

Wärmeleitung

Zwei Reservoirs mit unterschiedlicher Temperatur werden in Kontakt gebracht.

Die Gesamtentropien ändert sich wie:

$$dS = dS_1 + dS_2$$

Die Änderung der Entropie S_1 ist

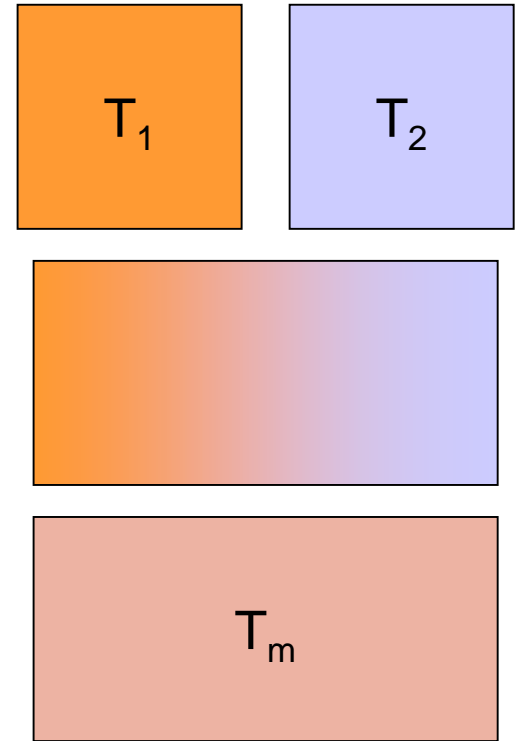
$$dS_1 = \frac{dQ}{T} = C \frac{dT}{T}$$

integrieren liefert:

$$\Delta S_1 = C \int_{T_1}^{T_m} \frac{1}{T} dT = C \ln \frac{T_m}{T_1}$$

ebenso:

$$\Delta S_2 = C \ln \frac{T_m}{T_2} \quad \text{Es folgt:} \quad \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C \ln \frac{T_m^2}{T_1 \cdot T_2}$$



Der Prozess des Temperatenausgleichs läuft von selbst ab.

Die Entropie verrät aber nicht wie schnell er abläuft.

Das Experiment zeigt: die Wärmemenge, die pro Zeit durch eine Fläche A fließt, ist proportional zur Temperaturänderung senkrecht zur Fläche.

Man definiert den Wärmestrom P

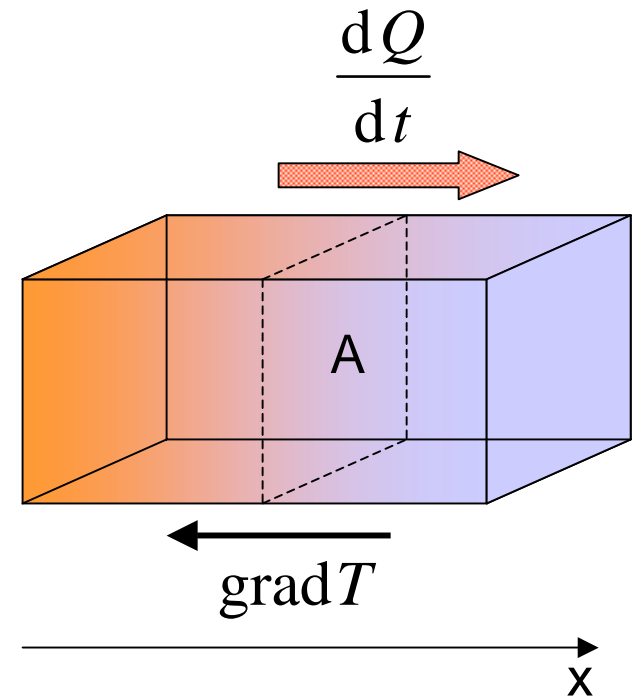
$$P = \frac{dQ}{dt}$$

$$P = \frac{Q}{t} \quad \text{wenn zeitlich konstant}$$

und die Wärmestromdichte j so, dass

$$P = \int \vec{j} \cdot d\vec{A}$$

$$P = \vec{j} \cdot \vec{A} \quad \text{wenn räumlich konstant}$$

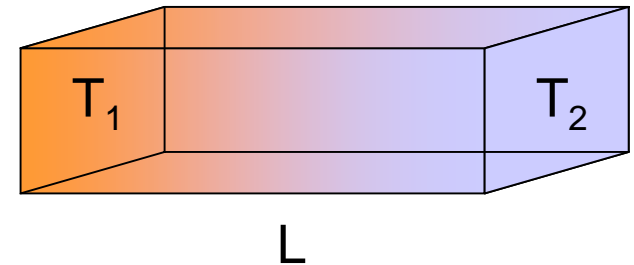


Die Wärmestromdichte ist proportional zum Temperaturgefälle und zeigt in dessen Richtung:

$$\vec{j} = -\lambda \operatorname{grad} T = -\lambda \left(\frac{dT}{dx}, \frac{dT}{dy}, \frac{dT}{dz} \right)$$

