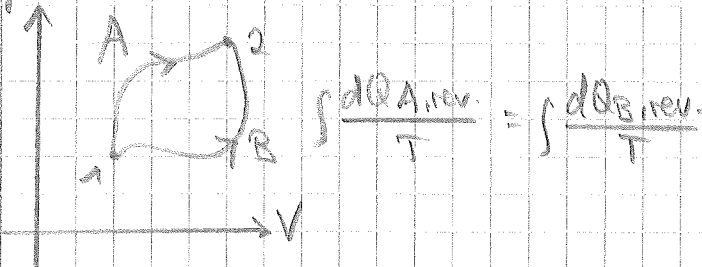


$\frac{\Delta Q}{T}$  Für reversible Prozesse (Kreis-) gilt:  
 $\sum \frac{\Delta Q_{i,rev.}}{T_i} = 0$  bzw.  $\oint \frac{dQ_{rev.}}{T} = 0$

Für irreversible Kreisprozesse:  
 $\sum \frac{Q_{i,irr.}}{T_i} < 0$  bzw.  $\oint \frac{dQ_{irr.}}{T} < 0$

Beweis wie oben durch Zerlegung in irrevers. Carnot-Prozesse unter Berücksichtigung, dass Wärme (e.g. durch Reibung) aufgeführt wird.  
 $\oint \frac{dQ_{irr.}}{T} = \oint \frac{dQ_{rev.}}{T} + \oint \frac{dQ_{extra}}{T} < 0$ , da  $dQ_{extra} < 0$  (Abgabe von Wärme)

Offenbar ist für reversible Zustandsänderungen  $\int_1^2 \frac{dQ_{rev.}}{T}$  unabh. vom Weg.



-> Neue Zustandsgröße:  
 $dS = \frac{dQ_{rev.}}{T}$ ;  $\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ_{rev.}}{T}$   
 $S(2) = \int_1^2 \frac{dQ_{rev.}}{T} = S(1)$

Da  $\oint \frac{dQ_{rev.}}{T} = 0$

Bei einem reversiblen Kreisprozess bleibt die Entropie konstant.

S: Entropie,  $[S] = \frac{J}{K}$   
 $dS, \Delta S$ : Entropieänderung

Betrachtung irrev. Prozesse:

Bsp. 1: Reibung

Arbeit  $\rightarrow$  Wärme; d.h. Entropie der Umgebung nimmt zu.

Es gilt:  
 $\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{\Delta W}{T}$   
 $\downarrow$   
 nimmt zu.

Bsp. 2: Wärmeausgleich

$\Delta Q_1 = cm(T_3 - T_1) < 0$

$\Delta Q_2 = cm(T_3 - T_2) > 0$

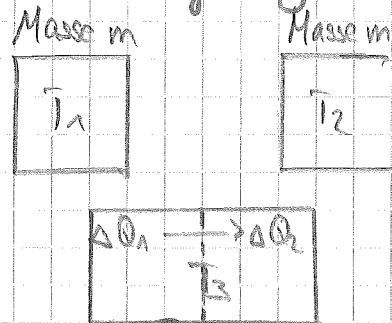
$\Rightarrow T_3 = \frac{T_2 + T_1}{2}$

$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_3} \frac{dQ_{rev.}}{T} = mc \int_{T_1}^{T_3} \frac{dT}{T} = mc \ln\left(\frac{T_3}{T_1}\right)$

$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_3} \frac{dQ_{rev.}}{T} = \dots = mc \ln\left(\frac{T_3}{T_2}\right) > 0$

also:

$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc \ln\left(\frac{T_3^2}{T_1 T_2}\right) = mc \ln\left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2}\right) > 0$   
 $T_1^2 + T_2^2 > 2 T_1 T_2 \rightarrow (T_1 + T_2)^2 > 4 T_1 T_2$



Bei Temperaturengleich nimmt Entropie zu. (8)

