

4. Wärmelehre (Thermodynamik)

4 (1)

4.1 Temperatur

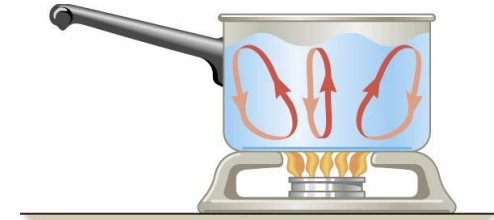
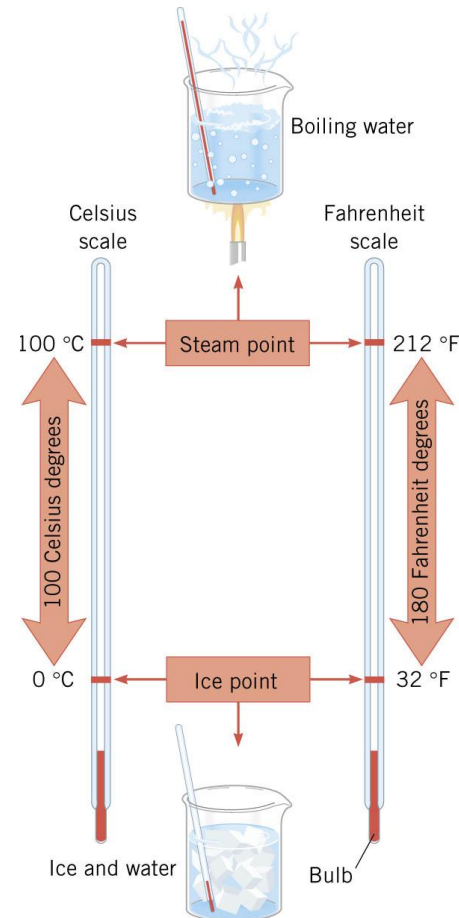
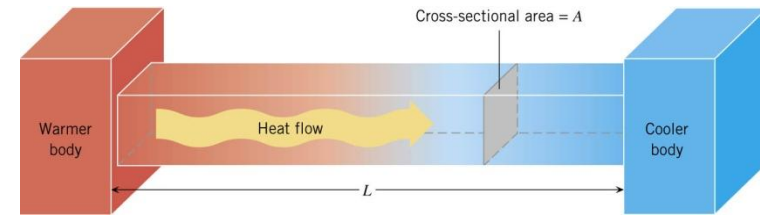
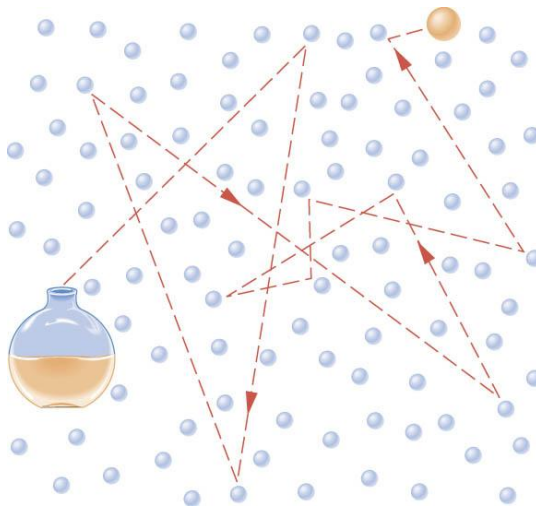
4.2 Wärme

