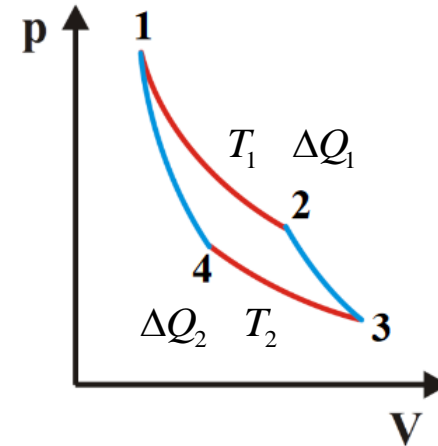


Carnotscher Kreisprozess

Modell eines Kreisprozesses (Gedankenexperiment). Nicht nur von historischem Interesse (Carnot 1824), sondern auch Prozess mit dem höchstmöglichen Wirkungsgrad $\Delta W/\Delta Q_1$ (Arbeit/zugeführte Wärme).

$$\begin{aligned}
 1 \rightarrow 2: & \text{ isotherme Expansion} & W_{12} = \Delta Q_1 = -R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \\
 2 \rightarrow 3: & \text{ adiabatische Expansion} & W_{23} \\
 3 \rightarrow 4: & \text{ isotherme Kompression} & W_{34} = -\Delta Q_2 = -R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3} \\
 4 \rightarrow 1: & \text{ adiabatische Kompression} & W_{41} = -W_{23}^*
 \end{aligned}$$



$$T_1 \cdot V_1^{\kappa-1} = T_2 \cdot V_4^{\kappa-1}$$

$$T_1 \cdot V_2^{\kappa-1} = T_2 \cdot V_3^{\kappa-1} \quad \rightarrow \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3} \quad \rightarrow \quad \ln \frac{V_4}{V_3} = -\ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta W = -R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} + R \cdot T_2 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3} = -R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} (T_1 - T_2)$$

$$\Delta Q_1 = -R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{Die abgegebene Wärme } \Delta Q_2 \text{ ist verloren und geht nicht in die Ermittlung des Wirkungsgrads ein.}$$

Wirkungsgrad

$$\eta = \left| \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} \right| = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

* entgegengesetzt gleiche Änderung der inneren Energie beim Übergang zwischen den Temperaturen T_1 und T_2

Entropie

Beim adiabatischen Prozess ist der Austausch von Wärme null, d.h. $dQ = 0$.

Beim isothermen Prozess bleibt die innere Energie konstant, also ist $dQ = dW$.

Definition: **Reduzierte Wärmemenge** $dS = \frac{dQ}{T}$

Diese Größe ist bei den adiabatischen Zweigen des Carnot-Prozesses null und bei den beiden isothermen Zweigen betragsmäßig gleich:

$$\frac{|\Delta Q|}{T_1} = R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{|\Delta Q|}{T_2} = R \cdot \ln \frac{V_3}{V_4} \quad \text{und} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Damit hängt die mit der Umgebung ausgetauschte reduzierte Wärmemenge nur vom Start- und Endpunkt im p - V -Diagramm ab. Beliebige Wege (Kombinationen aus adiabatischen und isothermen Zweigen) führen zum selben Ergebnis. Damit ist die Größe S eine weitere Zustandsgröße. Sie wird **Entropie** genannt. Für einen reversiblen Kreisprozess ist die Änderung der Entropie nach einem Durchlauf null

$$\Delta S = 0$$

Energieerhaltung besagt $W = Q_1 - Q_2$ und mit $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$ ist der Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

und hängt nur von den Temperaturen ab. Die Carnot-Maschine hat also bereits den bestmöglichen Wirkungsgrad. Diese Aussage ist eine alternative Formulierung des 2. Hauptsatzes.

Irreversible Kreisprozesse (z.B. mit Reibung) haben einen schlechteren Wirkungsgrad.

