

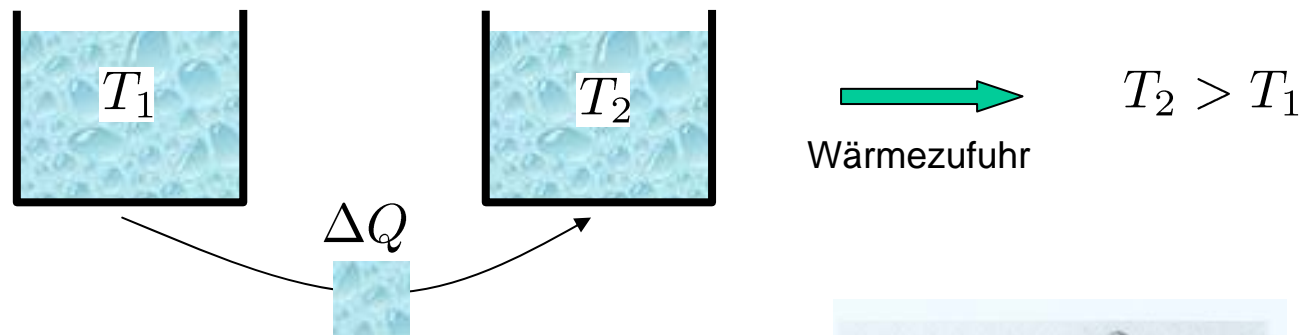
IV. Wärmelehre

1. Wärme und der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

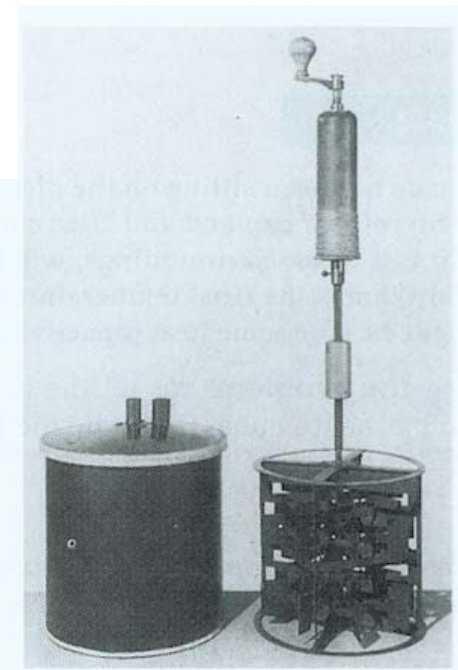
1.1. Grundlagen

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

Übertragung:



Joulesche Apparatur zur Wärmeerzeugung:



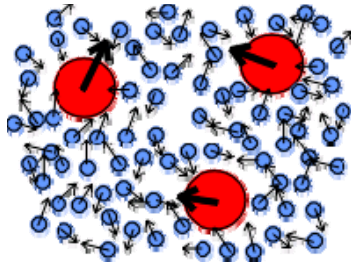
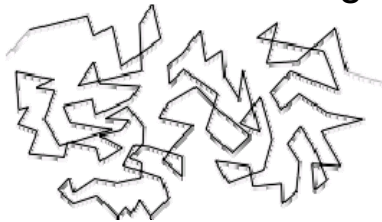
Korpuskulartheorie (Newton 1643 – 1727)

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

$$p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T$$
$$= n \cdot R \cdot T$$

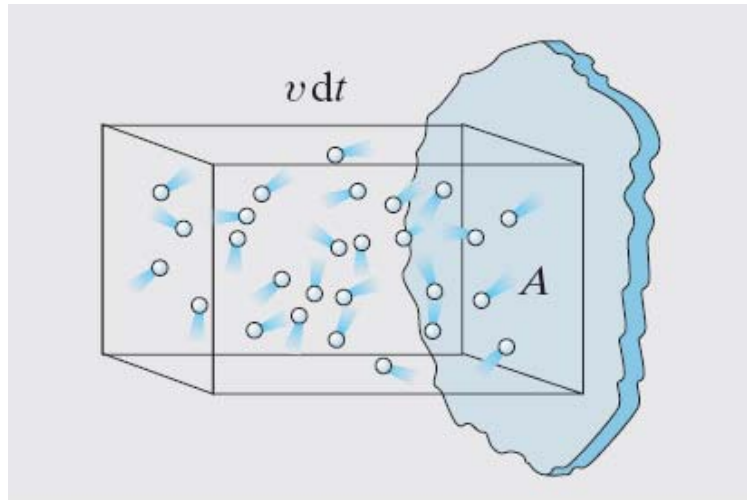
Ideales Gasgesetz

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.