4.3 Hauptsätze der Thermodynamik

4.4 Ideales Gas

4.5 Diffusion

4.6 Phasenumwandlungen



4.1 Temperatur

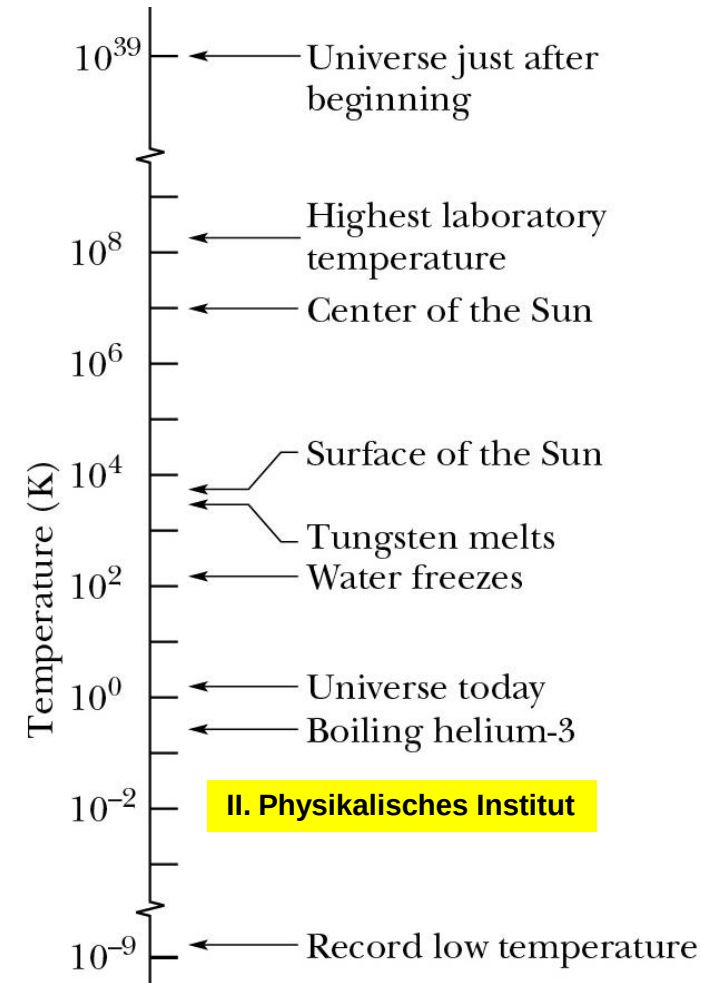
Makroskopische Grundgrößen der Wärmelehre:

Temperatur und **Wärme**

Mikroskopische Sichtweise:

Temperatur T: Maß für die ungeordnete (Wimmel-)Bewegung der Atome und Moleküle;
Maß für die innere Energie U
SI-Einheit: **1 K (Kelvin)**

Wärme ist die zwischen 2 Systemen aufgrund eines Temperaturunterschiedes *ausgetauschte* Energie.
SI-Einheit: **1 J (Joule)**



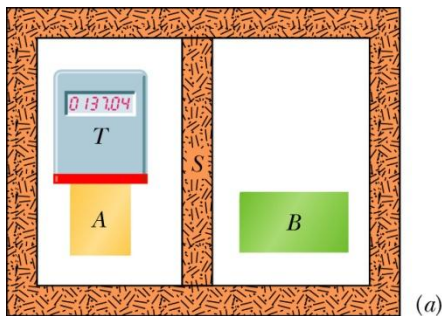
log. Skala,
 $T = 0\text{K}$ unerreichbar

4.1 Temperatur

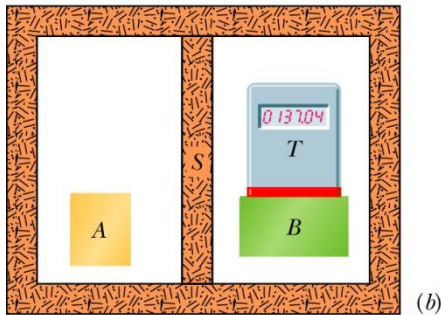
Messung der Temperatur T

Die meisten Eigenschaften der Substanzen sind T-abhängig

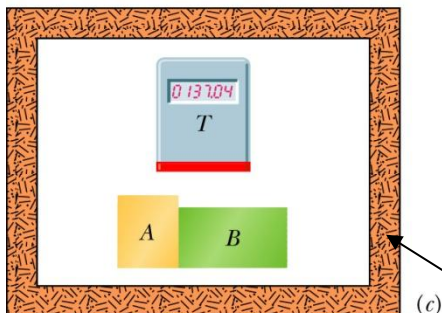
Bsp.: thermische Ausdehnung, elektrischer Widerstand ρ , Gasdruck, ...



(a)



(b)



(c)

Wärmeisolierung

Der „Nullte Hauptsatz“ der Thermodynamik:

Wenn sich zwei Körper A und B jeweils im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten Körper T befinden, dann befinden sie sich auch untereinander im thermischen Gleichgewicht.

