

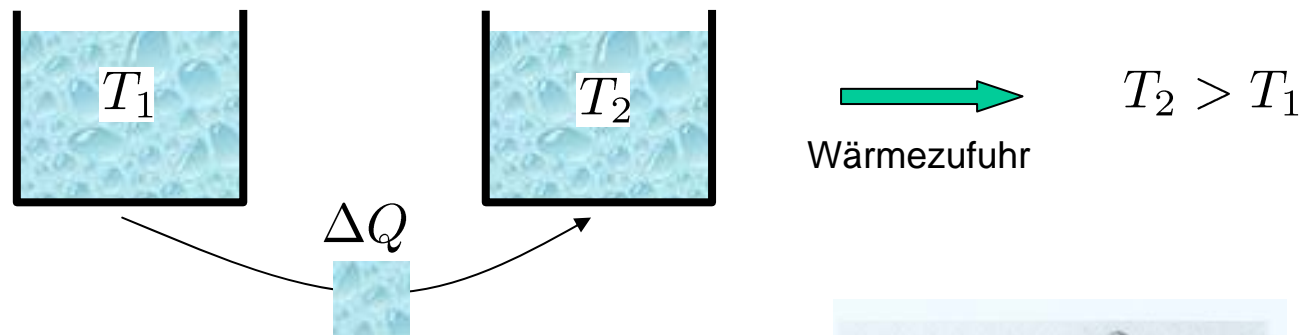
# IV. Wärmelehre

## 1. Wärme und der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

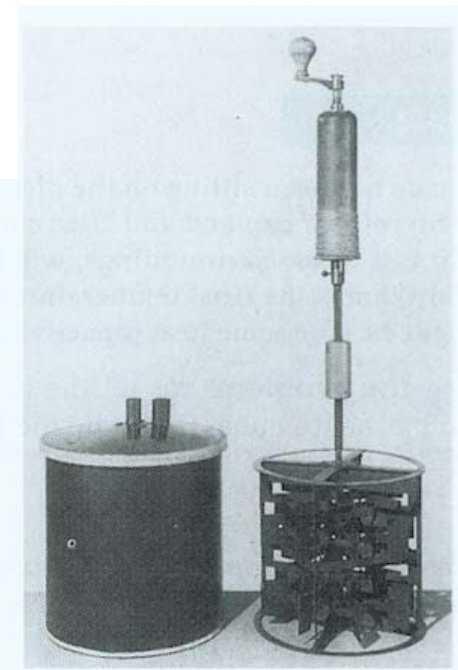
### 1.1. Grundlagen

Historisch: Wärme als „Stoff“, der übertragen und in beliebiger Menge erzeugt werden kann.

Übertragung:



Joulesche Apparatur zur Wärmeerzeugung:



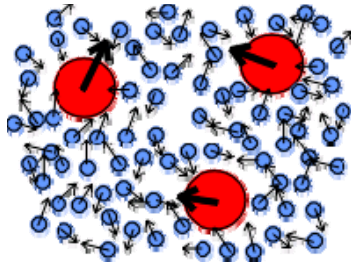
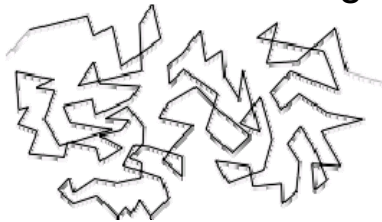
Korpuskulartheorie (Newton 1643 – 1727)

Erfolgreiche Anwendung der Theorie der Mechanik auf Wärmelehre

➡ L. Boltzmann: Wärme ist ungeordnete Teilchenbewegung

(direkte Beobachtung unter dem Mikroskop

➡ Brownsche Bewegung)



L. Boltzmann 1844-1906

### Zusammenfassung verschiedener Beobachtungen:

Gesetz von Boyle (1627 – 1641)

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

Gesetz von Gay-Lussac (1778 – 1850)

$$V = c \cdot T \quad \text{bei konstantem Druck}$$

Insgesamt gilt:

Anzahl der Teilchen im Gas

$$\begin{aligned} p \cdot V &= N \cdot k_B \cdot T \\ &= n \cdot R \cdot T \end{aligned}$$

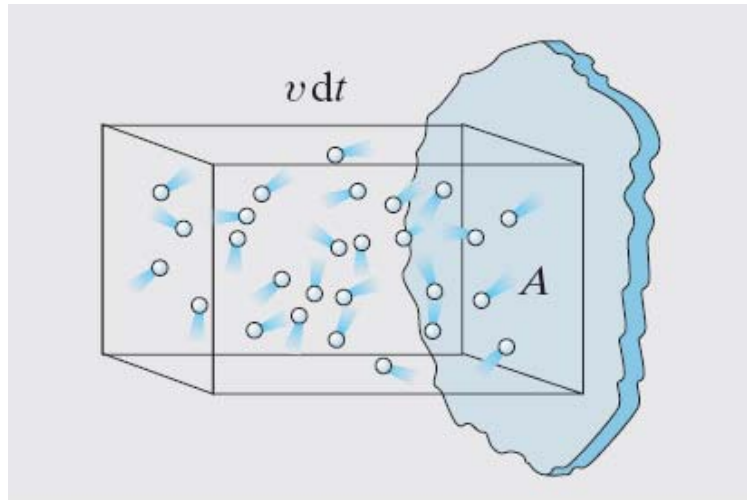
**Ideales Gasgesetz**

Anzahl der Teilchen in einem Mol

Mit:

$1 \text{ mol}$	$= 6,022 \cdot 10^{23}$	Stoffmenge
$k_B$	$= 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$	Boltzmann-Faktor
$R$	$= k_B \cdot N_A = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	universelle Gaskonstante
$N_A$	$= 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Avogadro-Konstante

Erklärung im korpuskularen Konzept:



[Gerthsen]

Der Kasten der Länge  $v dt$  und Grundfläche  $A$  enthält  $n Av dt$  Moleküle mit  $n = N/V$ .

$1/6$  davon treffen pro Zeiteinheit auf die Wand.

$$\text{Impulsübertrag: } dI = 2mv \frac{1}{6} n Av dt$$

$$\text{Druck: } p = dI / A dt = \frac{1}{3} mnv^2$$

$$p = \frac{1}{V} \frac{2}{3} \underbrace{N \frac{1}{2} mv^2}_{\text{kinet. Energie } \langle u \rangle}$$

Setzt man nun für die mittlere kinetische Energie:  $\langle u \rangle = \frac{3}{2} \cdot N \cdot k_B \cdot T$

So folgt das ideale Gasgesetz:  $p = \frac{1}{V} N k_B T$

Allgemeiner gilt der Gleichverteilungssatz:

Im thermodynamischen Gleichgewicht entfällt auf jeden Freiheitsgrad  $f$  die mittlere Energie

$$u = \frac{1}{2} \cdot k_B \cdot T$$

Ein System mit  $f$  Freiheitsgraden hat also die mittlere Energie  $u = \frac{f}{2} \cdot k_B \cdot T$

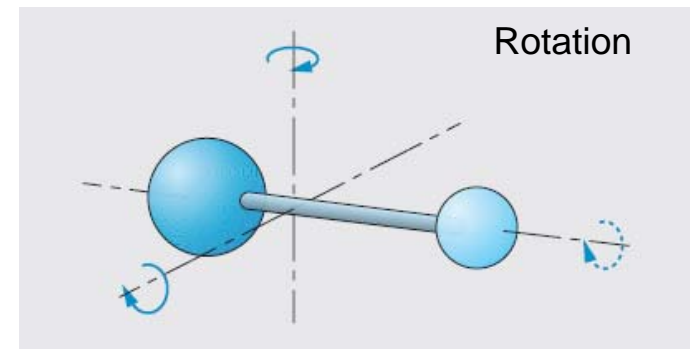
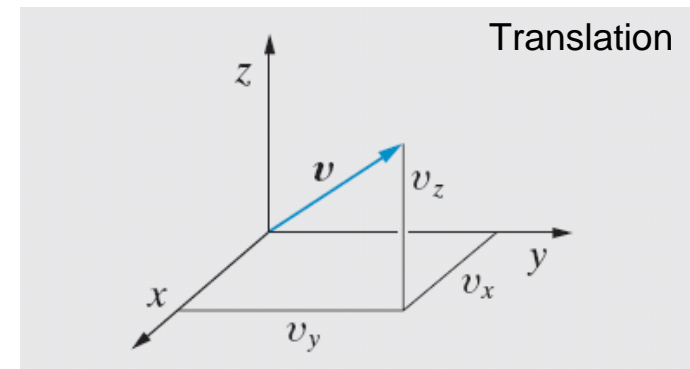
$u = u(T)$  d.h., die mittlere Energie hängt nur von der Temperatur ab!

Ein einatomiges Gas besitzt 3 Freiheitsgrade der Bewegung.

Allgemeiner gilt:

Translation: 3 Freiheitsgrade

Rotation: 3 Freiheitsgrade



## 1.2. Temperatur + Wärmekapazität

### 1.2.1. Temperaturmessung

0. Hauptsatz:

„Sind zwei Körper mit jeweils einem 3. Körper im Gleichgewicht, so sind Sie miteinander im Gleichgewicht.“

Die Temperatur kann auf verschiedene Weise gemessen werden.

#### a) Ausdehnung von Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen

$L(T) = L_0(1 + \alpha \cdot T)$  mit dem linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$ .

$V(T) = L_0^3(1 + \alpha \cdot T)^3 \approx V_0(1 + 3\alpha \cdot T) = V_0(1 + \gamma \cdot T)$

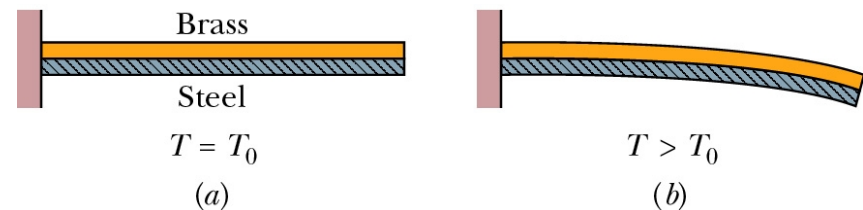
mit dem räumlichen Ausdehnungskoeffizienten  $\gamma$ .

Feste Körper:  $\alpha = 1 - 20 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$

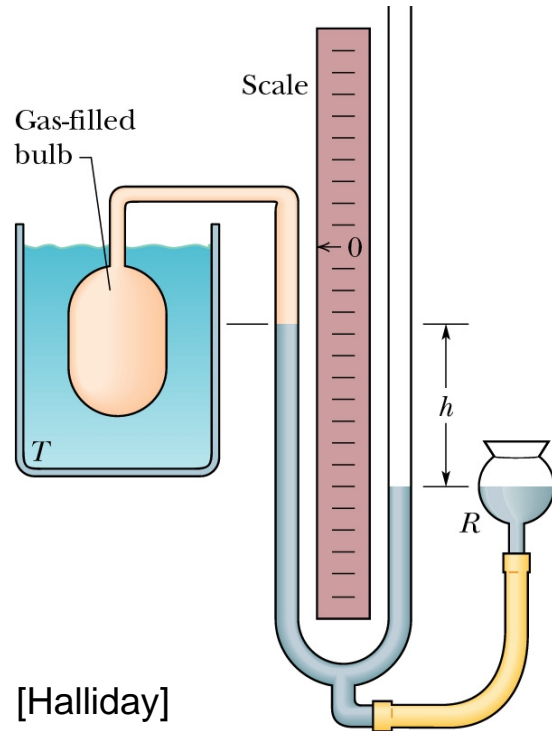
Flüssigk.:  $\gamma = 1 - 10 \cdot 10^{-4} \cdot \text{K}^{-1}$

Gase:  $\gamma \approx 3 - 4 \cdot 10^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$

Beispiel Thermoschalter:



## Funktion eines Gasthermometers



$$\rho g h = \Delta p = p(T) - p(T = 0^\circ)$$

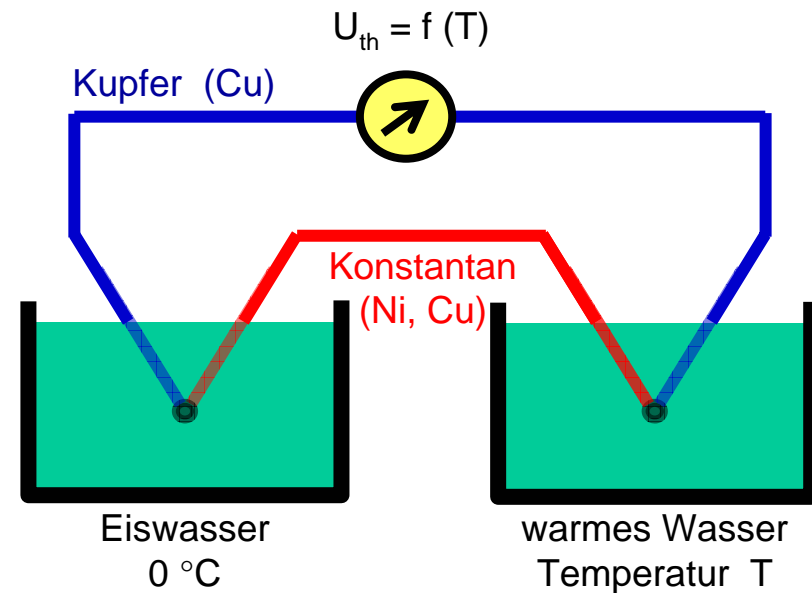
[Halliday]

### b) Änderung des elektrischen Widerstandes

$$R = R(T)$$

### c) Thermospannung

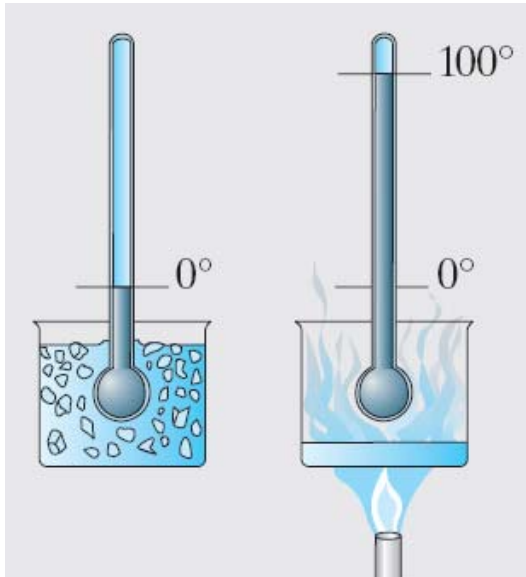
Die rechte Abbildung zeigt ein Thermoelement.



