4. Wärmelehre (Thermodynamik)

4.1 Temperatur

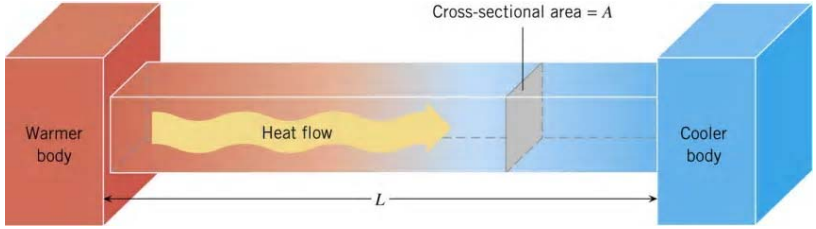
4.2 Wärme

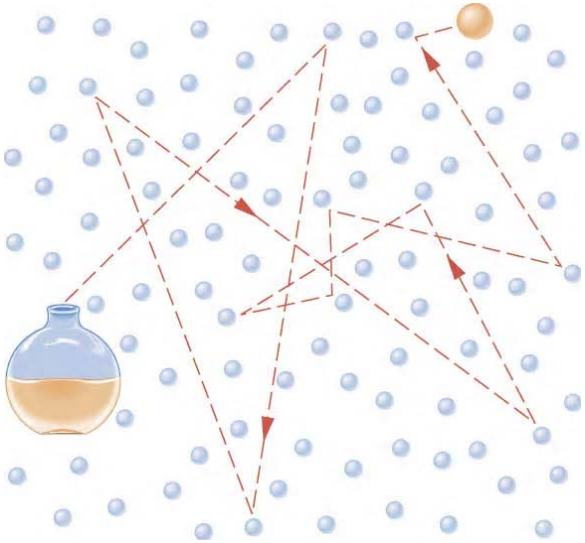
4.3 Hauptsätze der Thermodynamik

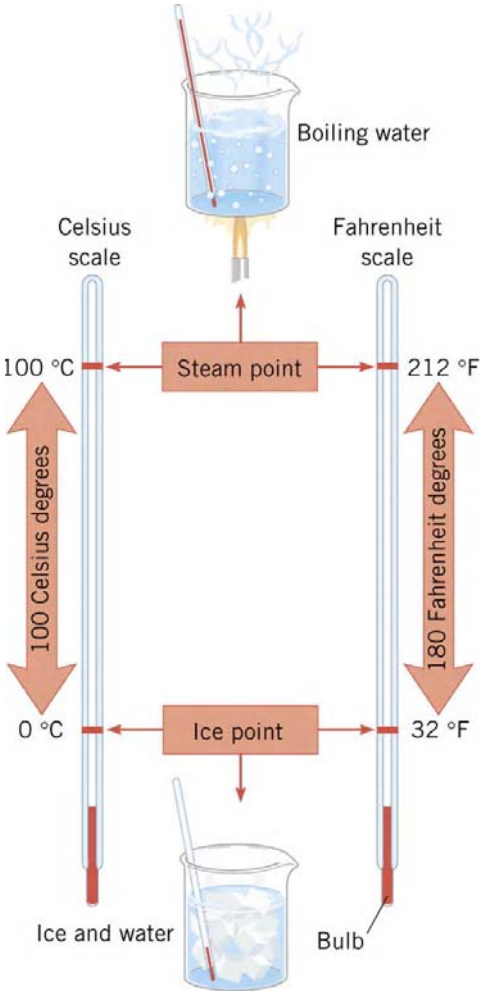
4.4 Ideales Gas

4.5 Diffusion

4.6 Phasenumwandlungen

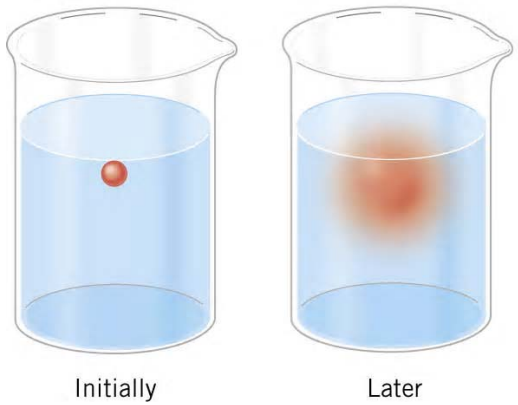






4.5 Diffusion

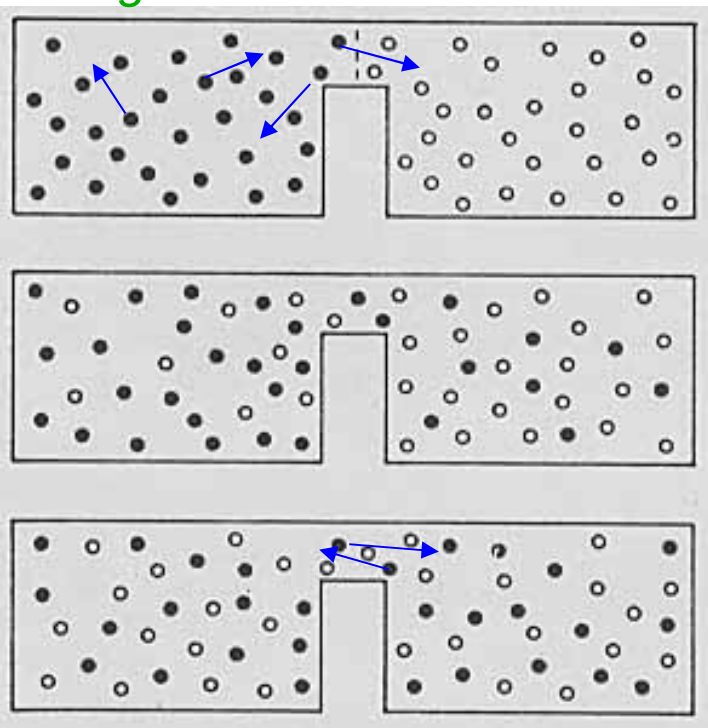
Diffusion: Transport von Molekülen durch thermische Bewegung



Langsam, in Flüssigkeiten langsamer als in Gasen.

Konzentration $c = \frac{N}{N_A \cdot V}$ Einheit: 1 mol / m³

Ursache für Teilchenstrom: Konzentrationsgefälle
Nach Konzentrationsausgleich stellt sich ein **dynamisches Gleichgewicht** ein, d.h. es strömen gleich viele Teilchen nach links wie nach rechts.
➔ kein (Netto-)Teilchenstrom.



t = 0:
entferne Wand

t klein

t groß: kein (Netto-)Teilchenstrom,
homogene Durchmischung

Mikroskopisch:
thermische Bewegung,
häufige Stöße mit vielen Richtungswechseln

4.5 Diffusion: Diff.-Gesetz

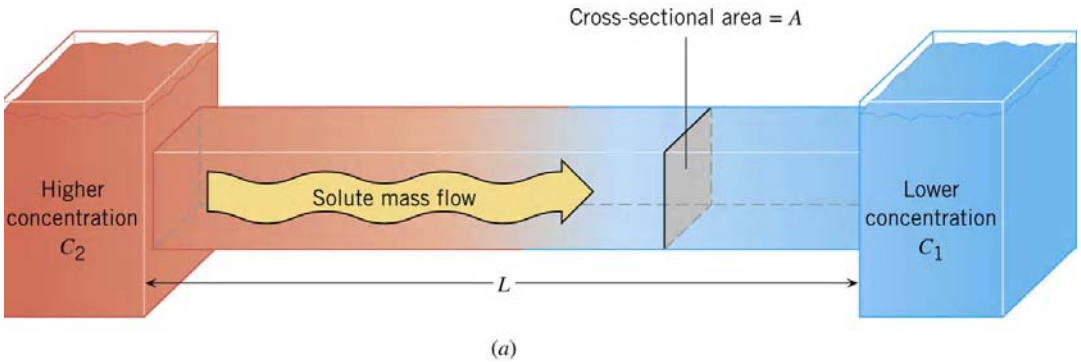
Diffusion (Teilchenstrom) ist analog zur Wärmeleitung (Wärmediffusion)