- ➔ Jeder Körper besitzt die Eigenschaft „Temperatur“
- ➔ Sind 2 Körper im thermischen Gleichgewicht, so sind ihre Temperaturen gleich (und umgekehrt)
- ➔ Temperaturen können durch Kontakt mit Thermometern gemessen werden

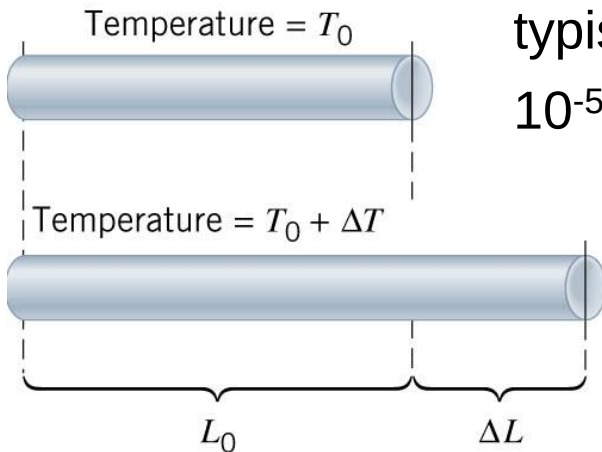
4.1 Temperatur: Messung

Thermische Ausdehnung: i.d.R. dehnen sich Körper bei T-Erhöhung aus

$$\Delta L = \alpha \cdot L_0 \cdot \Delta T \quad (\text{für kleine } \Delta T)$$

α : linearer Ausdehnungskoeffizient,

typische Werte:
 $10^{-5} / \text{K}$



$$\Delta V = \beta \cdot V_0 \cdot \Delta T \quad (\text{für kleine } \Delta T)$$

β : Volumenausdehnungskoeffizient

Für isotrope Materialien
(d.h. keine Vorzugsrichtung):

$$\beta = 3 \alpha$$

Vorsicht: α und β hängen von T ab → Eichung



Bsp.: Bimetallstreifen

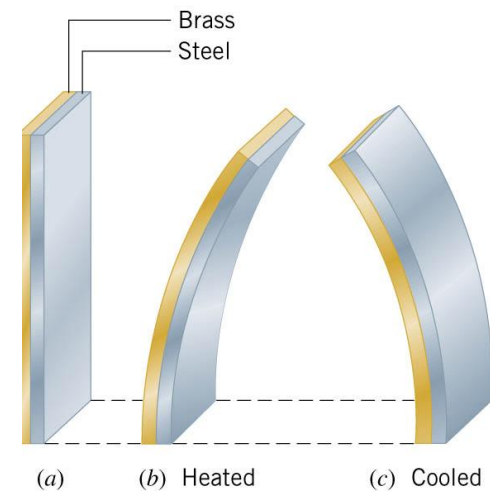
unterschiedliche thermische Ausdehnung

zweier Materialien

(→ therm. Schalter)