[Lohse]

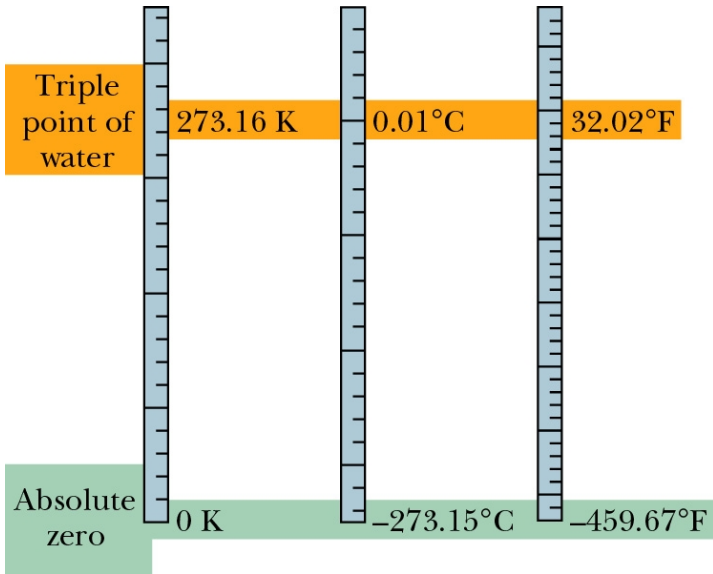
Temperaturskalen:

<b>Celsius</b>	0,01° Tripelpunkt von Wasser	100° Siedepunkt von Wasser
----------------	------------------------------------	----------------------------------



[Gerthsen]

<b>Fahrenheit</b>	0° Eis / Salz Mischung	212° Siedepunkt Wasser
-------------------	------------------------------	------------------------------

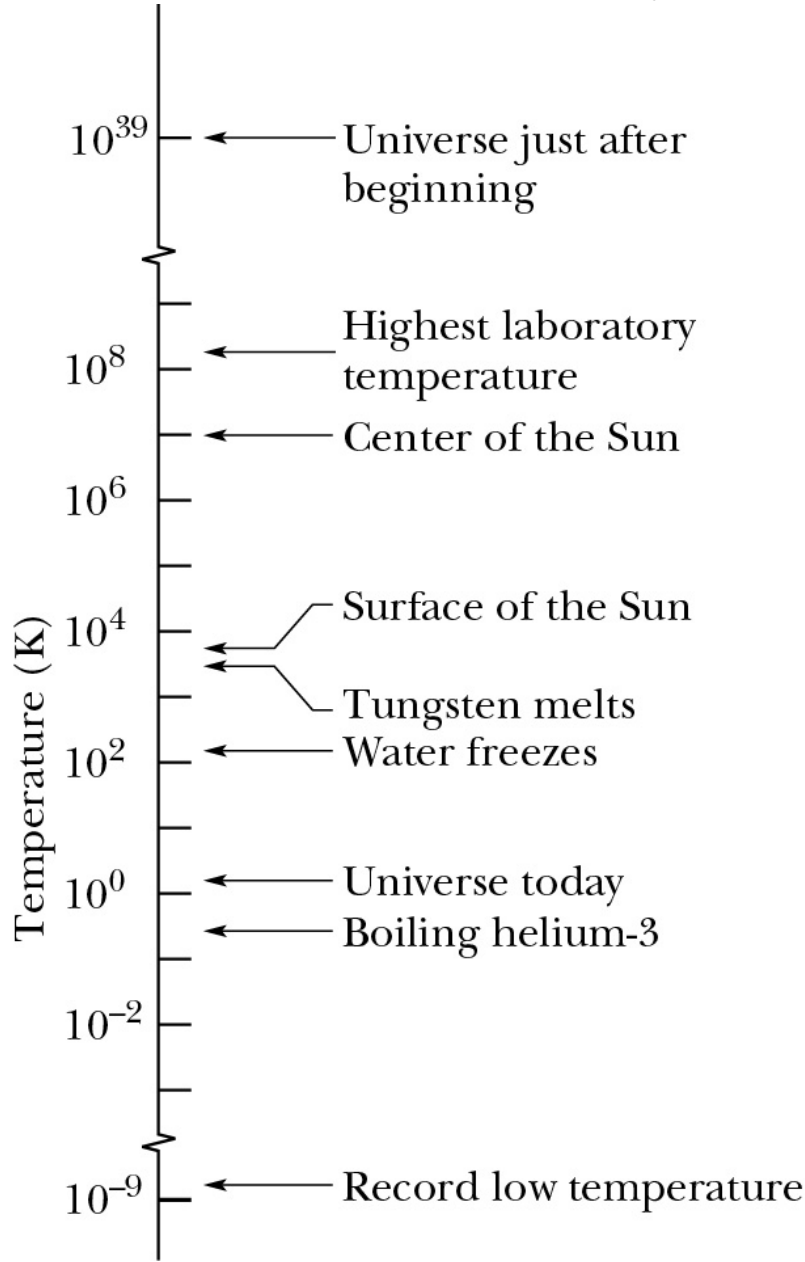
$$T_C = \frac{5}{9} (T_F - 32^\circ)$$


[Halliday]

<b>Absolute Temperatur (Kelvinskala)</b>	0K absoluter Nullpunkt	273.15 K Tripelpunkt von Wasser
--	------------------------------	---------------------------------------



Beispiel für Temperaturen [Halliday]



## 1.2.2. Wärmekapazität

$$\text{Def.: Wärmekapazität} \quad Q = C \cdot \Delta T \quad [C] = \frac{J}{K}$$

$C$  = Wärme, die benötigt wird, um die Temperatur einer Substanz um  $1 K$  zu erhöhen

$$\text{Def.: spezifische Wärmekapazität} \quad c^m = \frac{C}{m} \quad [c^m] = \frac{J}{K \cdot kg}$$

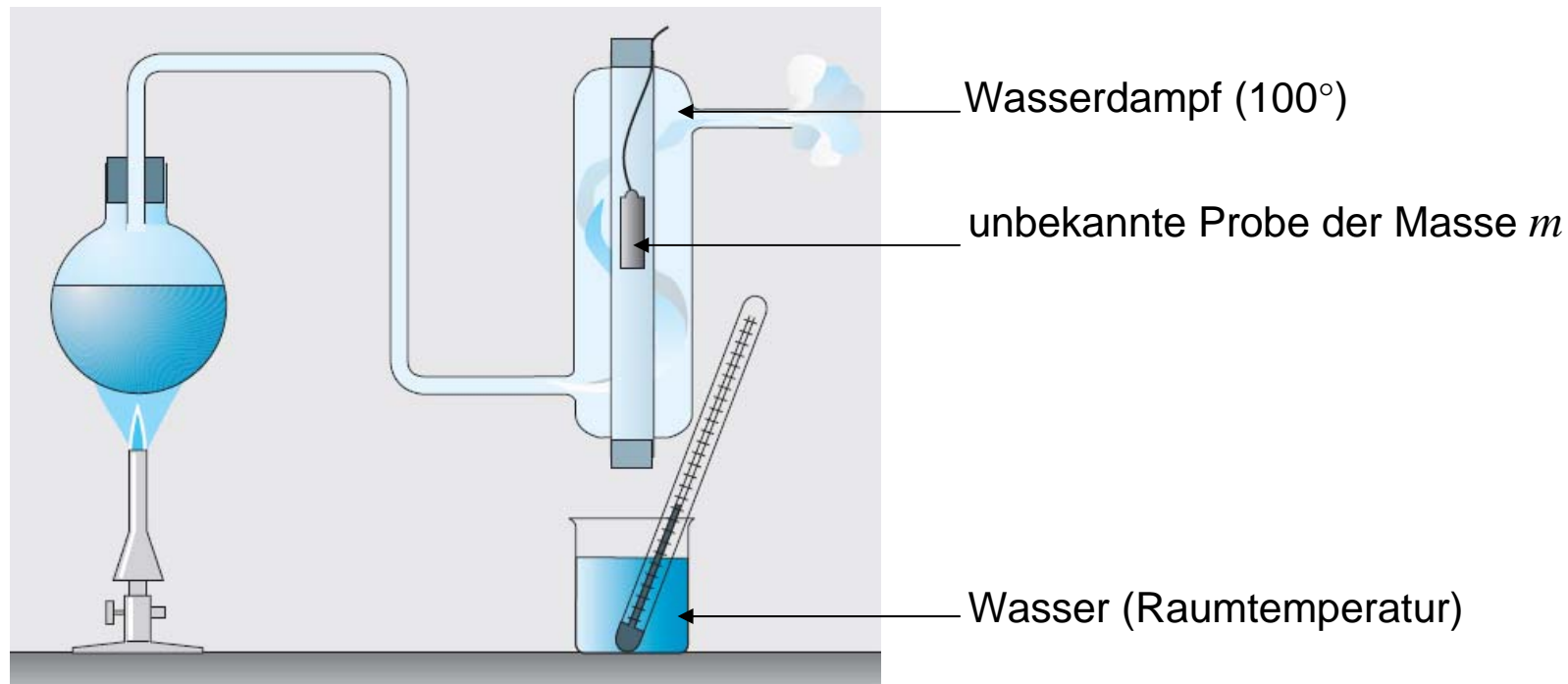
$$\text{Def.: molare Wärmekapazität} \quad G = \frac{C}{n} \quad [G] = \frac{J}{K \cdot mol}$$

1cal = Wärmemenge um 1 g H<sub>2</sub>O um 1 K zu erhitzen

$$1\text{cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}}^m = 4,184 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

Die spezifische Wärme kann in einem Mischungskalorimeter bestimmt werden.



Es ist:  $Q = m \cdot c \cdot \Delta T$

$$Q = \underbrace{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} (T_{\text{Raum}} - T_{f_i})}_{\text{Übertragung von } \Delta Q} = \underbrace{m \cdot c (T_{100^\circ} - T_{f_i})}_{\text{Übertragung von } \Delta Q}$$

somit:

$$c = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \left( \frac{T_R - T_{f_i}}{T_{100^\circ} - T_{f_i}} \right)$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = 4,18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

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

$$c_{\text{Fe}} = 460 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

$$c_{\text{Cu}} = 385 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

## Spezifische Wärme einiger Stoffe

Specific Heats and Molar Specific Heats of Some Solids and Liquids			
Substance	$c$ , kJ/kg·K	$c$ , kcal/kg·K or Btu/lb·F°	$c'$ , J/mol·K
Aluminum	0.900	0.215	24.3
Bismuth	0.123	0.0294	25.7
Copper	0.386	0.0923	24.5
Glass	0.840	0.20	
Gold	0.126	0.0301	25.6
Ice (−10°C)	2.05	0.49	36.9
Lead	0.128	0.0305	26.4
Silver	0.233	0.0558	24.9
Tungsten	0.134	0.0321	24.8
Zinc	0.387	0.0925	25.2
Alcohol (ethyl)	2.4	0.58	111
Mercury	0.140	0.033	28.3
Water	4.18	1.00	75.2

Spezifische Wärme idealer Gase:

$$W = F \cdot \Delta x = p \cdot A \cdot \Delta x = p \cdot \Delta V$$

$$\Rightarrow \Delta Q_m = p \cdot \Delta V_m + c_v^m \cdot \Delta T$$

Dabei steht der Index  $m$  für spezifische Größen (d.h. pro mol).

