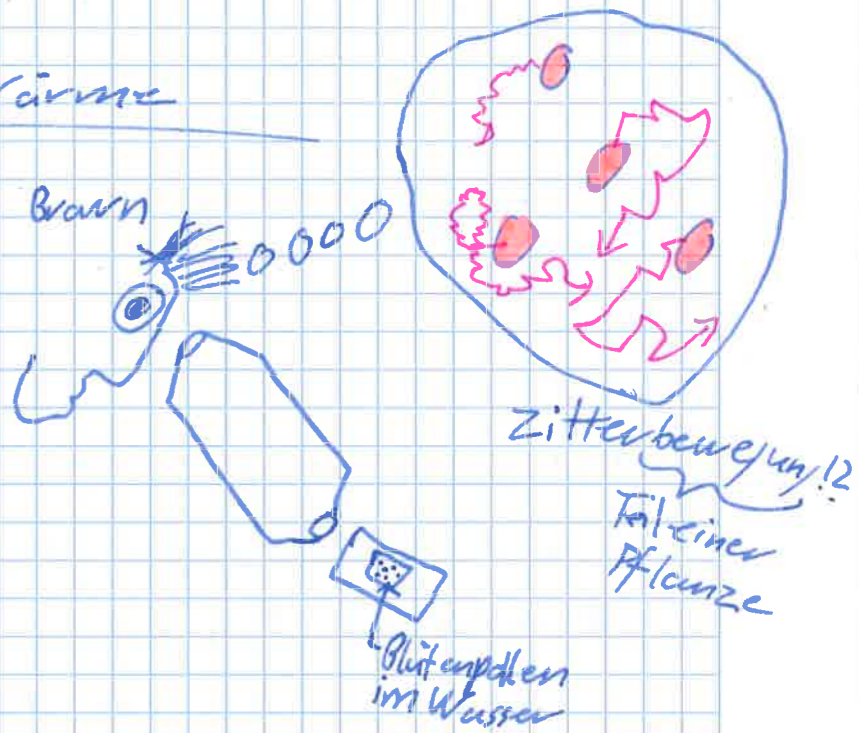
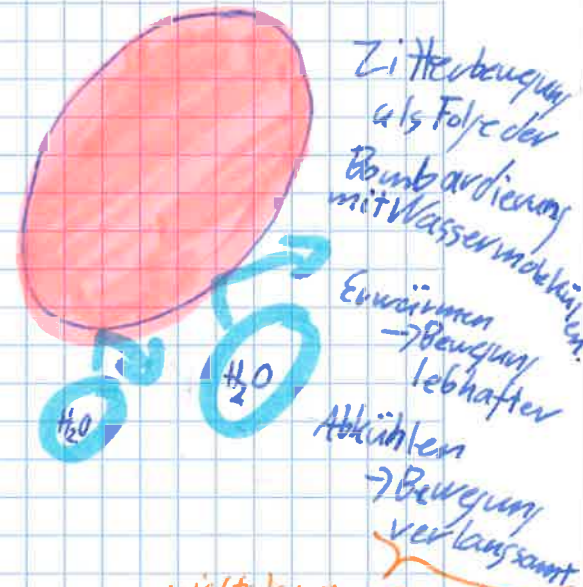


# Wärmehaare

## Temperatur / Wärme



Zitterbewegung!  
Folgt einer  
Ablenkung



nicht langsamer als  
still stehen

Es gibt eine Tiefste Temp.



# Vergleich Temperatur / Wärme

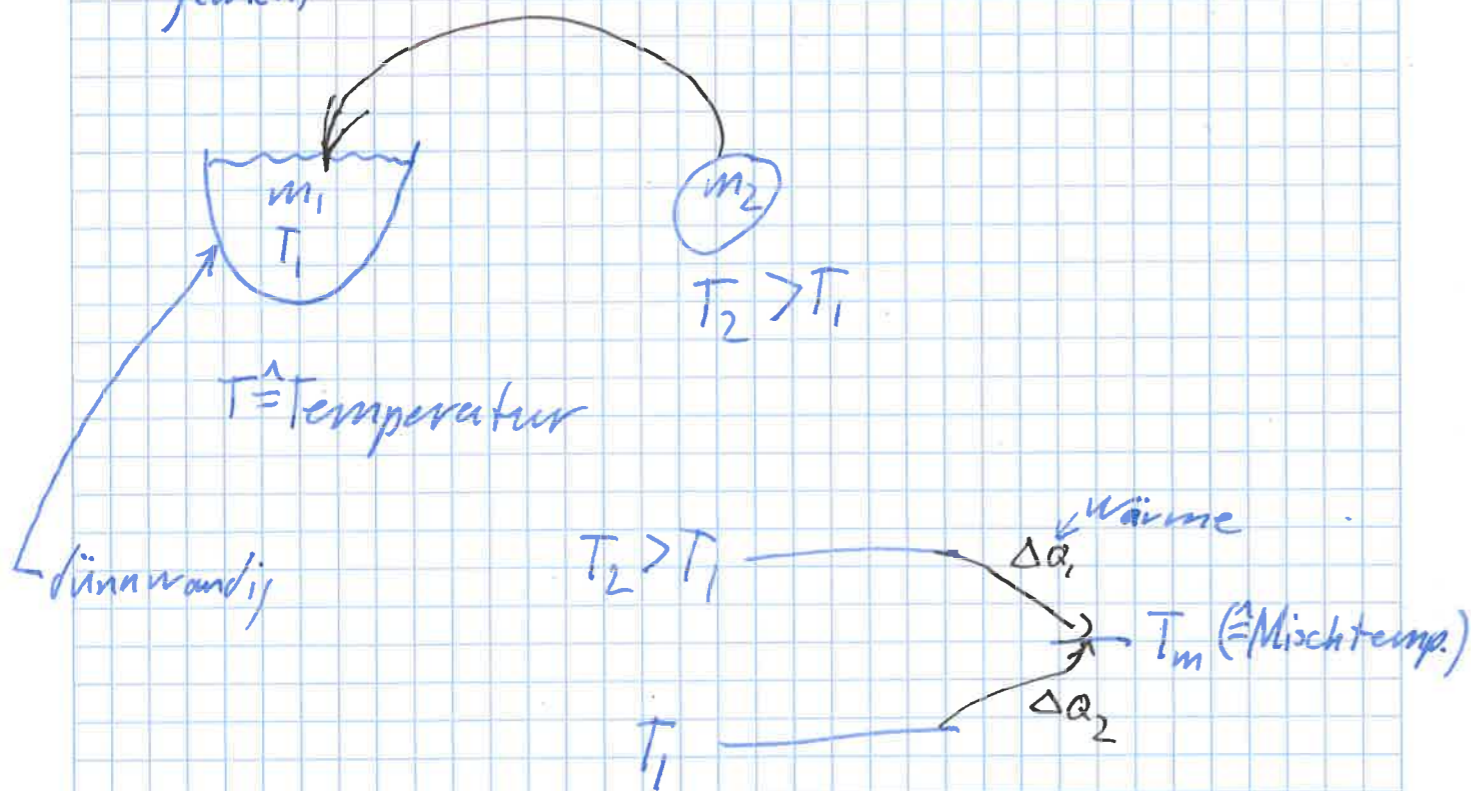


Temperatur sei ein Mass dafür wie einzelne Teilchen sich bewegen

- Temperatur ist ein Mass für die Bewegungsenergie ( $\propto v^2$ ) von einzelnen Atomen / Molekülen.
- Wärme ist ein Mass für die Bewegungsenergie aller Teilchen in einem Makroskop. Körper.

↑  
etw. das man durch  
von blosem Auge  
sichtbar.

Temperatur ist ein Indikator für thermisches Gleichgewicht



Energie?

Wärme  $\rightarrow$  „niedere“ Energieform

Energiesatz:



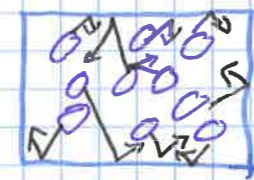
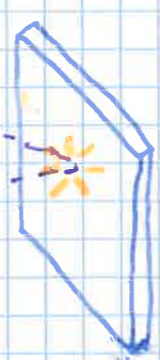
so viel Wärme  
wider kalte Körper  
aufnimmt, so viel Wärme  
gibt der warme  
Körper ab.

Wärmeaustausch  
zwischen  
zwei  
Körpern

↓  
Kalorimeter



# Aggregatzustände & Teilchenbewegung

fest	flüssig	gasförmig
		
Teilchen fixiert in Gitter $\rightarrow$ • Rotation • Schwingung um Gleichgewichtslage	Teilchen gleiten aneinander haftend	Gasteilchen bewegen sich zwischen Kollisionen mit: • anderen Gasteilchen • der Gefäßwand geradlinig Gefäßwand Gasteilchen üben auf Gefäßwand einen Druck (Gasdruck) aus. 
		Gase sind empfindlich für beides: • Druck • Temperatur

## Wärme ausdehnen



- Wärme bewirkt bei Flüssigkeiten & Festkörpern eine (Wärme)ausdehnung.
- Druck hat auf kondensierte Phasen (Fest & Flüssig) keinen messbaren Einfluss.

Gase sind empfindlich für beides:

- Druck
- Temperatur

Wir unterscheiden drei Zustandsgrößen. Die Beiden oben & zusätzliche d. Volumen. Nicht unabhängig! Verknüpft durch Zustandsgleichung (der idealen Gase)

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

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

- p: Druck
  - V: Volumen
  - T: absolute Temperatur
- } Zustandsgrößen

Verschiedene Symbole für dieselbe physikalische Größe (in Calvin in beiden Symbol "T")

T: Temp. in Kelvin (Calvin)

$t$ : Temp. in  $^{\circ}\text{C}$

n } Anzahl Gasteilchen in Mol  
 N } effektive Anzahl Gasteilchen



$R$  } Konstanten {  $R$ , gehört zu  $n \rightarrow$  Universelle Gaskonstante  
 $k$  }  $k$ , gehört zu  $N \rightarrow$  Boltzmannsche Konstante  
 $R = N_A \cdot k$  Avogadro'sche Konstante

$$pV = nRT$$

Was fällt auf?

Welches Gas, resp.: welche Gasteilchen

Größe  
Masse  
Geometrie  
chem. Zusammensetzung

da sind. Wichtig ist nur deren **Anzahl**

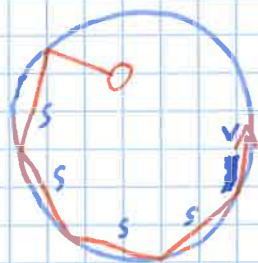
→ Satz von Avogadro  
→ Molvolumen

### Gasmodelle (mathemat. Modelle)

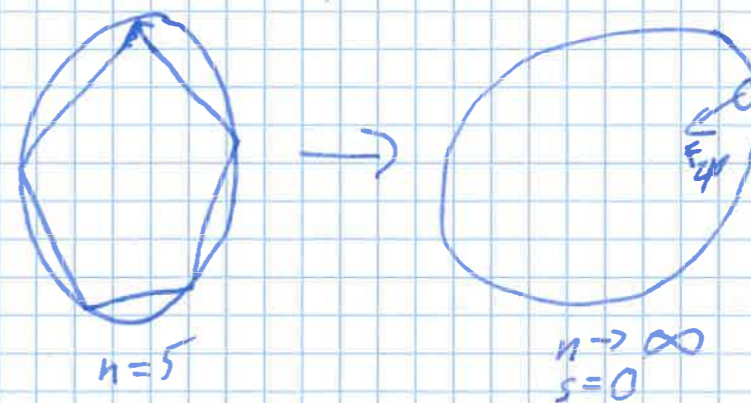
Ideales Gas:

- punktförmige Massen
- elastische Stöße

### Gas in Hohlkugel:



Kraftwirkung (mittlere Kraft) unabhängig von der Länge der Geraden/geradlinigen Segmente.