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

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

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

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

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

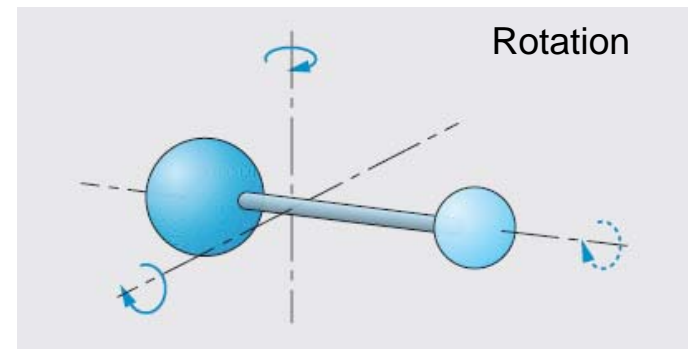
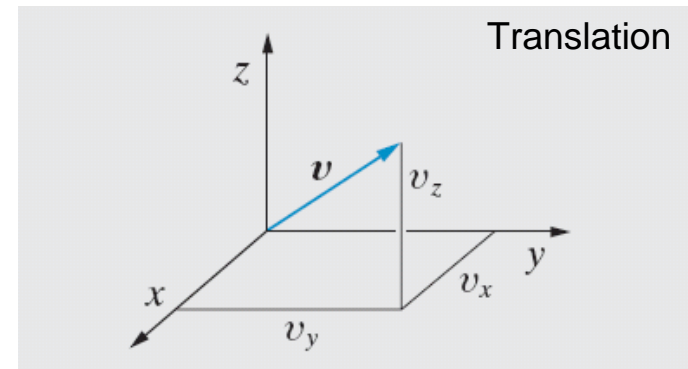
$u = u(T)$ d.h., die mittlere Energie hängt nur von der Temperatur ab!

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 α .

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

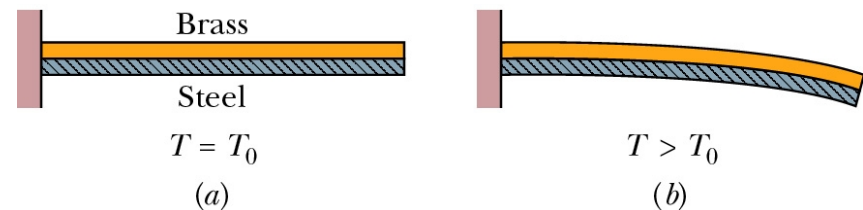
mit dem räumlichen Ausdehnungskoeffizienten γ .

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

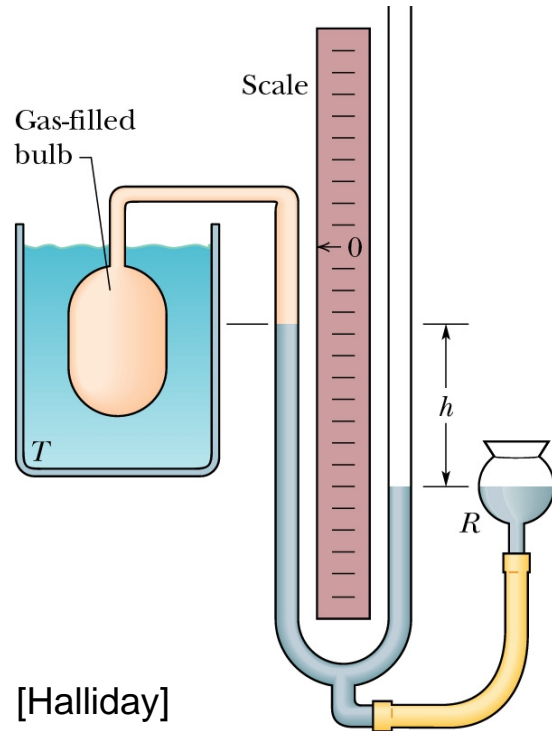
Flüssigk.: $\gamma = 1 - 10 \cdot 10^{-4} \cdot \text{K}^{-1}$