Speziell ist:

$c_v^m$  = spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen

Aus der idealen Gasgleichung folgt:

$$p \cdot \Delta V_m = R \cdot \Delta T$$

$$\Rightarrow \Delta Q_m = (R + c_v^m) \cdot \Delta T$$

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

Def.:  $c_v^m$  = spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$c_p = c_v + R$$

Bem.: Der Index  $m$  wird bei der spez. Wärmekapazität oft weggelassen und diese dann meist nur mit  $c$  bezeichnet.

Def.: Adiabatenindex oder Adiabatenexponent  $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$

Aus der idealen Gasgleichung folgt:

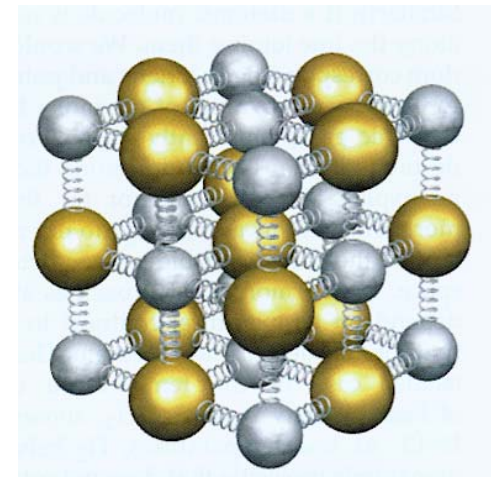
$$U = \frac{f}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$$
$$\Rightarrow c_v = \frac{f}{2} R ; c_p = \left( \frac{f}{2} + 1 \right) \cdot R$$
$$\kappa = \frac{f + 2}{f}$$

In einem klassischen Modell eines festen Körpers sind die Atome raumfest, können aber Schwingungen und Rotationen durchführen. Somit:

Für feste Körper (6 Freiheitsgrade) folgt:

$$c_v = 3R$$

Gesetz von Dulong-Petit

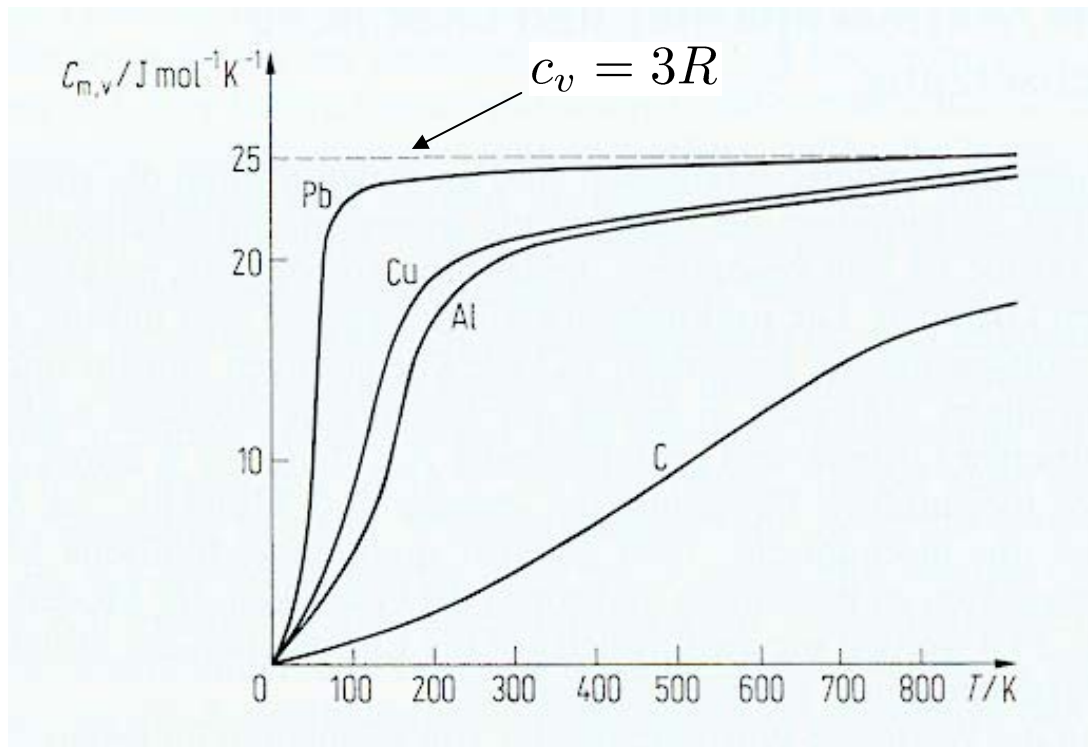


Für Gase findet man:

Einatomige Gase:  $c_v = \frac{3}{2} \cdot R$

Zweiatomige Gase:  $c_v = \frac{5}{2} \cdot R$  ← Einfrieren von Freiheitsgraden

Das „Einfrieren“ wird auch bei Festkörpern bei tiefer Temperatur beobachtet. Es kann nicht durch eine klassische Theorie erklärt werden!

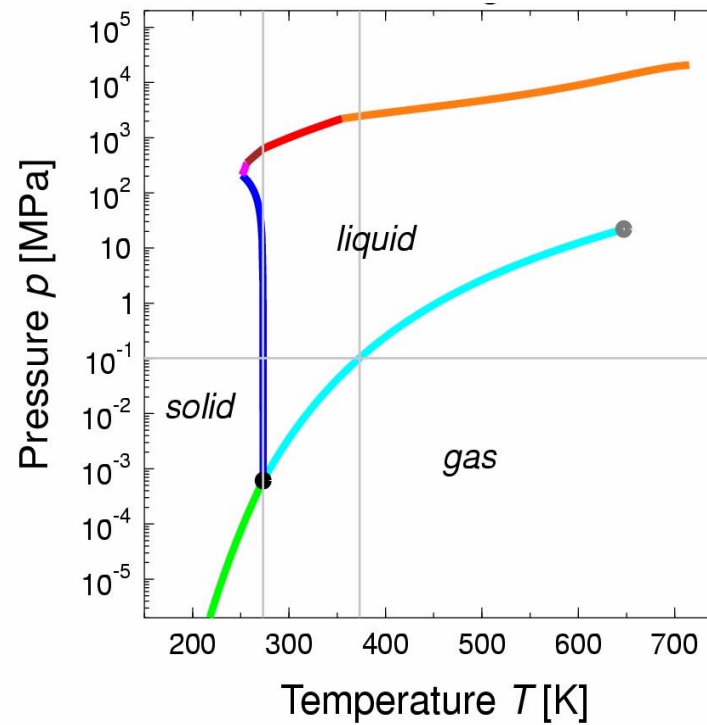


Experimentelle Beobachtung einer Abweichung vom Dulong-Petit-Gesetz

## Latente Wärme

Def.: Die bei einem Phasenübergang umgesetzte Wärme heißt latente Wärme.

rechts: Phasendiagramm von Wasser



z.B. fest ↔ flüssig  $Q^{sm} = m \cdot L^{sm}$  „Schmelzwärme“

z.B. flüssig ↔ gasförmig  $Q^v = m \cdot L^v$  „Verdampfungswärme“

Beispiel Wasser (H<sub>2</sub>O):  $L^{sm} = 333,5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$

$$L^v = 2257 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$



## 1.3. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

### 1.3.1. Einige Definitionen

Der Zustand eines Systems ist bestimmt durch Zustandsvariablen  $Z_i$   
(Beispiel ideales Gas  $p, V, T, n$ ).

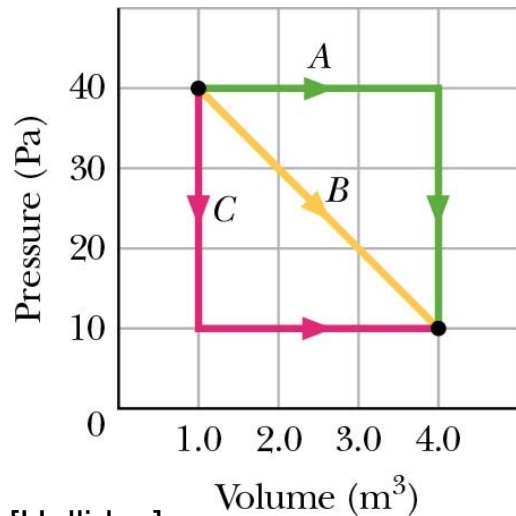
Def.: Eine Zustandsgleichung ist eine Funktion  $f(Z_1, \dots, Z_n) = 0$ .

Sie definiert eine Hyperfläche im Zustandsraum.

Beispiel: Ideale Gasgleichung  $p \cdot V - n \cdot k \cdot T = 0$

Eine Zustandsfunktion  $Z(Z_1, \dots)$  ist durch  $Z_1, \dots, Z_m$  eindeutig bestimmt

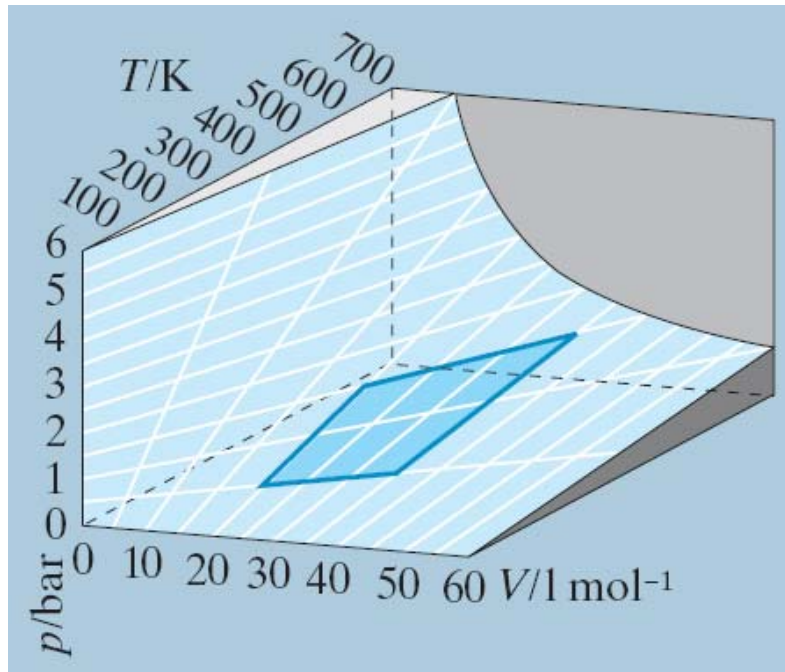
Def.: Ein quasistatischer Prozess ist eine Zustandsveränderung, bei der das System stets im thermodynamischen Gleichgewicht bleibt.



[Halliday]

Thermodynamische Prozesse können z.B. in einem P-V-Diagramm dargestellt werden.

Das Beispiel zeigt drei Beispiele für den Übergang vom Zustand  $(p_1, V_1)$  in den Zustand  $(p_2, V_2)$



[Gerthsen]

Durch die ideale Gasgleichung

$$p \cdot V - n \cdot k \cdot T = 0$$

festgelegte Hyperfläche (hellblau) im p-V-T-Raum.

Weitere Zwangsbedingungen (z.B.  $V = \text{const.}$  oder  $p = \text{const.}$ ) legen eindimensionale Wege im p-V-T-Raum fest (Isochoren und Isobaren, weiß gezeichnet)

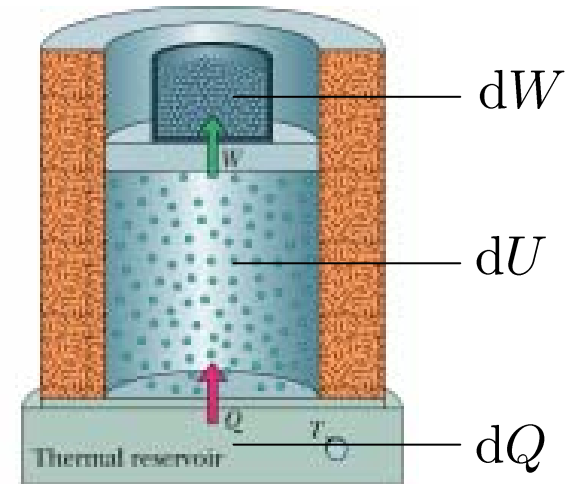
### 1.3.2. Der 1. Hauptsatz

Der 1. Hauptsatz ist eine andere Form des Energieerhaltungssatzes:

$$dU = dQ + dW$$

Änderung der inneren Energie      zu-/abgeführte Wärmemenge      vom/am System geleistete Arbeit

$W$  ist negativ, wenn das System selbst Arbeit leistet.



