

2 Wärmelehre

„Die Thermodynamik ist ein Musterbeispiel an axiomatisch aufgebauten Wissenschaft. Im Gegensatz zur klassischen Mechanik hat sie die Quantenrevolution überstanden, ohne in ihren Grundlagen erschüttert zu werden“
(A.Sommerfeld , 1868-1951)

- Umfasst alles, dass mit den Begriffen der Wärme, Thermodynamik und der Temperatur zu tun hat
- Alle wirklichen Vorgänge sind mit Wärmeumwandlungen verbunden, z.B.
 - Reibungswärme
 - Reaktionswärme
 - Stromwärme

2.1 Temperatur

- Subjektive Empfindung: warm-kalt
- Temperatur ist Zustandsgröße
- Temperatur ist ein Maß für den Wärmezustand eines Körpers
- Thermische Gleichgewicht
- Gleichheit der Temperatur im gesamten System

2.1 Temperatur (Fortsetzung)

- Fahrenheit (1686-1736): Erstes eichbares Thermometer
- Grad Fahrenheit $^{\circ}\text{F}$: empirische Temperaturskala
- 0°F : Von Fahrenheit tiefste erreichbare Temperatur
($-17,78^{\circ}\text{C}$)
- 32°F : Schmelzpunkt

2.1 Temperatur (Fortsetzung)

- Celsius (1701-1744)
Temperaturskala durch
Phasenübergänge definiert
- Grad Celsius $^{\circ}\text{C}$
- 0°C : Eispunkt von Wasser
- 100°C : Dampfunkt von
Wasser

$$T_F = \left(\frac{9}{5} \frac{T_C}{^{\circ}\text{C}} + 32 \right)^{\circ}\text{F}$$

(2.1-1)

2.1 Temperatur (Fortsetzung)

- Heute: Grad Kelvin $^{\circ}\text{K}$ (auch K) SI-Einheit
- Namensgeber Sir William Thomson (1824-1907) genannt **Lord Kelvin of Largs**
- $^{\circ}\text{K}$ unabhängig von thermometrischen Substanz definiert
- 0°K : absoluter Nullpunkt
- Abstand auf Skala wie bei Grad Celsius

$$T = \left(\frac{T_c}{^{\circ}\text{C}} - 273,15 \right)^{\circ}\text{K} \quad (2.1-2)$$

2.1 Temperatur (Fortsetzung)

- Gegenüberstellung de Skalen

Maßeinheit	Dampfpunkt von Wasser	Eispunkt von Wasser	Absoluter Nullpunkt
Fahrenheit	212	32	- 459,67
Celsius	100	0	-273.15
Kelvin	373.15	273.15	0

2.2 Thermische Ausdehnung

- Allgemein: Körper dehnen sich mit zunehmender Temperatur aus.
 - Sei l_0 Länge des Stabs vor Erwärmung, Δl Längenänderung durch Erwärmung und ΔT Temperaturdifferenz, so gilt

$$\Delta l = \alpha \cdot l_0 \cdot \Delta T \quad (2.2-1)$$

- α : linearen thermische Ausdehnungskoeffizient (stoffabhängig)
- Entsprechend für Volumen \Leftrightarrow kubischer Ausdehnungskoeffizient

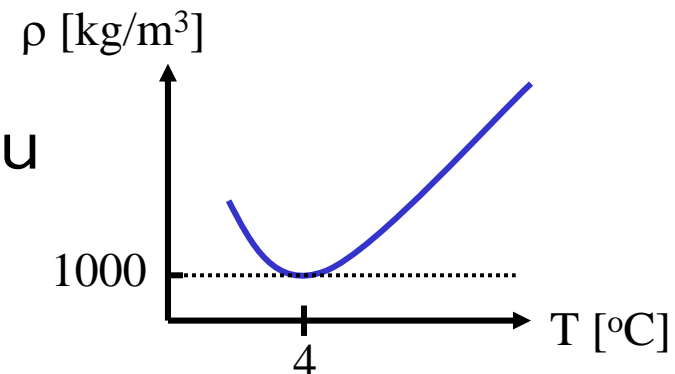
$$\gamma = \Delta V / (V_0 \cdot \Delta T) \quad (2.2-2)$$

2.2 Thermische Ausdehnung (Fortsetzung)

- Ausdehnung bewirkt Dichteänderung.
 - Dichte $\rho = m/V$ (1.2-23)
 - Sei V_0 Volumen bei 0 °C, T_C Temperatur in °C, so gilt i.a.:

$$\rho(T_C) = \frac{m}{V(T_C)} = \frac{m}{V_0(1 + \gamma \cdot T_C)} \quad (2.2-3)$$

- Dichte nimmt i.a. mit zunehmender Temperatur zu
- Aber: Anomalie bei Wasser:
Höchste Dichte bei 4 °C



2.3 Zustandsänderungen in Gasen

- Druck p ist neben Volumen V und Temperatur T Zustandsgröße.

$$p = \frac{\vec{F} \cdot \vec{e}_A}{A} = \frac{F}{A} \quad (2.3-1)$$

– Druck p ist gleich Kraft \underline{F} in Richtung Flächennormale \underline{e}_A / pro Fläche A

$$[p] = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s}^2) = 1 \text{ Pa (Pascal)}$$