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

Beispiel Thermoschalter:



Funktion eines Gasthermometers



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

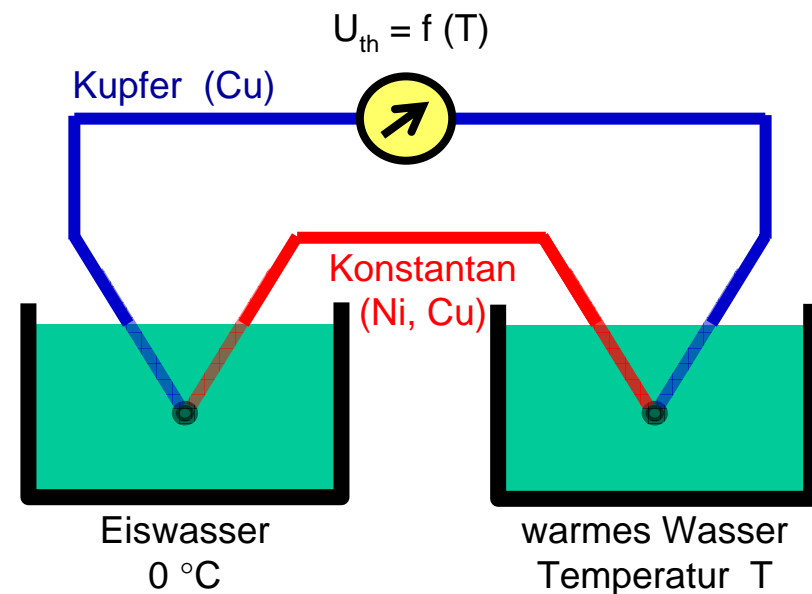
[Halliday]

b) Änderung des elektrischen Widerstandes

$$R = R(T)$$

c) Thermospannung

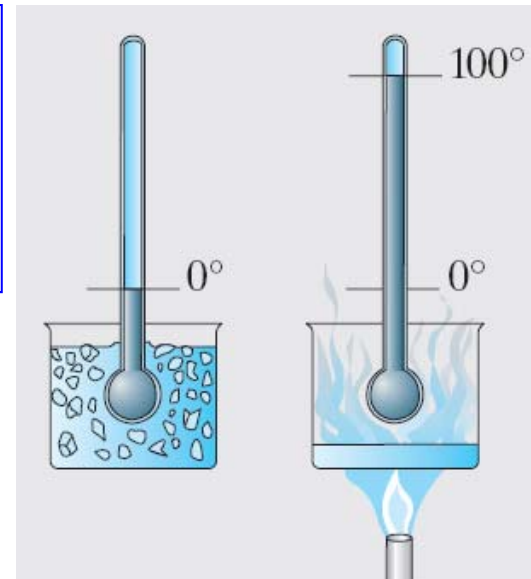
Die rechte Abbildung zeigt ein Thermoelement.



[Lohse]

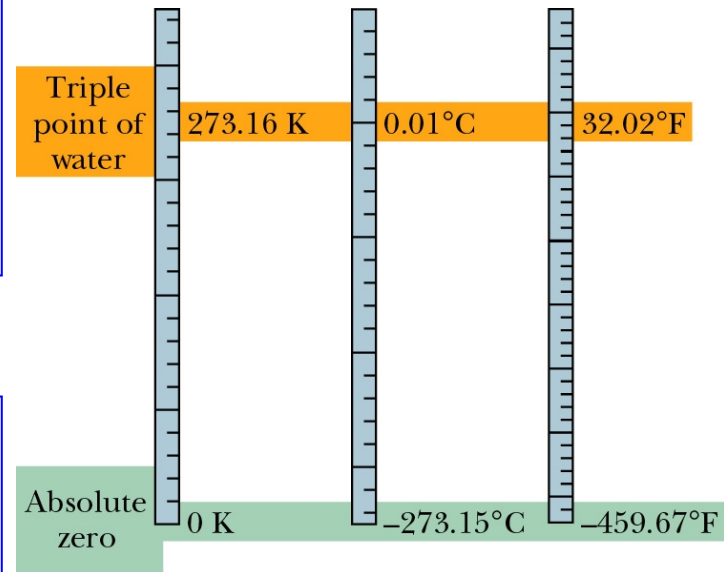
Temperaturskalen:

Celsius	0,01° Tripelpunkt von Wasser	100° Siedepunkt von Wasser
----------------	------------------------------------	----------------------------------



[Gerthsen]

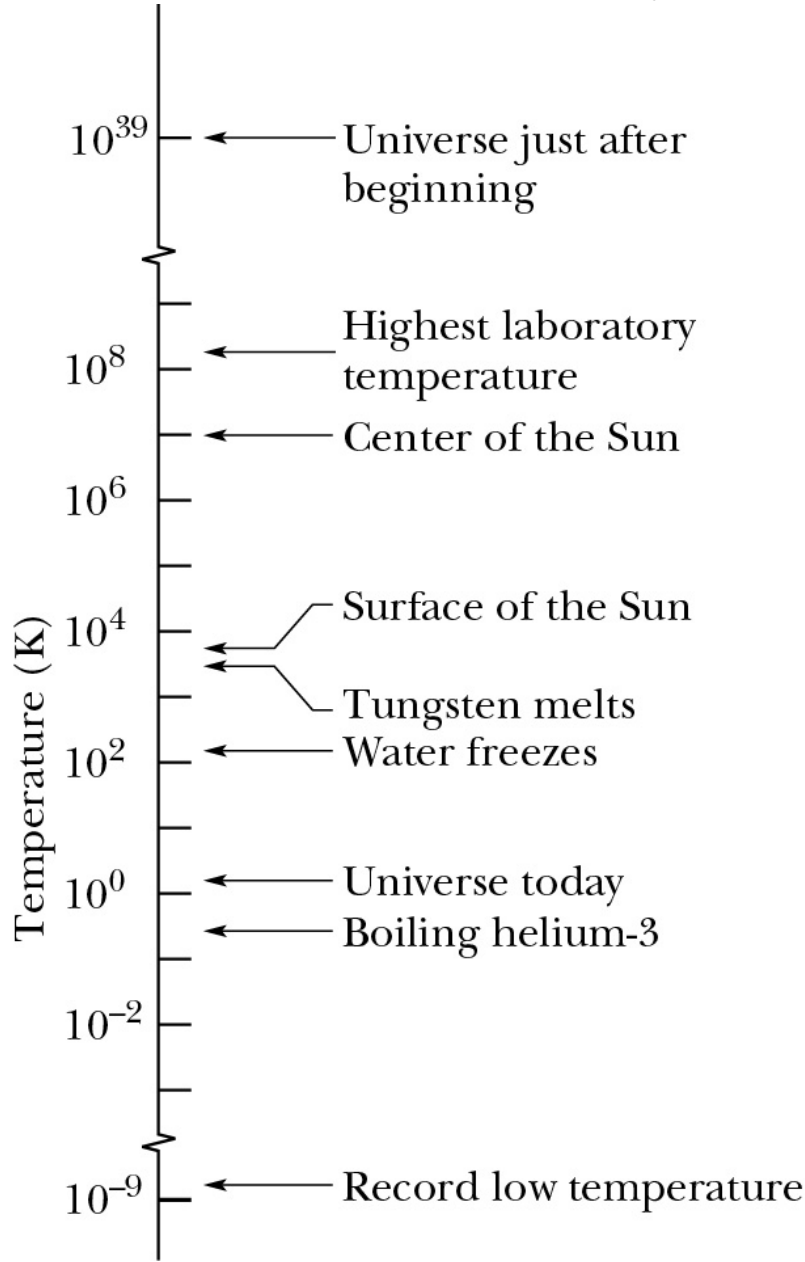
Fahrenheit	0° Eis / Salz Mischung	212° Siedepunkt Wasser
-------------------	------------------------------	------------------------------

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


[Halliday]

Absolute Temperatur (Kelvinskala)	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