[Halliday]

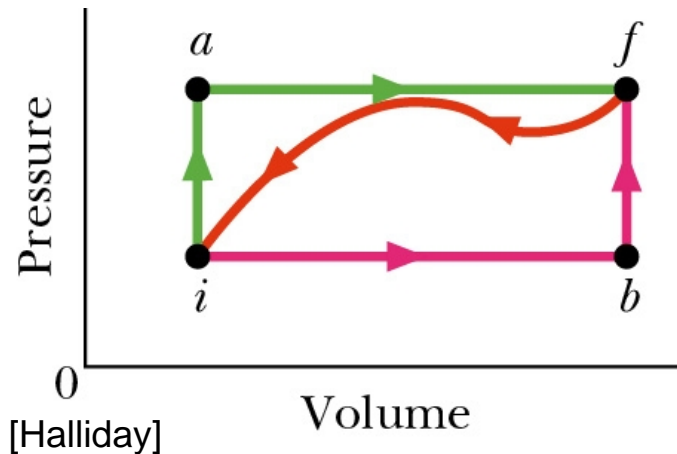
$$dU = dQ - p \cdot dV$$

Ideales Gas

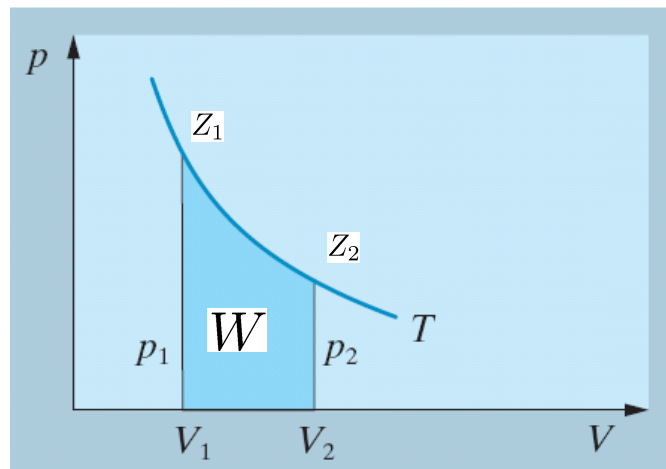
Es gibt kein Perpetuum Mobile 1. Art.

## 1.4. Zustandsänderungen / Thermodynamische Prozesse

Zur einfacheren Beschreibung von (quasistatischen) thermodynamischen Prozessen untersucht man Spezialfälle.



Beispiel: Der rot gezeichnete Prozess könnte durch den grünen (Druckerhöhung bei konstantem Volumen gefolgt von Volumenerhöhung bei konstantem Druck) angenähert werden.



[Gerthsen]

Bei der Darstellung von Prozessen im p-V-Diagramm ergibt sich Arbeit als Fläche unter der Prozesskurve:

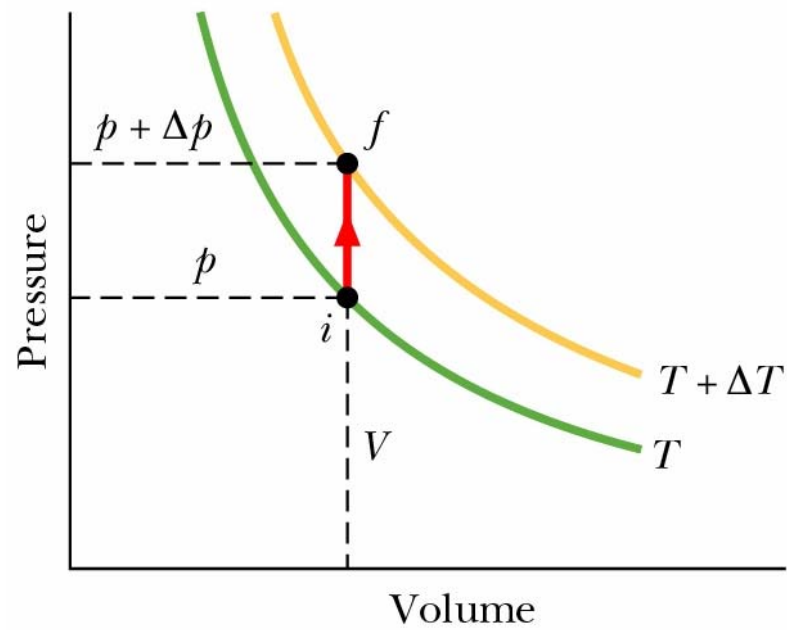
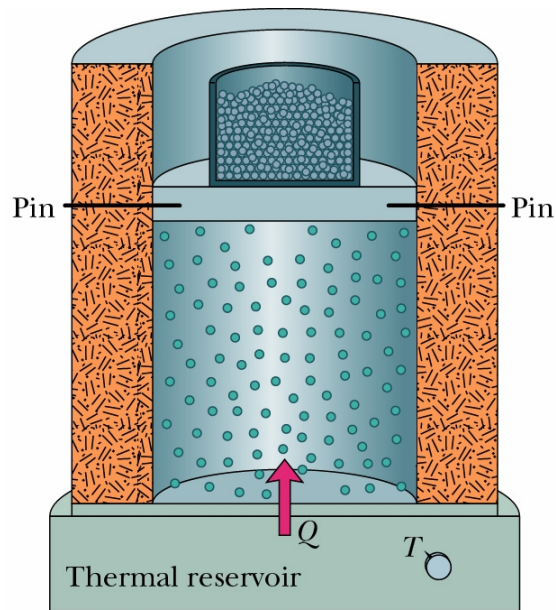
$$W = - \int_{Z_1}^{Z_2} p \, dV$$

**Isochorer Prozess**  $V = \text{const.}$

$$dQ = dU + pdV = dU = c_v \cdot dT$$

$\swarrow$   
 $= 0!$

$$dW = 0$$

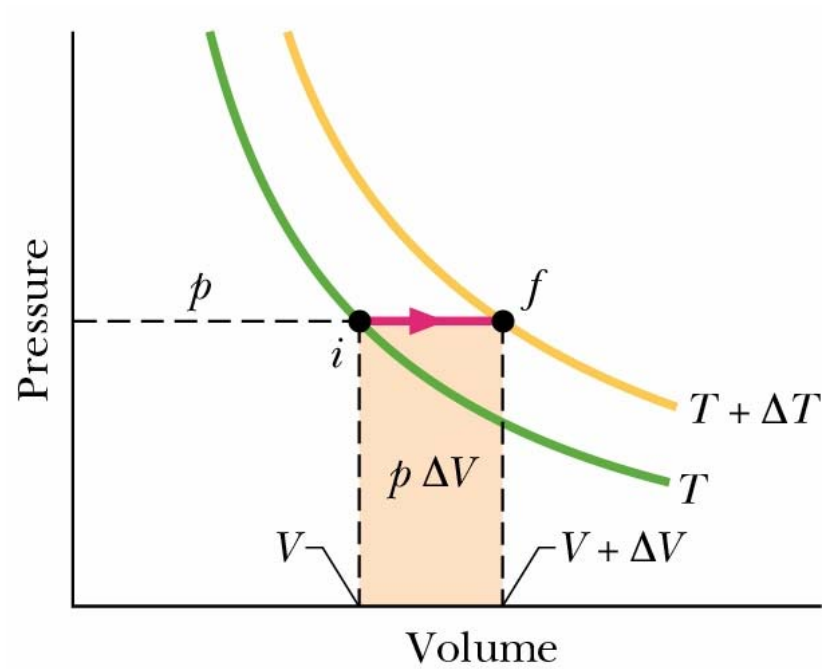
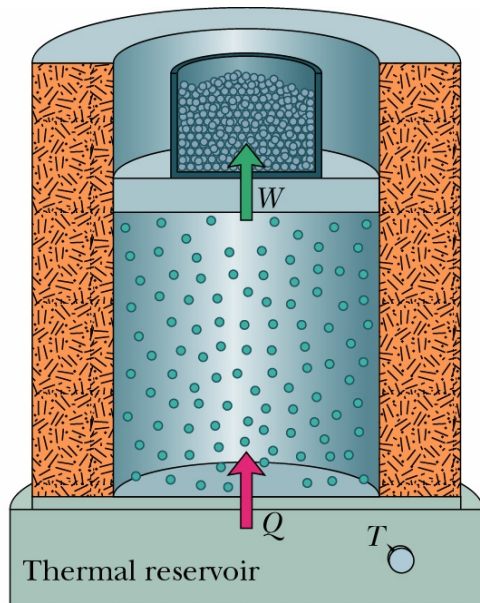


[Halliday]

**Isobarer Prozess**  $p = \text{const.}$

$$dQ = dU + pdV = c_p \cdot dT$$

$$dW = pdV$$



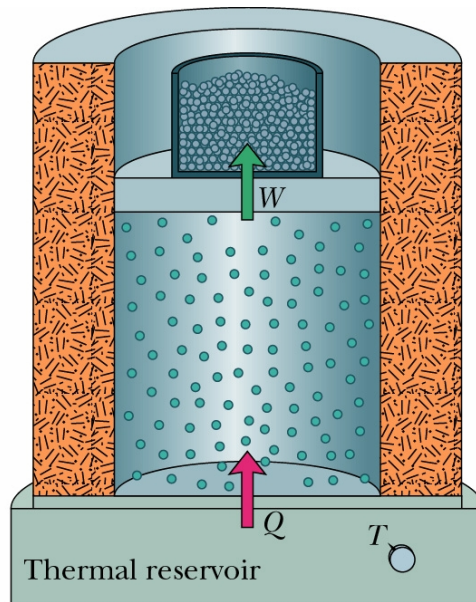
[Halliday]

**Isothermer Prozess**  $T = \text{const.}$

$$dQ = dU(T) + pdV = pdV$$

$\swarrow$   
= 0!

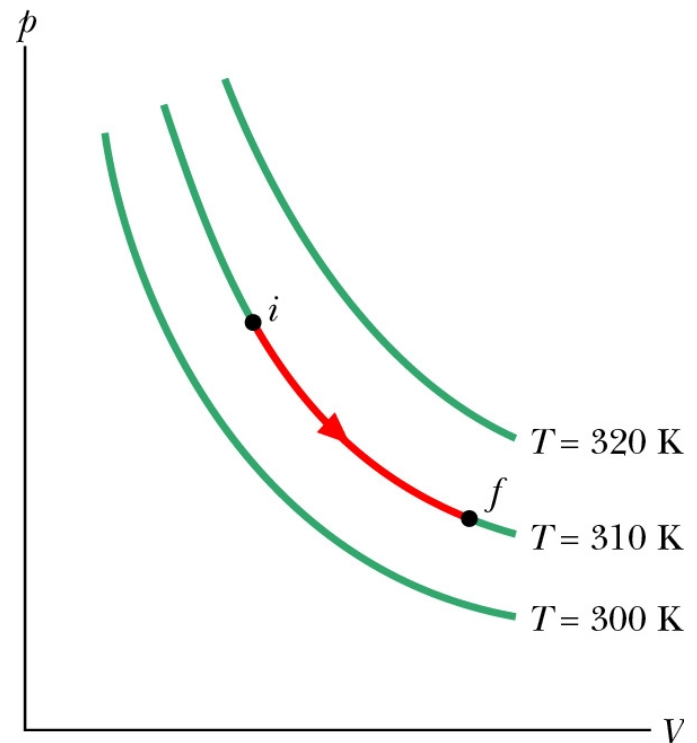
$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -n \cdot R \cdot T \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right)$$