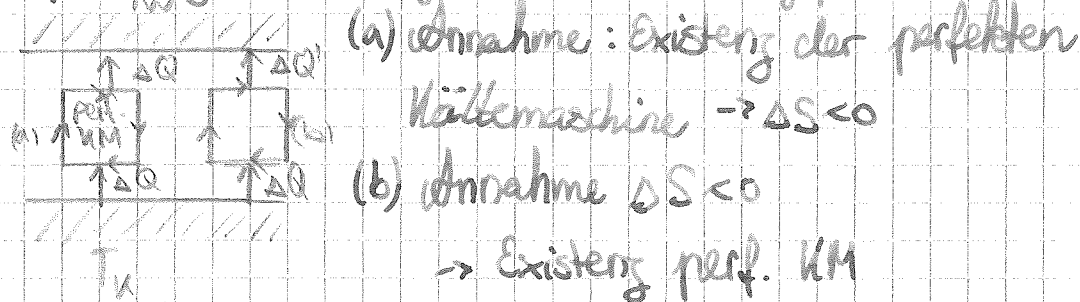
Allgemein gilt:

In allen abgeschlossenen Systemen nimmt die Entropie im Laufe der Zeit zu. Kurz:  $\Delta S \geq 0$

2. Hauptsatz der Wärmelehre [Formulierung mittels Entropie]

Ein natürlicher Prozess zwischen zwei Gleichgewichtszuständen wird nur in die Richtung ablaufen, für die die Entropie zunimmt.

Äquivalenz von (8) zum Clausius-Prinzip:



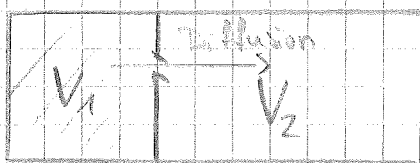
Frage: Was treibt die Zunahme der Entropie an?

Antwort: Ergibt sich über die statistische Interpretation der Entropie:

Entropie: Streben nach Unordnung

Streben nach max. Wahrscheinlichkeit

Betrachte freie isotherme Expansion:



(A)

$T = \text{const.}; \Delta W = \Delta Q = 0$

Zeitpkt.  $t=0$ :

Gas im Volumen  $V_1$

Zeitpkt.  $t > 0$ :

Gas im Volumen  $V_1 + V_2$

Kein Energieaustausch mit Umgebung

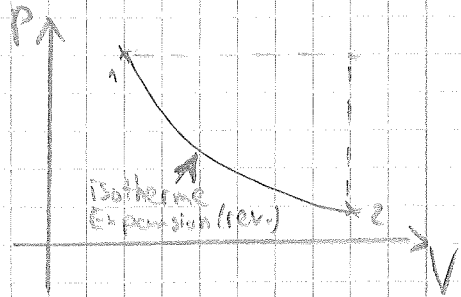
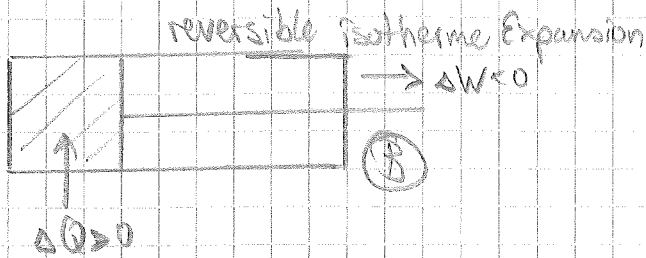
(A) Irreversibler Prozess:

Wahrscheinlichkeit nach Ventilöffnung alle Gasmoleküle im Volumen  $V_1$  zu haben ist quasi 0.

Höhere „Unordnung“ im Endzustand

Entropieänderung  $\Delta S$  kann für (A) nicht über  $\int \frac{dQ}{T}$  berechnet werden, da während der Zustandsänderung kein thermodyn. Gleichgewicht herrscht.

23.04.2012



Also: Endzustand von (A) u. (B) gleich!  $\rightarrow$  Entropieänderung gleich

$$\Delta S = \int \frac{dQ_{rev}}{T} = nR \ln \left( \frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) \quad \text{Kennen wir bereits Rev. isotherme Expansion}$$

Jetzt: Wahrscheinlichkeitsbetrachtung

$p(V)$ : Wahrscheinlichkeit (Wkt.) ein Gasmolekül im Volumen  $V$  anzutreffen

Zeitpkt.  $t=0$   $p(V_1)=1$ ;  $p(V_2)=0$

Zeitpkt.  $t>0$   $p(V_1) = \frac{V_1}{V}$ ;  $p(V_2) = \frac{V_2}{V}$   $V = V_1 + V_2$   
 [im Gleichgewicht]