Teilchenstromstärke: $I_C = \frac{\Delta N}{N_A \cdot \Delta t}$ Einheit: 1 mol / s

Teilchenstromdichte: $j_C = I_c / A$ Einheit: 1 mol / s m²

Ursache für Teilchenstrom: Konzentrationsgefälle dc/dx Einheit: 1 mol / m⁴

Konzentration c=n/V



Konzentrationsgefälle dc/dx verursacht (ausgleichenden) Teilchenstrom

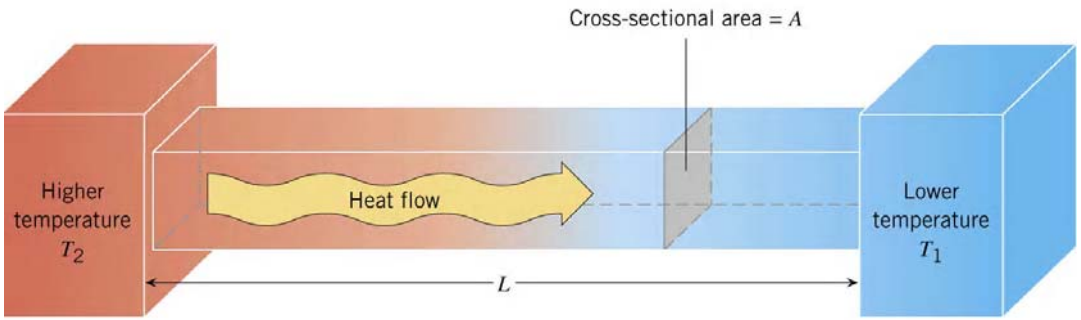
$$j_C = -D \frac{dc}{dx}$$

Diffusionsgesetz

(1. Ficksches Gesetz)

D: Diffusionskoeffizient

Einheit: 1 m² / s



$$j_Q = -\lambda \frac{dT}{dx}$$

4.5 Diffusion: Diff.-Koeffizient

Diffusion

$$j_C = -D \frac{dc}{dx}$$

D: Diffusionskoeffizient

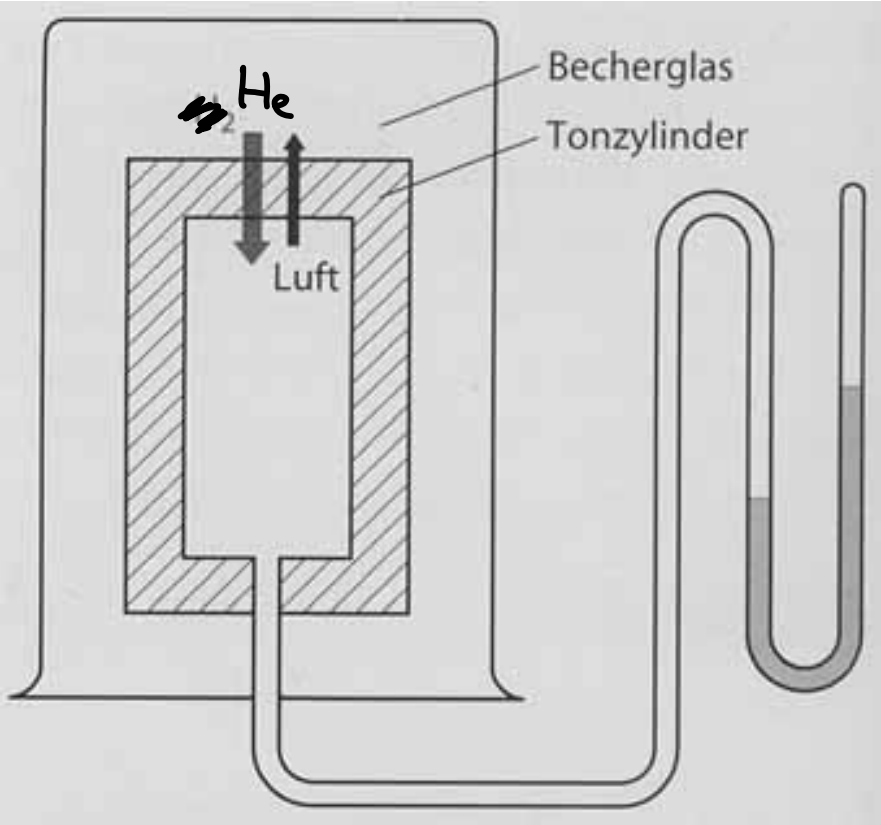
Einheit: 1 m^2 / s

1) D wächst mit T (größere kinetische Energie)

2) Gleichverteilung der Energie, ½ k_B T

➔ jedes Molekül trägt im Mittel die gleiche kinetische Energie

➔ Geschwindigkeit v (und damit auch der Diff.-Koeff. D) leichter Moleküle größer als von schweren (z.B. H_2 / O_2).

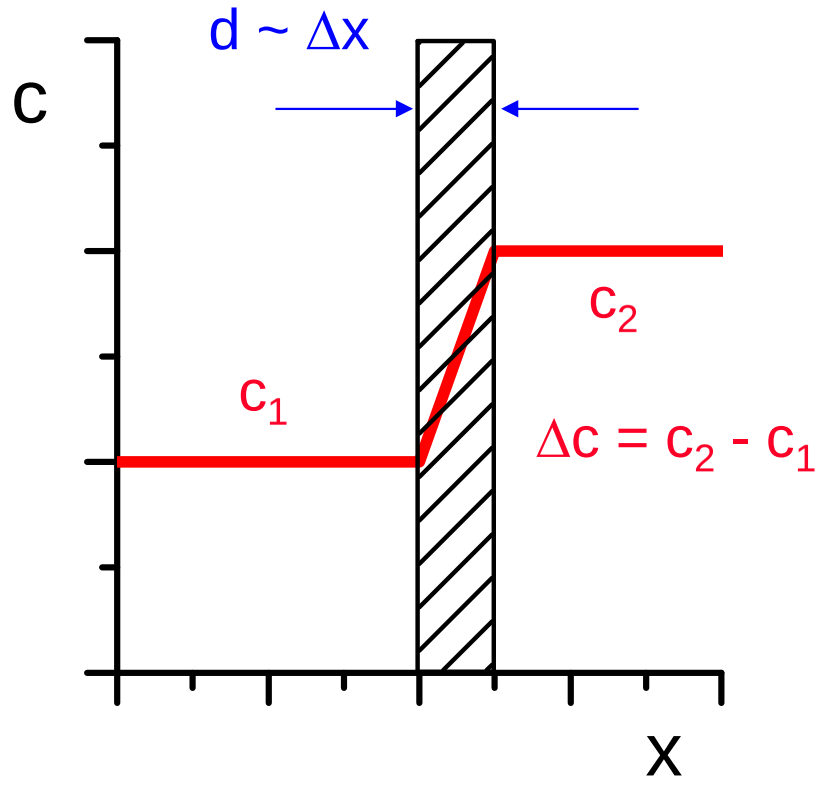


4.5 Diffusion: Permeabilitätskoeffizient

Diffusion durch eine Zellwand (Membran)

Extremfall:

Konzentrationsunterschied Δ**c** liegt **voll** über der Membran der **Dicke d**, die zwei (nahezu) homogene Lösungen trennt