$p$  kann variieren

$V$  kann variieren

$T = \text{const.}$



**Adiabatischer Prozess**  $dQ = 0$

$$dU = c_v \cdot dT = -p \cdot dV = -R \cdot T \cdot \frac{dV}{V}$$

$$\Leftrightarrow c_v \frac{dT}{T} = -R \cdot \frac{dV}{V}$$

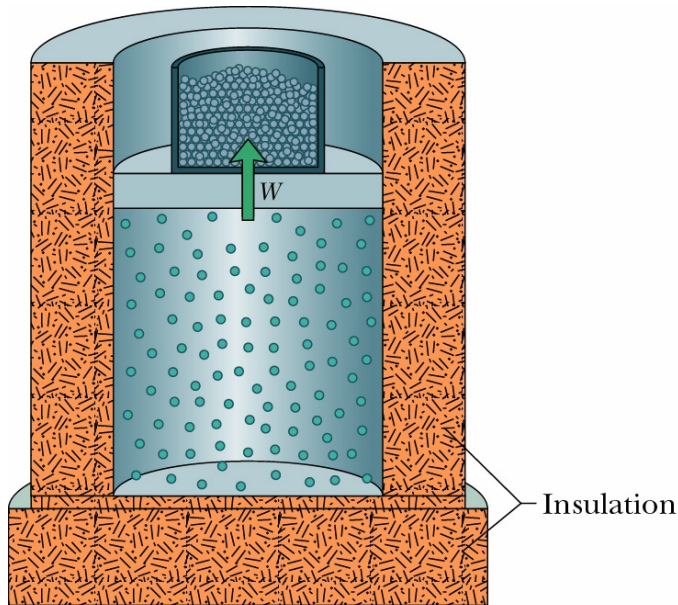
$$c_v \cdot \ln T = -R \cdot \ln V + \text{const.}$$

$$\Rightarrow \ln (T^{c_v} \cdot V^R) = \text{const.}$$

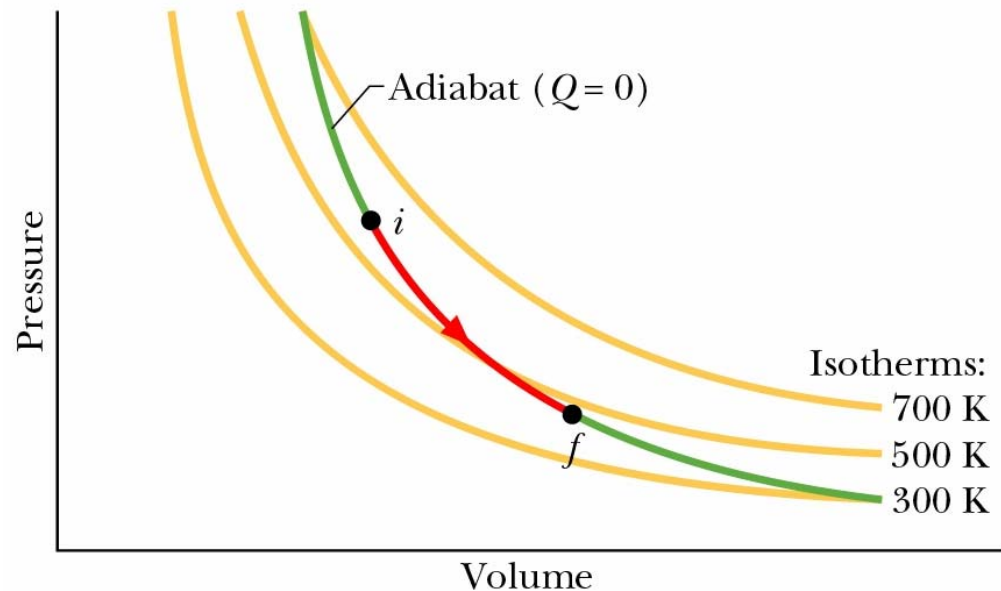
$$T \cdot V^{\kappa-1} = \text{const.}$$

$$p \cdot V^{\kappa} = \text{const.}$$

da:  $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$   $c_p = c_v + R$



[Halliday]





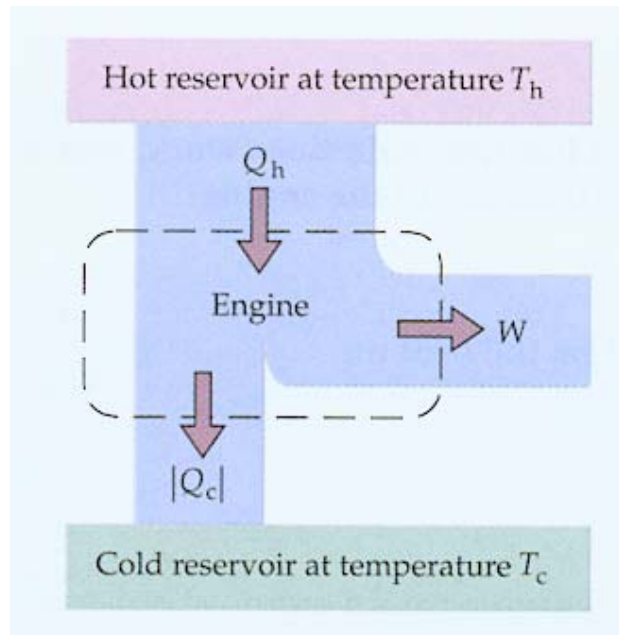
## 2. Energieumwandlung

### 2.1. Kreisprozesse

Def.: Kreisprozesse sind zyklische thermodynamische Prozesse.

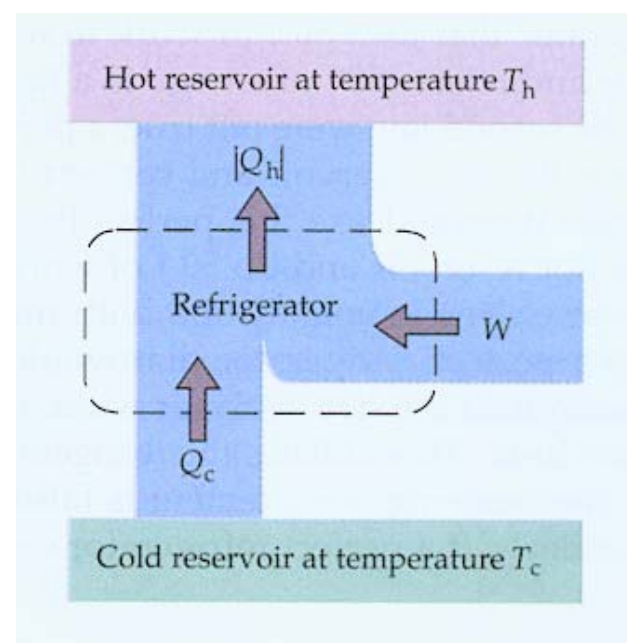
Def.: Eine Wärmekraftmaschine wandelt in einem zyklischen Prozess Wärme in mechanische Arbeit um.

Def.: Eine Kältekraftmaschine entzieht in einem zyklischen Prozess einem Reservoir Wärme. Dabei muss mechanische Arbeit geleistet werden.



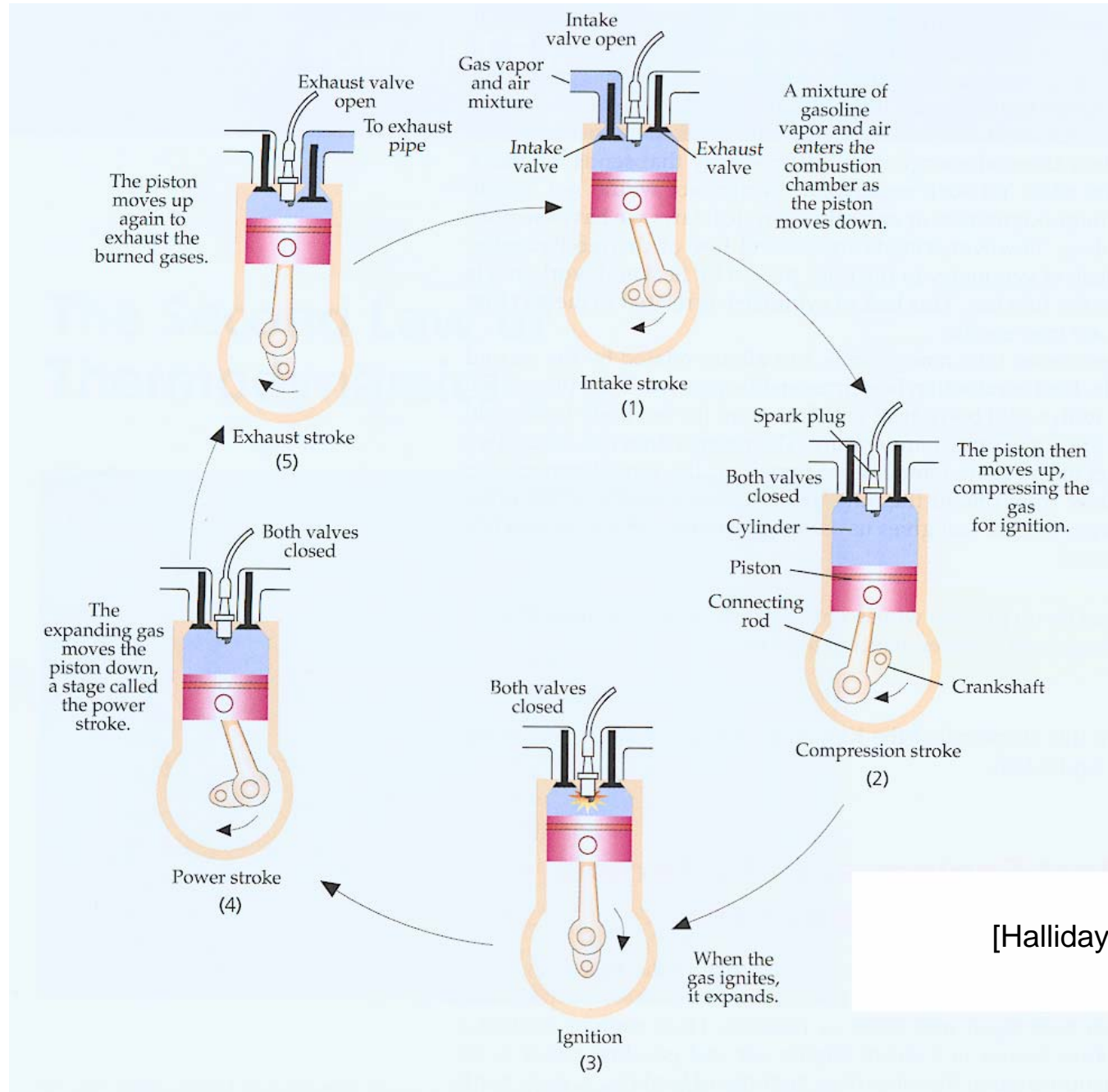
[Halliday]

Wärmekraftmaschine



Kältekraftmaschine

# Beispiel: Otto-Motor



Def.: Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine

$$\eta = \frac{\text{geleistete mech. Arbeit}}{\text{dem heißen Res. entnommene Wärme}} = \frac{W}{Q_{\text{heiß}}}$$

Für eine zyklisch arbeitende Maschine, ist nach einem Umlauf:

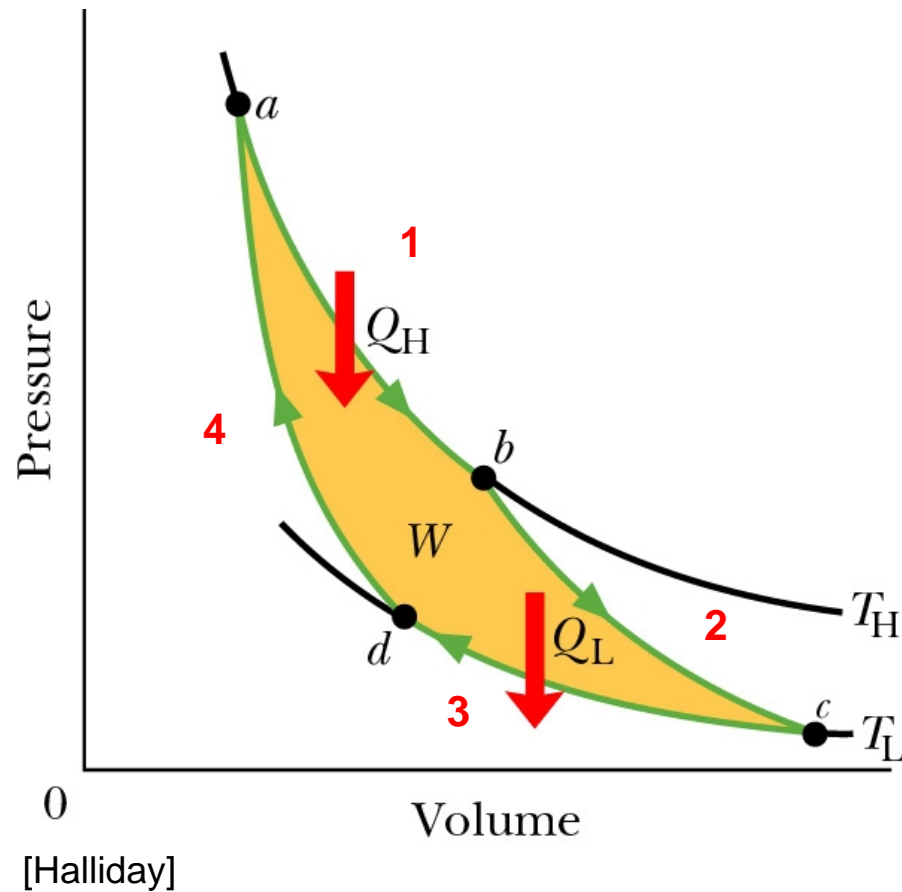
$$\Delta U = 0 = Q - W \Rightarrow W = Q_{\text{heiß}} - Q_{\text{kalt}}$$