Hat man einen Stab der Länge L und Querschnittsfläche A mit Temperaturen T_1 und T_2 an den Enden ergibt sich

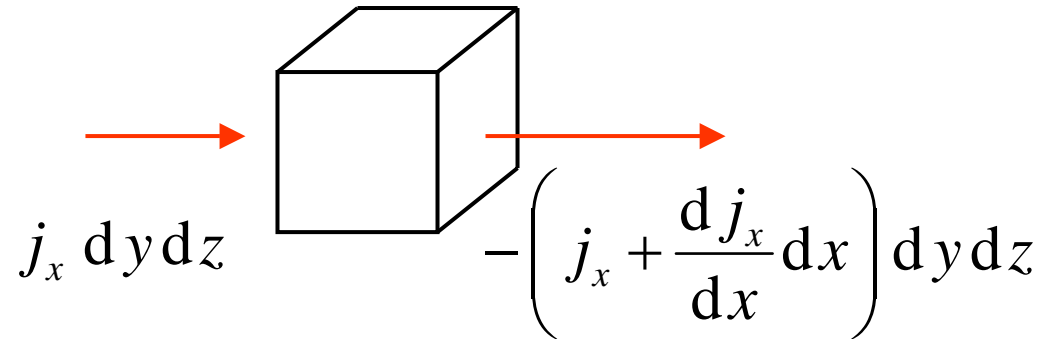
$$P = \frac{dQ}{dt} = \vec{j} \cdot \vec{A} = A\lambda \frac{T_1 - T_2}{L}$$



| <u>Stoff</u> | <u>Wärmeleitfähigkeit in W / m K</u> |
|--------------|--------------------------------------|
| Silber | 420 |
| Kupfer | 390 |
| Aluminium | 230 |
| Quarzglas | 1,4 |
| Wasser | 0.54 (keine Konvektion) |
| Luft | 0.024 (keine Konvektion) |

Zeitliche Entwicklung der Temperaturverteilung:

Die Wärmestrom-Bilanz aus Zu-/Abfluss in einem Volumenelement ist:



Insgesamt ist pro Zeiteinheit die Wärmemenge dQ mehr zugeflossen als abgeflossen

$$\frac{dQ}{dt} = -\left(\frac{dj_x}{dx} + \frac{dj_y}{dy} + \frac{dj_z}{dz}\right) dx dy dz$$

$$dP = -\operatorname{div} \vec{j} dV$$

Diese Wärmemenge erzeugt eine Temperaturerhöhung im Volumenelement.

Die Temperaturerhöhung ist

$$dQ = C dT = m c dT = \rho dV c dT$$

ρ : Dichte

Damit folgt:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\rho c} \operatorname{div} \vec{j}$$

und mit $\vec{j} = -\lambda \operatorname{grad} T$ folgt

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\lambda}{\rho c} \operatorname{div} \operatorname{grad} T$$

Anwendung von Divergenz nach Gradienten auf eine Funktion entspricht der Anwendung des Laplace-Operators. Also