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

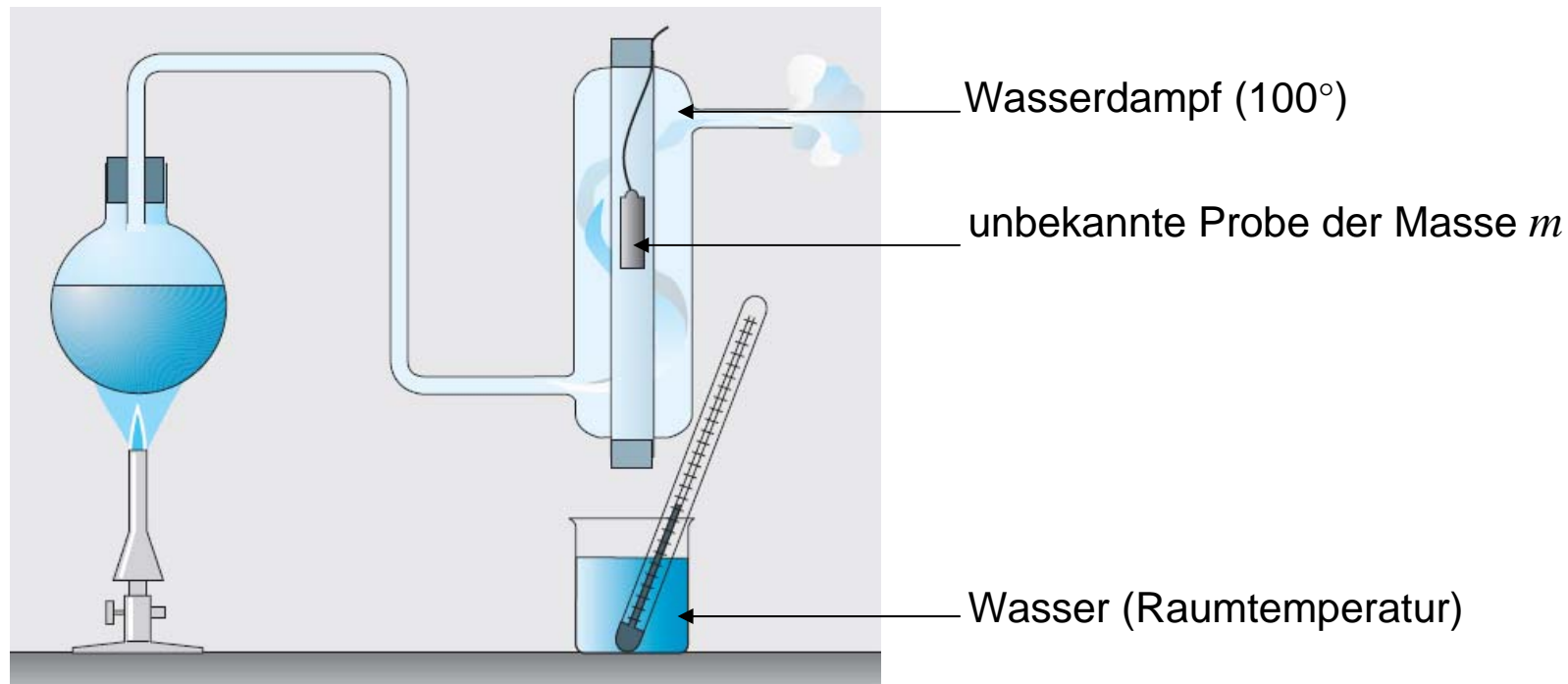
$$\text{Def.: molare Wärmekapazität} \quad G = \frac{C}{n} \quad [G] = \frac{J}{K \cdot mol}$$

1cal = Wärmemenge um 1 g H₂O 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:

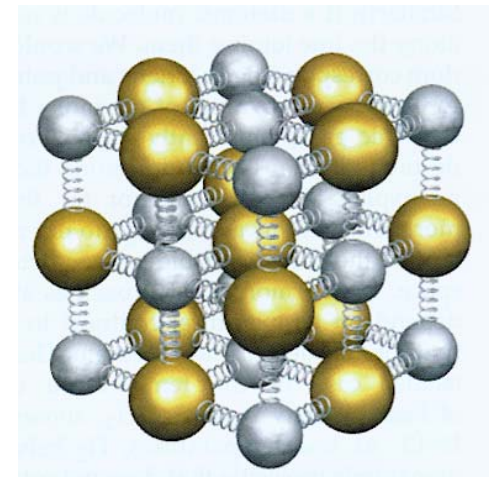
$$U = \frac{f}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$$
$$\Rightarrow c_v = \frac{f}{2} R ; c_p = \left(\frac{f}{2} + 1 \right) \cdot R$$
$$\kappa = \frac{f + 2}{f}$$