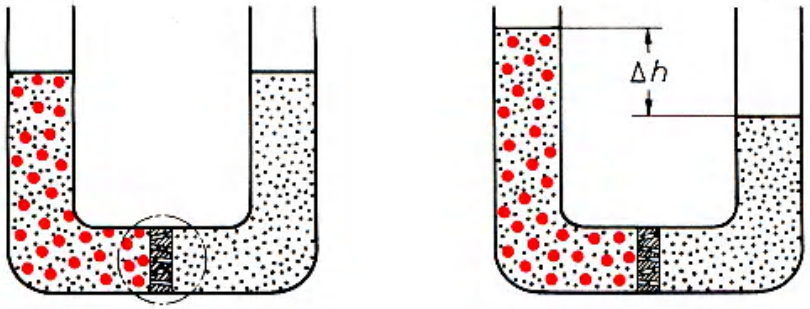
$$j_C = -D\frac{dc}{dx} \approx -D\frac{\Delta c}{d} = -P\,\Delta c$$

Permeabilitätskoeffizient P = D / d

- charakteristisch für Membran & diffundierende Substanz
- typischer Wert für P: einige mm/s

4.5 Diffusion: Osmose

Osmose: Diffusion durch eine selektiv-permeable (semi-permeable) Membran



Bsp.:

links: große Moleküle (●) gelöst in H_2O (•)

rechts: reines H_2O

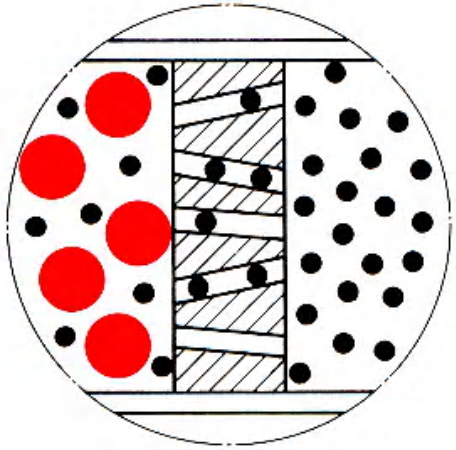
Membran nur durchlässig für H_2O

$c(H_2O)$ rechts größer als links (wg. Lösung)

➔ Diffusion von H_2O von rechts nach links

➔ Entstehung eines hydrostatischen Drucks

➔ dyn. Gleichgewicht von Druck und Diffusion



maximal mögliche Druckdifferenz zw. Lösung & reinem Lösungsmittel heißt osmotischer Druck p_{Osm}

Näherung für kleine Konzentrationen der gelösten Substanz (nach van't Hoff):

$$p_{osm} = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T$$

n/V = c: Stoffmengendichte der **gelösten** Moleküle

unabhängig von der Art der gelösten Moleküle,
d.h. $\Delta p = 0$ (isotonisch) falls
c(Na, links) + c(K, links)
=
c(Na, rechts) + c(K, rechts)

rote Blutkörperchen platzen in reinem Wasser

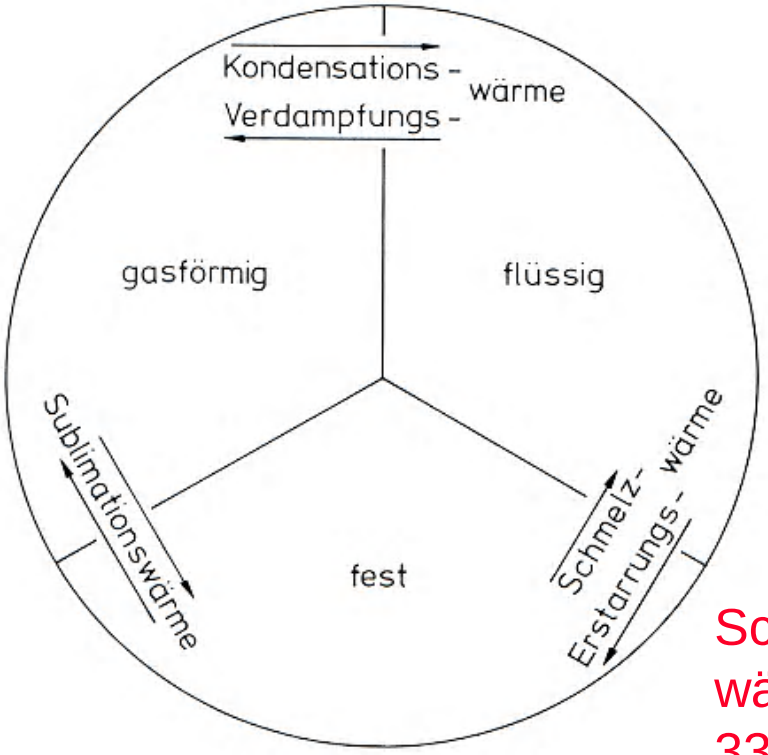
4.6 Phasenumwandlungen

Thermodynamische Phasen: verschiedene Erscheinungsformen einer Substanz

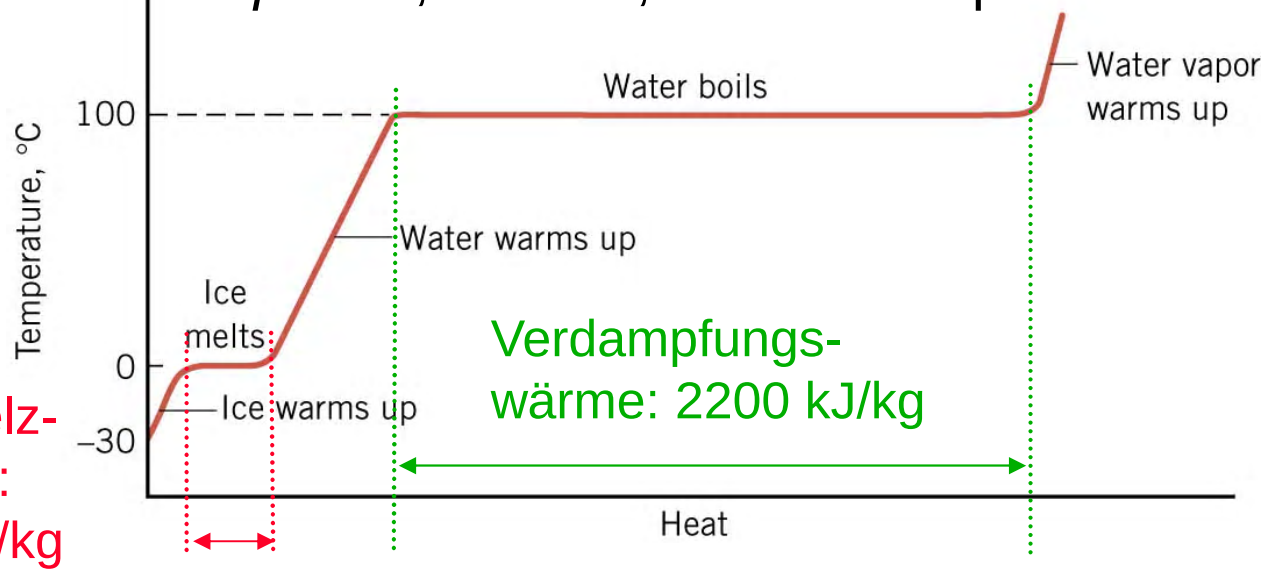
Bsp.: Aggregatzustände (fest, flüssig, gasförmig)

Kristallformen (C als Diamant oder Graphit), Magnetische Ordnung (Fe)

„Umwandlungswärme“, „latente Wärme“:
Bei Phasenumwandlungen muss Wärme zu- (oder ab-) geführt werden (z.B. Bindungsenergie).