$W(V)$  = Wkt. alle Gasmoleküle in  $V$  anzutreffen

$$W(V_1) = (p(V_1))^N \leftrightarrow \text{vorher: } W(V_1) = 1$$

$$\text{machher: } W(V_2) = \left( \frac{V_1}{V} \right)^N = \left( \frac{V_1}{V} \right)^{\frac{nR}{k_B}}$$

mit  $N = n N_A = n \frac{R}{k_B}$

Logarithmieren:

vorher:  $\ln W_{vor} = 0$

machher:  $\ln W_{nach} = \frac{nR}{k_B} \cdot \ln \left( \frac{V_1}{V} \right)$

vorher:  $k_B \ln W_{vor} = 0$     machher:  $k_B \ln W_{nach} = \frac{nR \ln \left( \frac{V_1}{V_1+V_2} \right)}{-\Delta S}$

Also:  $\Delta S = S_{vor} - S_{nach} = k_B \ln W_{vor} - k_B \ln W_{nach}$   
 $= k_B \ln \frac{W_{vor}}{W_{nach}} > 0$

Im Allgemeinen ist die Wkt.  $w$  proportional zur Zahl der Realisierungsmöglichkeiten  $W$ , mit denen dieser Zustand realisiert werden kann.  $\Delta S = k_B \ln \frac{W_{vor}}{W_{nach}}$

$$\Rightarrow S = k_B \cdot \ln W$$

Die Entropie ist proportional zum Logarithmus der Zahl der Realisierungsmöglichkeiten eines thermodyn. Zustands.

## 10. Thermodyn. Temperaturskala u. 3HS

(i) Temperaturskala

$$\text{Es gilt: } 1 - \eta = \frac{|\Delta Q_2|}{\Delta Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad \begin{array}{l} \leftarrow \text{ Carnot} \\ T_2 < T_1 \\ \text{Def.} \end{array}$$

Wähle  $T_1 = 273,15 \text{ K}$   
(Tripelpkt. des Wassers)

$$\rightarrow T_2 = T_1(1 - \eta) = 273,15 \text{ K} \cdot (1 - \eta)$$

Definition:

Ein Kelvin ist der  $\frac{1}{273,15}$ ste Teil der thermodyn. Temperatur des Tripelpunktes des Wassers.

### Thermodyn. Temperaturskala

(ii) Dritter Hauptsatz:

Kältemaschine:  $\text{Erwärmung} = \frac{1}{\eta} - 1 = \frac{\Delta Q_2}{\Delta W} = \frac{T_c}{T_w - T_c}$

Arbeitsaufwand

zum Erreichen von  $T = 0 \text{ K}$ :  $\Delta W = \Delta Q_2 \cdot \frac{T_w - T_c}{T_c} \rightarrow \infty$

Dritter Hauptsatz der Wärmelehre:

Es ist unmöglich  $T = 0 \text{ K}$  zu erreichen

Für reine Stoffe gilt  $S(0 \text{ K}) = 0$  Nernstsches Theorem

## 11. Thermodynamik Gesetze - Zusammenfassung

Erster HS:  $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$  (Energieerhaltung)

Es gibt kein Perpetuum Mobile 1. Art

Energie des Universums ist konst.

Zweiter HS: Es gibt keine perfekte Kältemaschine

Max. Wirkungsgrad:  $\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Es gibt kein Perpetuum Mobile 2. Art.

Die Entropie des Universums nimmt immer zu.

Dritter HS: Der absolute Nullpt.  $T = 0 \text{ K}$  ist unerreichbar.

25.04.2012

# XVI. Transportprozesse

Bisher: vor allem Betrachtung von Gleichgewichtszust. bzw. interfac. Auslenkung  
Nichtgleichgewicht  $\rightarrow$  Transport von

e.g. Wärme (Wärmeleitung, Konvektion, ...)

e.g. Materie, Masse (Diffusion, Strömungen, ...)

e.g. Ladung  
exempl. gegeben

Wesentliche Gemeinsamkeit:  
Anfangszustand = Nichtgleichgewicht

Fluss einer physik. Größe in Richtung Gleichgewicht

e.g.: Energiefluss  $J_E = \frac{dE}{dt}$  bzw.  $j_E = \frac{dE}{A dt}$  Energiestromdichte

Massenfluss  $J_m = \frac{dm}{dt}$  bzw.  $j_m = \frac{dm}{A dt}$  Massenstromdichte