↙ ↘  
dem heißen Reservoir entnommene Wärmemenge      dem kalten Reservoir zugeführte Wärmemenge

$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{Q_{\text{kalt}}}{Q_{\text{heiß}}}$$

Ein spezieller Prozess ist der **Carnot-Prozess** er besteht aus 4 Teilen:

1. Isotherme Expansion (Zuführung von Wärme)
2. Adiabatische Expansion
3. Isotherme Kompression (Abführung von Wärme)
4. Adiabatische Kompression



$$1. \quad Q_H = W = n \cdot R \cdot T_H \cdot \ln \frac{V_a}{V_b}$$

$$3. \quad Q_L = n \cdot R \cdot T_L \cdot \ln \frac{V_c}{V_d}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_L \cdot \ln \frac{V_c}{V_d}}{T_H \cdot \ln \frac{V_a}{V_b}}$$

$$2. \quad T_H \cdot V_b^{\kappa-1} = T_L \cdot V_c^{\kappa-1}$$

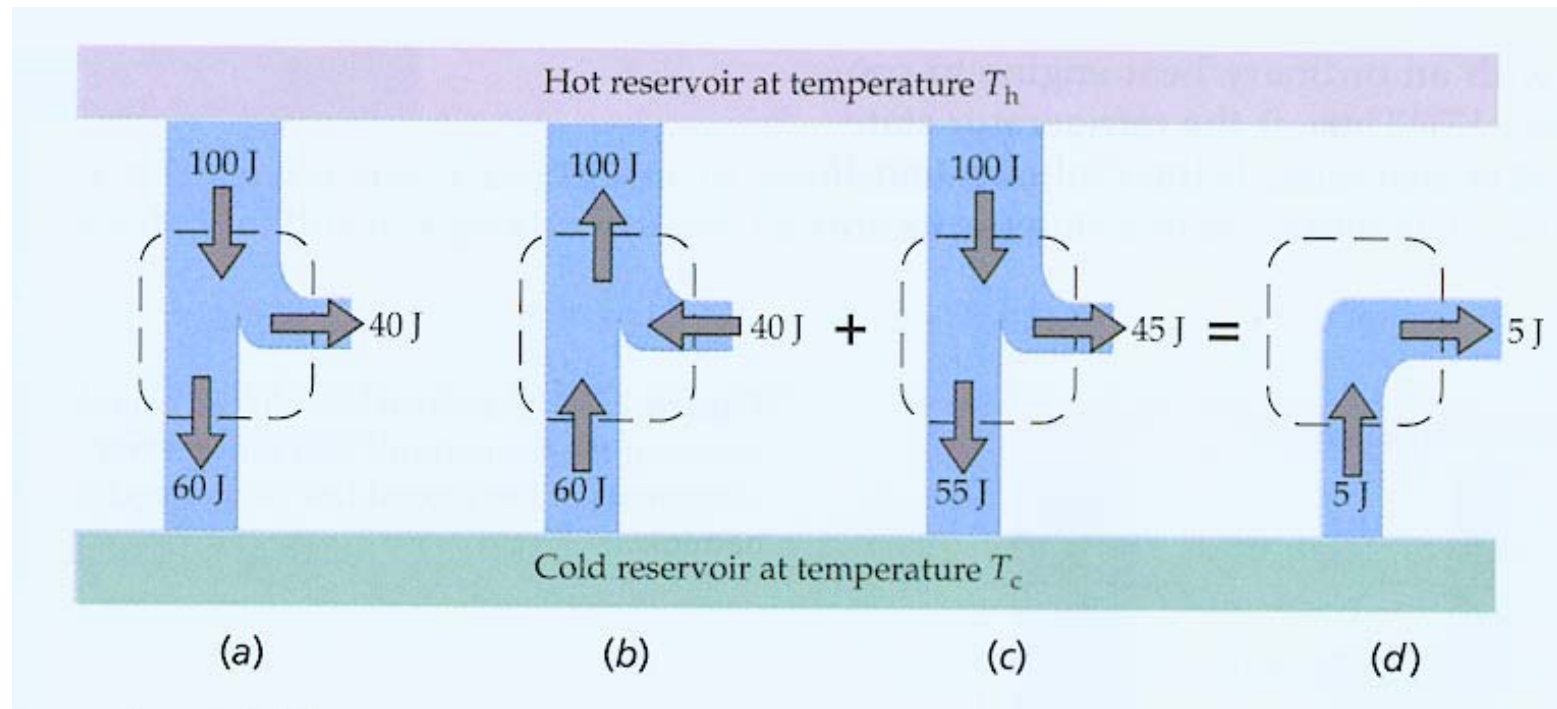
$$4. \quad T_H \cdot V_a^{\kappa-1} = T_L \cdot V_d^{\kappa-1}$$

$$\Rightarrow \left( \frac{V_b}{V_a} \right)^{\kappa-1} = \left( \frac{V_c}{V_d} \right)^{\kappa-1}$$

$$\Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

Wirkungsgrad einer Carnotmaschine

Keine Wärmekraftmaschine hat einen höheren Wirkungsgrad als die Carnotmaschine.



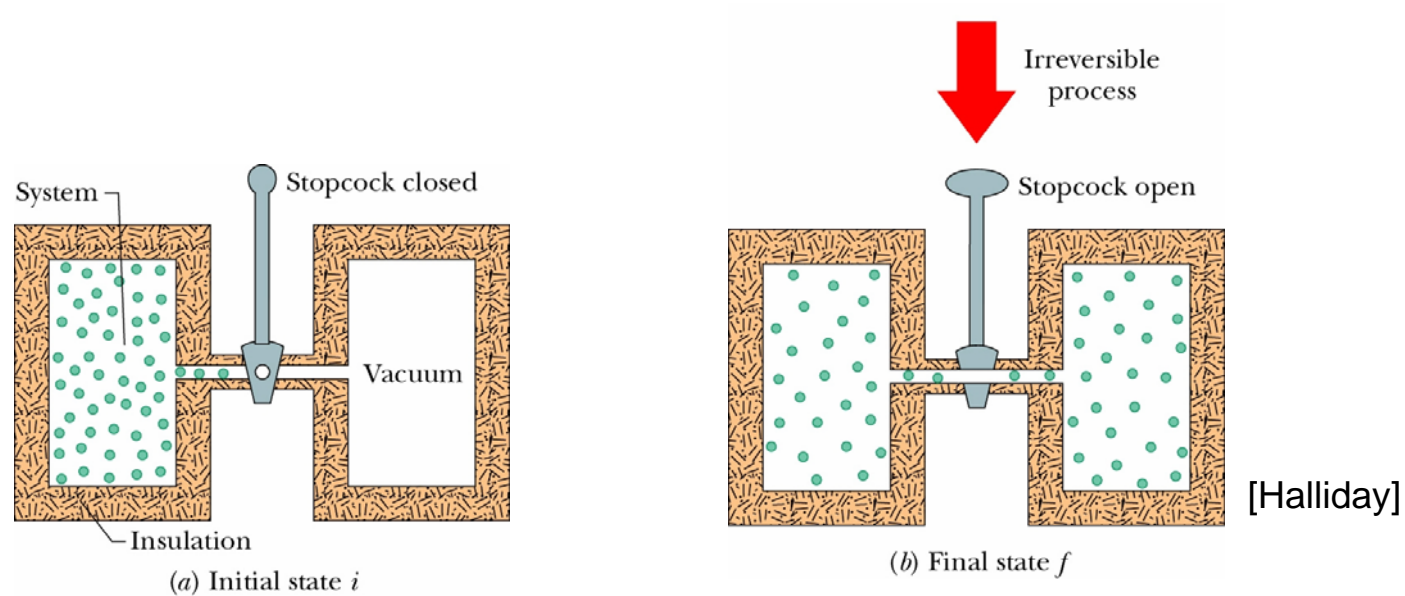
[Halliday]

Wäre dies der Fall, so könnte man die Carnotmaschine als Kältekraftmaschine laufen lassen und mit der „besseren“ Wärmekraftmaschine zusammenschalten. Dann könnte man durch Entzug von Wärme aus dem kalten Reservoir mechanische Arbeit verrichten, ohne die Umgebung sonst zu beeinflussen. Dies widerspricht dem 2. Hauptsatz (nächstes Unterkapitel).

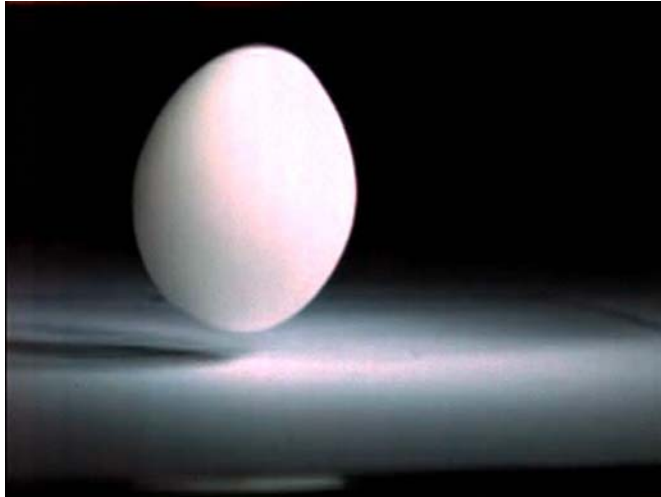
## 2.2. Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

### 2.2.1. Der 2. Hauptsatz

„Es gibt irreversible Prozesse.“



Es gibt Vorgänge, die von sich aus nur in einer Richtung verlaufen.



Warum läuft obiger Vorgang (zerbrechendes Ei) nicht auch in umgekehrter Richtung ab?

Kelvinsche Version:

„Es ist unmöglich, einem System bei einer festen Temperatur Wärme zu entziehen und in mechanische Arbeit umzuwandeln, ohne das System oder die Umgebung in irgendeiner Weise zu beeinflussen.“

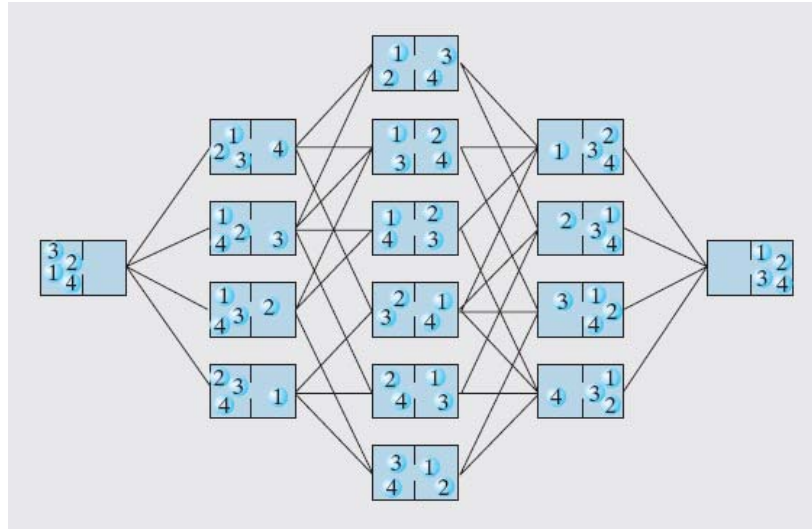
Clausius Version:

„Es existiert kein Prozess, der einzig Wärmeenergie von einem kälteren zu einem wärmeren Objekt transportiert.“

Bem.: aller Versionen sind äquivalent!

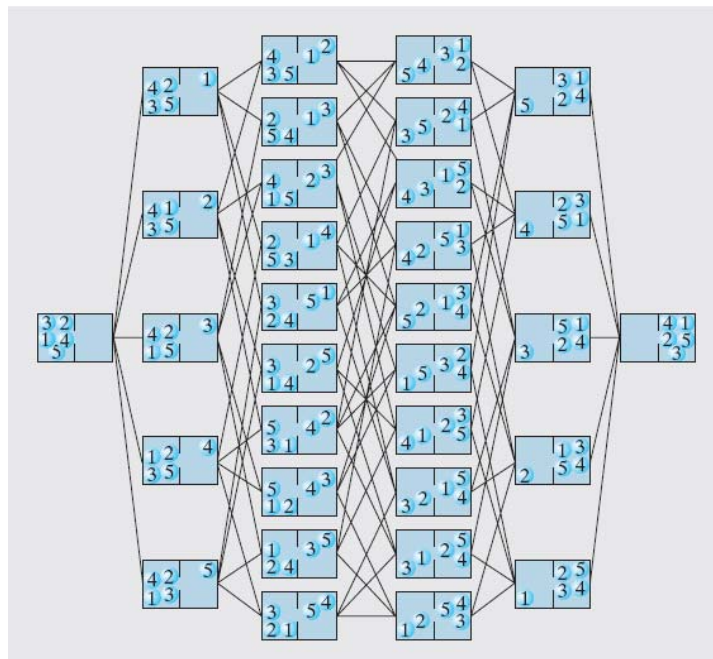
## 2.2.2. Entropie

Mikro- und Makrozustand von einem Gas in einer geteilten Kiste:



Ein Mikrozustand ist eine konkrete Konfiguration (eines der Kästchen links).  
 Ein Makrozustand ist z.B. die Gleichverteilung, d.h. genau soviel Teilchen links wie rechts.