Bsp.: Eis, Wasser, Wasserdampf



Verdampfungswärme: 2200 kJ/kg

Schmelzwärme: 333 kJ/kg

Die Temperatur bleibt während der Phasenumwandlung konstant, die Wärme wird z.B. zum Aufbrechen der Bindungsenergie benutzt

4.6 Phasenumwandlungen

Nichtgleichgewichtsphänomene: Überhitzung bzw. Unterkühlung

Die energetische Begünstigung eines Zustandes bedeutet nicht, dass dieser auch schnell erreicht wird.

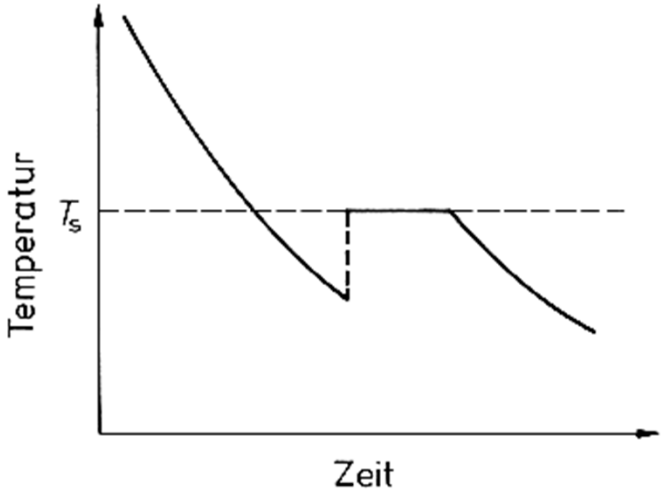


Abb. 5.17. Bei der *Unterkühlung* wird der Erstarrungspunkt T_s zunächst unterschritten, bis die nach Einsetzen der Erstarrung plötzlich freiwerdende Erstarrungswärme T wieder auf T_s anhebt

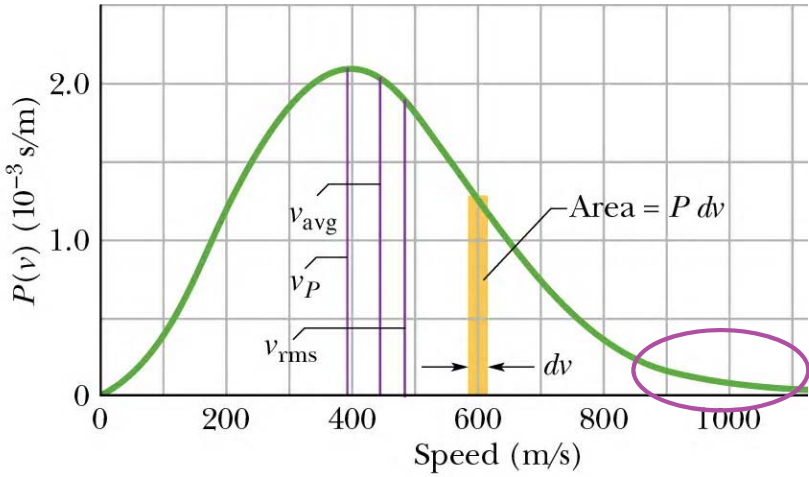
Bsp.: Unterkühlung einer Flüssigkeit

Zur Erstarrung einer Flüssigkeit müssen zunächst Keime der festen Phase gebildet werden.

4.6 Phasenumwandlungen

Verdampfung

Schnelle, oberflächennahe Moleküle einer Flüssigkeit können in den Dampfraum oberhalb der Flüssigkeit übergehen.

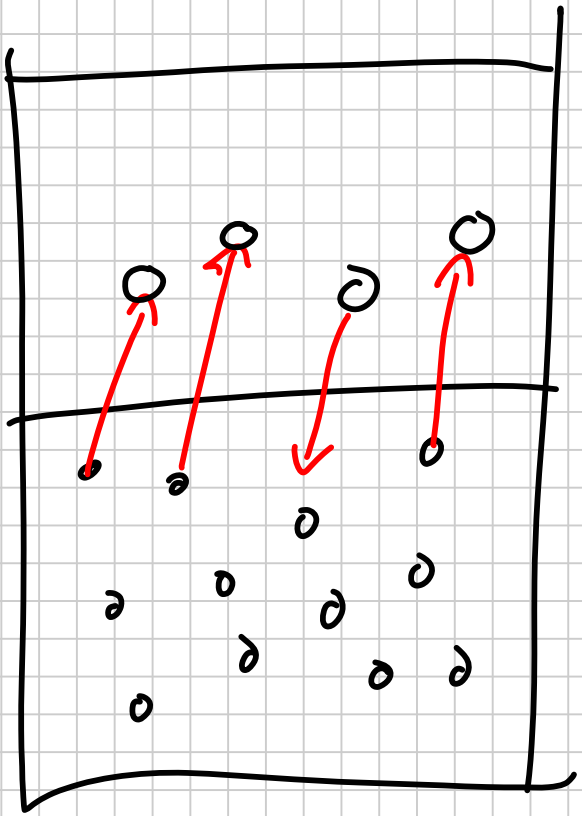


Konsequenz:

- Eine Flüssigkeit kann bei allen Temperaturen verdampfen.

- Nur die schnellsten Moleküle verdampfen, die übrigen haben danach im Mittel weniger Energie ➔ Verdampfungskühlung (schwitzen)
  (Dampf nimmt die Verdampfungswärme mit)

- Dampfmoleküle können auch in die Flüssigkeit zurückkehren:
  Bei einem bestimmten Druck (**Dampfdruck**) ist der Teilchenstrom in beide Richtungen ausgeglichen
  ➔ (dynamisches) Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf



gasförmig

flüssig

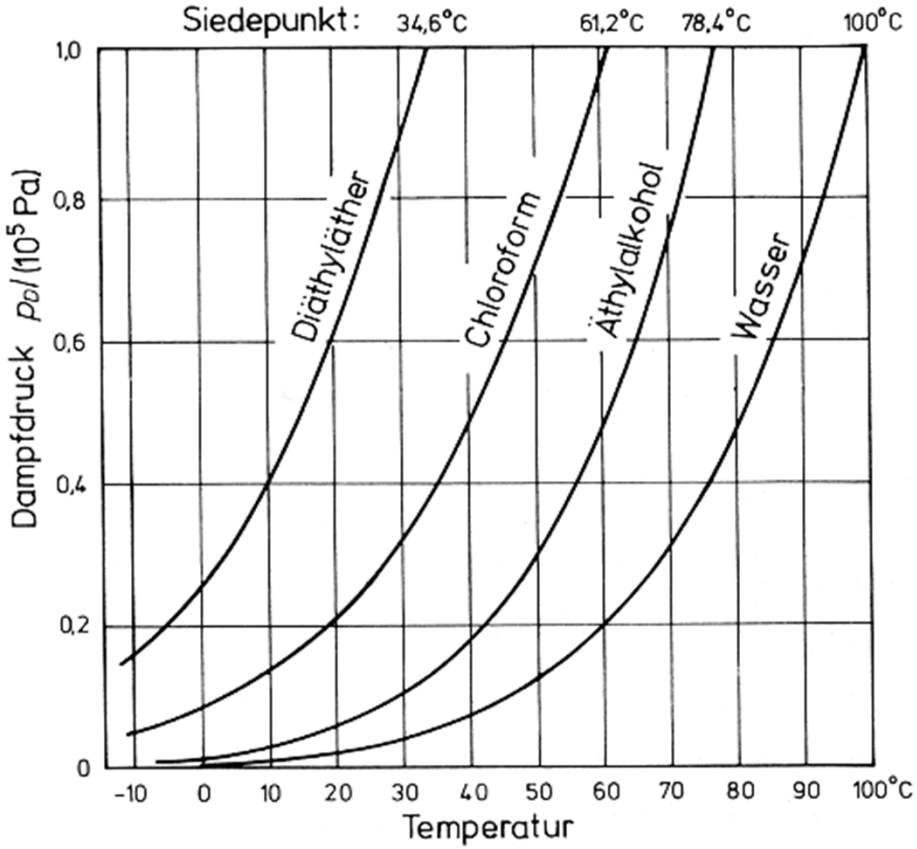
4.6 Phasenumwandlungen

Dampfdruck

Gleichgewicht zw. Flüssigkeit & Dampf

➔ Flüssigkeit verdampft so lange, bis Dampfdruck erreicht ist

(Pfütze trocknet vorher aus)