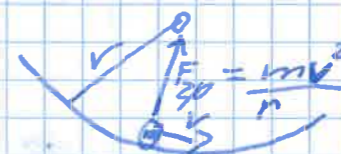
Eigenschaften des Modells:

- alle Gasteilchen der Masse  $m$  gleich schnell
- " " gleiten reibungsfrei auf Kreisbahn.

$$\text{Kugel: } V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{\pi}{6} d^3$$

$$S = 4 \pi r^2 = \pi d^2$$

$N$  Teilchen d. Masse  $m$



Druck auf Innenwand:

$$p = \frac{N \frac{mv^2}{r}}{4 \pi r^2} \cdot 4 \pi r^3$$

$$4 \pi r^3 \cdot p = N m v^2$$

$$4 \pi r^3 = 3V$$

$$3 p V = N \cdot m v^2 \quad | :2$$

$$\frac{3}{2} p V = N \cdot \frac{1}{2} m v^2$$

$E_{kin}$

Verknüpfen mit Zustandsgleichung

$$pV = NkT \rightarrow \frac{3}{2} NkT = N \cdot \frac{1}{2} m v^2$$

$$\frac{1}{2} m v^2 = E_{kin} = \frac{3}{2} kT$$

Kinetische Gastheorie

Bewegungsenergie der Teilchen unabhängig v. d. Temperatur.

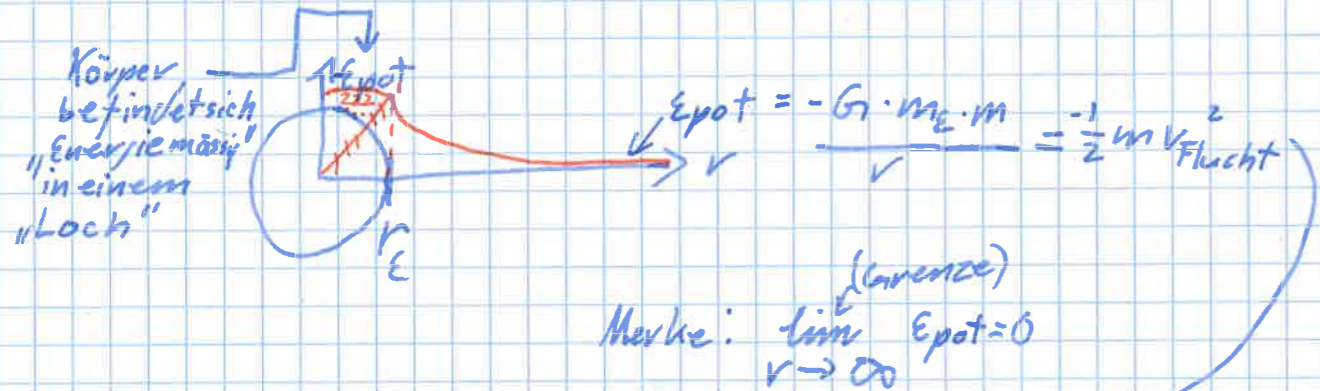


„mittlere quadratische Geschwindigkeit“

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

Beispiel: Vergleiche mittlere quadratische Geschwindigkeit eines  $O_2$ -Moleküls mit der Fluchtgeschwindigkeit von der Erdoberfläche. ( $T \approx 20^\circ C$ )

Lösung: Fluchtgeschw. aus Energiesatz



$$v_{Flucht} = \sqrt{\frac{2Gm_e}{r}}$$

$$= \sqrt{\frac{2 \cdot 6,67 \cdot 10^{-11} \cdot 6 \cdot 10^{24}}{6371000}} \frac{m}{s}$$

$$= 11200 \frac{m}{s}$$

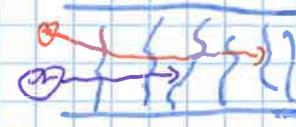
$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{32 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}}} \frac{m}{s} = 478 \frac{m}{s}$$

Fazit: Erdanziehung kann  $O_2$ -Moleküle "festhalten"

Thermische Bewegung  $\rightarrow$  { Brownsche Bewegung  
Thermische Bewegung

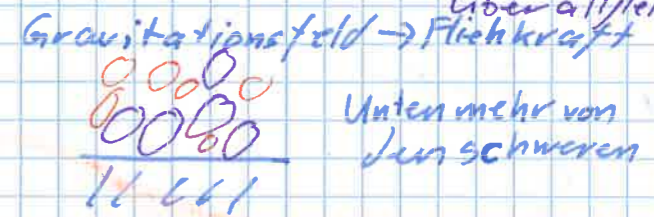
Isotopentrennung:  $v = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$   
kleinere (leichtere) sind schneller

• Diffusion

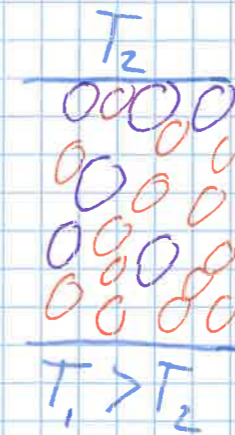


pörosen Körper (fest)

• Gaszentrifuge



Ajav Ajav  
 Lebensmittel farbe breitet sich aus, bis sie am Schluss über allleichte Konzentration aufweist.



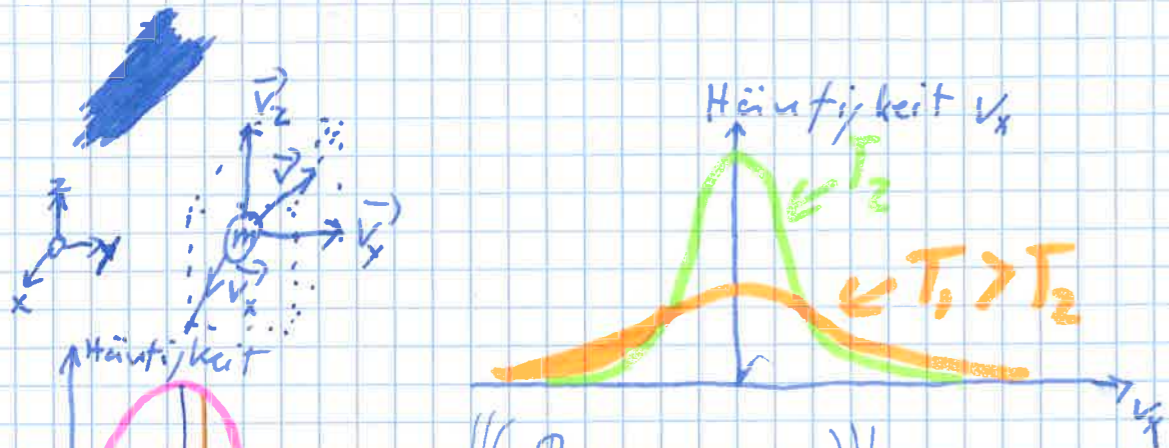
am kalten Ort mehr schwere Teilchen



Wärmestrahlung



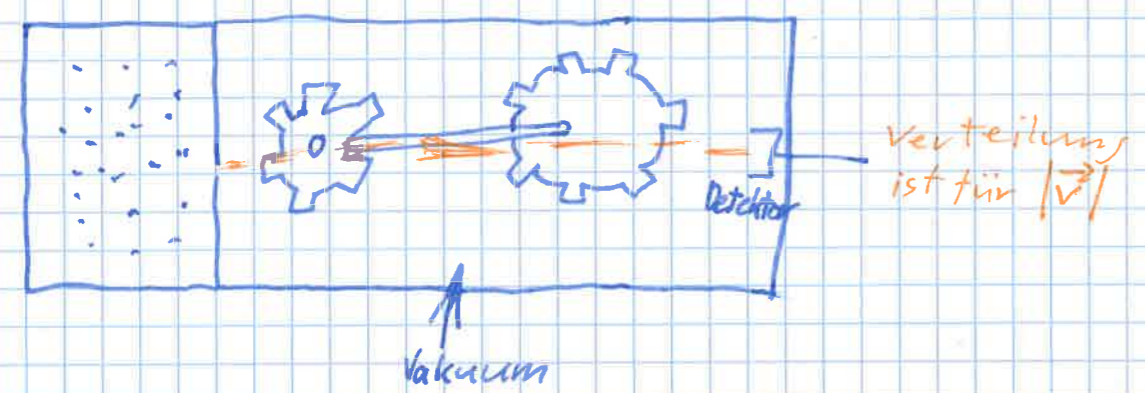
# Maxwell'sche Verteilung



$v_w$  = wahrscheinlichste Geschw.  
 $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$   
 $v_{KT} \equiv$  mittlere quadratische Geschw. aus der kinetischen Gastheorie  
 $v_{KT} = \sqrt{3kT}$

$v_{KT} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_w = 1,225 v_w$   
 Es gilt also  $v_{KT} > v_w$

Siehe Skript, S.55-57



1 Paar "Zahnkräder"  
 Teilchen mit bestimmtem Geschw. ind. weitem können, je nach w ein Paar von "Zahnkrücken" passieren.

# Mittlere freie Weglänge

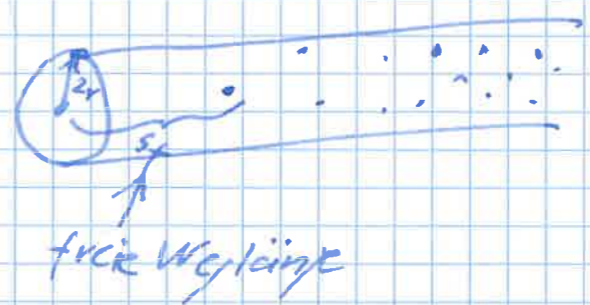
Bedeutung: Mittelwert für geradlinige Strecken von Gaspartikeln (auch Flüssigkeiten), die Teilchen zwischen Kollisionen zurücklegen.