Mögliche Verteilung von 4 Teilchen.

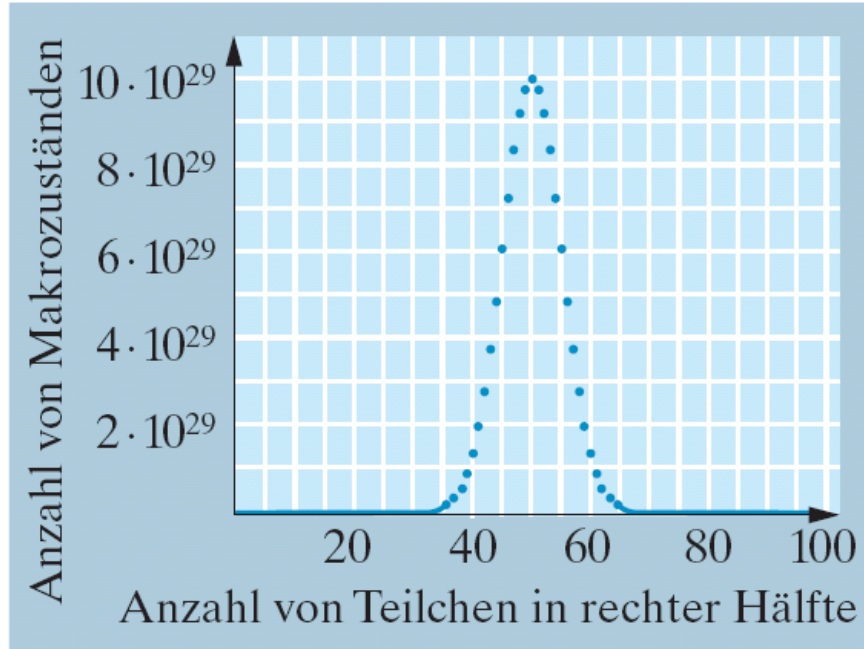


Mögliche Verteilung von 5 Teilchen.



## 2.2.2. Entropie

Die Gleichverteilung ist der bei weitem wahrscheinlichste Zustand:



Ein System geht von selbst nur von einem unwahrscheinlicheren Zustand in einen wahrscheinlicheren über.

Die Entropie eines Makrozustandes ist dem Logarithmus seiner Wahrscheinlichkeit proportional.

$$S = k_b \cdot \ln P \quad [S] = J/K$$

## 2. Hauptsatz:

In einem geschlossenen System können nur spontane Prozesse stattfinden, die die Entropie erhöhen:

$$\Delta S \geq 0$$

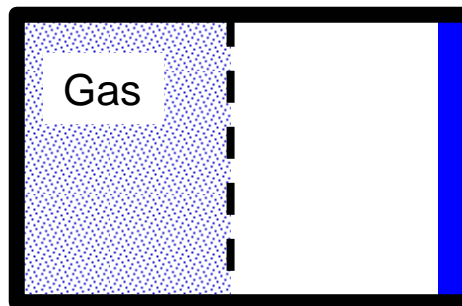
Klassische Definition der Entropie:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

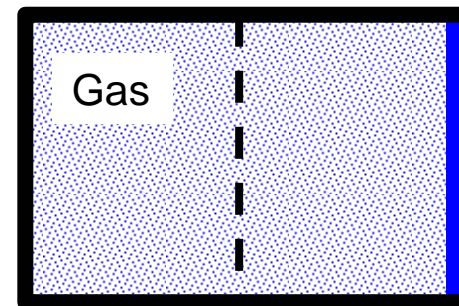
$dQ_{\text{rev}}$  ist die Wärmemenge, die bei einer reversiblen Zustandsänderung aufgenommen wird.

Beide Definitionen sind äquivalent:

Bsp. Gasteilchen in einer Kiste



$$P = \left(\frac{1}{2}\right)^N$$



$$P \approx 1$$

Somit:

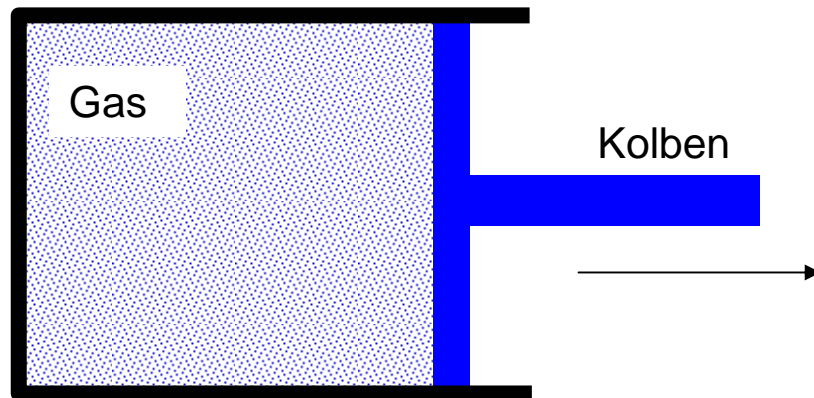
$$\Delta S = 0 - k \ln 2^{-N} = kN \ln 2$$

b) Isotherme Expansion (reversibel)

$$dU = 0$$

$$dW = dQ = -N \cdot k_b \cdot T \cdot \ln \frac{V_1}{V_2} = k \cdot N \cdot T \cdot \ln 2$$

$$dS = dQ/T = kN \ln 2$$



## 3. Gase

### 3.1 Van der Waals Gase

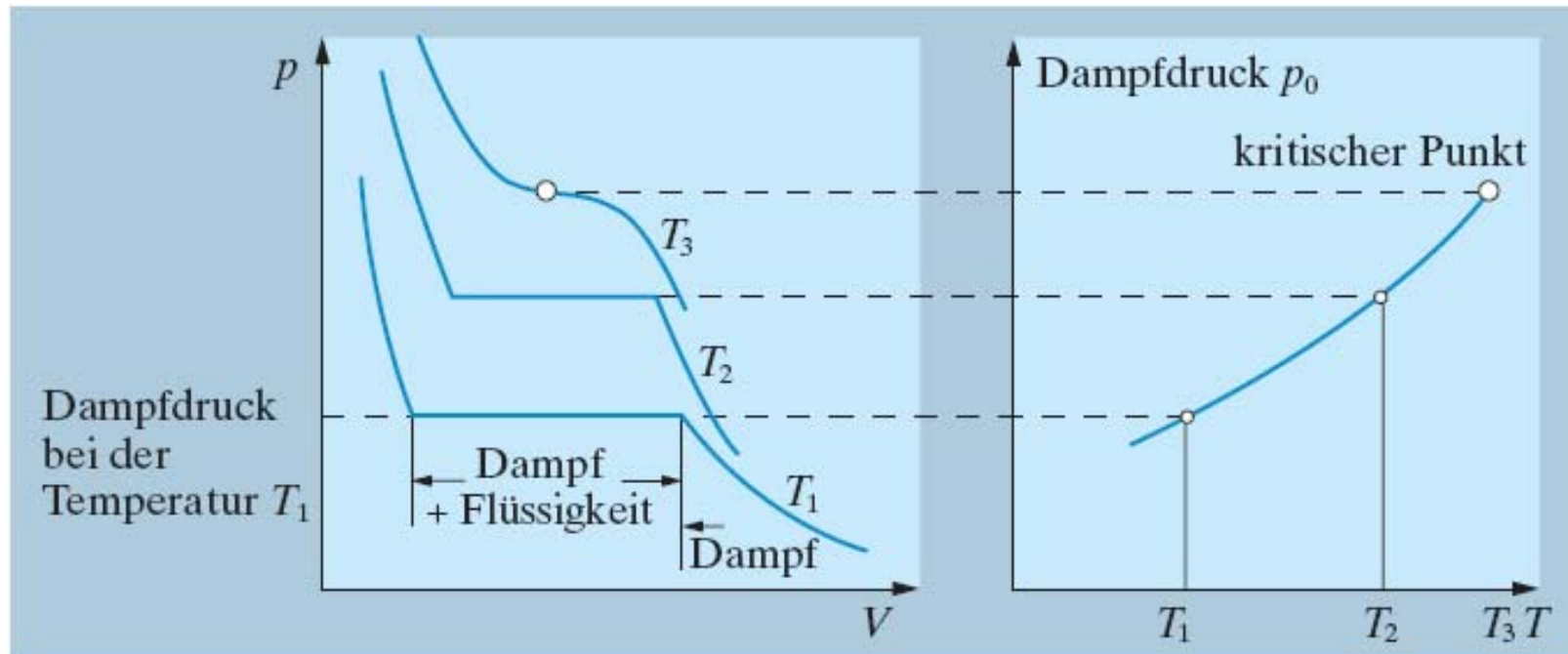
Die van der Waals-Gleichung ist eine modifizierte Zustandsgleichung für ein reales Gas. Es berücksichtigt das Eigenvolumen der Gasteilchen und deren Wechselwirkung.

$$\left( p + \underbrace{\frac{a \cdot n^2}{V^2}}_{\text{Binnendruck } p_b} \right) \left( V - \underbrace{b \cdot n}_{\text{Molvolumen}} \right) = nRT$$

$a$  und  $b$  sind Parameter, die vom jeweiligen Gas abhängen.

Ein reales Gas kühlt sich bei Expansion ab (falls attraktive Wechselwirkung).

Ein reales Gas weicht bei Kompression einer Druckerhöhung durch Verflüssigung aus.

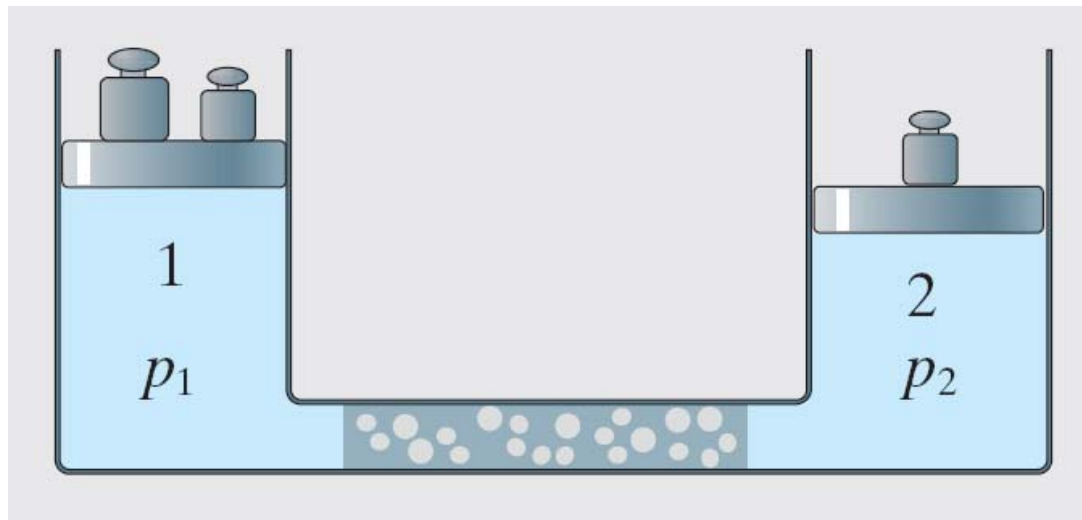


Def.: Die Temperatur oberhalb der sich ein Gas nicht mehr verflüssigen lässt heißt Kritische Temperatur

Trägt man  $p$  und  $T$  gegeneinander auf, so erhält man die Dampfdruckkurve.

Die Dampfdruckkurve bezeichnet die Koexistenz von Flüssigkeit und Gas.

### 3.2 Der Joule Thomson-Effekt



Ein Gas aus dem Bereich (1) strömt durch eine Drossel (Druckwiderstand) in einen Bereich (2).