$$\Delta L_1 = \alpha_1 \cdot L_0 \cdot \Delta T$$

$$\Delta L_2 = \alpha_2 \cdot L_0 \cdot \Delta T$$

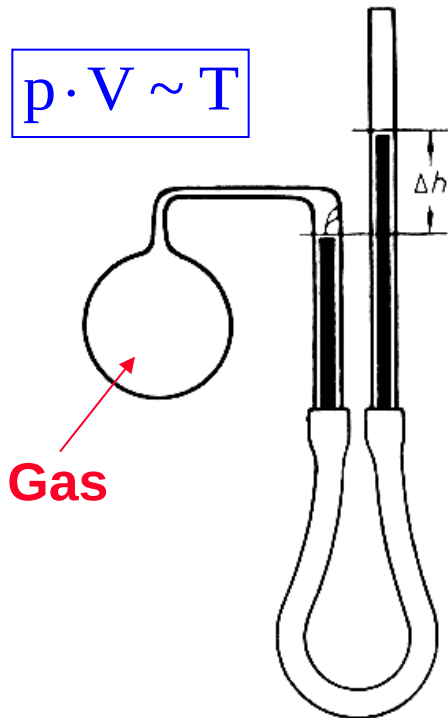


4.1 Temperatur: Messung

Messung der Temperatur

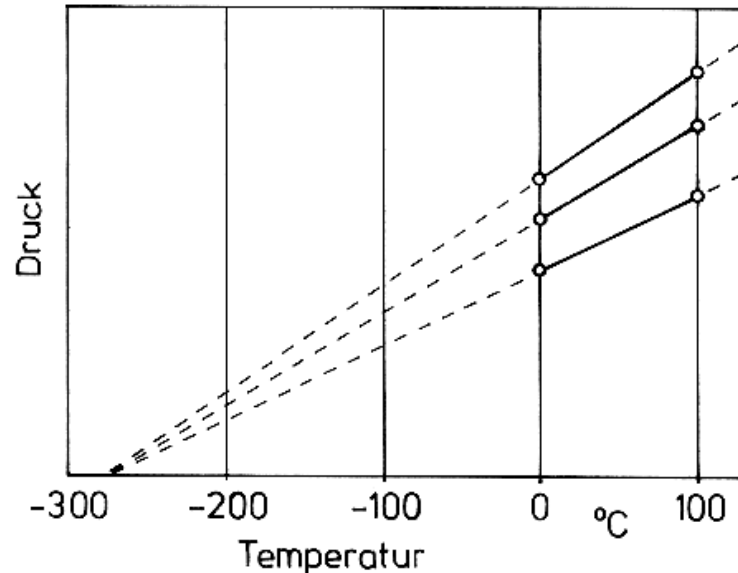
Bsp.: **Gasthermometer**

Druck eines (idealen) Gases bei konstantem Volumen



Gas

flex. Schlauch
für $V = \text{const}$



Boyle-Mariotte:

$$p \cdot V = \text{const}$$

verschiedene Gase (z.B. H_2 , N_2 , He),
kalibriert bei 0°C und 100°C

➔ alle Geraden schneiden sich bei $-273,15^\circ\text{C}$ ($= 0\text{ K}$)

➔ Am **absoluten Nullpunkt** kommt
die thermische Bewegung zum Erliegen!