Herleitung, Formel: Basierend auf Gedankenexperiment wie folgt:

Ein Teilchen bewegt sich geradlinig, alle anderen befinden sich in Ruhe. (alle Teilch!)  
 keine Kollision, weil Abstand der Mittelpunkte  $> 2r$



Modell arbeitet mit Zylinder mit Radius  $2r$



$$S_f = \frac{V}{\sqrt{2} \pi d^2 N}$$

$\frac{V}{N}$  = Kerwert d. Teilchendichte  
 $\sqrt{2} \pi d^2$  = Durchmesser d. Teilchen  $\times$  "Stirnfläche" d. Teilchen  
 (Stirnfläche)

S.57-58 Skript



# Übungen zu Gasen

(ohne kinetische Gastheorie)

Theorie:

Anzahl Teilchen:  $N \leftarrow$  Wahre Anzahl

$n \leftarrow$  ausgedrückt in Mol  
wird auch als Stoffmenge  
bezeichnet

$$N = n \cdot N_A, N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen/mol}$$

Zustand d. Gase ist abhängig v. Temp. & Druck  
wie folgt:

Zustandsgleichung:  $pV = nRT$

$$pV = Nk_B T$$

$R$ : (universelle) Gas konstante

$k_B$ : Boltzmannsche Konstante

Zustandsänderungen:

Aus  $R = \frac{pV}{nT} = \text{konst.}$  erhält man

$$\frac{p_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{p_2 V_2}{n_2 T_2}$$

Zustand 1      Zustand 2

Innere Energie: Diese ist nur abhängig von der

- Bewegungsenergie der Gasteilchen
- absoluten Temperatur

$$\int E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} kT$$

somit  
gleichbedeutend

Wenn ich ein ein Gas komprimiere

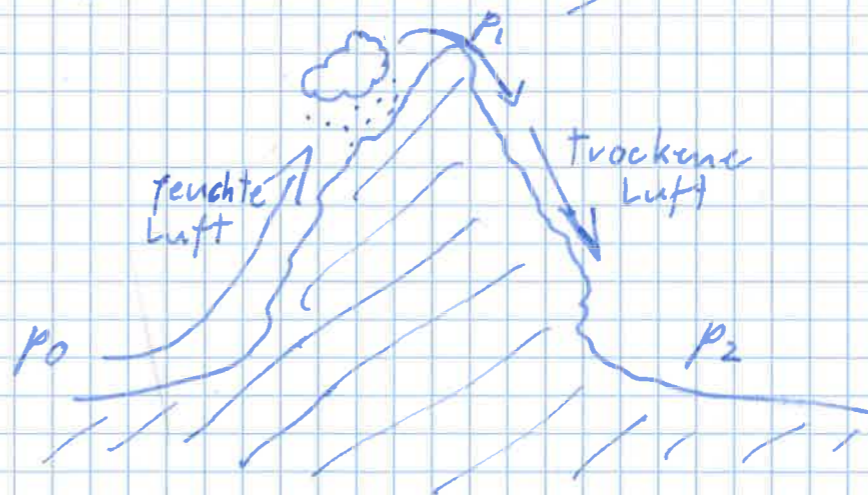
- habe ich „am System“ Arbeit verrichtet
- erhöhe ich die Energie im System
- erhöhe ich die Temp. d. Gases

Wenn ich an einem Gas Arbeit verrichte

„ „ „ „ ein Gas (Volumen-)arbeit verrichten lasse

adiabatischer  
Prozess, so dass  
nicht noch  
Wärme  
ausgetauscht  
wird  
 $\rightarrow \Delta Q = 0$

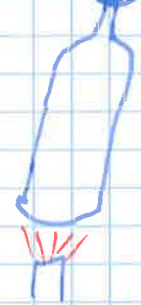
Beispiel aus d. Klimatologie



- aufsteigende ~~Luft~~ Luft dehnt sich aus & kühlt somit  
Volumenarbeit. Dafür ~~verbraucht~~ verbraucht sie  
innere Energie  $\rightarrow$  Abkühlung.
- kalte Luft vermag Feuchte nicht zu halten  
 $\rightarrow$  Niederschlagsbildung  
 $\rightarrow$  freigesetzte Kondensationswärme  
erwärmt Luft
- beim Absinken wird die Luft komprimiert, reperaturerhöht



2 Möglichkeiten ein Gas zu erwärmen



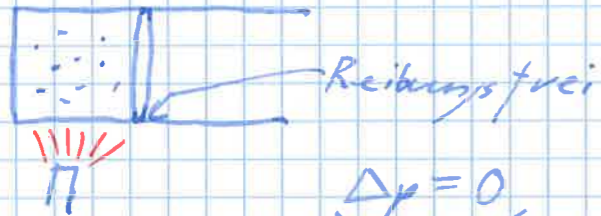
isochor:

$$\Delta Q = m \cdot c_v \cdot \Delta T$$

$$= m \cdot c_v \cdot \Delta T$$

$c_v$ : "isochore" spezif. Wärmekapazität

$C_v$ : molare "isochore" spezif. Wärmekapazität



$\Delta p = 0$   
isobar

isobar:

$$\Delta Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T$$

$$= m \cdot c_p \cdot \Delta T$$

$c_p$  &  $C_p$  analog  $c_v$  &  $C_v$ , jedoch "isobar" anstatt "isochor"

Adiabatenexponent

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{C_p}{C_v}$$

→ kein Wärmeaustausch mit Umrgebung  
Adiabatische Prozesse → Poisson'sche Gleichung

$$p \& V \leftarrow p \cdot V^\kappa = \text{konst.} \leftarrow \Delta Q = 0$$

$$T \& V \leftarrow T \cdot V^{\kappa-1} = \text{konst.}$$

$$p \& T \leftarrow p^{1-\kappa} \cdot T^\kappa = \text{konst.}$$

Natürlich gilt stets  $\frac{pV}{T} = \text{konst.}$  ← allgemeine Zustandsänderung

Bsp.: Dieselmotor mit Turboladern hat

$$p_0 = 1,2 \text{ bar}, T_0 = 300 \text{ K}$$

Weil Kompression extrem schnell, kein Wärmeaustausch  
→ adiab. Kompression.

Zündung erfolgt bei  $V_0/V_1 = 12$ .

Berechne Zündtemperatur, sowie die Druck beim Zünden.

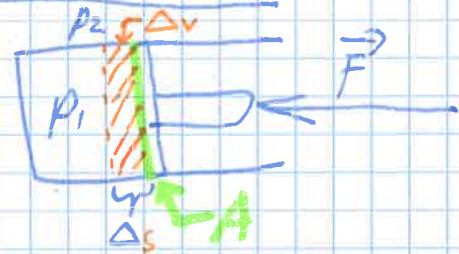
Lösung:  $p_0 \cdot V_0^\kappa = p_1 \cdot V_1^\kappa$   
 $p_1 = p_0 \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^\kappa = 1,2 \text{ bar} \left(\frac{12}{1}\right)^{1,402} = 39,1 \text{ bar}$  (Luft = 1,402 S.S. 151 im selben Formelheft)

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_1 V_1}{T_1} \rightarrow T_1 = T_0 \frac{p_1}{p_0} \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^\kappa$$

$$T_1 = 300 \text{ K} \left(\frac{12}{1}\right)^{1,402} \cdot \frac{1}{12} = 815 \text{ K} \approx 540^\circ \text{C}$$



### Volumenarbeit



Def. Arbeit:  $\Delta W = F \cdot \Delta s$

Umformung:  $\Delta W = \frac{F}{A} \cdot A \cdot \Delta s$

Dies ergibt

Volumenarbeit:  $\Delta W = p \cdot \Delta V$

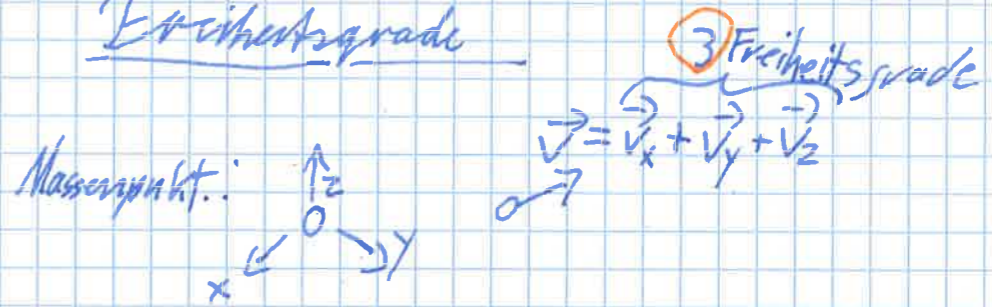
Aufgabe: Kompressor verdichtet Luft isotherm von 1 bar auf 7 bar. Wie viel Leistung erfordert die Verdichtung von  $4 \text{ m}^3$  Luft à 1 bar pro Minute

Lösung:  $\Delta p = 6 \text{ bar} = (7-1) \text{ bar} \hat{=} p$   
 $\Delta V = (4 - \frac{4}{7}) \text{ m}^3 = \frac{24}{7} \text{ m}^3$

$\Delta W = 600000 \text{ Pa} \cdot \frac{24}{7} \text{ m}^3 = 2,06 \text{ MJ}$

(Leistung)  $P = \frac{\Delta W}{\Delta t} = \frac{2,06 \text{ MJ}}{60 \text{ s}} = 34 \text{ kW}$

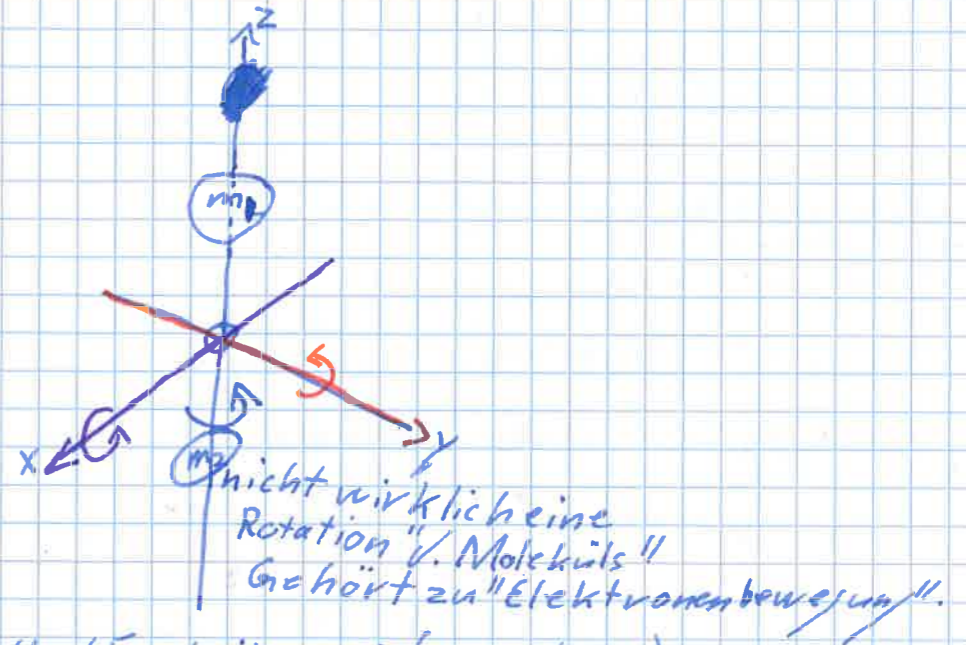
### Freiheitsgrade



Beim Massenpunkt wissen wir  $E_{kin} = \frac{3}{2} kT$

2 atomiges Molekül: Wie bei Massenpunkt translation in  $\frac{3}{2} kT$  geradlinige Bewegung  $\frac{3}{2} kT$  Freiheitsgrade

Molekül, z.B.  $\text{N}_2$ , kann auch rotieren



Gesamtzahl d. Freiheitsgrade (zweiatomig)

$N = 3 + 2$   
 Translation      Rotation

3 atomige Moleküle sind meist nicht linear  $\rightarrow$  3 Freiheitsgrade für Rotation.



Gastteilchen	Anzahl Freiheitsgrade
ein atomig (Edelgase)	3 $\leftarrow$ 3 Translation
linear (zweiatomig) z.B. $N_2$ & $CO_2$	5 $\leftarrow$ 3 Translation + 2 Rotation
mehratomig & nicht linear (mehr als 2 Atome)	6 $\leftarrow$ 3 Translation + 3 Rotation

Spielerei, Bedeutung?

Aquipartitionsprinzip:

(Gleichverteilungsprinzip)

Im zeitlichen Mittel steckt in jedem Freiheitsgrad eines Moleküls  $\frac{1}{2}kT$  an Bewegungsenergie.