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

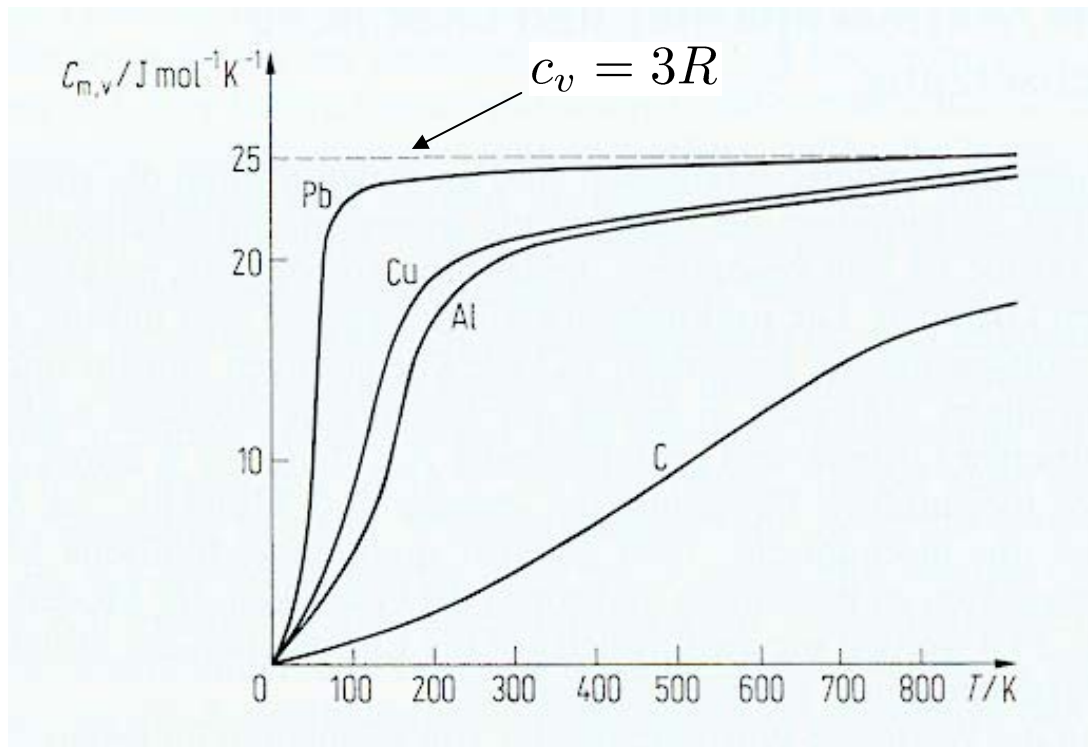


Für Gase findet man:

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!

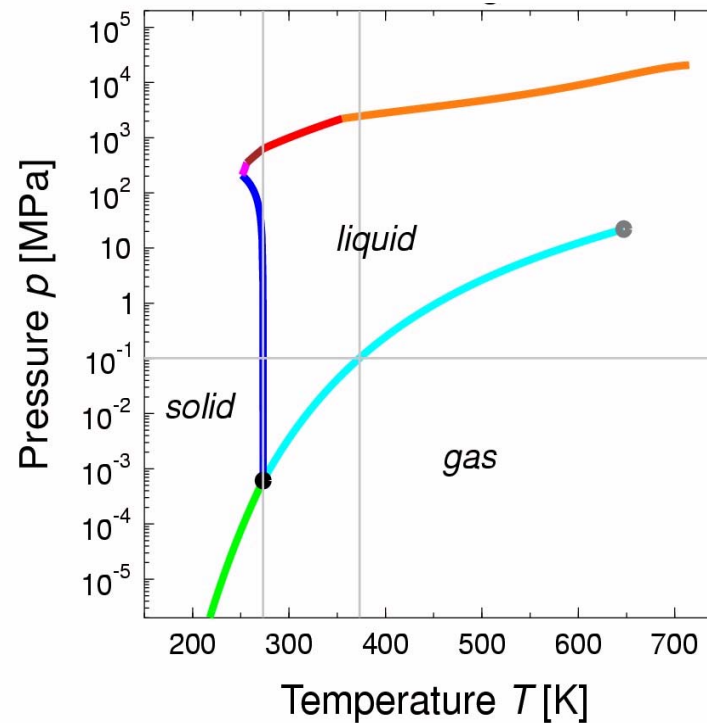


Experimentelle Beobachtung einer Abweichung vom Dulong-Petit-Gesetz

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 (H₂O): $L^{sm} = 333,5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$

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