[Gerthsen]

Mit der Van der Waals-Gleichung

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

Volumenelement von links  $\Delta W_1 = V_1 \cdot p_1$  leistet Arbeit rechts  $\Delta W_2 = V_2 \cdot p_2$

Die Differenz der Arbeit muss der Zu-/Abnahme der inneren Energie gleich sein:

$$V_1 \cdot p_1 - V_2 \cdot p_2 = U_2 - U_1$$

oder  $V_1 \cdot p_1 + U_1 = V_2 \cdot p_2 + U_2 = H$  Enthalpie

Nun ist:

$$\begin{aligned} H = U + p \cdot V &= \frac{f}{2}RT - \frac{a}{V} + V \left( \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) \\ &= RT \left( \frac{f}{2} + \frac{V}{V-b} \right) - \frac{2a}{V} \end{aligned}$$

Bem.: Innere Energie des  
v.d. W. Gases:

$$U = \frac{f}{2}RT - \frac{a}{V}$$

$$\begin{aligned} dH &= \frac{\partial H}{\partial V} dV + \frac{\partial H}{\partial T} dT = 0 \\ \Rightarrow dT &= - \frac{\frac{\partial H}{\partial V}}{\frac{\partial H}{\partial T}} \cdot dV \\ &= dV \cdot \frac{\frac{Tb}{(V-b)^2} - \frac{2a}{RV^2}}{\frac{f}{2} + \frac{V}{V-b}} \stackrel{V \approx V-b}{\approx} \frac{RTb - 2a}{\left(\frac{f}{2} + 1\right) \cdot RV^2} \cdot dV \end{aligned}$$

Also erfolgt eine Abkühlung falls:

$$\begin{aligned} &2a > RTb \\ \text{oder} \quad &T < T_{\text{krit.}} = \frac{2a}{R \cdot b} \end{aligned}$$

Für CO<sub>2</sub> und Luft ist  $T_{\text{krit.}} > 300 \text{ K}$

Aber für H<sub>2</sub>, He ist  $T_{\text{krit.}} < 0 \text{ °C}$

# 4. Wärmetransport

## 4.1 Allgemeine Transportprozesse

Transportprozesse werden beschrieben durch eine Stromdichte  $\vec{j}$

Def.: 
$$\vec{j} = \frac{\text{das, was strömt}}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit}}$$

Ein Strom wird verursacht durch eine Konzentrationsänderung  $\nabla\phi$

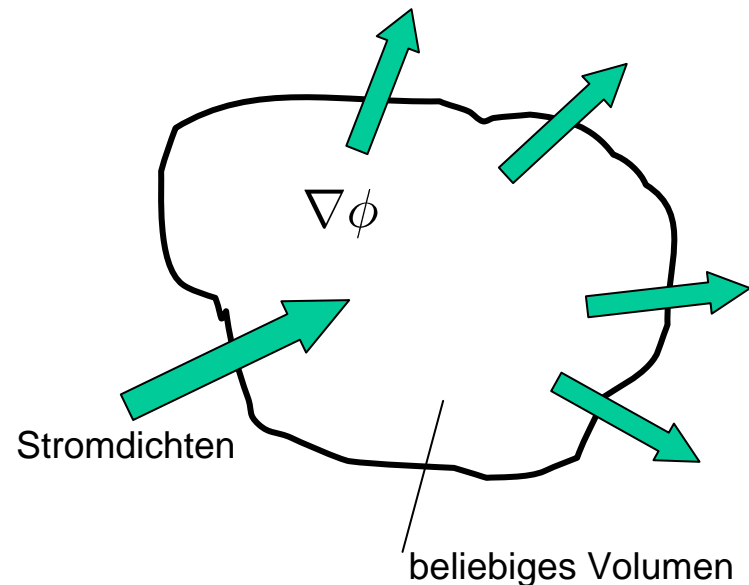
Es gilt: 
$$\vec{j} = -c \cdot \nabla\phi$$

↑  
Konstante

Die Änderung der Konzentration in einem Volumenelement beschreibt die Divergenz.

Es gilt:

$$\begin{aligned} \dot{\phi} &= \text{div} \cdot j \\ &= -\text{div}(-c \cdot \nabla\phi) = c \cdot \nabla^2\phi \\ \Rightarrow \dot{\phi} &= c \cdot \Delta\phi \end{aligned}$$





Beispiel:

a) **Wärmetransport**  $\vec{j} = -\lambda \cdot \nabla T$

mit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$   $[\lambda] = \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$

und  $\dot{T} = -\frac{1}{\rho \cdot c} \text{div} \vec{j}$   $c = \text{Wärmekapazität}$

Insgesamt folgt die Wärmeleistungsgleichung

$$\dot{T} = \frac{\lambda}{\rho \cdot c} \cdot \Delta T$$

$\frac{\lambda}{\rho c}$  heißt Temperaturleitwert

Sind Wärmequellen vorhanden, so folgt mit

$$\eta = \text{Wärmequellendichte} = \frac{\text{Wärmeerzeugung}}{\text{Volumen}}$$

$$\dot{T} = \frac{\lambda}{\rho \cdot c} \cdot \Delta T + \frac{1}{\rho c} \cdot \eta$$

Im stationären Fall:

$$\Delta T = -\frac{\eta}{2}$$

## b) Teilchentransport

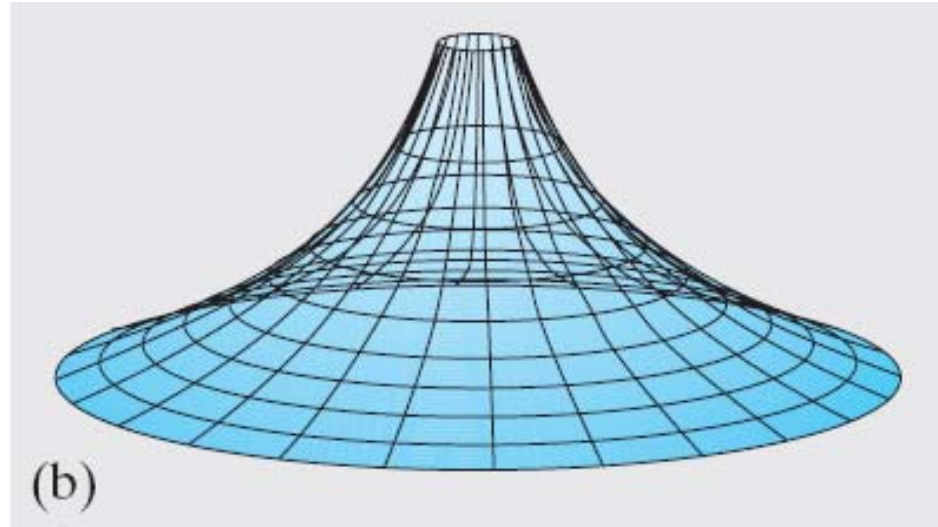
Ficksches Gesetz

$$j_n = -D \cdot \nabla n$$

$j$  = Teilchenstromdichte

$D$  = Diffusionskonst.

$\nabla n$  = Konzentrationsgefälle



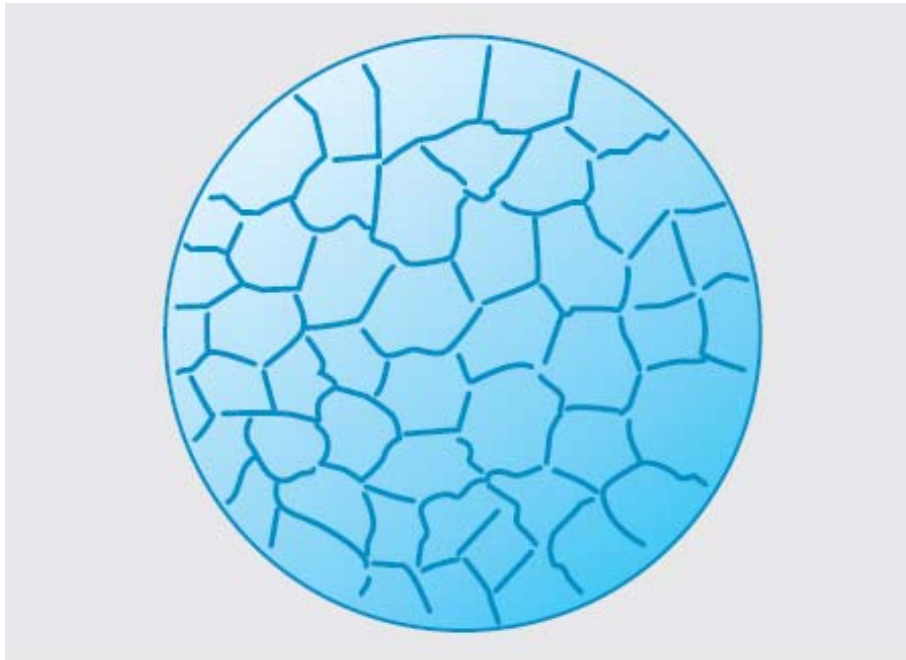
Beispiel: Temperaturverteilung um ein gerades Heizungsrohr [Gerthsen]

## 4.2. Mechanismen der Wärmeleitung

- a) Wärmetransport  $\rightarrow$  (Wärmeleitungsgleichung) eher langsam
- b) Konvektion = Materiestrom

Wärmeaustausch durch Strömungsvorgänge

Dies ist oft der wesentliche Effekt:  
(Atmosphäre, Ozeane, Isolierung von Fenster,  
Wärmeisolation)

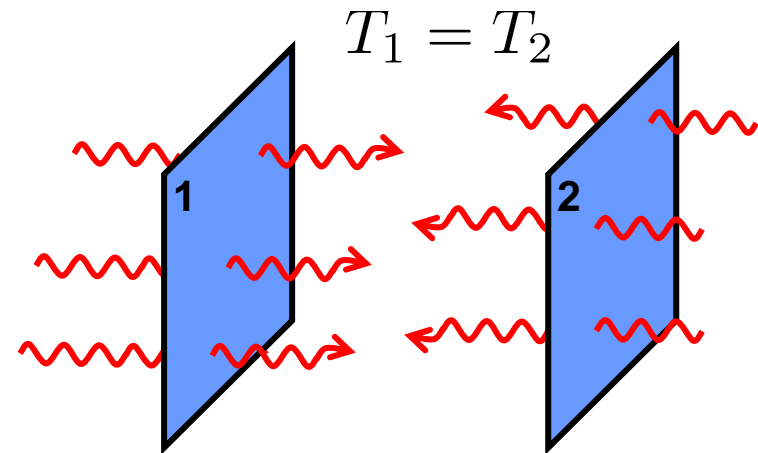


Schema von Konvektionszellen in  
einem von unten geheizten Topf.  
[Gerthsen]

c) Wärmestrahlung

Man betrachte zwei strahlende Platten mit Absorptions(Emissions)koeffizient  $a_{1,2}$   
(  $e_{1,2}$  ) im thermodynamischen Gleichgewicht:

$$a_{1,2} + e_{1,2} = 1$$



$$a_2(\lambda)P_1(\lambda) = a_1(\lambda)P_2(\lambda)$$

Leistungsaufnahme von (2) aus Feld von (1) = Leistungsaufn. von (1) aus Feld von (2)

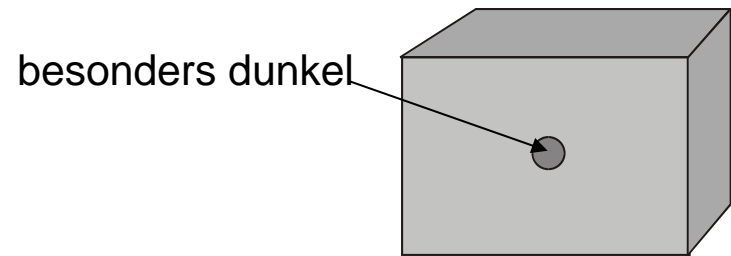
$$\begin{aligned} P_1(\lambda) &= a_1(\lambda)P_2(\lambda)/a_2(\lambda) \\ &= a_1(\lambda)P_S(\lambda) \end{aligned}$$

Kirchhoffsches  
Strahlungsgesetz

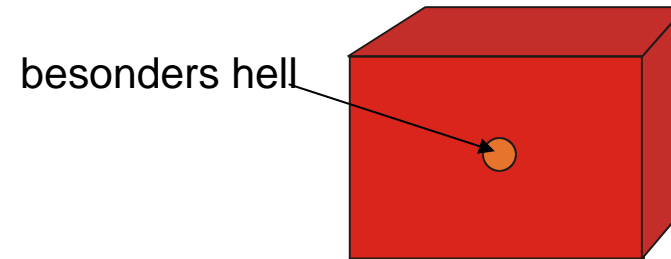
Ein schwarzer Strahler hat ein Absorptionsvermögen von 1.

Die Strahlungsleistung ist bei einem Schwarzen Strahler maximal!

Realisierung von schwarzen Strahlern z.B. durch vollständig geschwärmte Metallkästen mit einem Loch (deshalb auch Hohlraumstrahlung):



geringe Temperatur



hohe Temperatur

Sonnenlicht  $\approx$  schwarzer Strahler bei 5800K

Die abgestrahlte Leistung von einer Fläche  $A$  eines schwarzen Strahlers ist:

$$P = \sigma \cdot A \cdot T^4$$

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

Teil des Sonnenspektrums:  
 Die Einbrüche sind Absorptionslinien  
 durch spezifische atomare  
 Übergänge in Bestandteilen  
 der Sonnenmaterie.

