ und $t = \sigma_0^2 / 2D$

9.3.2 Diffusion mikroskopischer Teilchen

Sim XIII

BROWNSCHE BEWEGUNG: Mikroskopisch kleine Teilchen in Flüssigkeit bewegen sich völlig unregelmäßig. In einem **Gravitationsfeld** ($T = \text{const}$) haben sie die Teilchenzahldichte

$$n(x) = n_0 \cdot e^{-mgx/kT}$$

Teilchenflüsse

- Eine gehemmte **Fallbewegung** (STOKESSche Reibung) mit "Beweglichkeit" B

$$v_G = B m g \quad ; \quad j_G = n(x) v_G$$

- **Diffusion** aufgrund eines Teilchenzahlgradienten

$$j_D = -D \frac{dn}{dx} \stackrel{!}{=} -\frac{mgD}{kT} n(x) \quad ; \quad \text{mit Diffusionskoeffizient } D$$

Im **Gleichgewicht** muss gelten $j_G + j_D = 0 \Rightarrow D = B kT$

Diffusion mikroskopischer Teilchen

Für STOKESSche Reibung mit Viskosität η und Teilchenradius a ist die Beweglichkeit B bekannt, $B = 1/6\pi\eta a$. Damit erhält man den **Diffusionskoeffizienten** für eindimensionale Bewegung

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a}$$

Wie weit bewegt sich ein Teilchen **im Mittel** von seinem Ursprungsort weg? Aus Symmetriegründen gilt $\langle x \rangle = 0$. Relevant ist daher das **mittlere Verschiebungsquadrat** $\langle x^2 \rangle$. Als **Ergebnis** erhält man

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt$$

Bei Diffusion skaliert die **Reichweite** also mit $\sigma \propto \sqrt{t}$, bei ballistischer Bewegung ist dagegen $\sigma \propto t$.

Anwendungen: Größenbestimmung mikroskopischer Teilchen, Viskositätsbestimmung.

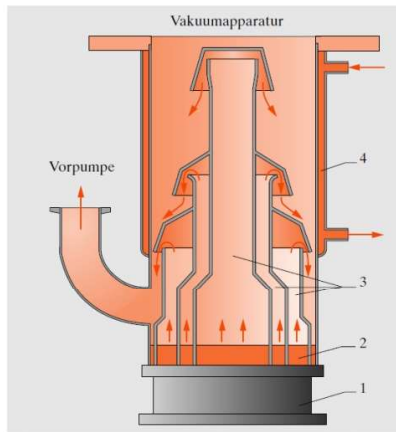


Abbildung 6.39 Schema einer Diffusionspumpe. (1) Heizkörper, (2) Siedegefäße, (3) Steigrohre, (4) Kühlmantel



MESCHKE, GERTHSEN-Physik
laboreinkauf.de

Kapitel 10

- 10 Das PLANCKsche Strahlungsgesetz
 - STEFAN-BOLTZMANN-Gesetz I
 - Eigenschaften Schwarzer Körper
 - Das KIRCHHOFFsche Strahlungsgesetz
 - Hohlraumstrahlung
 - Theorie
 - RAYLEIGH-JEANS-Gesetz
 - Die Lösung von PLANCK
 - Darstellungen der Energiedichte
 - STEFAN-BOLTZMANN-Gesetz II

10 Das PLANCKsche Strahlungsgesetz

Beobachtung

Zwei Körper mit anfänglich verschiedener Temperatur können im Vakuum mittels Strahlung Wärme austauschen und so in ein thermisches Gleichgewicht gelangen.

Elektromagnetische Strahlung überträgt neben Energie auch Entropie!

Hypothese: Elektromagnetische Strahlung mit Energiedichte

$$u = \frac{1}{2} \vec{E} \vec{D} + \frac{1}{2} \vec{B} \vec{H}$$

erfüllt **beide Hauptsätze** der Thermodynamik.

10.1 STEFAN-BOLTZMANN-Gesetz I

STEFAN (1879) folgte aus Experimenten, dass die **Energiedichte** u als Funktion der Temperatur T des Wärmestrahlers in guter Übereinstimmung ist mit der **Beziehung** $u(T) \propto T^4$.

