8.1. Kinetische Theorie der Wärme

Definition: Ein ideales Gas ist ein System von „harten” Massenpunkten, die untereinander und mit den Wänden elastische Stöße durchführen und keiner anderen Wechselwirkung unterliegen.

Kinetische Theorie $\Rightarrow$

Zustandsgleichung:

$$p\,V = N\,k\,T = \tfrac{1}{3}\,N\,m\left\langle v^2 \right\rangle$$

N = Anzahl der Gasmoleküle in V

m = Masse eines Gasmoleküls

$\vec{v}$ = statistisch verteilte Geschwindigkeit der Gasmoleküle

8.1. Kinetische Theorie der Wärme

Zustandsgleichung: $$\boxed{p\,V = N\,k\,T = \tfrac{1}{3} N\,m \left\langle v^2 \right\rangle}$$

Spezialfall: Stoffmenge 1 mol $\leftrightarrow$ $N = N_A$

Def.: Allgemeine Gaskonstante $R = N_A k = 8{,}31\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$

Folgerung: $$\boxed{p\,V_{mol} = R\,T}$$

Folgerung: Mittlere kinetische Energie eines Gasmoleküls

$$\boxed{W \equiv \left\langle E_{kin} \right\rangle = \tfrac{m}{2} \left\langle v^2 \right\rangle = \tfrac{3}{2} kT}$$

Verallgemeinerung: #Freiheitsgrade der Bewegung = f

$$\boxed{W = \tfrac{f}{2} kT}$$

Ideales Gas: $f = 3$ Freiheitsgrade der Translation (x,y,z)

8.1. Spezifische Molwärme (ideales Gas)

f = #Freiheitsgrade $\rightarrow$ Translation, Rotation, Schwingung

a) V = const.:

mittlere kin. Energie pro Molekül: $W = \frac{f}{2} kT$

$\Rightarrow$ innere Energie: $U = N_A W = \frac{f}{2} RT$

Zufuhr der Wärmemenge $\Delta Q \Rightarrow \quad \Delta U = \Delta Q = \frac{f}{2} R \cdot \Delta T$

Spezifische Molwärme bei konstantem Volumen

$$C_V = \left.\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right|_{V=\text{const.}} = \frac{f}{2} R$$

8.1. Spezifische Molwärme (ideales Gas)

b) p = const.: $pV = RT \quad \Rightarrow \quad p\,\Delta V = R\,\Delta T$

Volumenarbeit des Gases bei Temperaturänderung

Zufuhr der Wärmemenge $\Delta Q \Rightarrow$

- Änderung der inneren Energie $\quad \Delta U = \frac{f}{2} R \cdot \Delta T$
- Volumenarbeit bei p = const. $\quad p\,\Delta V = R \cdot \Delta T$

Energieerhaltung (1. Hauptsatz, s.u.) $\Rightarrow$

$$\Delta Q = \Delta U + p\,\Delta V = \frac{f}{2} R \cdot \Delta T + R \cdot \Delta T \equiv C_p \cdot \Delta T$$

C_V

Spezifische Molwärme bei konstantem Druck

$$C_p = \left.\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right|_{p=\mathrm{const}} . = C_V + R = \frac{f+2}{2} R$$

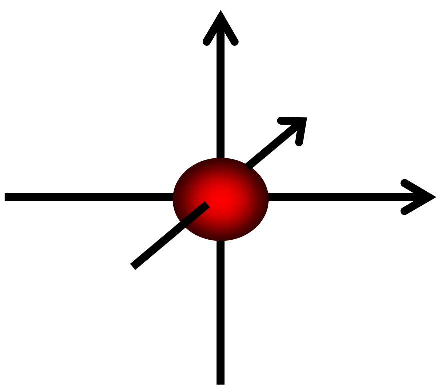
8.1. Adiabatenindex

c) Definition: Adiabatenindex

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

Messung von κ $\rightarrow$ Messung von f ($\rightarrow$ Molekülstruktur des Gases)