Innere Energie eines Gases entspricht der Bewegungsenergie der Gastteilchen.

ein Gastteilchen  $E_k = \frac{f}{2} k T$   $f$  = anz. Freiheitsgrade

viele Gastteilchen  $U = f \cdot n \cdot \frac{1}{2} k T$

Anzahl Freiheitsgrade  $\uparrow$  Innere Energie

$U = n \cdot \frac{f}{2} RT$

Bei isochorer Erwärmung eines Gases

$$\Delta U = n \cdot \frac{f}{2} R \Delta T$$

übliche Schreibweise

$$\Delta U = n \cdot C_V \cdot \Delta T$$

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

Bei isobarer Erwärmung kommt Volumenarbeit dazu.  
Dies ergibt

$$C_p = C_V + \overbrace{\text{Volumenarbeit pro Mol}}^{\Delta W}$$

$$p = \text{konst.} \rightarrow \frac{\Delta W}{n} = p \frac{\Delta V}{n} = R \cdot \Delta T$$

weitere Überlegungen ergeben

$$C_p - C_V = R$$

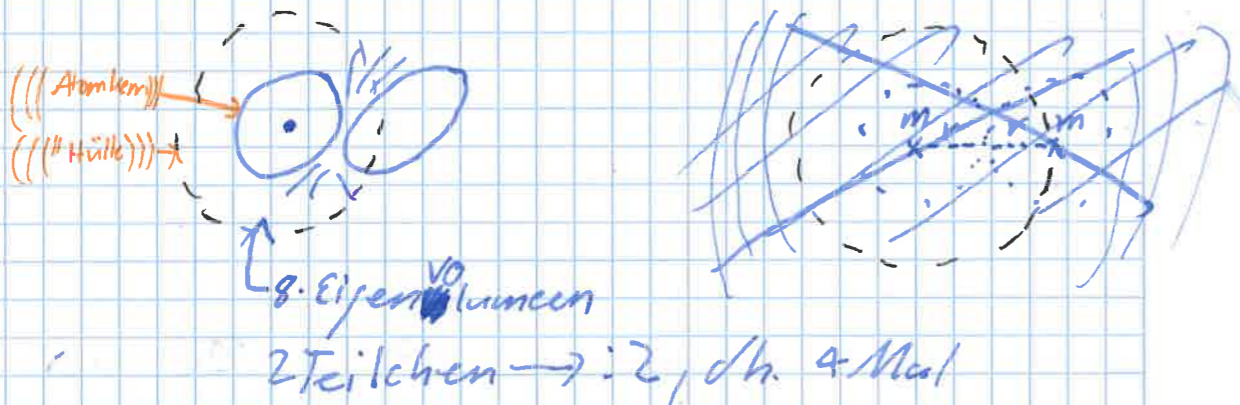


## Reale Gase

"Wirkliche" reale Gase weichen in ihrem Verhalten von idealen Gasen ab.

Modell von van der Waals:

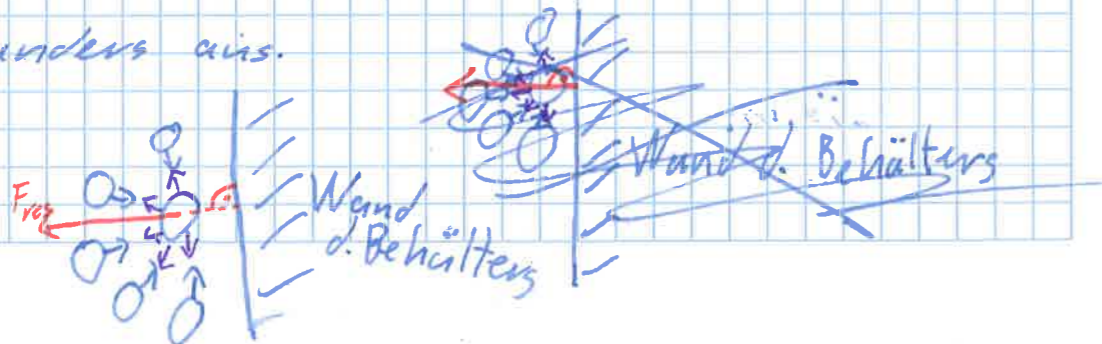
- Die Gaspartikel selbst besitzen einen Teil des Raums  $\rightarrow$  Korvolumen
- Entspricht ungef. dem Vierfachen des Eigenvolumens



$$pV = nRT$$

$\downarrow$   
 $V - V_{\text{eigen}}$   
 Volumenbehälter  
 das für  
 die Bewegung verfügbare Volumen

• Ideales Gas: Modell beruht auf d. Annahme, dass keine Kräfte wirken zwischen Gaspartikeln. Realität sieht anders aus.



## Teilchen der Behälterwand

- werden ins Gas hinein gezogen
- werden abgebremst
- treffen mit verminderter "Wucht" auf Gefüßwand

Umsetzung: experimentell bestimmte Werte !!!

$$\left( p + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - V_{\text{eigen}}) = nRT$$

Druck den die Gefüßwand "erspürt" (wegen Abbremsung vermindert)

tatsächlich, von der Bewegung herrührender Gasdruck

Tatsächlich wird die Zustandsgleichung von van der Waals formuliert wie folgt:

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

(siehe S. 191 unten im selben Formelheft (Spaltenanz rechts (a,b))

Bezüglich des Volumens ist die Gleichung kubisch

$$\xrightarrow{\cdot V^2} (pV^2 + n^2 a) (V - nb) = nRT V^2$$

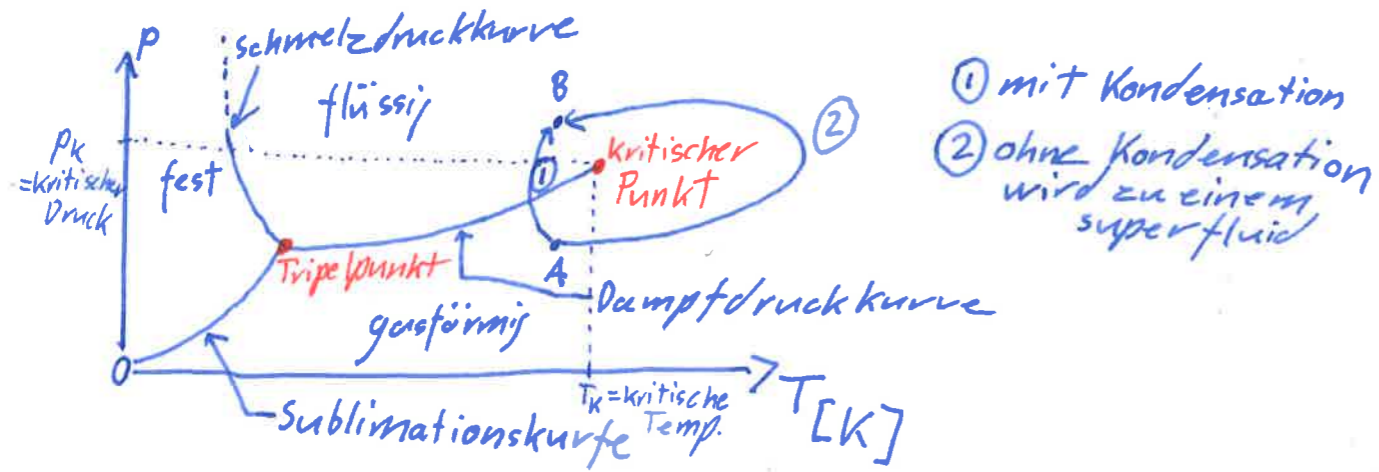
$$pV^3 - nbpV^2 \dots = "$$

$\leftarrow$  Kubisch!!

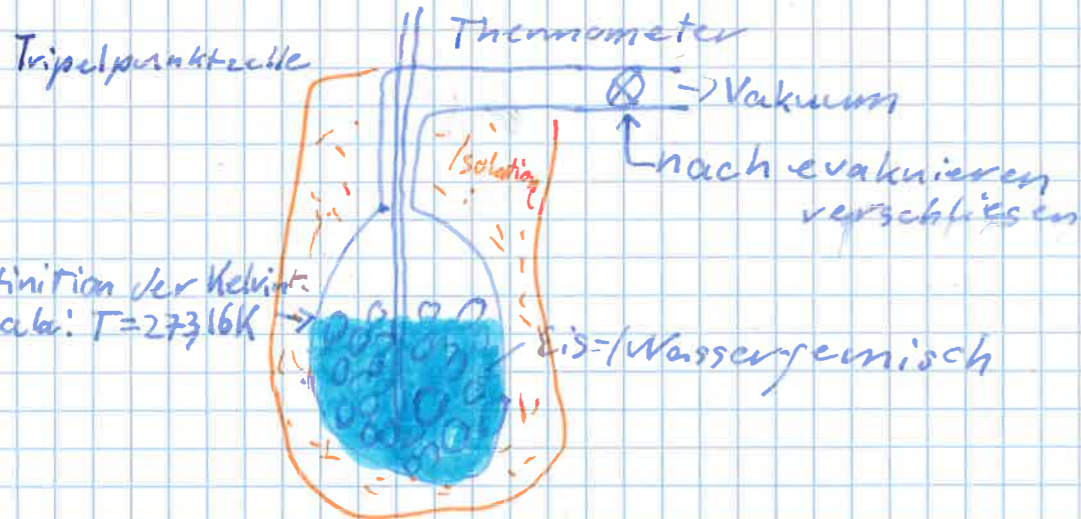
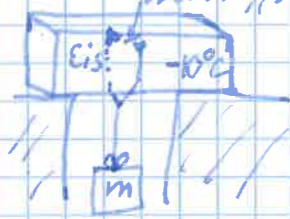
Wenn  $V$  gesuchte wird Größe  $\rightarrow$  keine analytische Lösung.