Dampfdruck steigt exponentiell mit der Temperatur (mehr schnelle Moleküle)

Flüssigkeit **siedet** (Dampfblasen), wenn der Dampfdruck den herrschenden Druck (äußerer Luftdruck + Schweredruck) erreicht

➔ Siedetemperatur hängt vom Außendruck ab

Fällt mit fallender T der Dampfdruck unter den herrschenden Partialdruck des Dampfes, so kondensiert der Dampf an Keimen ➔ Nebel / Tau am kalten Morgen

Dämpfe im Gleichgewicht mit ihrer Flüssigkeit sind keine idealen Gase (hohe Dichte)

4.6 Phasenumwandlungen

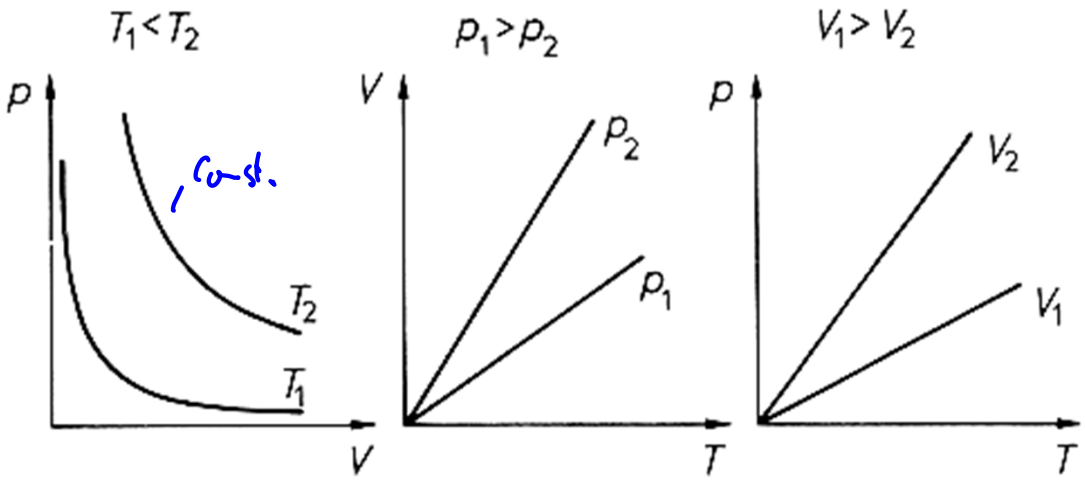
Zustandsdiagramme

Der thermodynamische Zustand eines Gases ist durch die **Zustandsgrößen T, p und V_n** = V/n eindeutig beschrieben.

Zustandsgleichung des idealen Gases:

$$p \cdot V_n = R \cdot T$$

spezifisches Volumen V_n=V/n



Isothermen, Isobaren, Isochoren

Erweiterung für

reale Gase: van der Waals-Gleichung

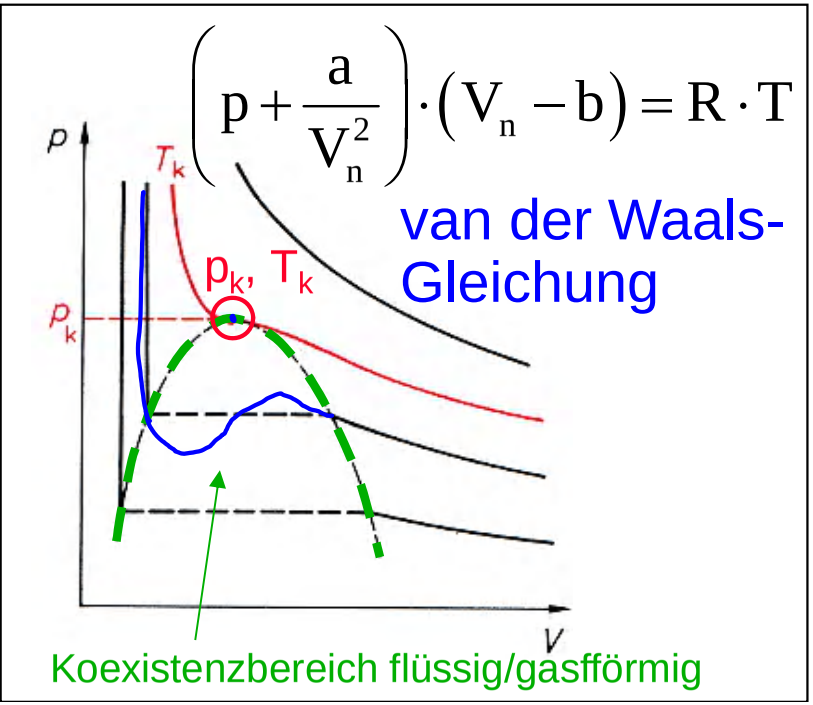
$$\left(p + \frac{a}{V_n^2}\right) \cdot \left(V_n - b\right) = R \cdot T$$

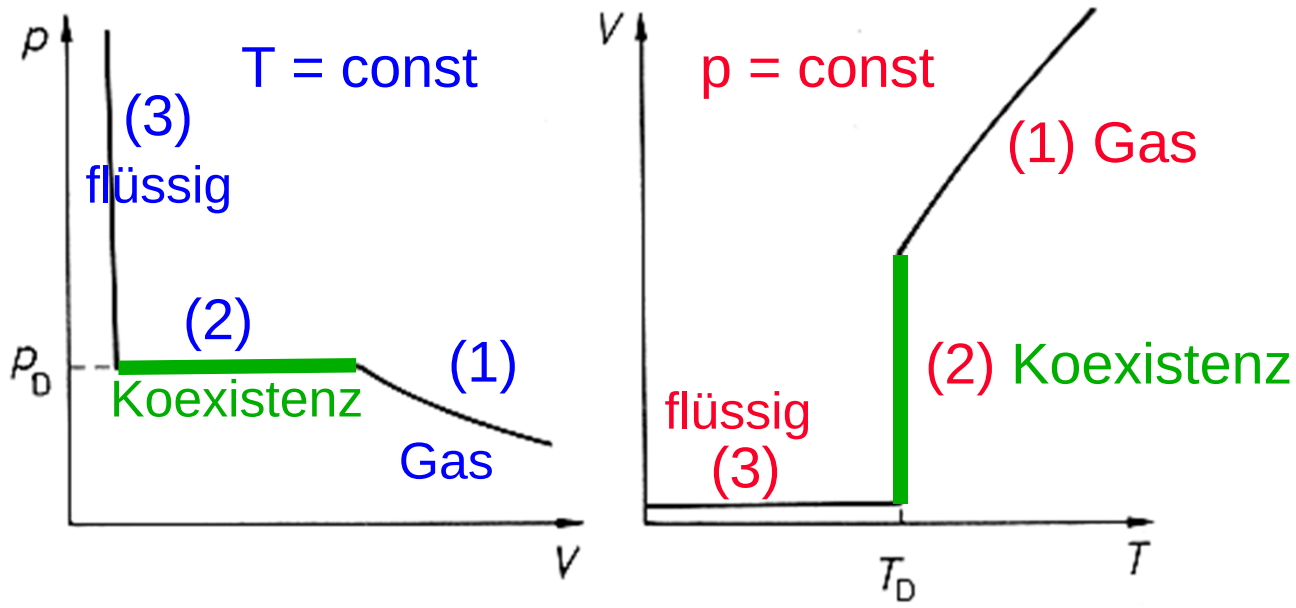
- berücksichtigt (a) Wechselwirkung und (b) Eigenvolumen (Kovolumen) der Moleküle
- kann Kondensation / Verdampfung beschreiben
  (keine Kondensation ohne Wechselwirkung)
- für großes Molvolumen (d.h. kleine Dichte) nahe an „idealem“ Verhalten