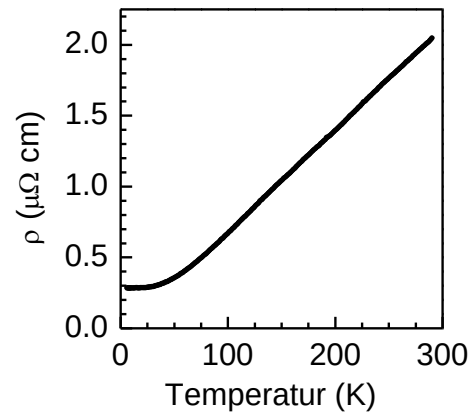
Beachte: $T = 0\text{ K}$ unerreichbar

4.1 Temperatur: Messung

Messung der Temperatur

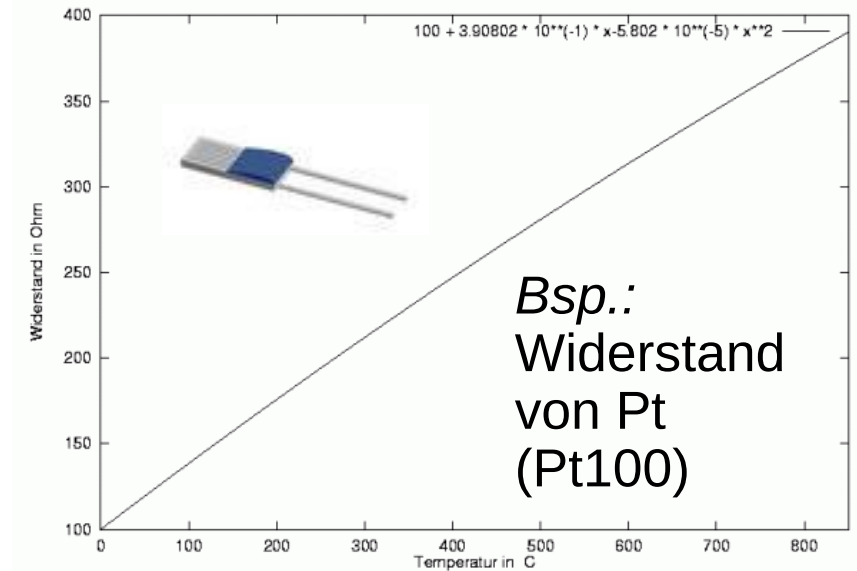
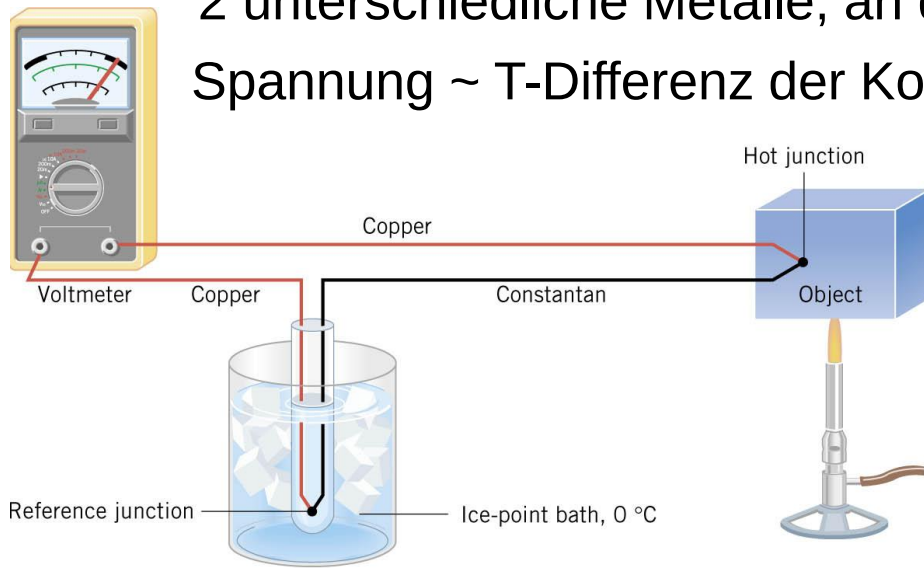
Bsp.: elektrischer Widerstand ρ

Bsp.: spez.
Widerstand
von Cu

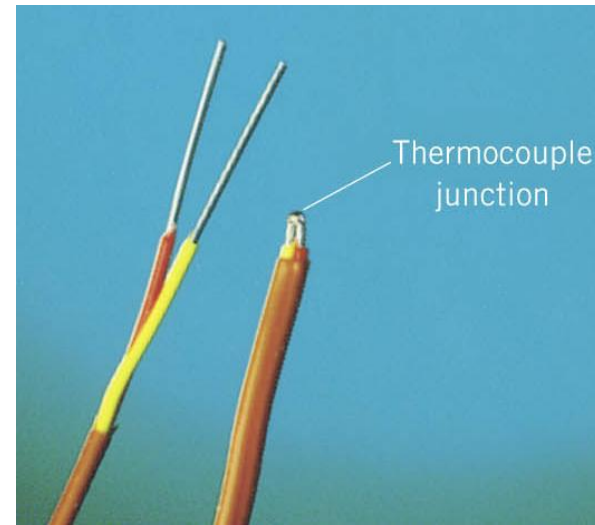


Bsp.: Thermospannung

2 unterschiedliche Metalle, an den Enden kontaktiert.
Spannung $\sim$ T-Differenz der Kontakte



Bsp.:
Widerstand
von Pt
(Pt100)