# p-T-Diagramm von realen "Gasen"



Schmelzpunkt ist vom Druck abhängig  
Druck "schneidet" durch Eisblock



# Kritischer Druck / kritische Temperatur

• Oberhalb kritischer Temperatur



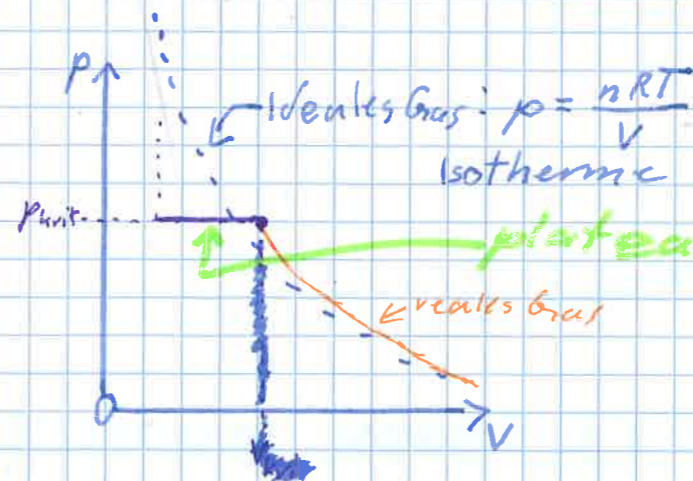
keine Verflüssigung zu beobachten

• Unterhalb der kritischen Temperatur

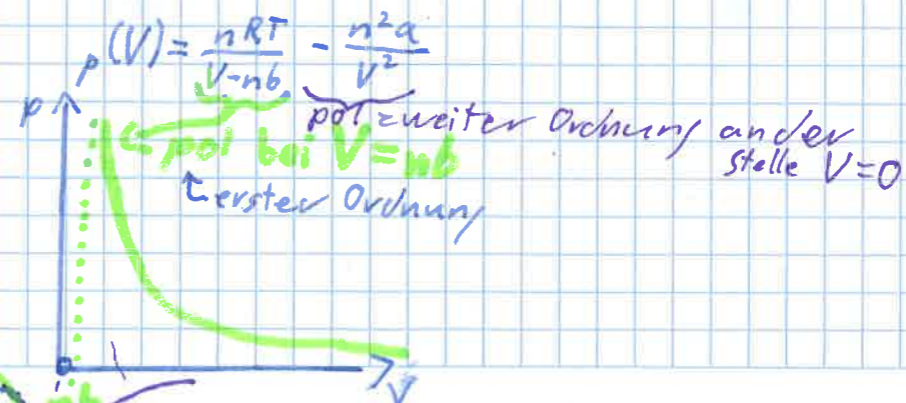


Gas kondensiert zu einer Flüssigkeit

# p-V-Kurve

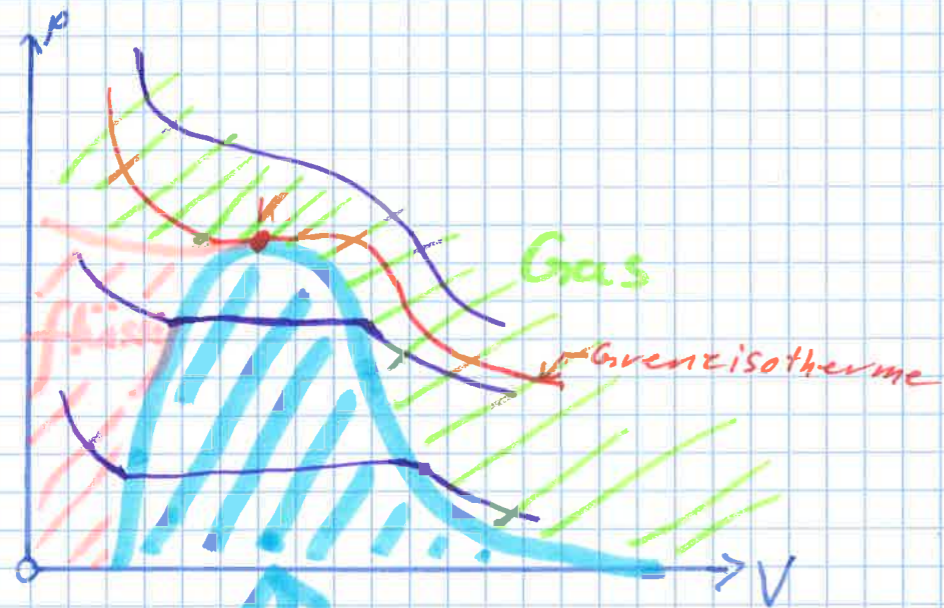
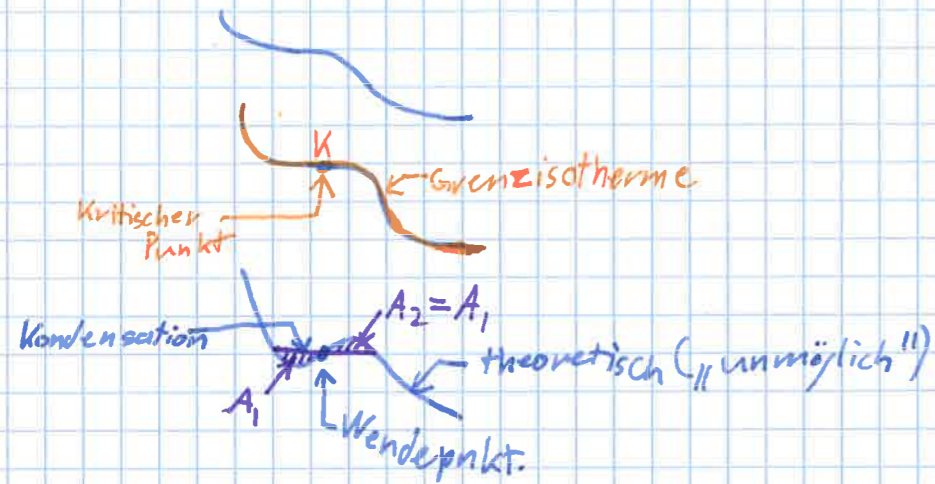


(krit. & kritisch)





Für  $p(V)$  drei Arten von Kurven



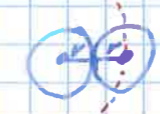
↑ Koexistenz zwischen flüssig & Gasförmig

Übung: Berechne aus dem V.d.W.-Parameter  $a, b$  für Helium

- das molare Kovolumen
- das Volumen eines Atoms von Helium. Schätze den Atomdurchmesser für kugelförmige Gestalt.

Lösung: a)  $b$  für He:  $b = 23,7 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$

ist das Gleiche wie das Kovolumen

A)  Kovolumen ist 4 Mal so groß wie das Eigenvolumen

$$V_{\text{He}} = \frac{23,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{4 \cdot N_A} = \frac{23,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{4 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}$$

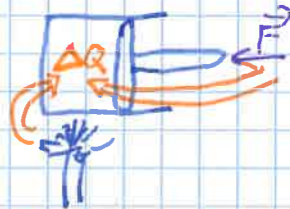
$$= \frac{\pi d^3}{6} \rightarrow d = \sqrt[3]{\frac{6 V_{\text{He}}}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 9,84 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3}{\pi}}$$

$d \approx 0,27 \text{ nm}$



# Hauptsätze der Wärmelehre

## 1. Hauptsatz:



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

$\Delta U$ : innere Energie  
 $\Delta Q$ : Wärme  
 $\Delta W$ : Arbeit mech. Energie

Energiesatz unter Einbezug von Wärme als Form von Energie

Perpetumobile erster Art  
 → vom 1. Hauptsatz verboten.

## 2. Hauptsatz: Unterschiedliche Formulierungen.

- Wärme lässt sich nicht vollständig in mechanische Energie umwandeln
- Wärme strömt von selbst stets von einem Ort höherer Temperatur zu einem Ort tieferer Temperatur.
- In einem abgeschlossenen System kann der Grad der Unordnung (→ Entropie) niemals abnehmen.

$$\Delta S \geq 0$$

Entropieänderung

$$\Delta S = 0 \rightarrow \text{reversible Prozesse}$$

$$\Delta S > 0 \rightarrow \text{irreversible Prozesse}$$

## Freie Energie

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

← Energie  
 sagt wo ein Gleichgewicht liegt

$$\Delta F < 0$$

Gleichgewicht auf Seite der Produkte → Reaktion läuft.

$\Delta F > 0$  → Reaktion läuft nicht (Rückreaktion begünstigt)

Wenn  $\Delta S \approx$  sind exotherme Prozesse bevorzugt

Wegen dem „T“ in  $\Delta F$  wird die Entropie unwichtig wenn T gegen 0 tendiert.

Für die Entropie gibt es zwei Definitionen

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \leftarrow \begin{matrix} \text{thermodynamische Definition} \\ \text{thermodynamische} \end{matrix}$$

$$\Delta S = k_B \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) \leftarrow \text{statistische Definition}$$

3. Hauptsatz: Die Entropie eines idealen Festkörpers ist null bei  $T=0K$ .

Der absolute Nullpunkt kann niemals erreicht werden.

Aus der thermodynamischen Definition

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad \text{? } \Delta Q = 0 \rightarrow \Delta S = 0$$

Somit: Kein Wärmeaustausch mit der Umgebung

$$\Delta Q = 0$$

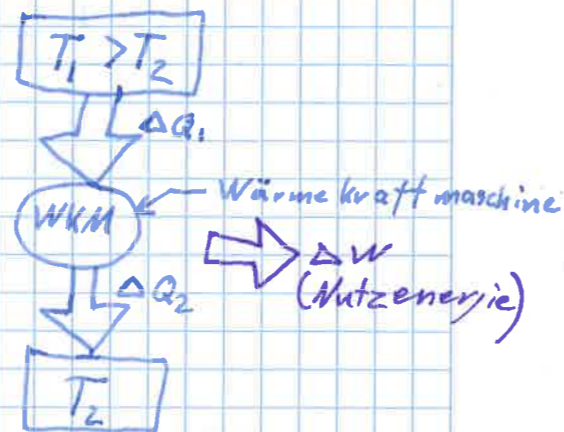
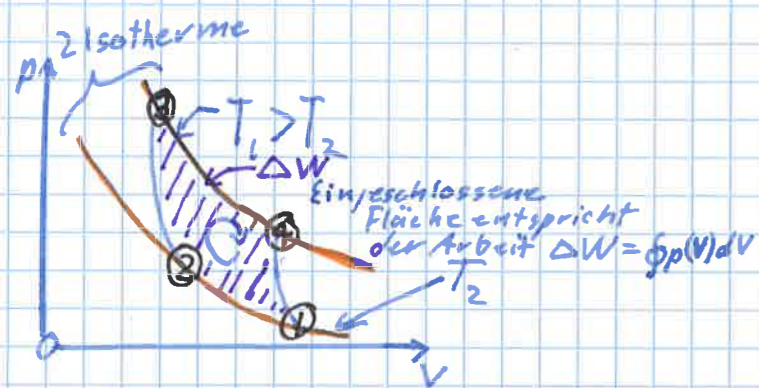
adiabatische Prozesse

$$\Delta S = 0$$

• Vorgang ist reversibel



## Der Carnotsche Kreisprozess



### Carnot hat

- herausgefunden, dass der thermische Wirkungsgrad eines Prozesses wie folgt ist:

$$\eta_c = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

- zeigt, dass ein Prozess den grösstmöglichen Wirkungsgrad aufweist. Für einen beliebigen Prozess gilt

$$\eta_{th} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Beispiel: Dampfketlinie eines thermischen Kraftwerks sein zwischen  $T_1 = 550 \text{ K}$  &  $T_2 = 300 \text{ K}$

Wie viele % der zugeführten Wärme können in mech. Energie verwandelt werden?

Lösung:

$$\eta_{th} \leq \frac{550 - 300}{550} \text{ K} = \frac{250}{550} \text{ K} = 0,45$$

→  $\frac{45}{100} \rightarrow \underline{45\%}$

### Entropieänderungen

#### A. Phasenumwandlung

##### Schmelzen

Thermodynamische Def.

$$\Delta S_f = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{m \cdot L_f}{T_{\text{Schmelz}}}$$

↑  
Temp. Schmelzpunkt

##### Verdampfen

$$\Delta S_v = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{m \cdot L_v}{T_{\text{Verdampfen}}}$$

↑  
spezifische verdampfungswärme



B. Entropieänderung bei Erwärmung  
(resp. Abkühlung)

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

Weil die Temperatur variiert muss ich  
Infinitesimalrechnung (Integration) verwenden

$$\Delta S = \int_{T_0}^{T_0 + \frac{\Delta Q}{m \cdot c_p}} \frac{dQ}{T}$$

variabel  
(Siehe grünes Skript S.61)

$$\Delta S = m c_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

Endtemperatur

$$T_2 > T_1 \rightarrow \frac{T_2}{T_1} > 1 \rightarrow \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) > 0$$

$$T_2 < T_1 \rightarrow \frac{T_2}{T_1} < 1 \rightarrow \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) < 0$$

Erwärmung  $\rightarrow$  Entropiezunahme  
Abkühlung  $\rightarrow$  Entropieabnahme

Übungen:

1.) zwei gleiche Mengen Wasser der Temperatur  $T_1 > T_2$   
&  $T_2$  werden gemischt.

Zeige aufgrund von Eigenschaften der  
Logarithmusfunktion, dass die Entropie  
beim Mischen zunimmt. Ist der Vorgang  
reversibel?