4.6 Phasenumwandlungen

Bsp.: **Kondensation eines realen Gases**

1) Druck eines Gases wird isotherm ($T=T_D=const$) auf Dampfdruck erhöht
   oder: Temperatur wird isobar ($p=p_D=const$) auf Siedetemperatur erniedrigt
2) **Kondensation**: Dampf und Flüssigkeit stehen im Gleichgewicht (**Koexistenz**);
   das Volumen ändert sich isotherm ($T=T_D$) und isobar ($p=p_D$)
   (viel Gasvolumen verschwindet, wenig Flüssigkeitsvolumen entsteht),
   Kondensationswärme wird frei
3) flüssige Phase ist nahezu inkompressibel (V ~ const)



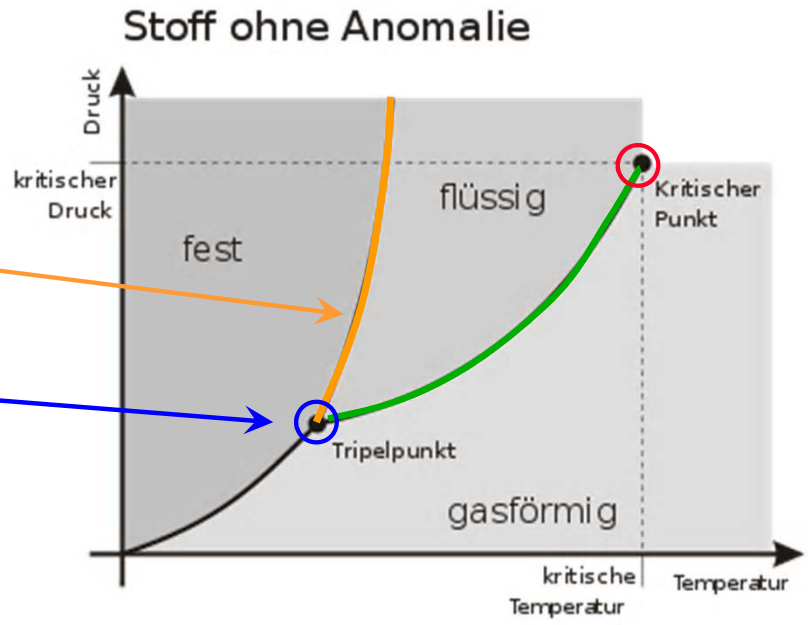


4.6 Phasenumwandlungen

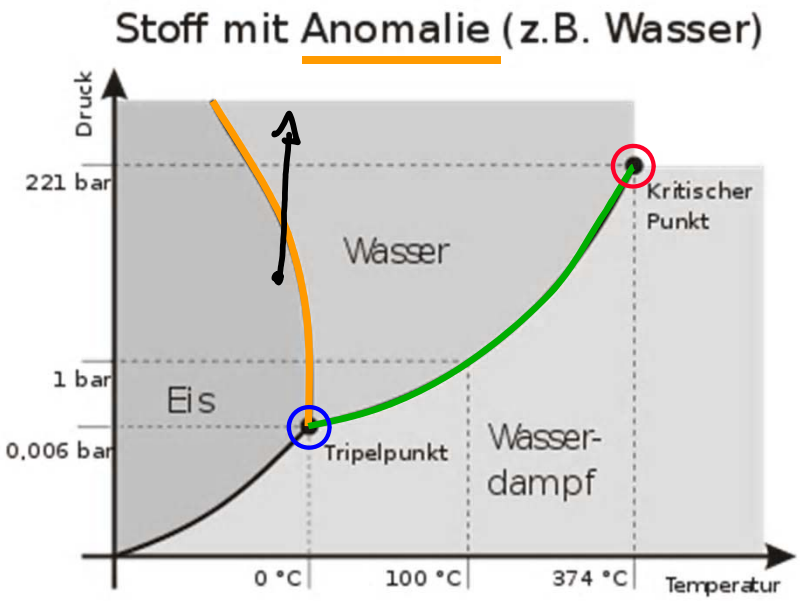
Bsp.: **(p-T)-Phasendiagramme**
einer einkomponentigen Substanz

Schmelztemperatur
kaum abh. von p

Tripelpunkt: Koexistenz aller 3 Aggregat-zustände (Wasser: 6.1 mbar, 0.0075°C)



Der Koexistenzbereich flüssig/gasförmig wird mit steigender Temperatur durch den **kritischen Punkt** begrenzt;
jenseits sind **Flüssigkeit und Dampf identisch**.



T-Erhöhung:
Dichte der Flüssigkeit nimmt ab (therm. Ausdehnung), aber Dampfdruck nimmt stark zu (und damit auch die Dichte des Dampfes);
für $T > T_K$ sind die Dichten (bzw. die Volumina) gleich (also auch Dampf & Flüssigkeit)

Zusammenfassung

Therm. Ausdehnung $\Delta L = \alpha \cdot L_0 \cdot \Delta T$ Volumenausdehnung $\Delta V = \beta \cdot V_0 \cdot \Delta T$

Wärmekapazität $C = \Delta Q / \Delta T$ spezifische Wärme(kapazität) $c = \frac{\Delta Q}{m\,\Delta T}$

Wärmeleitung $j_Q = -\lambda \frac{dT}{dx}$ Wärmestrom $I = \frac{dQ}{dt}$ Wärmestromdichte $j_Q = \frac{I}{A}$

Diffusion $j_C = -D \frac{dc}{dx}$ Teilchenstrom $I_C = \frac{\Delta N}{N_A \cdot \Delta t}$ Teilchenstromdichte $j_C = I_c / A$

Konzentration $c = \frac{N}{N_A \cdot V}$

osmotischer Druck

$$p_{osm} = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T$$

Zustandsgleichung des idealen Gases $p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T$

reale Gase (van der Waals) $\left(p + a / V_n^2\right) \cdot \left(V_n - b\right) = R \cdot T$

Innere Energie $\Delta U = \Delta Q - \Delta W$ *Arbeit & Wärme sind wegabhängig, die Energie nicht.*

Hauptsätze der Thermodynamik: 0. 1. 2.