Beispiel für einen irreversiblen Prozess

1 mol Gas in einem Volumen V_1 , Verbindung zu einem zweiten Volumen V_2 wird geöffnet, das Gas verteilt sich auf das Volumen $V = V_1 + V_2$. Damit

$$\Delta S = R \cdot \ln \frac{V}{V_1}$$

Wahrscheinlichkeit für 1 Molekül, in Volumen V_1 zu sein: $w = \frac{V_1}{V}$

Wahrscheinlichkeit für N_A Moleküle, in Volumen V_1 zu sein: $w = \left(\frac{V_1}{V}\right)^{N_A} = \left(\frac{V_1}{V}\right)^{R/k}$

Logarithmiert: $k \cdot \ln w = R \cdot \ln \frac{V_1}{V} = -R \cdot \ln \frac{V}{V_1}$

Die Änderung der Zahl der möglichen Zustände (Kehrwert $1/w$ der Wahrscheinlichkeiten) ist

$$k \cdot \ln \frac{1}{w} = -R \cdot \ln \frac{V_1}{V} = R \cdot \ln \frac{V}{V_1} = \Delta S$$

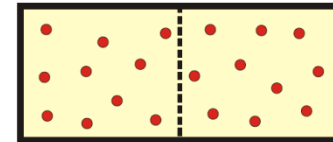
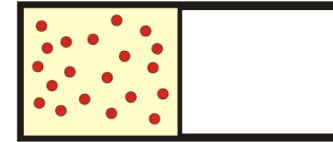
konsistent mit der früher angegebenen Definition der Entropie: $S = k \cdot \ln$ (Zahl der möglichen Zustände)

Anmerkung zum dritten Hauptsatz (Nernstsches Theorem)

Nur noch 1 Zustand am absoluten Nullpunkt $S(T = 0) = 0$

$$\text{aber } S(T) = \int_0^T \frac{dQ}{T} = \int_0^T \frac{C(T) \cdot dT}{T} \rightarrow T \rightarrow 0 \quad C(T) \rightarrow 0$$

d.h. bei Annäherung an den Nullpunkt strebt die spezifische Wärme gegen 0, daher:
Der absolute Nullpunkt kann nicht erreicht werden.



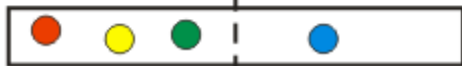


alle Atome links: 1 Zustand

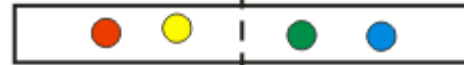
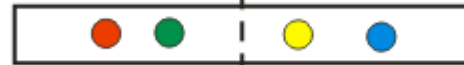
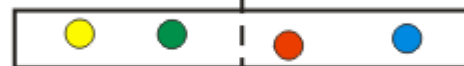
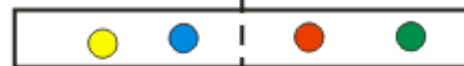
Beispiel: Gas mit 4 Atomen



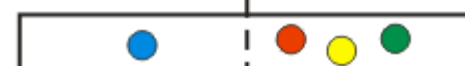
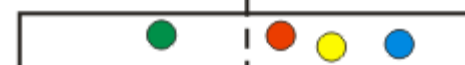
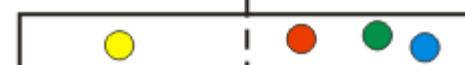
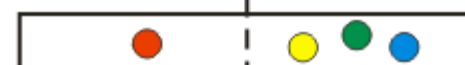
2 Atome links, 2 rechts: 6 Zustände



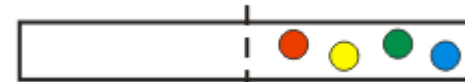
3 Atome links: 4 Zustände



3 Atome rechts: 4 Zustände



alle Atome rechts: 1 Zustand

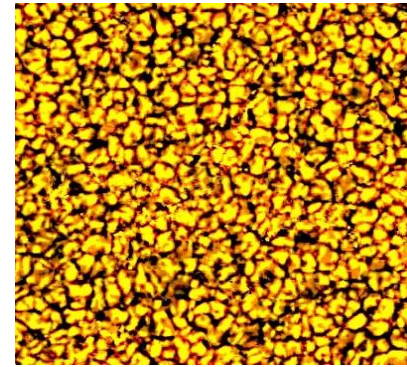


Es ist am wahrscheinlichsten, dass sich die Atome gleichmäßig auf beide Hälften des Volumens verteilen, da dies meisten Realisierungsmöglichkeiten bietet (wobei die anderen Konfigurationen nicht verboten sind). Je mehr Atome beteiligt sind, desto ausgeprägter ist die Tendenz zur Gleichverteilung.