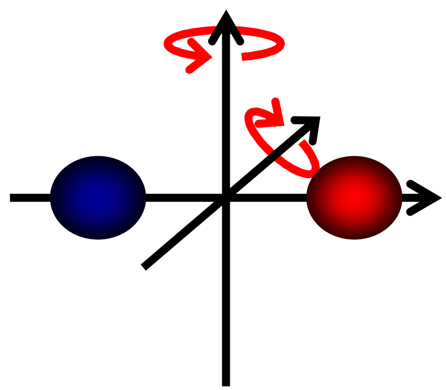
einatomig



f = 3 (Translation)

κ = 5/3

zweiatomig

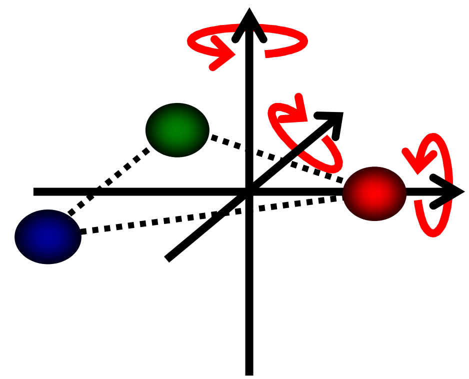


f = 3 (Translation)

+ 2 (Rotation)

κ = 7/5

dreiatomig



f = 3 (Translation)

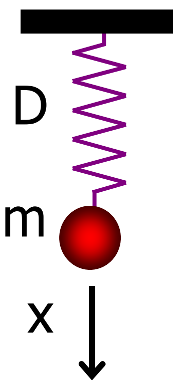
+ 3 (Rotation)

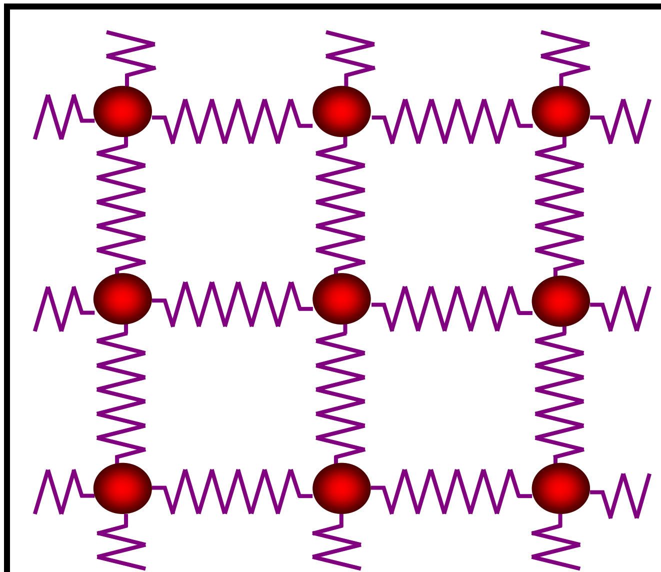
κ = 8/6

Schwingungsmoden $\rightarrow$ erst bei sehr großen T (Quantenmechanik)

8.1. Spezifische Wärme von Festkörpern

Schwingungen der Gitteratome: Phononen
Mittlere Energie einer Schwingungsmode:





$$E = T + V = \text{const.}$$

$$T = \tfrac{1}{2} m \dot{x}^2 \qquad V = \tfrac{1}{2} D x^2$$

$$x(t) = A \sin(\omega t + \varphi)$$
$$\dot{x}(t) = A\omega \cos(\omega t + \varphi) \qquad \omega = \sqrt{\frac{D}{m}}$$

$$\Rightarrow \quad \langle x^2 \rangle = \tfrac{1}{2} A^2 \qquad \langle \dot{x}^2 \rangle = \tfrac{1}{2} \omega^2 A^2$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\langle T \rangle =} \tfrac{1}{4} m \omega^2 A^2 = \tfrac{1}{4} m \tfrac{D}{m} A^2 = \tfrac{1}{4} D A^2 \boxed{= \langle V \rangle}$$