BOLTZMANN (1884) bewies das folgendermassen: Für den **Strahlungsdruck** p thermischer Strahlung und deren Energiedichte u gilt (MAXWELL, 1873)

$$p = \frac{1}{3} u \quad ; \quad u = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

Dann gilt mit der **bekannten Relation** zwischen $U(T, V)$ und $p(T, V)$ (Kap. 6.6)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad \Rightarrow \quad u = \frac{1}{3} \left(T \frac{\partial u}{\partial T} - u \right) \quad \Rightarrow \quad T \frac{\partial u}{\partial T} = 4u \quad \Rightarrow \quad u(T) \propto T^4$$

Die Thermodynamik steht soweit **in Einklang** mit der MAXWELLSchen Elektrodynamik.

10.2 Eigenschaften Schwarzer Körper

Definition

Ein "Schwarzer Körper" absorbiert alle auf ihn fallende Strahlung vollständig. Die gesamte emittierte Strahlung ist allein von der Temperatur abhängig. KIRCHHOFF (1860)

Welches Spektrum $w(\nu, T)$ hat die Strahlung eines "Schwarzen Körpers" der Temperatur T ?

Gesucht wird die **spektrale Energiedichte** $w(\nu, T)$ als Funktion von T und Frequenz ν mit

$$u(T) = \int_0^\infty w(\nu, T) d\nu$$

Eigenschaften Schwarzer Körper

Ist $w(\nu, T)$ bekannt, dann können daraus **alle** weiteren thermodynamischen **Zustandsgrößen** der Strahlung bestimmt werden (z.B. Entropie).

Aber

- Ein "Schwarzer Körper" ist eine **Idealisierung**.
- Es existiert kein Material mit den geforderten Eigenschaften.
- Die **experimentelle Realisierung** der Strahlung Schwarzer Körper ist daher zunächst unklar.

Definitionen

- $P_s(\nu, T)$ sei die **spektrale Strahlungsleistung** eines schwarzen Körpers.
- Dann ist der **spektrale Emissionsgrad** $E(\nu, T)$ eines beliebigen Körpers bei Kenntnis seiner spektralen Strahlungsleistung $P(\nu, T)$ gegeben durch

$$E(\nu, T) = \frac{P(\nu, T)}{P_s(\nu, T)}$$

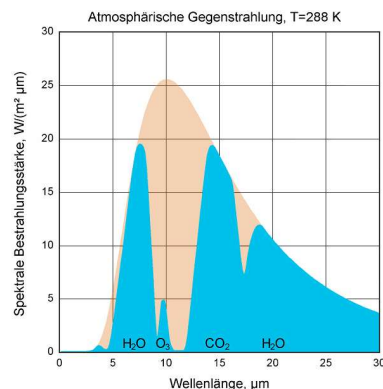
Bei gegebener Frequenz ν und Temperatur T ist der spektrale Emissionsgrad $E(\nu, T)$ eines beliebigen Körpers gleich seinem **spektralen Absorptionsgrad** $A(\nu, T)$,

$$A(\nu, T) = E(\nu, T)$$

KIRCHHOFF (1859)

Beispiel: Atmosphärische Gegenstrahlung

Nur in Frequenzbereichen des Spektrums, in denen ein Stoff Licht absorbieren kann, wird er auch thermische Strahlung erzeugen.



Blau: Emission der Atmosphäre bei wolkenlosem Himmel.

Braun: Emission eines schwarzen Körpers gleicher Temperatur.

Quelle: Wikipedia

10.2.2 Hohlraumstrahlung

Experimentelle Realisierung der Schwarzkörperstrahlung

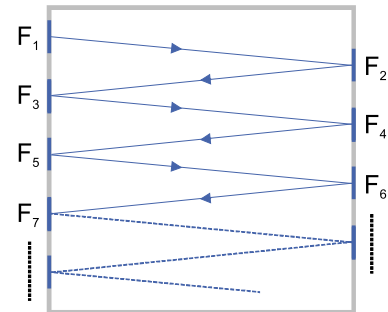
- Sind die Wände eines Hohlraums für Licht undurchlässig, entspricht die **Strahlung im Hohlraum** der eines Schwarzen Körpers.
- Ein **kleines Loch** in der Wand hat den **denselben Emissionsgrad** wie die entsprechende Fläche eines schwarzen Körpers gleicher Temperatur.