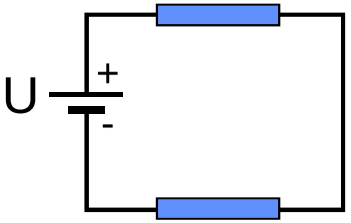
Entropie $\Delta S = \Delta Q / T \geq 0$ *Im abgeschlossenen System nimmt die Entropie nie ab.*

5 Elektrizitätslehre

Grundbegriffe:

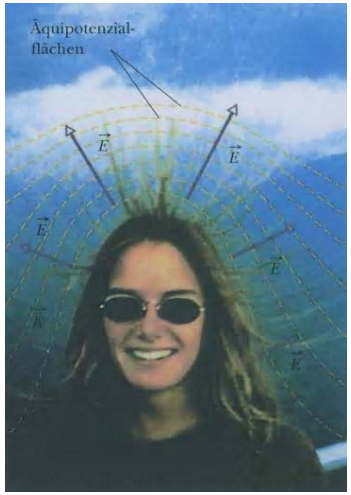
Ladung, Coulomb-Kraft, Spannung, Strom, Widerstand, Arbeit, Energie, Potential, Leistung

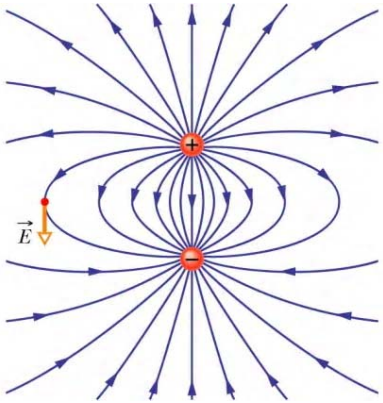
Elektrische Netzwerke



Elektrisches Feld

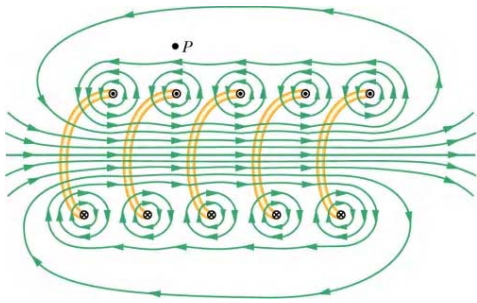
Feldstärke, Dipol, Potential, Kondensator, Materie im Feld / Polarisation





Magnetfeld

Felder von Strömen, Lorentz-Kraft, magn. Dipol, Spule, Induktion



Wechselfelder

Wechselstromwiderstand, elektromagnetische Wellen

5.1 Grundbegriffe

Ladung

Coulomb-Kraft

Verschiebungsarbeit W und potentielle Energie

Potential und Spannung

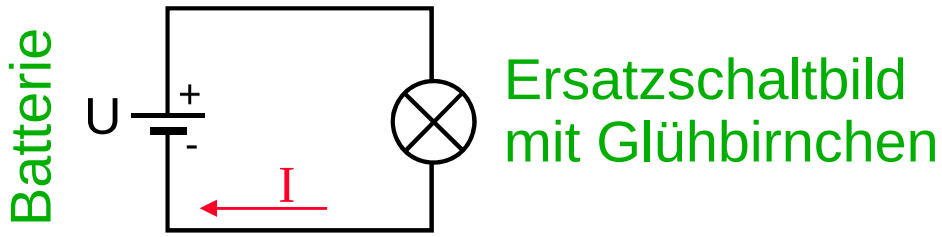
Strom

Widerstand

Ohmsches Gesetz

Leistung

Ladung, Strom, Spannung



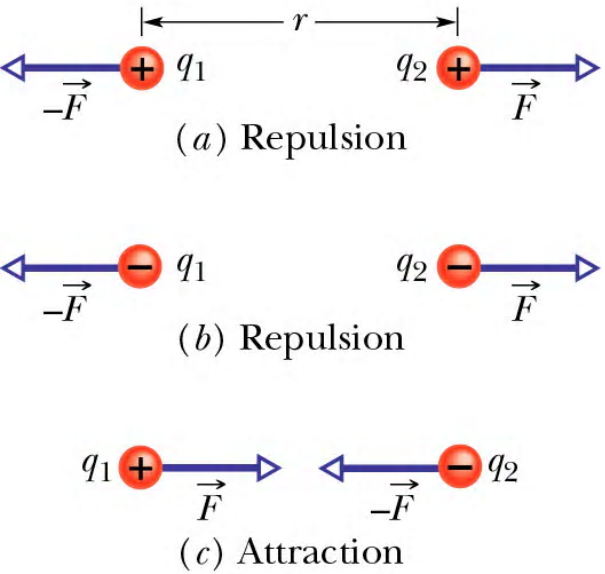
Ein **elektrischer Strom I** fließt nur im **geschlossenen Stromkreis.**

Der elektrische Strom I wird durch eine **elektrische Spannung U** angetrieben.

Die fließende Ladung verliert potentielle Energie.

5.1 Grundbegriffe: Ladung, Coulomb-Kraft

Coulomb-Kraft zwischen Punkt-Ladungen (im Vakuum)**:**



- es gibt 2 Arten von Ladungen: **positiv, negativ**
- gleichnamige stoßen sich ab, ungleichnamige ziehen sich an
- Ladung ist **erhalten** und **gequantelt** (q = N e, N ganzzahlig)

  Elementarladung **e = 1.602 10^{-19} C** (Coulomb, 1C=1As)

  Ladung eines Elektrons: -e; eines Protons: +e
- Dielektrizitätskonstante ε_0 = 8.8542 10^{-12} C^2/Nm^2 (As/Vm)
- viele Größenordnungen stärker als Gravitationskraft
- Kräfte zeigen in Richtung der Verbindungslinie der Ladungen
- Kräfte addieren sich vektoriell

$$F = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$

Coulomb-Kraft
(r: Abstand)

Charles Augustin de Coulomb (1736 -1806)

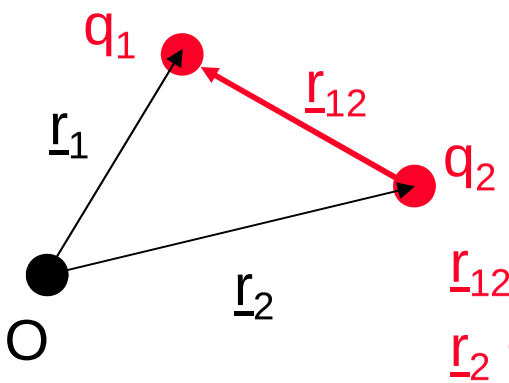
Vergleich Gravitation:

$$F = G\frac{m_1 \cdot m_2}{r^2}$$

Gravitationskonstante
G = 6,67·10^{-11} N m^2/kg^2

5.1 Grundbegriffe: Coulomb-Kraft

Coulomb-Kraft in vektorieller Form



$\underline{r}_{12} = \underline{r}_1 - \underline{r}_2$

$\underline{r}_2 + \underline{r}_{12} = \underline{r}_1$

$$\boxed{\vec{F}_{12} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q_1 \cdot q_2}{r_{12}^2}\frac{\vec{r}_1 - \vec{r}_2}{\left|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\right|}}$$

Einheits-vektor

1) Kraft auf Ladung q_1 , verursacht durch q_2

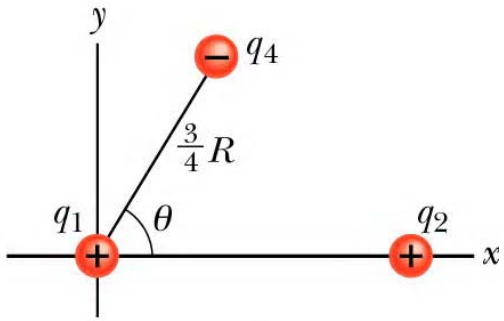
2) q_1 & q_2 können positiv oder negativ sein:

$q_{1*}\, q_2 > 0$: Kraft weist von q_2 weg

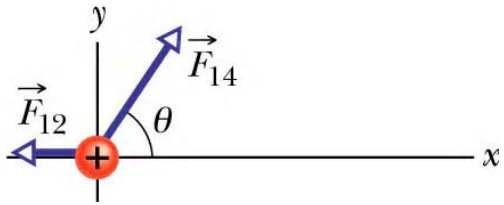
$q_{1*}\, q_2 < 0$: Kraft weist zu q_2 hin