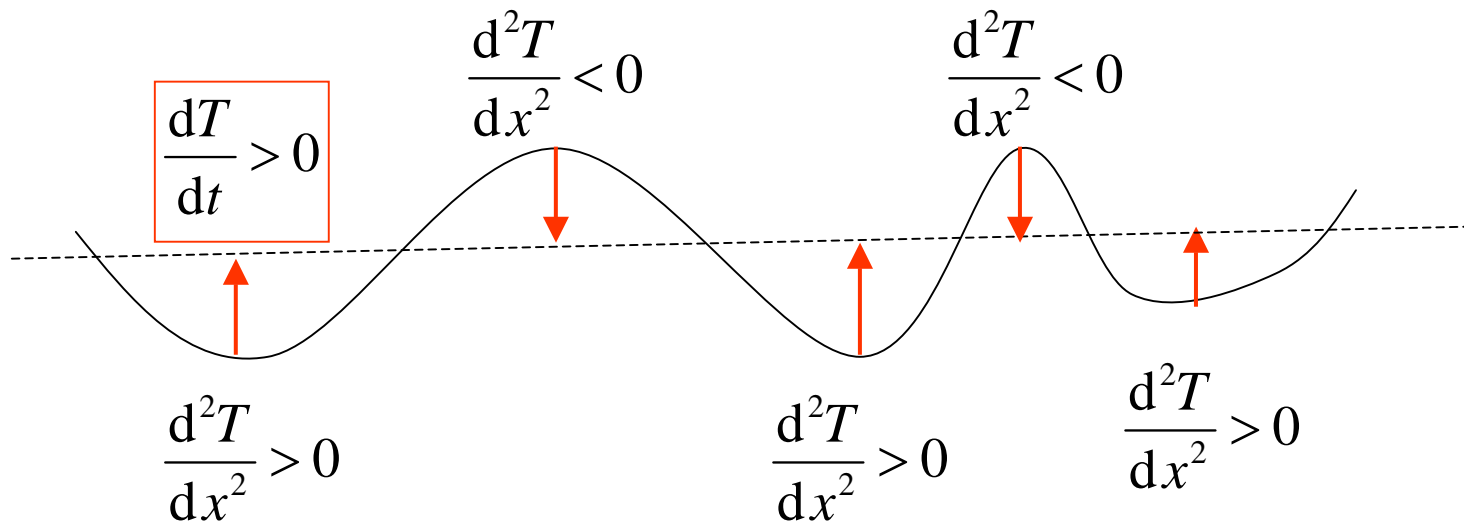
$$\frac{dT}{dt} = \frac{\lambda}{\rho c} \left(\frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{d^2 T}{dy^2} + \frac{d^2 T}{dz^2} \right)$$

Das ist die Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T$$

Achtung: Delta bedeutet hier den Laplaceoperator

Die zweiten Ableitungen im Laplace-Operator glätten eine vorgegebene Temperaturverteilung aus:



Das System konvergiert in Richtung thermodynamisches Gleichgewicht

Randbedingungen:

1. Thermisch isoliertes Gebiet

An der Oberfläche kann keine Wärme austreten,
also ist dort

$$\vec{j} \cdot \vec{A} = 0$$

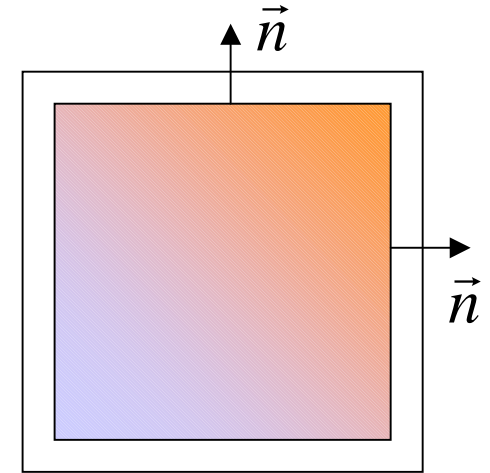
Die Änderung der Temperatur in Richtung der Oberflächennormalen \vec{n} ist Null

$$\vec{n} \cdot \text{grad} T = 0$$

Eindimensionales Beispiel: Wärmeleitungsgleichung:

$$0 = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{d^2 T}{dx^2} \quad \Rightarrow \quad T(x) = ax + b$$

Aus der Randbedingung folgt $a = 0$. Also ergibt sich wie erwartet $T = \text{const.}$



2. Vorgegebene Temperaturen am Rand

Die Randtemperaturen werden z.B. durch große Wärmereservoirire konstant gehalten.

Am Rand werden überall die Temperaturen fest vorgegeben.

Im Gleichgewicht gilt:

$$\frac{dT}{dt} = 0 = \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T \quad \Rightarrow \quad \Delta T = 0$$

Achtung: partielle Differentialgleichung mit Laplaceoperator

Die s.g. Laplace-Gleichung liefert die Temperaturverteilung.

Die Laplace-Gleichung tritt auch beim elektrischen Potential und z.B. bei Minimalflächen von Seifenblasen auf.

Zwischen Rändern mit unterschiedlichen Temperaturen stellt sich ein stationärer Wärmestrom ein.

Demonstration am Computer.

3. Offener Rand

Das System kann an der Oberfläche Wärme abstrahlen.