Die **Strahlung in einem Hohlraum** mit Wänden konstanter Temperatur und **endlichem Absorptionsgrad** ist dieselbe, als wenn die umgebenden Wände vollkommen schwarz sind; sie hängt nur von der Temperatur, nicht von der Beschaffenheit der Wände ab. KIRCHHOFF (1859)

Beweis der Äquivalenz

Wir bestimmen die **Emissionsleistung** P_n des **Flächenelements** F_1 bei der Frequenz ν nach Reflexion an den Elementen $F_2, F_3, \dots, F_n$. Mit der Leistung P_s eines schwarzen Strahlers, dem Absorptionsgrad $0 < A < 1$ und dem Reflexionsgrad $R = 1 - A$ gilt

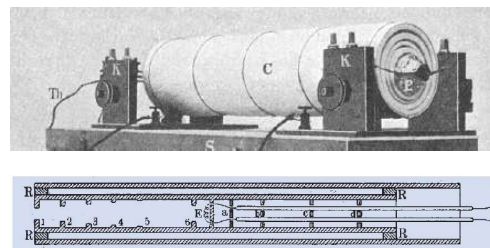
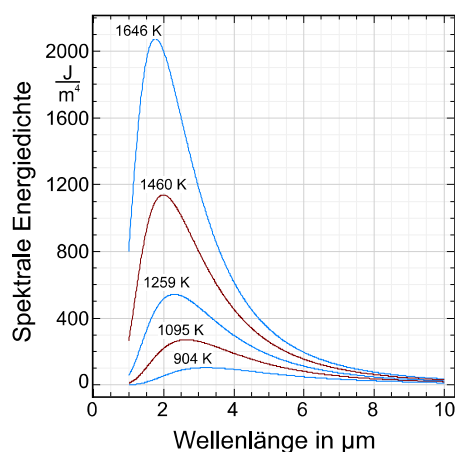
$$\begin{aligned} P &= E \cdot P_s \\ P_2 &= R \cdot P + P \\ P_3 &= R \cdot P_2 + P = R^2 \cdot P + R \cdot P + P \\ &\vdots \\ P_n &= \sum_{i=0}^{n-1} R^i \cdot P = \frac{1 - R^n}{1 - R} \cdot P \\ P_\infty &= \frac{P}{1 - R} = \frac{E P_s}{A} \Rightarrow P_\infty = P_s \quad \checkmark \end{aligned}$$



Experimentelle Realisierung

Exp XIV

(WIEN, LUMMER, PRINGSHEIM, KURLBAUM, RUBENS, 1895-1900)



Hoffmann, Phys. Blätter 56 (2000)

10.3 Theorie

- **STEFAN-BOLTZMANN-Gesetz (1879-1884)** $\int_0^\infty w(\nu, T) d\nu \propto T^4$
Folgt unmittelbar aus thermodynamischen Grundgleichungen und MAXWELL-Gleichungen.
- **WIENSches Verschiebungsgesetz (1894)** $w(\nu, T) \propto \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right)$
Folgerung für die Wellenlänge beim Maximum der Energiedichte: $\lambda_{\max} \cdot T = \text{const.}$
- **WIENSches Strahlungsgesetz (1896)** $w(\nu, T) = a_1 \nu^3 \exp\left(-a_2 \frac{\nu}{T}\right)$
Sehr gute Übereinstimmung mit Experimenten von RUBENS für hohe Frequenzen, jedoch signifikante Abweichungen bei niedrigen Frequenzen.
- **RAYLEIGH-JEANS-Gesetz (1900)** $w(\nu, T) = \frac{8\pi k}{c^3} \nu^3 \cdot \frac{T}{\nu}$
Sehr gute Übereinstimmung mit RUBENS Messungen für niedrige Frequenzen, aber "UV-Katastrophe" bei hohen Frequenzen.

PLANCKsches Strahlungsgesetz (1900)

$$w(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$$

- Zunächst **Interpolation** der Gesetze von WIEN und RAYLEIGH-JEANS („... glücklich geraten“).
- Anschließend Rechtfertigung mit BOLTZMANNs Entropie-Gleichung $S = k \log W$ sowie der **Quantenhypothese** $E = h\nu$ („Akt der Verzweiflung“).