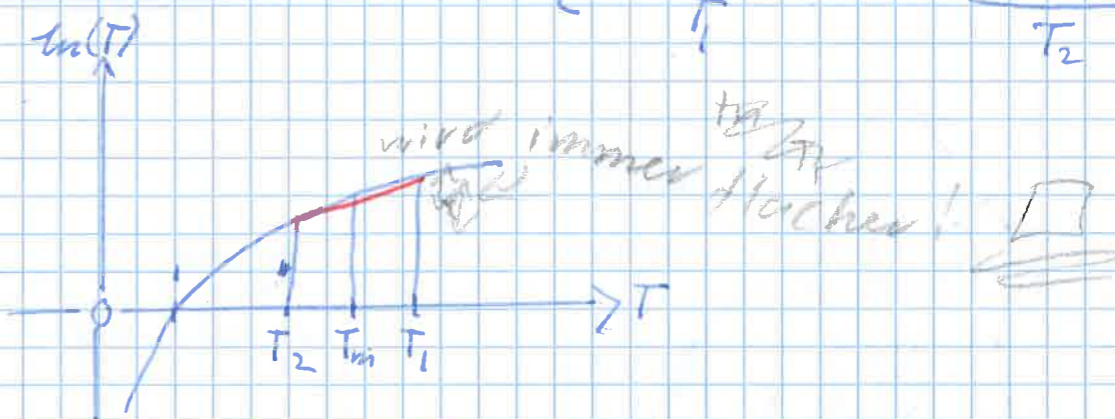
Erläuterung d. Vorgehens:

- nimmt  $\Delta S$  in den einzelnen "Körpern" annehmen
- zeigen, dass  $\Delta S$  für die Erwärmung (im Betrag)  
größer als das  $\Delta S$  für Abkühlung.

$$\Delta S_1 = m c_p \ln \left( \frac{\frac{1}{2}(T_1 + T_2)}{T_1} \right)$$

$$\Delta S_2 = m c_p \ln \left( \frac{\frac{1}{2}(T_1 + T_2)}{T_2} \right)$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m c_p \left[ \ln \frac{\frac{1}{2}(T_1 + T_2)}{T_1} + \ln \frac{\frac{1}{2}(T_1 + T_2)}{T_2} \right]$$



Hinweis: Krümmung der Logarithmusfunktion



Statistische Definition

$\Delta S > 0$  wenn Endzustand nicht gleich wahrscheinlich ist wie der Anfangszustand.

Was kennzeichnet den Endzustand?

- damit  $\Delta S > 0$  muss er „wahrscheinlicher“ sein
- der Grad der Unordnung ist größer

Beispiel:



Anfangszustand

A und B seien gleich

1 und 2 seien gleich



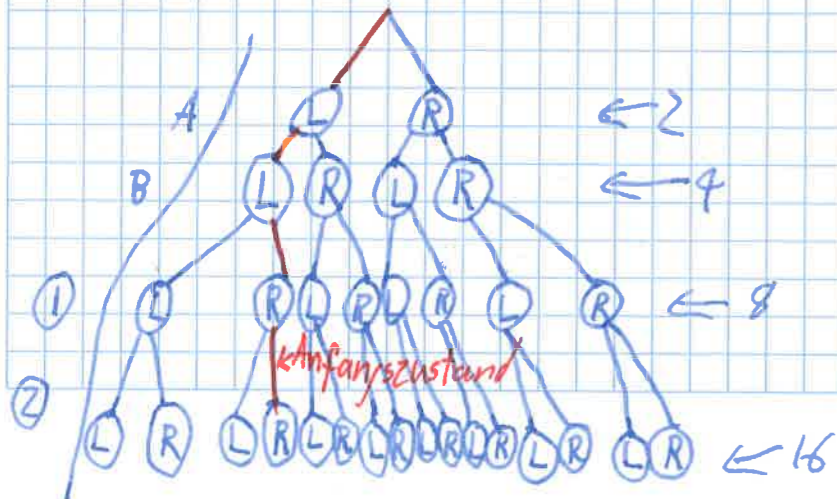
Endzustand (alle Möglichkeiten)

Berechne Entropieänderung

Lösung: Anzahl möglicher Fälle mit Baumdiagramm

L: links

R: Rechts



=> Anzahl möglicher (=mgl) Fälle = 16

Anfangszustand: Anzahl günstige Fälle = 1  
 nur ein Pfad im Ereignisbaum

Endzustand	L	R
A 1	B 2	
A 2	B 1	
B 1	A 2	
B 2	A 1	

Anzahl mögl. (=möglicher) Fälle = 4

$\Rightarrow P_1 = \frac{1}{16}$  und  $P_2 = \frac{4}{16} = \frac{1}{4} \rightarrow P_2 = 4P_1$

$\Delta S = k_B \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = k_B \ln\left(\frac{4P_1}{P_1}\right) = k_B \ln 4$

„Philosophische Betrachtung“ Zusammenhang mit der statistischen Definition:

- Beispiel: Eisenstab besteht aus 10 Fe-Atomen



linke Hälfte | rechte Hälfte

Bewegungsenergie der Atome entspricht

$T_m = 300K$

Es besteht eine gewisse P (=Wahrscheinlichkeit)

dass linke Hälfte  $T_L = 200K$

und rechte Hälfte  $T_R = 2T_L = 400K$ .

Im Vergleich ein „makroskopischer“ Stat



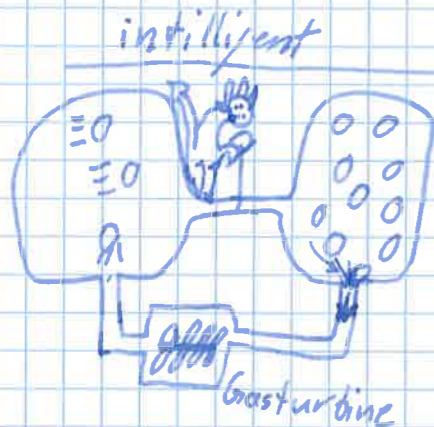
$\frac{1}{2}$  mol Atome |  $\frac{1}{2}$  mol Atome

Analoge Situation ist extrem unwahrscheinlich aber nicht vollkommen ausgeschlossen



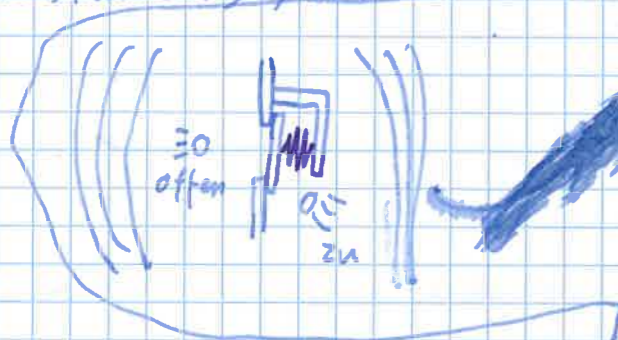
• maxwell'scher Dämon

→ mit „Intelligenz“ (von daher der Name)  
 → technische Vorrichtung im „atomaren Messstab“



Ventil offen für Gastteilchen von links  
 " zu " " von rechts

Informationstheorie sagt, das ist unmöglich

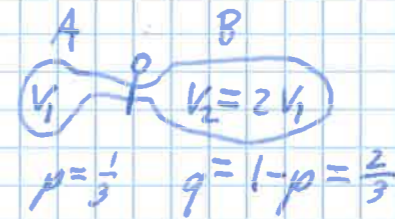


Automat



Die „Kraft-ausübenden“ Komponenten werden in Schwingungen versetzt & können ihre Funktion nicht mehr erfüllen.

Übung:



N Teilchen

$$P(n \text{ in } A \text{ und } (N-n) \text{ in } B) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n}$$

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

N=24

Anfangszustand: N Teilchen in A  
 Endzustand: 8 in A & 16 in B.

Berechne  $\Delta S$

$$P = \binom{24}{n} p^n (1-p)^{24-n}$$

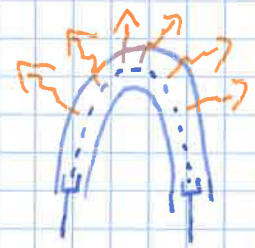
$$P = \frac{n!(24-n)!}{N!} p^n (1-p)^{24-n}$$

$\Delta S = k_B \ln \Omega$  in mathematischer Logik ( $\Rightarrow \Delta S = k_B \ln \Omega$ )

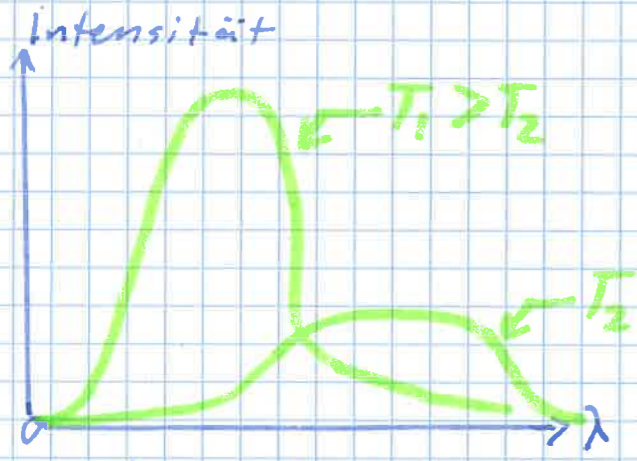
2<sup>24</sup> mgl.



# Der schwarze Strahler



Energiesparlampe  
Atome & Moleküle werden durch Kollisionen zur Emission von sichtbaren Photonen angeregt.

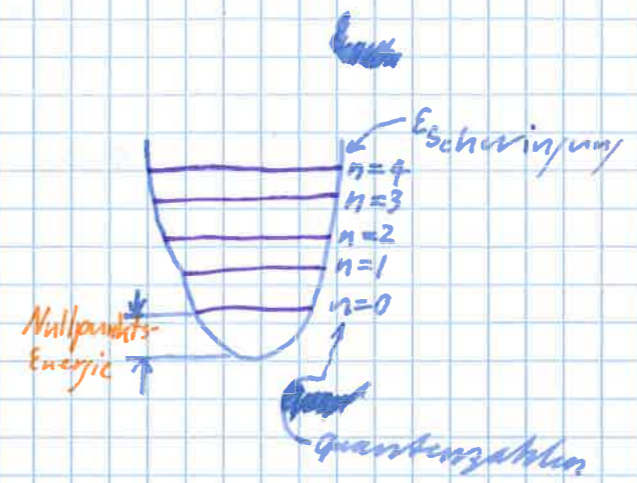


Plancksches Strahlungsgesetz (s. selber Formelbuch S. 182)