Die abgestahlte Leistung P ist proportional zu T^4 (Stefan-Boltzmann-Gesetz)

$$P = \sigma AT^4$$

σ hängt von der Oberflächenbeschaffenheit ab.

Für einen schwarzen Strahler ist σ maximal und hat den Wert

$$\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W / (m}^2 \text{ K}^4\text{)}$$

Der an die Oberfläche transportierte Wärmestrom ist gleich der Abstrahlung

$$\vec{j} \cdot \vec{A} = \sigma AT^4$$

Es ergibt sich

$$\vec{n} \cdot \text{grad}T = \sigma T^4$$

4. zusätzliche Wärmequellen

Die Wärmequelle gebe eine Leistung P pro Volumen V ab.

$$\eta = \frac{P}{V}$$

Diese führt zu einer lokalen Temperaturerhöhung

$$\frac{P}{V} = \frac{dQ}{V dt} = \frac{C dT}{V dt} = \frac{m c dT}{V dt} = \rho c \frac{dT}{dt}$$

Damit lautet die Wärmeleitungsgleichung mit Wärmequellen:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T + \frac{1}{\rho c} \eta$$

Im Gleichgewicht $dT/dt = 0$ hat die DGL die gleiche Form wie die Poisson-Gleichung in der Elektrostatik: Temperatur \rightarrow Potential, Wärmequelle \rightarrow Ladung

Konvektion

In Flüssigkeiten und Gasen wird Wärmemenge auch durch Bewegung der Substanz transportiert.

Durch Dichteunterschiede und Gravitation wird eine Strömung (Konvektion) hervorgerufen.

Die Strömung transportiert die Wärme effektiver als die Wärmeleitung.

Beispiel: Rayleigh-Bénard Konvektion

In einer dünnen von unten beheizten Schicht Flüssigkeit oder Gas bilden sich Zellen mit rotierender Strömung: Bénard-Zellen.

Beobachtbar in Bratpfanne mit Öl oder z.B in der Atmosphäre



Fotos vom
Space Shuttle

Wärmeisolation

Dämmstoffe sind aus Materialien, die eine geringe Wärmeleitfähigkeit haben und Konvektion verhindern.

Der Wärmestrom der durch eine Platte mit der Fläche A geht ist proportional zur Temperaturdifferenz.

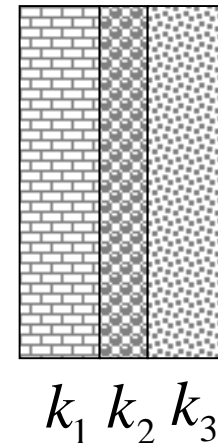
$$P = k A (T_1 - T_2)$$

k bezeichnet man als Wärmeleitwert.

Besteht eine Wand aus mehreren Schichten berechnet sich der Wärmeleitwert der ganzen Wand zu

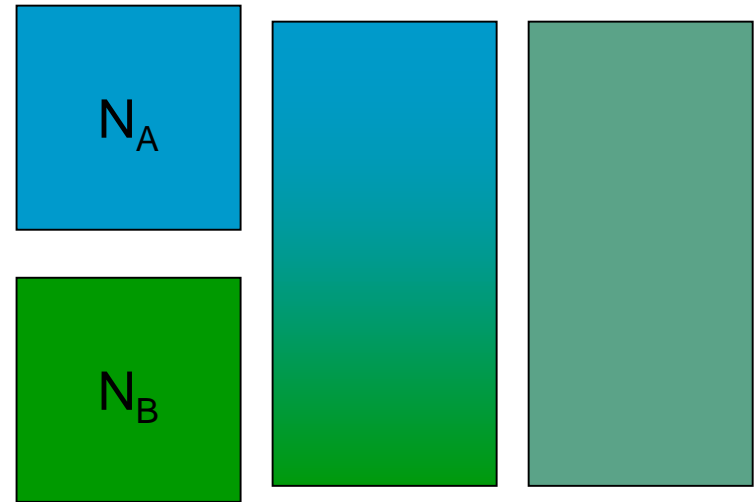
$$\frac{1}{k_{ges}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_3}$$

Analog zum Ohmschen Gesetz beim elektr. Strom



Diffusion:

Bringt man zwei Volumina mit unterschiedlichen Flüssigkeiten oder Gasen in Kontakt dann findet Diffusion statt. (Voraussetzung: keine Strömung)



Der Vorgang findet ohne Energiegewinn trotzdem statt, weil sich die Entropie erhöht. Der durchmischte Makrozustand ist sehr viel wahrscheinlicher als der Anfangszustand.