6.5 Transportprozesse

Transport von Wärme

- **Wärmeleitung:** Transport von Wärme ohne Teilchentransport
- **Konvektion:** durch Wärme getriebene Strömung von Gas/Flüssigkeit
- **Strahlung:** Emission elektromagnetischer Strahlung ("Licht")



Konvektionszellen an der
Sonnenoberfläche

Wärmeleitung

Energiestromdichte (Energie pro Zeit und Fläche) ist proportional zum Gradienten der Temperatur.

Hier: in 1 Dimension:
$$j_w = \frac{\dot{W}}{A} = -\lambda \cdot \frac{dT}{dx} \quad [\lambda] = \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}} = \frac{\text{W}}{\text{mK}} \quad \text{Wärmeleitfähigkeit}$$

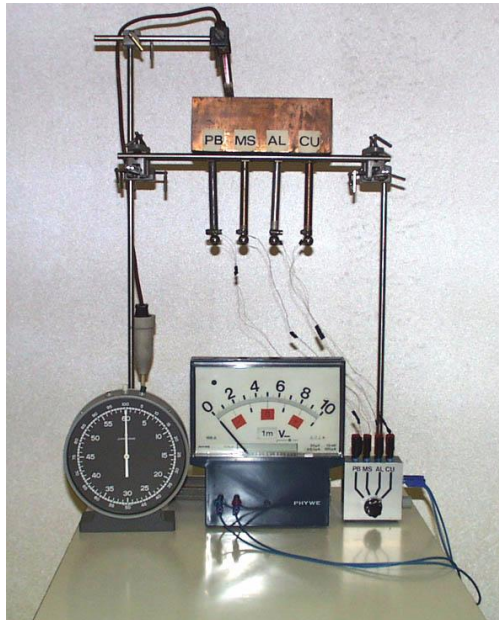
Versuch zur Wärmeleitung

Vier verschiedene Metallstäbe sind mit einem Behälter mit heißem Wasser verbunden. Am anderen Ende befindet sich jeweils eine mit Wachs angeklebte Kugel, die bei einer bestimmten Temperatur abfällt. Reihenfolge von guter zu schlechter Wärmeleitung mit Literaturwert der Wärmeleitfähigkeit bei 100°C:

- Kupfer 379 W/(mK)
- Aluminium 220 W/(mK)
- Messing 128 W/(mK)
- Blei 34 W/(mK)

Versuch zur Wärmestrahlung

Eine sog. Crooksche Mühle wird mit einer Lampe oder einem Fön in Bewegung gesetzt. Die schwarzen Seiten der Flügel absorbieren mehr Strahlung als die hellen Seiten und erwärmen sich. Bei Stößen mit diesen Flächen nehmen Luftmoleküle mehr Impuls auf als an den hellen Flächen und die Mühle dreht sich.



Drei Transportphänomene im Vergleich

Wärmeleitung

Transport von Wärme
(Energiestromdichte)
Temperaturgradient

$$j_w = \frac{\dot{W}}{A} = -\lambda \cdot \frac{dT}{dx}$$

$$[\lambda] = \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \frac{\text{m}}{\text{K}} = \frac{\text{W}}{\text{mK}}$$

Wärmeleitfähigkeit λ

Diffusion

Transport von Teilchen
(Teilchenstromdichte)
Dichtegradient

$$j = -D \cdot \frac{dn}{dx}$$

$$[D] = \frac{1}{\text{m}^2 \text{s}} \frac{\text{m}^4}{\text{s}} = \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

Diffusionskonstante D

Viskosität

Transport von Impuls
(Impulsstromdichte)
Geschwindigkeitsgradient

$$j_p = \frac{F}{A} = \frac{\dot{p}}{A} = -\eta \cdot \frac{dv_{\perp}}{dx}$$

$$[\eta] = \text{Pa} \frac{\text{m}}{\text{m/s}} = \text{Pa} \cdot \text{s}$$

Viskosität η

Allgemein (bei Gasen)

Der Strom einer physikalischen Größe (Wärmeenergie, Teilchenzahl, Impuls) entsteht, weil ihr Gradient bewirkt, dass Atome oder Moleküle von einer Seite mehr von dieser Größe herantragen als von der anderen Seite. Betrachte ein Gas mit mittlerer freier Weglänge l , Teilchendichte n_0 und mittlerer Geschwindigkeit v_0 bei $x = x_0$.