3 Schwingungsrichtungen $\Rightarrow$ $f = 3$ (kinetisch) + 3 (potentiell) = 6

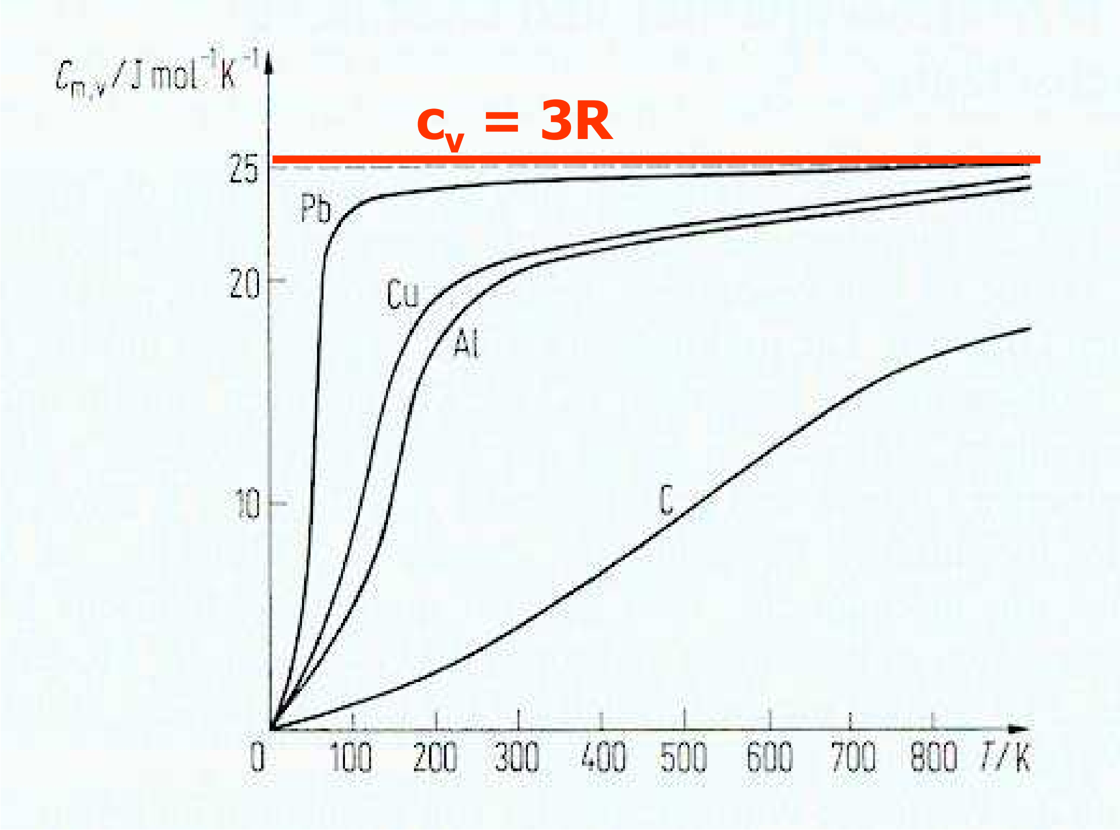
$\Rightarrow$ **Regel von Dulong Petit:** $C_V = \tfrac{f}{2} R = 3R$

versagt für $T \to 0K \to$ **Quantenmechanik**

8.1. Einfrieren von Freiheitsgraden

Gase: **Einatomig: f=3**, **Zweiatomig: f=5**

$$c_v = \frac{f}{2} \cdot R$$



Gleiches Phänomen bei Festkörper bei tiefen Temperaturen

Aber: nicht durch klassische Theorie erklärbar

Abweichung vom Gesetz Von Dulong-Petit

8.2. Wärmeleitung und Diffusion

Statistische Transportphänomene:

- Energietransport $\leftrightarrow$ Wärmeleitung
- Massentransport $\leftrightarrow$ Diffusion
- Impulstransport $\leftrightarrow$ innere Reibung

Voraussetzung: räumliche Variationen von

- Temperatur T $\Rightarrow$ Wärmetransport
- Dichte ρ bzw. Konzentration $\Rightarrow$ Massentransport
- Geschwindigkeit $\vec{v}$ $\Rightarrow$ Impulstransport
- …

8.2. Diffusion

Teilchenstrom $\propto$ Konzentrationsgefälle $\Rightarrow$

Ficksches Gesetz: $\vec{j} = -D \cdot \vec{\nabla} n$

$\vec{j} = \langle n \vec{v} \rangle =$ mittlere Teilchenstromdichte

$n =$ #Teilchen pro Volumen

$D =$ Diffusionskonstante $\quad [D] = m^2 s^{-1}$

Teilchenanzahl bleibt erhalten

$\Rightarrow$ Kontinuitätsgleichung: $\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \vec{j} = 0$

$\Rightarrow$ Diffusionsgleichung: $\frac{\partial n}{\partial t} - D \cdot \Delta n = 0$

Mikroskopische Theorie $\Rightarrow$ $D = \frac{1}{n \sigma} \sqrt{\frac{\rho k T}{9 \pi m}} \propto \sqrt{\frac{T}{m}}$

(σ = Stoß-Wirkunsquerschnitt der Moleküle, $[\sigma] = m^2$)

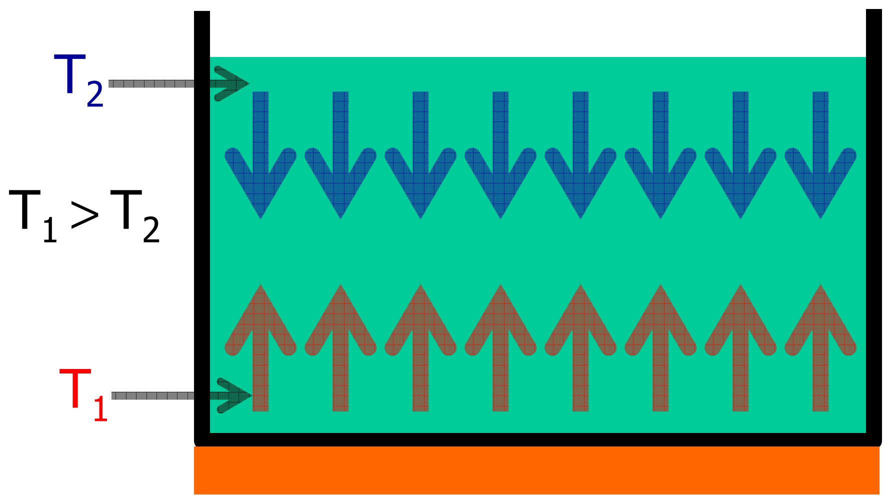
8.2. Wärmeleitung

Drei Typen:

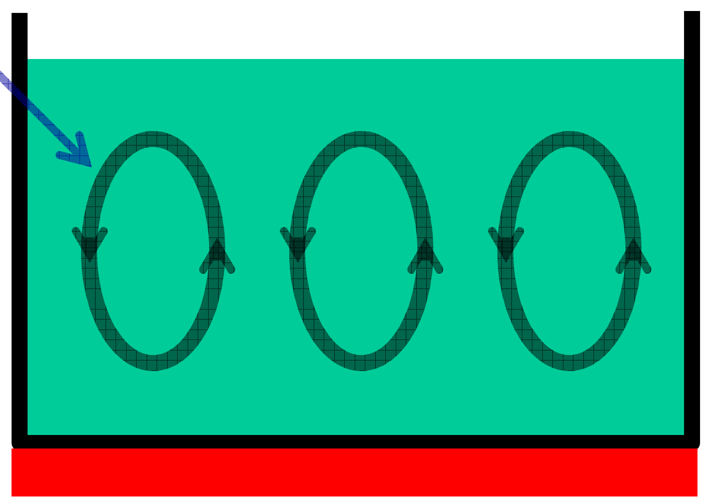
- Leitung ohne Massentransport z.B. in Festkörpern
- Elektromagnetische Strahlung (d.h. auch durchs Vakuum)
- Leitung mit Massentransport, <u>Konvektion</u> (Flüssigk., Gase)