Warum gelingt die theoretische Beschreibung nur auf Basis der Quantenhypothese?

→

Betrachte Herleitung des RAYLEIGH-JEANS-Gesetz.

10.3.1 RAYLEIGH-JEANS-Gesetz

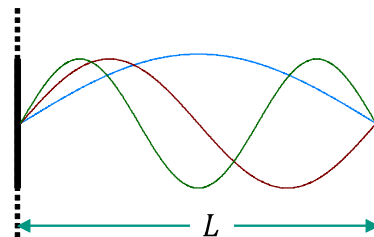
Betrachte alle möglichen **Strahlungsmoden** (Freiheitsgrade) in einem verspiegelten Würfel:

- Die Moden sind **stehende Wellen**.
- Die Moden in x-, y- und z-Richtung sind voneinander unabhängig.
- Die möglichen **Wellenzahlen** der stehenden Wellen sind

$$k_x = m_x \frac{\pi}{L} ; m_x = 0, 1, 2, \dots$$

$$k_y = m_y \frac{\pi}{L} ; m_y = 0, 1, 2, \dots$$

$$k_z = m_z \frac{\pi}{L} ; m_z = 0, 1, 2, \dots$$



RAYLEIGH-JEANS-Gesetz

Wir bestimmen die Zahl der Zustände im (k_x, k_y, k_z) -Raum pro "Raumvolumen".

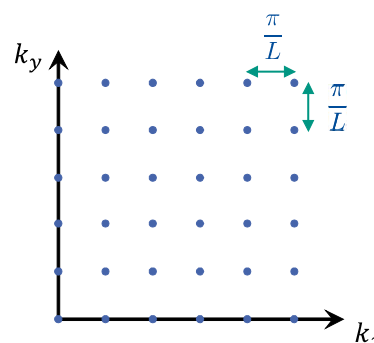
Zustandsdichte im $\vec{k}$ -Raum

Mit dem Faktor 2 für zwei Polarisationsrichtungen pro Mode folgt:

$$\frac{dN}{dV_k} = \frac{2}{(\pi/L)^3} = 2 \left(\frac{L}{\pi}\right)^3$$

mit dem Volumen im $\vec{k}$ -Raum

$$dV_k = dk_x dk_y dk_z .$$



RAYLEIGH-JEANS-Gesetz

Die gesuchte **spektrale Energiedichte** bezieht sich auf ein Frequenzintervall. Wir müssen daher die gefundene Zustandsdichte im $\vec{k}$ -Raum in den (eindimensionalen) Frequenzraum $\nu \propto |\vec{k}|$ umrechnen.

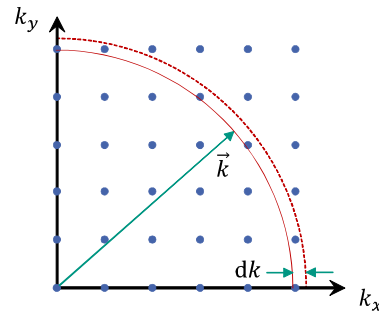
Zustandsdichte im Raum der (Raum-) Frequenzen

Alle Moden bis zum Wert $k = |\vec{k}|$ liegen in einem Segment V_k des Kugelvolumens mit Radius k

$$V_k = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi k^3 \Rightarrow dV_k = \frac{1}{2} \pi k^2 dk$$

Es folgt für die Modendichte der Raumfrequenzen

$$\frac{dN}{dk} = \frac{dN}{dV_k} \cdot \frac{dV_k}{dk} = \frac{L^3}{\pi^2} k^2$$



RAYLEIGH-JEANS-Gesetz

Mit der **Dispersionsrelation** $\nu = c k / 2\pi$ und $V = L^3$ folgt dann

$$\rho(\nu) = \frac{1}{V} \frac{dN}{d\nu} = \frac{8\pi \nu^2}{c^3}$$

Zustandsdichte elektromagnetischer Strahlung

Der **Gleichverteilungssatz** (vgl. Kap. 3.3) angewendet auf elektromagnetische Wellen lautet

Im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur T hat jede Strahlungsmode zwei Freiheitsgrade und damit die Energie kT !