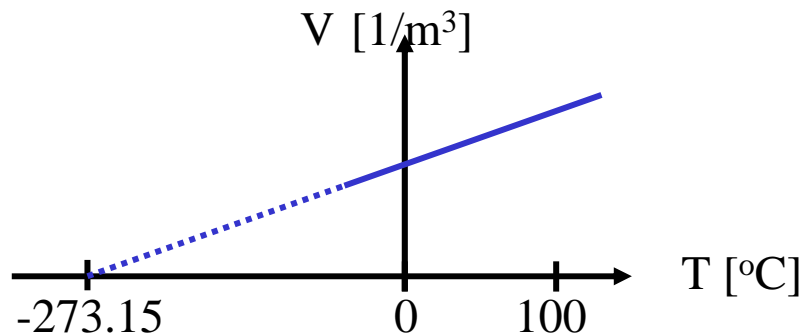
- Ausdehnung bei konstantem Druck (**isobar**)

$$V(T_c) = V_0(1 + \gamma \cdot T_c) \quad (2.3-2)$$

mit $\gamma = 1/273.15\text{K}$ für ideale Gase

2.3 Zustandsänderungen in Gasen (Fortsetzung)

- „**Ideal**“: Geeignet für Festlegung einer vom Gase unabhängigen Temperaturskala.
- Volumen = 0/m³ bei **absolutem Nullpunkt**



⇒ neue Temperaturskala
Kelvin (siehe 2.1)

Aus 2.3-2 mit $T_0 = 273,15\text{K}$

1. Gay-Lussacsches Gesetz

$$\frac{V(T)}{T} = \frac{V_0}{T_0} = \text{const.}$$

(2.3-3)

2.3 Zustandsänderungen in Gasen (Fortsetzung)

- Bei konstantem Volumen (isochor) ändert sich der Druck

$$\boxed{\frac{p(T)}{T} = \frac{p_0}{T_0} = \text{const.}} \quad (2.3-4)$$

2. Gay-Lussacsches Gesetz

- Beispiel Autoreifen: Aufgepumpt bei 25 °C auf 2.1bar=0.21MPa. Wie ist der Reifendruck bei -4 °C?
Antwort:
 $((273.15-4) \cdot 0.21) / (273.14 + 35) \text{ MPa} = 0,19 \text{ MPa} = 1,9 \text{ bar}$

2.3 Zustandsänderungen in Gasen (Fortsetzung)

- Ausserdem gilt bei konstanter Temperatur (isotherm) das **Boyle Mariottsche Gesetz**

$$p \cdot V = \text{const.} \quad (2.3-5)$$

- Aus 2.3-3, 2.3-4 und 2.3-5 ergibt sich das **ideale Gasgesetz**

$$p \cdot V = \text{const.} \cdot T = n \cdot R \cdot T \quad (2.3-6)$$

- n : Anzahl der Mole des Gases
- $R=8,3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{kg})$: **universelle Gaskonstante**
- **1 mol**: diejenige Stoffmenge, die ein 12 g des Kohlenstoffisotops C^{12} enthalten

2.3 Zustandsänderungen in Gasen (Fortsetzung)

- **Reale Gase** weichen bei hohen Drücken und tiefen Temperaturen von idealem Gasgesetz
- Grund sind Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen und deren Eigenvolumen
- Beschreibung durch **van der Waals Gleichung** (empirisch ermittelt)

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) \cdot (V - b) = R \cdot T \quad (2.3-7)$$

- a, b : Stoffkonstante, a/V^2 Kohäsionsdruck, b Kovolumen, alles bezogen auf ein mol Gas

2.3 Zustandsänderungen in Gasen (Fortsetzung)

- Van-der-Waals Gleichung sagt in bestimmten Bereich Isotherme mit positiver Steigung im p - V Diagramm vorher, d.h. bei abnehmendem Druck müsste Volumen abnehmen
- i.a. physikalisch nicht sinnvoll
- Gleichung beschreibt nur das Verhalten bei einer Phase!
- Experimenteller Befund: Bei Phasenübergängen bleiben die Isotherme konstant im Druck

2.4 Wärme

- Definition der Wärmemenge Q über Temperatur

$$\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T \quad (2.4-1)$$

- m Masse, ΔT Temperatur, c : spezifische Wärmekapazität (Materialkonstante)
- Unterscheidet

- c_p : Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck

$$c_p = \left(\frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{p=const.} \quad (2.4-2)$$

- c_v : Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$c_v = \left(\frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{v=const.} \quad (2.4-3)$$

2.4 Wärme (historische Einheit)

- Einheit der Wärme (historisch):

$$[Q] = 1 \text{ cal (Kalorie)}$$

- 1 Kalorie ist die Wärmemenge, die benötigt wird, um bei konstantem Druck (1013 mbar) 1 g Wasser von 14,5 °C auf 15,5 °C zu erwärmen