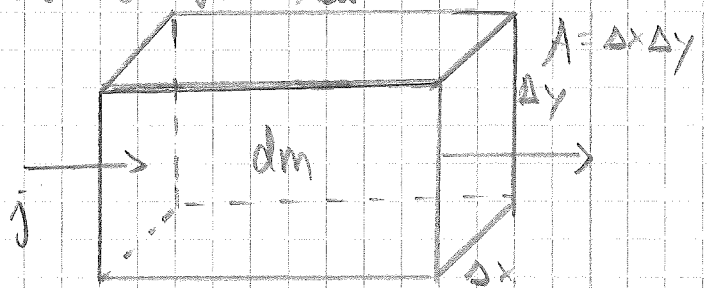
Ladungsfluss  $J_q = \frac{dq}{dt}$  bzw.  $j_q = \frac{dq}{A dt}$  Stromdichte

Es gilt:

Kontinuitätsgleichung:

1-dim:  $\frac{dj}{dt} + \frac{dj}{dz} = 0$

3-dim:  $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \vec{j} = 0$



„Bew.“ 1-dim:

$$\frac{dj}{dz} = \frac{d}{dz} \cdot \frac{dm}{A dt} = \frac{d^2 m}{A dz dt} = \frac{d}{dt} \frac{dm}{dV} = \frac{d\rho}{dt}$$

$$\text{div } \vec{j} = \frac{\partial}{\partial x} j_x + \frac{\partial}{\partial y} j_y + \frac{\partial}{\partial z} j_z$$

$\vec{j} = \rho \vec{v}$

„Bew.“ (1-dim):  $j = \frac{dm}{A dt} = \frac{dm}{A dz} \cdot \frac{dz}{dt} = \frac{dm}{dV} \cdot \frac{dz}{dt} = \rho \cdot v$

## 1. Wärmetransport (mittels Wärmeleitung)

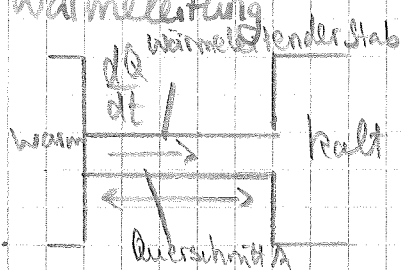
Arten des Wärmetransports:

Konvektion, Wärmestrahlung, Wärmeleitung

Stationäre Falle

Wärmeleitung zw. zwei

Körpern mit  $T_w = \text{const.}, T_c = \text{const.}$



Beobachtung:  $\frac{\Delta T}{\Delta x} = \text{const.}$



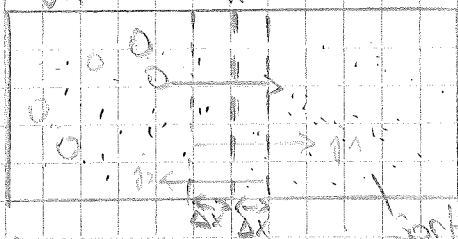
Ansatz:  $J_Q = \lambda A \frac{dT}{dx}$  bzw.  $j_Q = -\lambda \frac{dT}{dx}$  - Wärme  
 mit  $J_Q = \frac{dQ}{dt}$  und  $j_Q = \frac{dQ}{Adt}$

Allgemein:  $\vec{j}_Q = -\lambda \text{grad} T$  Fouriersches Gesetz der Wärmeleitung  
 Wärme-Strom-dichte      Wärme-leitfähigkeit      Temperaturgradient

NB: Analogie zum Ohm'schen Gesetz:  $U = RI$   
 $J_Q = \frac{dQ}{dt} = \lambda A \frac{\Delta T}{\Delta x} = \frac{\Delta T}{R}$  mit  $R = \frac{\Delta x}{\lambda A}$  |  $\Delta T = J_Q \cdot R_w$

2. Diffusion

Materietransport aufgrund eines Konzentrationsgradienten



Betrachten: Box mit 2 Moleküllsorten

vorher: Alle Moleküle von Sorte B in Volumen  $V_1$  } Nettofluss in Richtung Konzentration  
 nachher: Gleichverteilung

Betrachte Umgebung um Ebene  $E_1$ :

$$j_1 = n(x - \frac{1}{2}\Delta x) v_x$$

$n(x) =$  Teilchendichte

$$j_2 = n(x + \frac{1}{2}\Delta x) v_x$$

$v_x =$  mittlere Geschw. in x-Richtung

$v =$  mittlere Geschw.