RAYLEIGH-JEANS-Gesetz

Wir erhalten schließlich

$$w(\nu, T) = \rho(\nu) \cdot kT = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 kT$$

RAYLEIGH-JEANS-Gesetz

Die Energiedichte nimmt quadratisch mit der Frequenz zu („UV-Katastrophe“). Auf der Basis der klassischen Thermodynamik ist dieses Ergebnis das einzig Mögliche.

Ausweg - Quantenhypothese

Eine Mode der Frequenz ν wird thermisch nicht angeregt, wenn kT weit kleiner ist als die erforderliche Mindestenergie $h\nu$ mit Planckschem Wirkungsquantum $h = 6.62607015 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$.

10.3.2 Die Lösung von PLANCK

PLANCKs Quantenhypothese

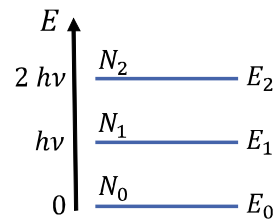
Die Wände des Hohlraums bestehen aus N Oszillatoren, die nur ganzzahlige Vielfache der Energie $h\nu$ absorbieren.

Die Besetzungszahlen der **quantisierten Zustände** seien $N_0, N_1, \dots, N_j, \dots$. Dann gilt

$$\frac{N_j}{N_0} = e^{-j h\nu/kT}$$

Die Gesamtzahl N der Oszillatoren ist

$$N = N_0 \sum_{j=0}^{\infty} e^{-j h\nu/kT}$$



Die Lösung von PLANCK

Die **mittlere Besetzungszahl** ist folglich gegeben durch ¹

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} j N_j}{N} = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} j e^{-j h\nu/kT}}{\sum_{j=0}^{\infty} e^{-j h\nu/kT}} \xrightarrow{\text{geometrische Reihe}} \boxed{\langle n \rangle = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}}$$

Zusammen mit der Zustandsdichte $\rho(\nu)$ der Strahlung (Kap. 10.3.1) erhält man dann

$$w(\nu, T) = \rho(\nu) \cdot \langle n \rangle h\nu = \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

PLANCKsches Strahlungsgesetz

¹Eine ausführliche Rechnung finden Sie im Skript.

10.4 Darstellungen der Energiedichte

Die spektrale Energiedichte wird oft auch als Funktion der **Wellenlänge** λ dargestellt. Es gilt

$$w(\lambda, T) = \frac{8\pi c^2}{\lambda^5} \frac{hc}{e^{hc/kT\lambda} - 1}$$

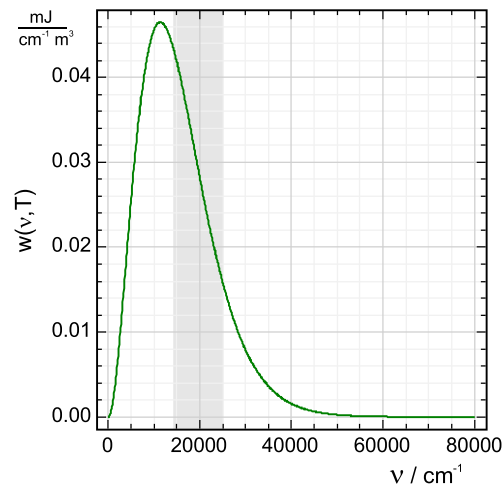
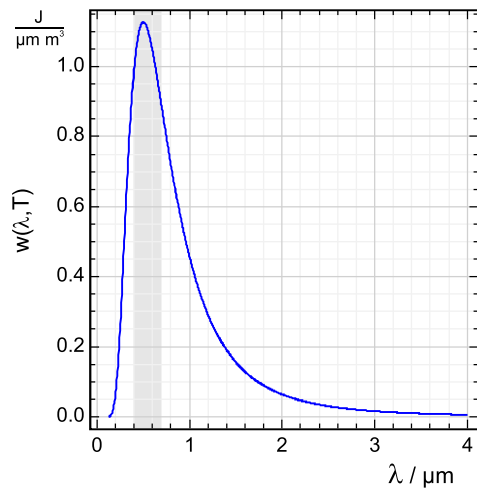
Da sich die Funktionen $w(\lambda, T)$ und $w(\nu, T)$ auf unterschiedliche **spektrale Intervalle** beziehen, sind ihre Maxima **nicht** äquivalent ($\lambda_{\max} \cdot \nu_{\max} \neq c$). Diese sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \frac{\nu_{\max}}{T} &= 5.879 \cdot 10^{10} \frac{\text{Hz}}{\text{K}} \\ \lambda_{\max} T &= 2.898 \cdot 10^{-3} \text{ m K} \end{aligned}$$