2.4 Wärme (historisch)

- 17./18. Jh.: Phlogiston nach Theorie der Verbrennung entweichender Stoff
(G.E. Stahl, 1660-1734)
- 1773: aber verbranntes Material schwerer als unverbranntes
(A.L. Lavoisier, 1753-1794)
- 1798: Wärme ist Form von Energie (B. Tomphson)

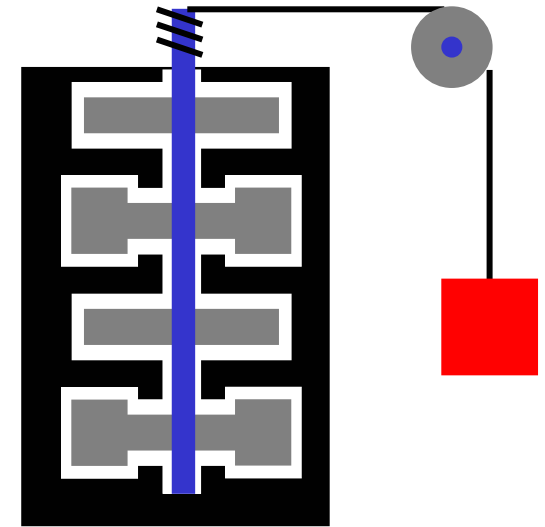
Sir B. Tompson, Graf von Rumford,
1753-1814

2.4 Wärme (historisch)

- Mayer (theoretisch) und Joule (experimentell) liefern Nachweis, dass eindeutige Beziehung zwischen Wärme und mechanische Arbeit besteht.
 - Die potentielle Energie der Masse (rot) wird in Wärme (durch Reibung im Gefäss) umgesetzt.
 - Eindeutiger Zusammenhang zwischen Arbeit und Wärme.
- Kalorie ist Energieeinheit!

$$1 \text{ cal} = 4,185 \text{ Nm} = 4,185 \text{ J}$$

(2.4-4)



Von Joule benutztes Gerät (schematisch) zur Messung des Zusammenhanges Wärme-Arbeit.

2.5 Hauptsätze der Thermodynamik

- I. Hauptsatz: In einem abgeschlossenen System bleibt der gesamte Energievorrat, also die Summe aus mechanischer Energie, Wärmeenergie und anderer Energie (chemisch, elektrisch), stets konstant.

(Prinzip der Erhaltung der Energie)

R. Mayer, 1814-1878

2.5 Hauptsätze der Thermodynamik

- I. Hauptsatz (mathematisch):

$$\Delta U = Q + A \quad (2.5-1)$$

ΔU Änderung der inneren Energie, Q zugeführte Wärme, A verrichtete Arbeit.

- Differentiell: $dU = dQ + dA \quad (2.5-2)$

➤ $c_p > c_v$

Bei konstantem Druck wird zusätzlich Volumenarbeit geleistet

$$dA = -\underline{F} \cdot d\underline{s} = -p \cdot \underline{S} \cdot d\underline{s} = p \cdot dV \quad (2.5-3)$$

in 2.5-2 \Rightarrow $dU = dQ + pdV \quad (2.5-4)$

2.5 Hauptsätze der Thermodynamik

- Bei konstantem Volumen $dU = m \cdot c_V \cdot dT$ (2.5-5)

- für ideale Gase I. Hauptsatz (mathematisch):

$$c_p - c_V = R/M \quad (2.5-6)$$

M: Molmasse, R universelle Gaskonstante

- Adiabatisch (isentrop)

$$dQ = 0, \quad dU = -p \cdot dV \quad (2.5-7)$$

- Für ideale Gase nach 2.3-6 ($pV = nRT$)

$$(p \cdot dV - V \cdot dP) = n \cdot R \cdot dT$$

➤ in 2.5-5 $dU = n \cdot M \cdot c_V \cdot (p \cdot dV - V \cdot dP) / n \cdot R$

➤ in 2.5-7 $M \cdot c_V \cdot (p \cdot dV - V \cdot dP) / R = -p \cdot dV$

➤ mit 2.5-6

$$\frac{c_p}{c_V} \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0 \quad \Rightarrow \quad pV^\kappa = \text{const.} \quad (2.5-8)$$

Mit $\kappa = c_p/c_V$ Adiabatenexponent

Poissongleichung

2.5 Hauptsätze der Thermodynamik

- II. Hauptsatz: Die Wärme kann nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen.

(Richtung von Naturvorgängen)

Clausius, 1822-1888

- Vermehrung der Entropie S

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 d\left(\frac{Q}{T}\right) \quad (2.5-9)$$

$[S] = 1 \text{ J/K} = 0,239 \text{ cal/K}$; $1 \text{ cal/K} = 1 \text{ Cl (Clausius)}$

- II Hauptsatz (mathematisch)

$$\Delta S_1 \geq 0 \quad (2.5-10)$$

2.5 Hauptsätze der Thermodynamik

- III. Hauptsatz:

Nernst, 1864-1941

$$S \rightarrow 0 \text{ für } T \rightarrow 0$$

$$c_p \rightarrow 0 \text{ \& } c_v \rightarrow 0 \text{ für } T \rightarrow 0$$

(Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes)

- IV. Hauptsatz: Onsagersche Reziprozitätsbeziehung