Modell v. Planck

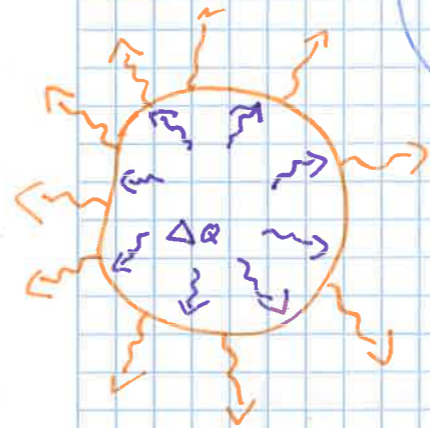
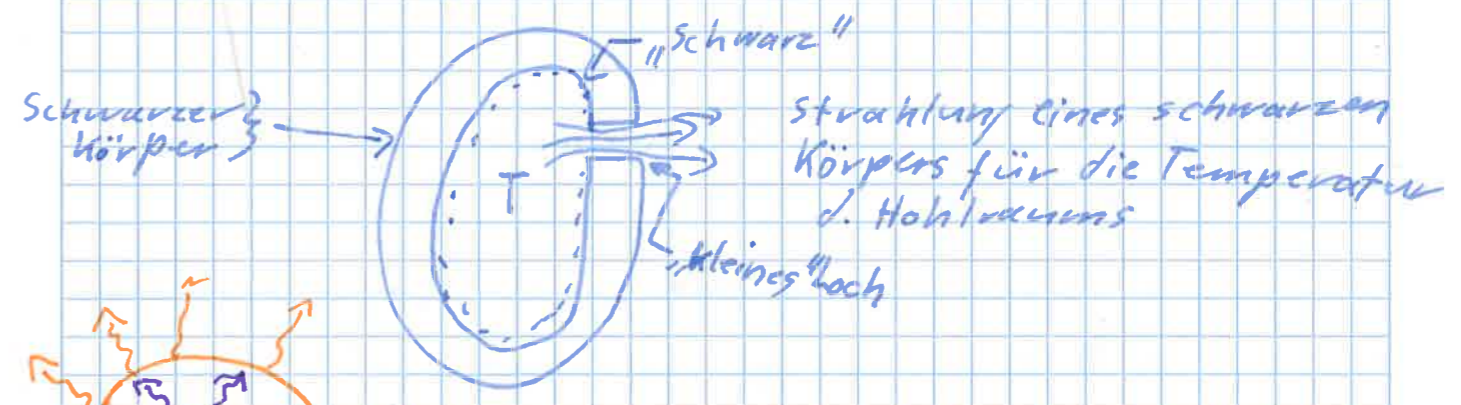


Energie für Strahlung steckt in Oszillatoren.  
Es war ~~war~~ gezwungen anzunehmen, dass Energie der Oszillatoren nicht "klassisch" sondern quantisiert



Was ist ein schwarzer Körper?  
absorbiert alles Licht, das auf ihn fällt (Albedo = 0)

Nur in einer Umgebung mit Strahlungsgleichgewicht.



Abstrahlung gekoppelt an Wärmeströmung.

Die Abweichung von einem schwarzen Körper ist nicht allzu gross < 30%.

Strahlungsleistung  $\frac{P}{A} = \sigma T^4$  (Stefan-Boltzmannsches Gesetz)

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

Stefan-Boltzmann-Konstante



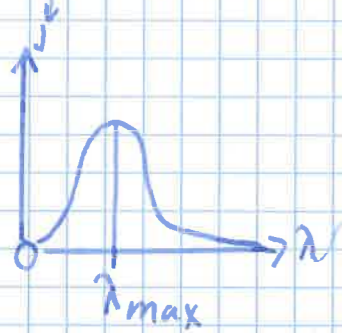
## Wien'sches Verschiebungsgesetz

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T}$$

Wien'sche Konstante  $b = 2,8978 \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{m}$

$\lambda$  mit max. Intensität

Intensität



$$E_{\text{ph}} = \frac{hc}{\lambda}$$

photon

für  $\lambda_{\max}$

$$E_{\text{ph}} = \frac{hcT}{b}$$

→ Energie der „häufigsten“ Photonen in Schwarzkörperstrahlung ist proportional zur Schwarzkörper Kelvin-Temperatur

$\lambda$  mit maximaler Intensität (!!!)

Beispiel: Die Temperatur der Sonnenoberfläche sei 5800K.

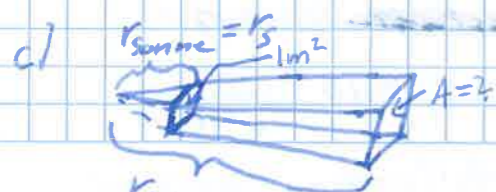
Berechne

- Strahlungsintensität an der Sonnenoberfläche
- Wellenlänge maximaler Intensität
- Strahlungsintensität auf der Erdumlaufbahn (Solar Konstante)

Die Sonne sei ein schwarzer Körper.

Lösung: a)  $J = \sigma T^4 = 5,67 \cdot 10^{-8} \cdot 5800^4 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} = 6,4 \frac{\text{MW}}{\text{m}^2}$

b)  $\lambda_{\max} = \frac{b}{T} = \frac{2,9 \cdot 10^{-3}}{5800} \text{ m} = 500 \text{ nm}$



$r_{\text{Bahn d. Erde um die Sonne}} = r_{BE}$

## „Abstands-gesetz“

$$\frac{A}{\text{lm}^2} = \frac{r_{BE}^2}{r_S^2}$$

$$A = 1 \text{ m}^2 \left( \frac{149,6 \cdot 10^9}{6,36 \cdot 10^8} \right)^2 = 46,2 \cdot 10^3 \text{ m}^2$$

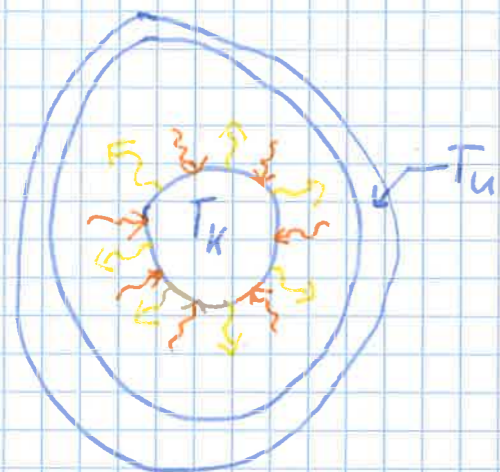
$$J_{\text{Erde}} = \frac{J_{\text{Sonne}}}{46,2 \cdot 10^3 \text{ m}^2} = \frac{64 \cdot 10^6 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}}{46,2 \cdot 10^3 \text{ m}^2} = \underline{\underline{1,4 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}}}$$

genauer  $1,39 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$   
gerechnet

Messwert:  $1,37 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$



## Schwarzer Strahler in „schwarzem Körper“



Wenn  $T_U = T_K$  absorbiert der Körper gleich viel Strahlung wie er emittiert.

$$\text{Strahlungsleistung } \frac{P}{A} = \sigma (T_K^4 - T_U^4)$$

## Freiheitsgrade

„Molekül“	Anz. Freiheitsgrade *	
Einatomig	3	← Translation
Zweiatomig	5	← 3v. Transl. & 2v. Rotation
Drei- & mehratomig	6	← 3v. Transl. & 3v. Rot.

\* Ohne Vibration

$$C_V = \frac{f}{2} R \quad C_p - C_V = R$$

$$C_p = C_V + R = \left(\frac{f}{2} + 1\right) R$$

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} \leftarrow \text{Definition Adiabatenexponent}$$

$$\Rightarrow \kappa = \frac{f+2}{f}$$

Zustandsgleichung:  $pV = nRT$

$$pV = Nk_B T$$

Zustandsänderung:  $R = \frac{p_1 V_1}{n T_1} \leftarrow \text{Zustand 1}$

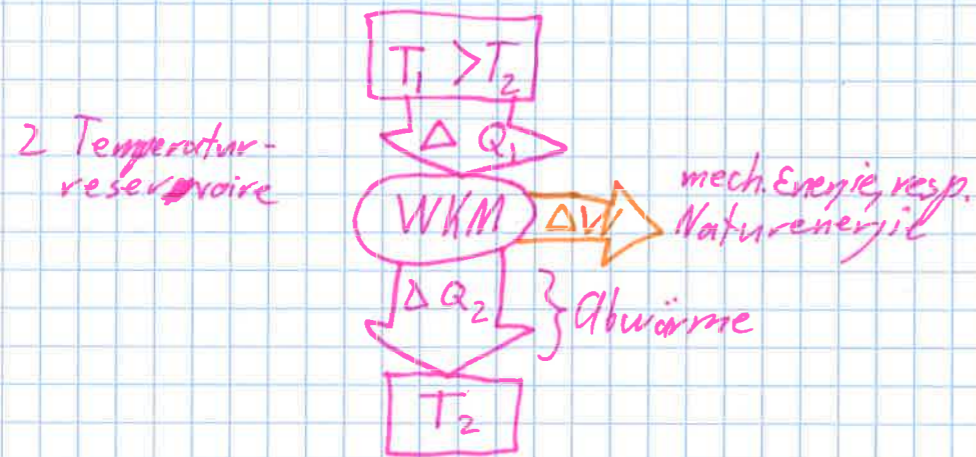
$$R = \frac{p_2 V_2}{n_2 T_2} \leftarrow \text{Zustand 2}$$

}  $\Rightarrow$



## Thermischer Wirkungsgrad

Wärme kraft maschine?



$$\Delta W = \Delta Q_1 - \Delta Q_2$$

Wärmeaufnahme:  $\Delta S_1 = -\frac{\Delta Q_1}{T_1}$

Abwärme:  $\Delta S_2 = \frac{\Delta Q_2}{T_2}$

$$\Delta S_{\text{zyklus}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{\Delta Q_2}{T_2} - \frac{\Delta Q_1}{T_1}$$

Wirkungsgrad:  $\eta_{\text{th}} = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1}$   
thermodynam. Wirkungsgrad

2. Hauptsatz: Wärmereservoir + WKM bilden abgeschlossenes System

$$\Delta S_{\text{zyklus}} \geq 0$$

Betrachten zunächst Grenzfall

$$\Delta S_{\text{zyklus}} = \frac{\Delta Q_2}{T_2} - \frac{\Delta Q_1}{T_1} \stackrel{!}{=} 0$$

$$\frac{\Delta Q_2}{T_2} = \frac{\Delta Q_1}{T_1}$$

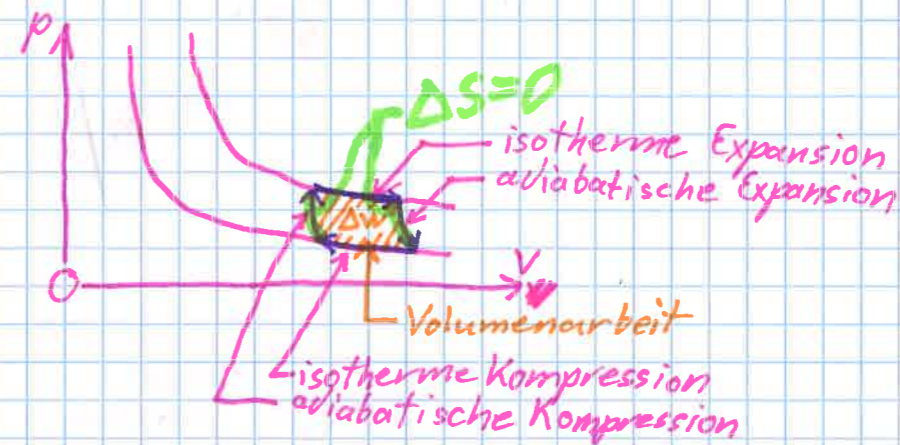
$$\frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

Einsetzen in  $\eta_{\text{th}} \rightarrow \eta_{\text{th}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \rightarrow$  in Wirklichkeit  $\eta_{\text{th}} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$

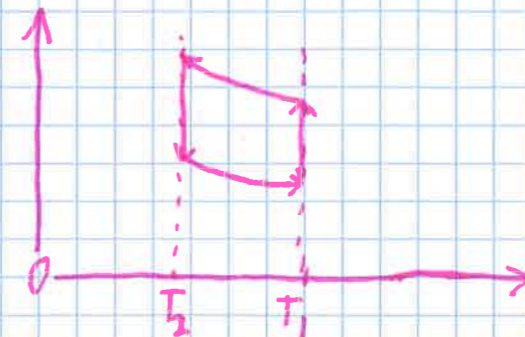
## Carnotscher Kreisprozess

Wichtige Aspekte:

- stellt Zyklus einer WKM zwischen zwei Temperaturreservoirs dar.
- Er besteht aus 4 Zustandsänderungen (eines idealen Gases) wie folgt:
  - ▶ je ein isothermer Prozess bei den Temperaturen  $T_1$  &  $T_2$
  - ▶ Wechsel von einer Temperatur zur anderen erfolgt mit adiabatischen Prozessen  $\xrightarrow{\text{Def.}} \Delta Q = 0 \xrightarrow{\text{thermodyn. Def.}} \Delta S = 0$
  - ▶ Mit dem Carnotschen Kreisprozess wird der grösstmögliche Wirkungsgrad erreicht



Hausaufj.: Carnotscher Kreisprozess als V-T-Diagramm darstellen





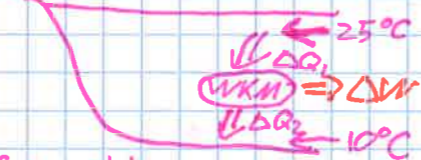
Wärmepumpe/Kühlmachine sind "rückwärts" laufende Carnot Maschinen.