$$v_x = \sqrt{\langle v_x^2 \rangle} \quad v = \sqrt{\langle v^2 \rangle} \quad \left. \vphantom{v_x} \right\} v_x = \frac{1}{3} v$$

$$j = [n(x - \frac{1}{2}\Delta x) - n(x + \frac{1}{2}\Delta x)] \cdot v_x$$

Teilchendichte "links"

Teilchendichte "rechts"

$$j = -\frac{dn}{dx} \cdot \Delta x \cdot v_x$$

Wähle  $\Delta x = \lambda$ ;  $\lambda$ : mittlere freie Weglänge

$$j = -\lambda v_x \cdot \frac{dn}{dx} = -\frac{\lambda v}{3} \cdot \frac{dn}{dx} = -D \frac{dn}{dx}$$

25.01.2012

1-dim:  $j_D = -D \frac{dn}{dx}$

3-dim:  $\vec{j}_D = -D \text{grad } n$

$D = \frac{\lambda}{\zeta} = \frac{\lambda^2}{\zeta \tau}$   
Diffusionskoeff.

1. Ficksches Gesetz / Dichtegradient

Vergleich: Diffusion - Konzentrationsgradient ✓

Wärmeleitung - Temperaturgradient ✓

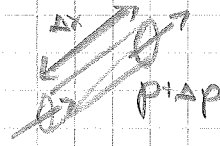
[urspr. Gradient in Teilchenmenge]

laminare Strömungen - Druckunterschied

Hagen-Poiseuille-Gesetz:

wg.:  $\propto r^4$   
Bem.: nicht für turbulente Strömung  $\propto r^{-2}$

Volumenstrom  $\dot{V} = -\frac{\sigma \Delta p}{8 \eta L} R^4$



Strömungsdichte:  $j = \frac{\dot{V}}{A} = -\frac{R^2}{8 \eta} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta x}$

$\rightarrow j = -\frac{R^2}{8 \eta} \frac{dp}{dx}$  mit  $\zeta = \frac{R^2}{8 \eta}$

Wärmetransport im Allgemeinen sehr komplex.

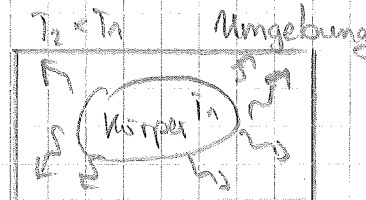
Zusätzlich: Konvektion u. Wärmestrahlung & elektromagn. Strahlung

Diffusion + Strömung von Flk. u. Gasen / Flüssigkeiten

3. Wärmestrahlung

Erfahrung:

Wärmeaustausch von Körpern mit Umgebung findet auch ohne direkter Kontakt über therm. Strahlung statt.



Nichtgleichgewicht:  $\frac{dQ_1}{dt} > \frac{dQ_2}{dt}$

Gleichgewicht:  $\frac{dQ_1}{dt} = \frac{dQ_2}{dt}$

Interessant: Emissions- und Absorptionsvermögen von Körpern

Charakterisierungsgrößen:

Emission:  $\Phi = \frac{dQ}{dt}$  Strahlungsleistung  $[\Phi] = \frac{J}{s} = W$

$E = \frac{\Phi}{A}$  Emissionsvermögen, Intensität  $[E] = \frac{W}{m^2}$

$E_\lambda = \frac{dE}{d\lambda}$  spektrales Emissionsvermögen  $[E_\lambda] = \frac{W}{m^2} = \frac{W}{m^2 \cdot \mu m}$

Plancksches Strahlungsgesetz  $E = \int E_\lambda d\lambda$

Absorption:  $J = \frac{\Phi}{A} = \frac{\text{auffallende Strahlungsleistung}}{\text{Fläche}}$

$A = \frac{\text{absorbierte Strahlungsleistung}}{\text{auffallende Strahlungsleistung}}$  Bestrahlungsstärke, Intensität

$A_{\lambda} = \frac{dA}{d\lambda}$  Absorptionsvermögen  
spektrales Absorptionsvermögen

$R = 1 - A$  Reflektionsvermögen

Jahresmittelwert der Sonneneinstrahlung auf Erde:

$$J = 1,37 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2} \approx 1 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$$

↳ Solarkonstante