Befinden sich N Teilchen der Sorte A im Volumen V_A und N Teilchen der Sorte B im Volumen V_B gleicher Größe, dann ist die Entropiezunahme bei Durchmischung:

$$\Delta S = 2Nk_B \ln 2$$

(vgl. Rechnung zum Beispiel „alles Gas in linker Hälfte eines Volumens“)

Diffusion hat den gleichen „Antrieb“ wie Wärmeleitung, daher sieht die Differentialgleichung ebenso aus:

Sei n die Teilchenzahldichte (Konzentration) eines Stoffes, und j_n die Teilchenstromdichte, dann diffundieren die Teilchen in Richtung abnehmender Konzentration:

$$\vec{j}_n = -D \operatorname{grad} n$$

1. Ficksches Gesetz

D ist der Diffusionskoeffizient.

Die Teilchenstrom-Bilanz aus Zu-/Abfluss in einem Volumenelement ist:

$$\frac{dn}{dt} = -\operatorname{div} \vec{j}$$

fließt mehr in das Volumen hinein als hinaus, nimmt die Teilchenzahldichte mit der Zeit zu:

Man erhält analog zur Wärmeleitungsgleichung die Diffusionsgleichung

$$\frac{dn}{dt} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} n$$

oder mit dem Laplace-Operator geschrieben

$$\frac{dn}{dt} = D \Delta n$$

2. Ficksches Gesetz

Sind keine Quellen oder Senken für die Teilchen vorhanden (z.B. chemische Reaktionen), dann stellt sich eine homogene Verteilung ein.

Für Moleküle ist die thermische Energie $\frac{1}{2} k_B T$ normalerweise groß gegen die potentielle Energie im Gravitationsfeld.

Das ist anders bei einer Suspension von kleinen Schwebeteilchen.

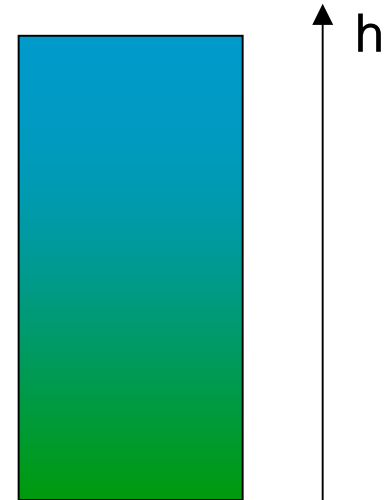
Diffusionsstrom und Boltzmannverteilung

Nach Stokes sinken die Schwebeteilchen in der Flüssigkeit aufgrund der Gravitation mit der Geschwindigkeit:

$$v = \frac{mg}{6\pi\eta r}$$

das entspricht einer Teilchenstromdichte von

$$j_{\text{sink}} = n \frac{mg}{6\pi\eta r}$$



Aufgrund der zunehmenden Konzentration am Boden entsteht ein Diffusionsstrom nach oben

$$j_{\text{diff}} = -D \frac{dn}{dh}$$

Im Gleichgewicht sind beide Ströme gleich groß.

$$j_{\text{sink}} = j_{\text{diff}}$$

Man erhält eine Differentialgleichung für die Teilchenzahldichte (Konzentration) als Funktion von der Höhe

$$\frac{dn}{dh} = -\frac{mg}{6\pi\eta rD} n$$

Die Lösung ist:

$$n(h) = n_0 e^{-\frac{mgh}{6\pi\eta rD}} \quad \text{vgl. Barometrische Höhenformel}$$

Das entspricht der Boltzmann-Verteilung und man erhält durch Vergleich den Zusammenhang (für Kügelchen in Flüssigkeit)

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad \text{Stokes-Einstein-Beziehung}$$

Osmose

Behindert man die Diffusion einer Teilchensorte durch eine halbdurchlässige Membran stellt sich ein Druckunterschied ein.

Die Herleitung argumentiert genauso, wie die Herleitung des Druckes auf eine Wand bei idealen Gasen.

Man erhält das van't Hoffsche Gesetz für den osmotischen Druck p_{osm} :

$$V p_{osm} = \nu RT$$

ν : Stoffmenge des gelösten Stoffes

V : Volumen der Lösung

R : Gaskonstante

T : Temperatur