Superpositionsprinzip:

Coulomb-Kräfte addieren sich vektoriell



(e)



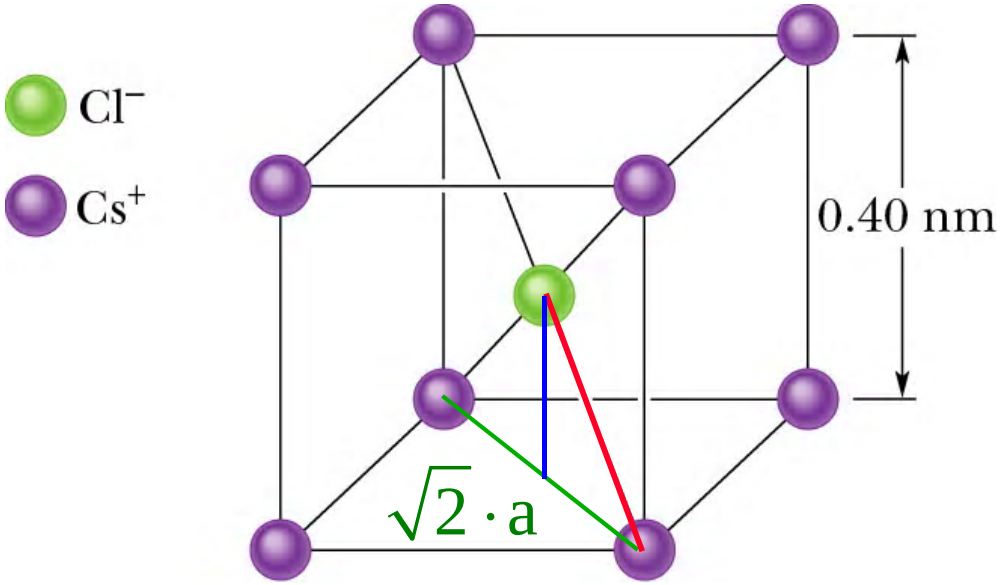
Beispiel: Kraft auf Ladung 1:

$$\vec{F} = \vec{F}_{12} + \vec{F}_{14} = \frac{|q_1|}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\frac{|q_2|}{r_{12}^2}\frac{\vec{r}_{12}}{|\vec{r}_{12}|} - \frac{|q_4|}{r_{14}^2}\frac{\vec{r}_{14}}{|\vec{r}_{14}|}\right\}$$

5.1 Grundbegriffe: Coulomb-Kraft

Superpositionsprinzip: Coulomb-Kräfte addieren sich vektoriell

Beispiel: Kraft auf Ionen in CsCl-Struktur



Frage 1:
Wie groß ist die resultierende Gesamtkraft der 8 Cs^+ Kationen an den Ecken auf das Cl^- Anion in der Mitte ?

Frage 2:
Wie groß ist die Kraft, wenn eines der Cs^+ Ionen fehlt ?

$$\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{2} \cdot a}{2}\right)^2 = d^2$$

$$d = \sqrt{\frac{3}{4}} \cdot a \approx 0.35\text{nm}$$

Ionenradien:
$r(Cs^+) + r(Cl^-) \sim 0.17$ nm + 0.18 nm = 0.35 nm

(Atomradien: Cs 0.266 nm, Cl 0.10 nm)

5.1 Grundbegriffe: Arbeit und Energie

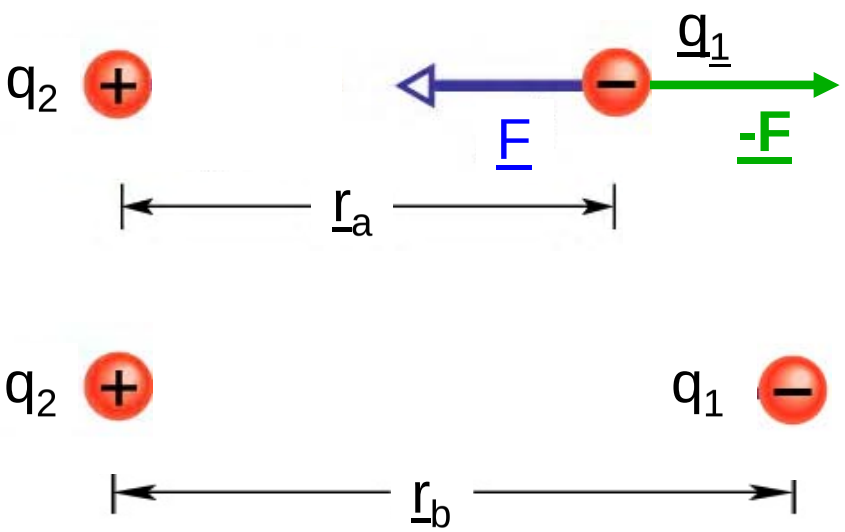
Ladung

Coulomb-Kraft

Verschiebungsarbeit W und potentielle Energie

5.1 Grundbegriffe: Arbeit und Energie

Verschiebungsarbeit W und potentielle Energie



$$W = \int_{\vec{r}_a}^{\vec{r}_b} -\vec{F} \cdot d\vec{r}$$

Abstand der beiden Ladungen

zu Beginn: r_a (am Ende: r_b)

Zum Verschieben einer der beiden Ladungen um die Strecke $\underline{r}$ gegen die Coulomb-Kraft $\underline{F}$ muss die **Arbeit W** aufgebracht werden.

Diese wird als **potentielle Energie** gespeichert.

Lässt man die Ladung wieder los, dann wird E_{pot} in kinetische Energie überführt.

Vorsicht Vorzeichen:

Hier ist F die Coulomb-Kraft von q_2 auf q_1.

Wir ziehen von außen gegen F, also mit **–F**.

5.1 Grundbegriffe: Arbeit und Energie

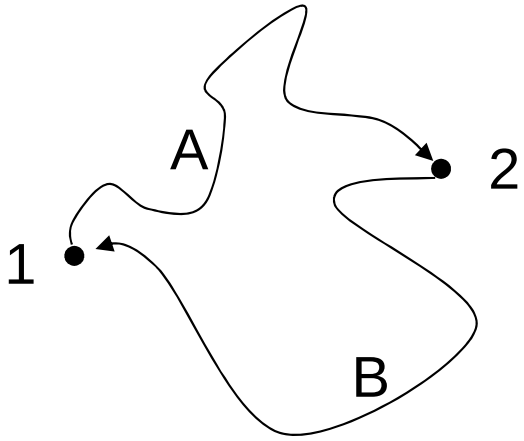
Verschiebungsarbeit W und potentielle Energie

$$W = \int_{\vec{r}_a}^{\vec{r}_b} -\vec{F} \cdot d\vec{r}$$

Zur Erinnerung aus Kap. 2.3:

Bei konservativen Kräften ist die Arbeit unabhängig vom Weg (nur abhängig vom Anfangs- und Endpunkt), bzw. ist die Arbeit auf einem geschlossenen Weg = Null.

Nur für konservative Kräfte lässt sich eine potentielle Energie definieren. Diese ändert sich nicht bei dem geschlossen Umlauf von (1) über (2) nach (1).



$$W_{ges} = W_A + W_B = \int_1^2 \vec{F} d\vec{s} + \int_2^1 \vec{F} d\vec{s}$$

$$= \int_1^2 \vec{F} d\vec{s} - \int_1^2 \vec{F} d\vec{s} = 0$$

Dann kann man ein Potential $\varphi(r)$ und die Potentialdifferenz U_{ab} definieren mit:

$$\varphi(\vec{r}_b) - \varphi(\vec{r}_a) = U_{ab} \propto E_{pot}(\vec{r}_b) - E_{pot}(\vec{r}_a)$$