Teilchenstrom durch eine Fläche bei x_0

von links:
$$j_{links} = \frac{1}{6} n_{links} \cdot v_{links} \approx \frac{1}{6} \left(n_0 - l \cdot \frac{dn}{dx} \right) \cdot \left(v_0 - l \cdot \frac{dv}{dx} \right)$$

von rechts:
$$j_{rechts} = \frac{1}{6} n_{rechts} \cdot v_{rechts} \approx \frac{1}{6} \left(n_0 + l \cdot \frac{dn}{dx} \right) \cdot \left(v_0 + l \cdot \frac{dv}{dx} \right)$$

Differenz bei konstanter Geschwindigkeit

$$j = j_{links} - j_{rechts} = \frac{1}{6} v_0 \left\{ \left(n_0 - l \cdot \frac{dn}{dx} \right) - \left(n_0 + l \cdot \frac{dn}{dx} \right) \right\} = -\frac{1}{3} v_0 \cdot l \cdot \frac{dn}{dx}$$

$$j = -D \cdot \frac{dn}{dx} \quad \rightarrow \quad \boxed{D = \frac{1}{3} v_0 \cdot l} \quad \text{Teilchenstromdichte mit Diffusionskonstante } D$$

Differenz bei konstanter Teilchendichte

$$j = j_{links} - j_{rechts} = \frac{1}{6} n_0 \left\{ \left(v_0 - l \cdot \frac{dv}{dx} \right) - \left(v_0 + l \cdot \frac{dv}{dx} \right) \right\} = -\frac{1}{3} n_0 \cdot l \cdot \frac{dv}{dx}$$

Viskosität: Geschwindigkeiten und damit Impulse senkrecht zu x verschieden

$$m \cdot \bar{v} \cdot j = -\frac{1}{3} \cdot m \cdot \bar{v} \cdot n_0 \cdot l \cdot \frac{dv_{\perp}}{dx} \quad \bar{v} : \text{ mittlere } \underline{\text{ungeordnete}} \text{ Geschwindigkeit}$$

$$j_p = m \cdot \bar{v} \cdot j = -\eta \cdot \frac{dv_{\perp}}{dx} \quad \rightarrow \quad \boxed{\eta = \frac{1}{3} m \cdot \bar{v} \cdot n_0 \cdot l} \quad \text{Impulsstromdichte mit Viskosität } \eta$$

Wärmeleitung: Temperaturgradient, Energie pro Freiheitsgrad f variiert mit x

$$\frac{f}{2} kT \cdot j = -\frac{1}{3} \cdot \frac{f}{2} k \cdot T \cdot n_0 \cdot l \cdot \frac{d\bar{v}}{dx} = -\frac{f}{6} k \cdot T \cdot n_0 \cdot l \cdot \frac{\bar{v}}{2\sqrt{T}\sqrt{T}} \cdot \frac{dT}{dx} = -\frac{f}{12} k \cdot \bar{v} \cdot n_0 \cdot l \cdot \frac{dT}{dx}$$

$$\bar{v} \propto \sqrt{T} \quad \left(\text{setze } \bar{v} = a \cdot T^{1/2} \text{ in } \frac{d\bar{v}}{dx} = \frac{d\bar{v}}{dT} \frac{dT}{dx} \text{ ein} \right)$$

$$j_w = -\lambda \cdot \frac{dT}{dx} \quad \rightarrow \quad \boxed{\lambda = \frac{f}{12} k \cdot \bar{v} \cdot n_0 \cdot l} \quad \text{Energiestromdichte mit Wärmeleitfähigkeit } \lambda$$