WIENSchen Verschiebungsgesetz

Integrale über gleiche Spektralbereiche (Energiedichte) sind aber natürlich identisch.

Beispiel: Spektrale Energiedichte für $T = 5800 \text{ K}$



Beispiel: Spektrale Energiedichte für $T = 5800 \text{ K}$

Erläuterungen zu den Abbildungen

- Die grauen Bereiche kennzeichnen den **sichtbaren Spektralbereich** (400 – 700 nm).
- $w(\lambda)$: Das Maximum ist **innerhalb** des sichtbaren Bereichs, $\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$.
- $w(\nu)$: Das Maximum ist **außerhalb** des sichtbaren Bereichs, $\lambda_{\max} = 880 \text{ nm}$.
- Integration** über das gesamte Spektrum ergibt $u_{\text{ges}}(T_s) = 0.856 \text{ J/m}^3$.
- Integration über den sichtbaren Bereich ergibt $u_{\text{vis}}(T_s) = 0.315 \text{ J/m}^3$.
Das entspricht 36.8% der gesamten Energiedichte.

10.5 STEFAN-BOLTZMANN-Gesetz II

In **Experimenten** wird nicht die Energiedichte, sondern die **spektrale Strahldichte** gemessen.

Eigenschaften

- Die spektrale Strahldichte $L(\nu, T)$ ist ein Maß für die "Helligkeit" des Strahlers.
- Sie gibt die richtungsabhängige **Strahlungsleistung** bei der Frequenz ν pro Fläche, Raumwinkel und Frequenzbreite an.
- Die spektrale Strahldichte für den Schwarzen Körper ist daher mit seiner Energiedichte verknüpft durch

$$L(\nu, T) = \frac{c}{4\pi} w(\nu, T)$$

STEFAN-BOLTZMANN-Gesetz II

Die gesamte **Strahlungsleistung pro Fläche** des schwarzen Körpers ist dann gegeben durch

$$\frac{dP}{dA} = \pi \int_0^{\infty} L(\nu, T) d\nu = \frac{c}{4} \int_0^{\infty} w(\nu, T) d\nu = \frac{c}{4} u(T) = \sigma T^4$$

Diese Beziehung ist im engeren Sinne als das STEFAN-BOLTZMANN-Gesetz bekannt:

$$\frac{dP}{dA} = \sigma T^4 \quad ; \quad \sigma = 5.6704 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$$

Der **analytische Ausdruck** der STEFAN-BOLTZMANN-Konstanten ist

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3}$$

Kapitel 11

- 11 Appendix
 - Experimente
 - Simulationen

Experimente

1. Thermoelement	18
2. Bimetallthermometer	18
3. Wärmekapazität	23
4. Gasgesetz von Boyle-Mariotte	37
5. Gasthermometer	38
6. Stirlingmotor	114
7. Kritischer Punkt	163
8. Tripelpunkt	166
9. Trockeneis	178
10. Osmotischer Druck	183
11. Wärmeleitung Stab	197
12. Wärmeleitung Gas	198
13. Kirchhoffsches Strahlungsgesetz	214
14. Pyrometer	218

1. Einleitung	54
2. Irreversible adiabatische Expansion	54
3. Reversibilität	54
4. Gleichverteilungssatz	54
5. Allgemeines Gasgesetz	63
6. Maxwellverteilung	64
7. Mittlere freie Weglänge	73
8. Effusion	78
9. Druck mit Kovolumen	149
10. Osmotischer Druck	184
11. Wärmeleitung im Gas	199
12. Diffusion	202
13. Brownsche Bewegung	206