Bénard-Zelle
(Konvektionszelle)

Bénard-Instabilität:
Spontane Strukturbildung (Selbstorganisation)



schwache Heizung

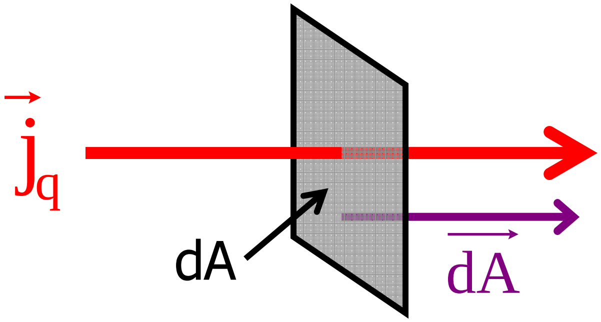


starke Heizung

8.2. Wärmeleitung ohne Massentransport

Def.: Wärmestromdichte : $\vec{\dot{j}}_q$

$$\frac{dQ}{dt} = \vec{\dot{j}}_q \cdot \overrightarrow{dA}$$



dQ = Wärmedurchgang pro dt

$\vec{\dot{j}}_q \propto$ Temperaturgefälle $\Rightarrow$

$$\boxed{\vec{\dot{j}}_q = -\lambda \vec{\nabla} T}$$

λ = Wärmeleitfähigkeit

$$[\lambda] = \mathrm{W\ K^{-1}\ m^{-1} = J\ K^{-1}\ m^{-1}\ s^{-1}}$$

Kontinuitätsgleichung: $\frac{1}{V}\frac{\partial Q}{\partial t} + \vec{\nabla}\vec{\dot{j}}_q = 0$ mit $\boxed{\frac{1}{V}\frac{\partial Q}{\partial t} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t}}$

Dichte

spez. Wärme

$\Rightarrow$ **Wärmeleitungsgleichung:** $\frac{\partial T}{\partial t} - \underbrace{\frac{\lambda}{\rho c}}_{\text{Temperaturleitwert}} \cdot \Delta T = 0$

8.2. Wärmeleitfähigkeit von Metallen

Spezialfall: Metalle

Freie Leitungselektronen $\leftrightarrow$ große elektrische Leitfähigkeit

$\Updownarrow$

kleine Masse $\leftrightarrow$ $\langle v^2 \rangle$ groß $\leftrightarrow$ große Wärmeleitfähigkeit

Empirischer Befund:

Wiedemann-Franz-Gesetz

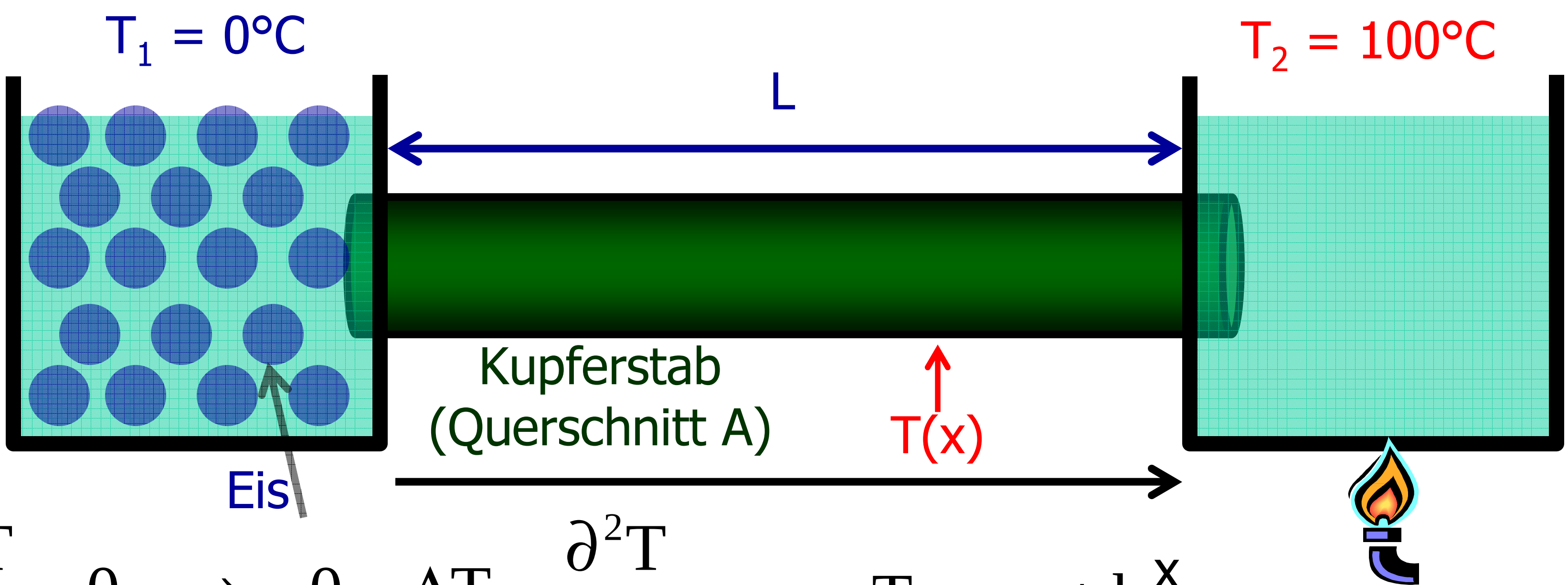
$$\frac{\lambda}{\sigma_{el}} = \text{const.}(T)$$

Faustregeln: $\lambda_{\text{Metall}} \gg \lambda_{\text{fester Nichtleiter}} \gg \lambda_{\text{Flüssigkeit}} \gg \lambda_{\text{Gas}}$

$$\left.\frac{\lambda}{\rho c}\right|_{Festkörper} \gg \left.\frac{\lambda}{\rho c}\right|_{Gas} \gg \left.\frac{\lambda}{\rho c}\right|_{Flüssigkeit}$$

8.2. Wärmeleitfähigkeit von Metallen

Beispiel: Stationäres Temperaturgefälle im dynamischen Gleichgewicht



$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad \Rightarrow \quad 0 = \Delta T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \Rightarrow \quad T = ax + b$$

Randbedingungen

$$\Rightarrow \quad \boxed{T = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{L} x}$$

Wärmefluss: $\boxed{P = A \cdot j_q = -A\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = A\lambda \frac{T_1 - T_2}{L}}$ Messe P $\Rightarrow \lambda$

8.2. Wärmestrahlung

Physik IV $\Rightarrow$

Stefan-Boltzmann-Strahlungsgesetz

$$\frac{dW}{dt} = A \cdot \sigma \cdot T^4$$

$\frac{dW}{dt} =$ elektromagnetische Strahlungsleistung (Wärmestrahlung)

A = Oberfläche

σ = Stefan-Boltzmann-Konstante

Kirchhoffsches Gesetz: σ groß $\Leftrightarrow$ Oberfläche ist guter Absorber

Idealer Absorber $\leftrightarrow$ idealer schwarzer Körper

$$\Rightarrow \quad \sigma = \sigma_{max} = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5{,}670400(40) \cdot 10^{-8}\,\mathrm{W m^{-2} K^{-4}}$$