Maschine	Nutzenergie
Wärmepumpe	$\Delta W$ (verwandelt sich in Wärme) + Abwärme
Kühlmachine	Abwärme

Bsp. 1: Explosionsmotor:  $T_1 = 1100\text{K}$   
&  $T_2 = 400\text{K}$ . Gesucht: max. thermisch Wirkungsgrad

Lösung:  $\eta_{th} = \frac{1100 - 400}{1100} = 0,64 \rightarrow 64\%$

Bsp. 2: Tropische Meere.

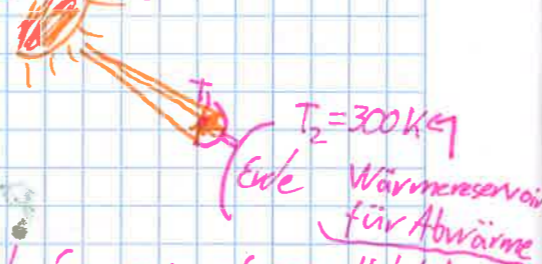


Gesucht: max. Wirkungsgrad

Lösung:  $\eta_{th} = \frac{298 - 283}{298} = \frac{15}{298} = 0,050 \rightarrow 5\%$

~~Bsp. 3:~~

Bsp. 3:  $T_{Sonne}$



Durch Sammeln v. Sonnenlicht kann ich eine erhöhte Temperatur  $T_1$  erzeugen, jedoch  $T_1 < T_{Sonne}$ .  
Berechne max. therm. Wirkungsgrad für  $T_1 = T_{Sonne}$  (Chromosphäre).

Lösung:  $\eta_{th} = \frac{T_{Sonne} - 300\text{K}}{T_{Sonne}} = \frac{5778 - 300}{5778}$

$\eta_{th} = 0,95 \rightarrow 95\%$

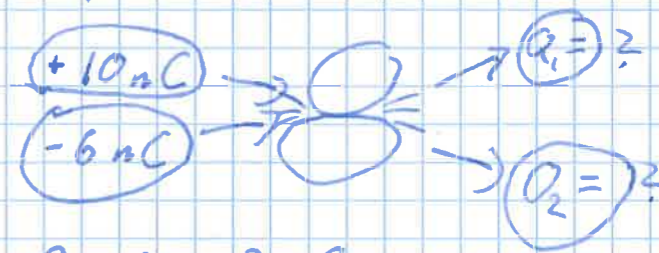
### Elektrostatik

In der Natur zwei Sorten elektr. Ladungen  
Weirum + / - ?

+ & - können sich aufheben.

Einheit der Ladung heißt **Coulomb**

Bsp.: zwei gleich große Metallkugeln



$\Rightarrow Q_1 = Q_2 = 2\text{nC}$

Woher?

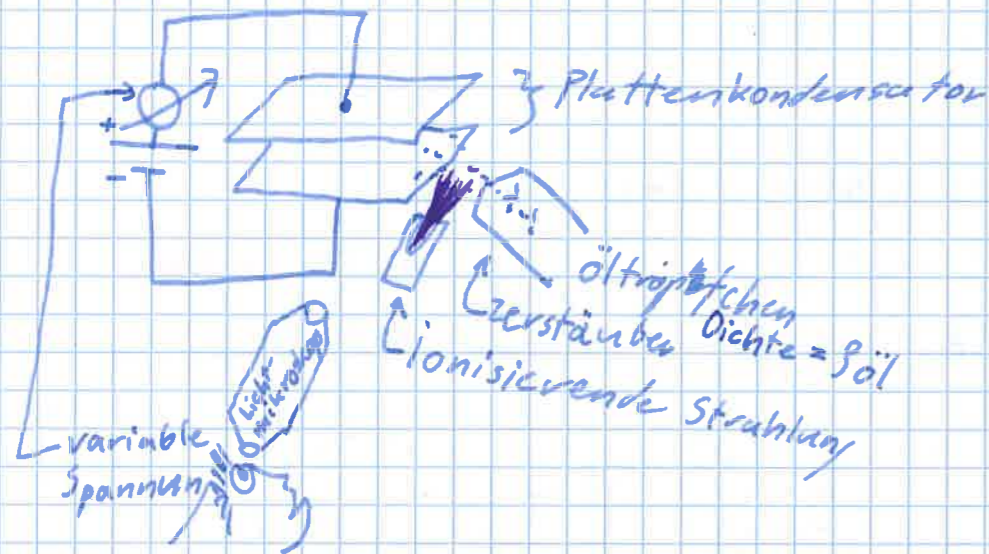
In der Natur ungf. 100 Elementarteilchen  
Niemal geladen, dann  $\pm e$   
↳ Elementarladung

$e = 1,602 \cdot 10^{-19}\text{C}$

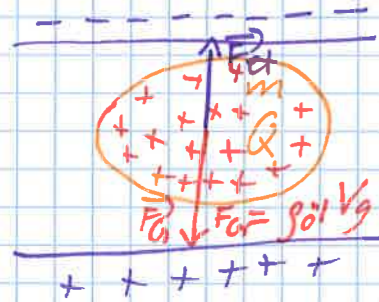
Quarks  $\rightarrow$  hypothetische Teilchen:  
Drittels-Ladung ( $\frac{e}{3}$ )



(Historischer) Versuch von Millikan



$Q \hat{=} elektrische Ladung$



Wirkung	Bewegung
$F_G > F_{el}$	↓
$F_G = F_{el}$	↔
$F_G < F_{el}$	↑

Aus Durchmesser & Dichte  $\rightarrow F_G$  messbar

$F_{el}$  & elektr. Ladung  $\hat{=} proportional$  gemessene Ladungen



$\Rightarrow$  erstmalige Messung der Elementarladung.

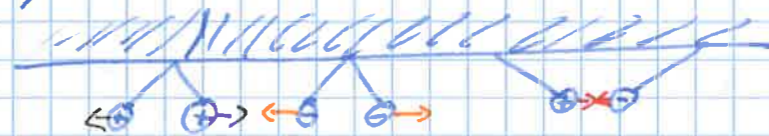
Ladungserzeugung & -vernichtung in der Natur  
 Positron (+e), Antiteilchen vom Elektron  
 Elektron (-e), Antimaterie  
 Paarbildung



$\Rightarrow$  Annihilation:  $e^+ + e^- \rightarrow 2$  Photonen / leichter Energie (Impulserhaltung)

Fazit: Im Universum gleich viel + wie -

Regel:



Coulombsches Gesetz:



Gilt für punktförmige Ladungen

$$F_c = \frac{1}{4\pi\epsilon} \cdot \frac{|Q_1 \cdot Q_2|}{r^2}$$

$\epsilon$ : Epsilon  
 Elektrische Feldkonstante hier meist  $\epsilon_0$   
 Einheitsvektor (zeigt Richtung der Kraft an)

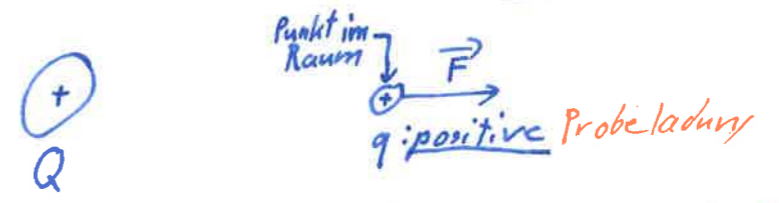
$\epsilon_0$ : Elektrische Feldkonstante

$$E = \epsilon_0 \cdot E_r$$

$\epsilon_r$ : Dielektrizitätszahl  
 im Wasser  $\epsilon_r \approx 80$   
 " Vakuum  $\epsilon_r = 1$   
 in der Luft  $\epsilon_r \approx 1,0005 \approx 1$

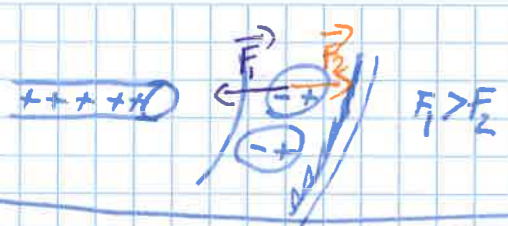


Elektrische Feldstärke

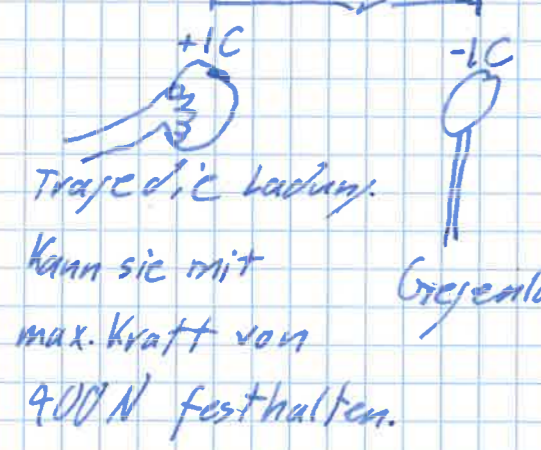


Kraft auf Probeladung ist proportional zur Probeladung. Somit ist  

$$\vec{E} = \frac{\text{Kraft auf Probeladung}}{\text{Probeladung}}$$
 Elektrische Feldstärke  
 unabhängig v. der Probeladung  
 Die elektrische Feldstärke ist gleich einer Kraft auf eine (positive) Probeladung, dividiert durch die Probeladung.



Elektrostat. Kräfte sind „starke“ Kräfte. Aus Schwerkraft Natur  
Grundlagenfach



Wie nahe kann ich mich  
 Gegenladung bewegen, ohne  
 dass mir die Hand entwisst  
 wird?

Antwort:  $F = 400 \text{ N} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{|Q^2|}{r^2} \rightarrow r = \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{|Q^2|}{F}}$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = \frac{1}{4\pi \cdot 8,854 \cdot 10^{-12}} = 8,99 \cdot 10^9 \approx 9 \cdot 10^9$$

$$r = \sqrt{\frac{1^2 \cdot 9 \cdot 10^9}{400}} = 4,7 \text{ km}$$

Influenz: Ladungsverteilung unter dem Einfluss von Ladungen

Verleiche punktförmige & kugelförmige Ladungen. (Metallkugeln!)

	Anziehung	Abstoßung
punktförmig		
kugelförmig		

Ordne Beträge der Kräfte  $F_1, F_2, F_3$  &  $F_4$  und begründe.  
 Lsg:  $F_4 < F_1 = F_2 < F_3$  Begründung: Ladungsverteilung