4.1 Temperatur

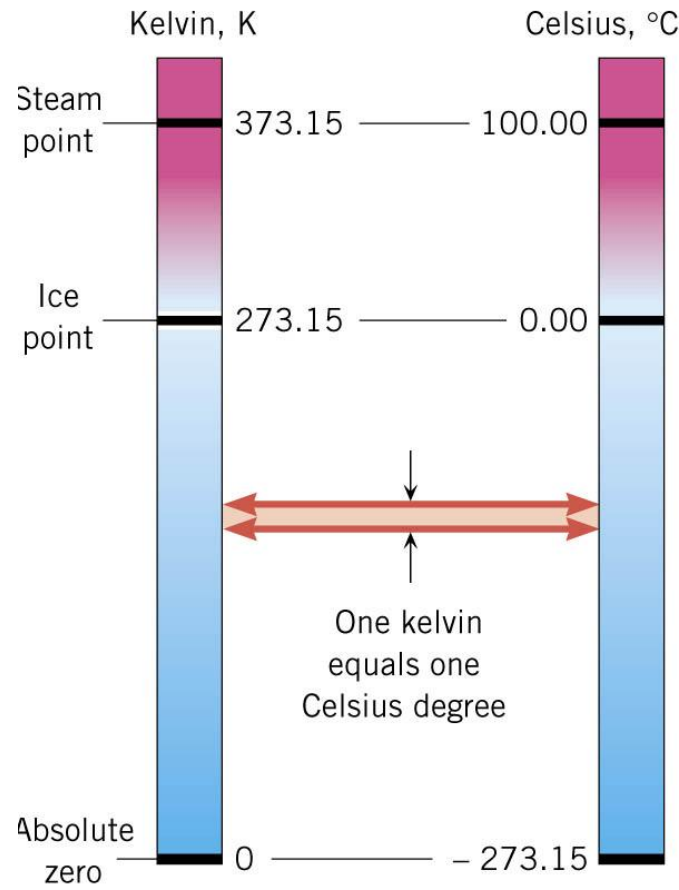
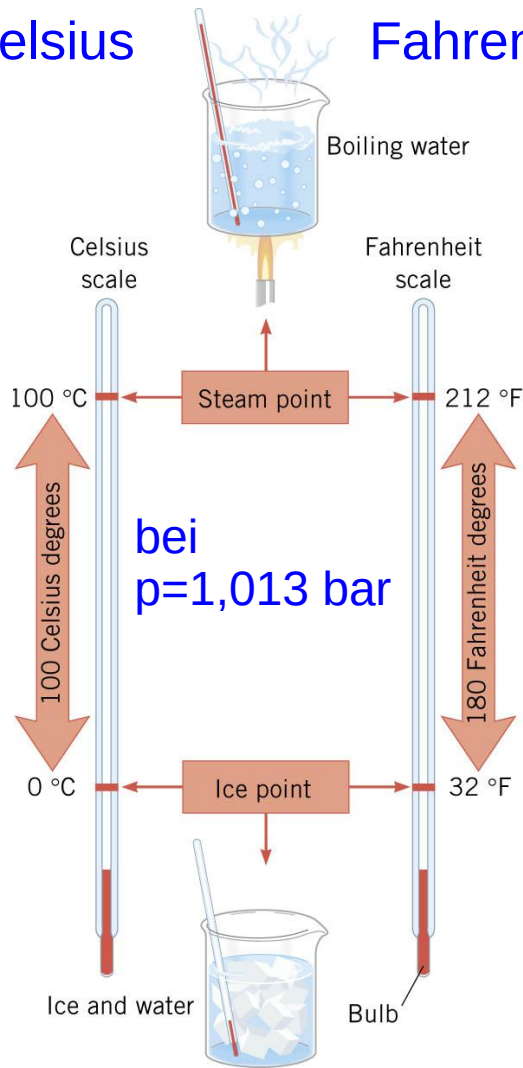
Definition einer Temperaturskala

Zwei (experimentell gut definierbaren) Fixpunkten werden (willkürliche) Zahlenwerte zugeordnet, dazwischen erfolgt eine gleichmäßige Einteilung.

Historische Skalen:

Celsius

Fahrenheit



Physikalisch sinnvoll:
„thermodynamische
Temperaturskala“ in Kelvin

Zahlenwertgleichung:

$$T_{\text{Celsius}} = T_{\text{Kelvin}} - 273.15$$

identische „T-Schritte“:

$$\Delta T = 1 \text{ K} = 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Lediglich der **Nullpunkt** ist unterschiedlich festgelegt

4.2 Wärme

Innere Energie U = thermische Energie:

auf atomarer / molekularer Ebene: ungeordnete (*Wimmel-*)Bewegung

- kinetische Energie der Atome & Moleküle
- potentielle Energie (bei Wechselwirkung, Bindungen, Festkörpern)

Wärme ΔQ : die zwischen 2 Systemen aufgrund eines Temperaturunterschiedes ausgetauschte Energie

Eine Temperaturerhöhung um ΔT ist mit einer Zufuhr von Energie verbunden:

Wärmekapazität C eines Körpers (*unterscheide $p=const \neq V=const$, wichtig bei Gasen*)

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

← Ursache: zugeführte Wärme ΔQ

← Wirkung: Temperaturerhöhung ΔT

Einheit C: 1 J / K

$C \neq c$:

Eigenschaft eines Gegenstands $\neq$ Materials

Spezifische Wärmekapazität

*kurz:
spez.
Wärme*

$$c = \frac{\Delta Q}{m \Delta T}$$

Einheit c:
1 J / (K kg)

Molare Wärmekapazität

$$c_{\text{molar}} = \frac{\Delta Q}{n \Delta T}$$

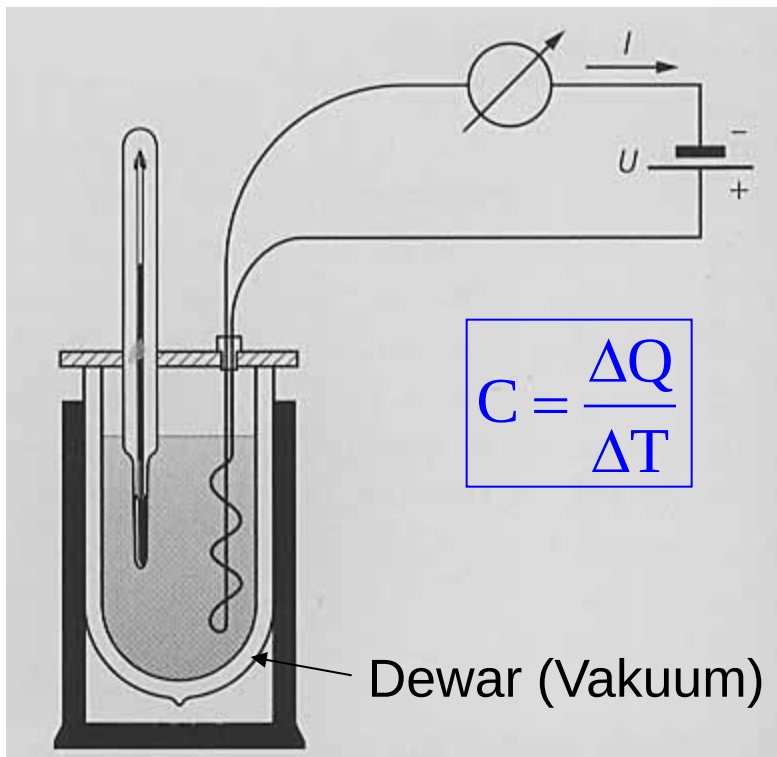
Einheit c_{molar} :
1 J / (K mol)

4.2 Wärme

Messung von Wärmemengen in einem Kalorimeter

Messung von ΔT bei einer Substanz mit bekannter Wärmekapazität C
liefert ΔQ

Wichtigste Referenzsubstanz: Wasser mit $c_{\text{Wasser}} = 4,18 \text{ J} / (\text{K g})$ (pro Kelvin *Gramm)



Messung der Wärmekapazität C :

Messung von ΔT bei Zufuhr einer bekannten Wärmemenge ΔQ

Wärmekapazität eines Menschen:

$C(\text{Mensch}) \sim C(70 \text{ kg H}_2\text{O}) \sim 0.3 \text{ MJ} / \text{K}$

Leistung im Schlaf: $70 \text{ W} = 0.252 \text{ MJ} / \text{h}$

→ entspricht Aufheizen um ca. $1 \text{ K} / \text{h}$
bei völliger Isolierung

4.2 Wärme: Wärmeleitung

Wärmeübertragung durch: **Wärmeleitung, Konvektion, Wärmestrahlung**

Wärmeleitung: Transport thermischer Energie ohne Materietransport

Wärmestrom: $I = \frac{dQ}{dt}$ Einheit: 1 W

Erinnerung:

Volumenstromstärke $I_V = \Delta V / \Delta t$

Wärmestromdichte: $j_Q = \frac{I}{A}$ Einheit: 1 W / m²

Ursache für Wärmestrom: Temperaturgradient (Temperaturgefälle): $\frac{dT}{dx}$ Einheit: 1 K / m

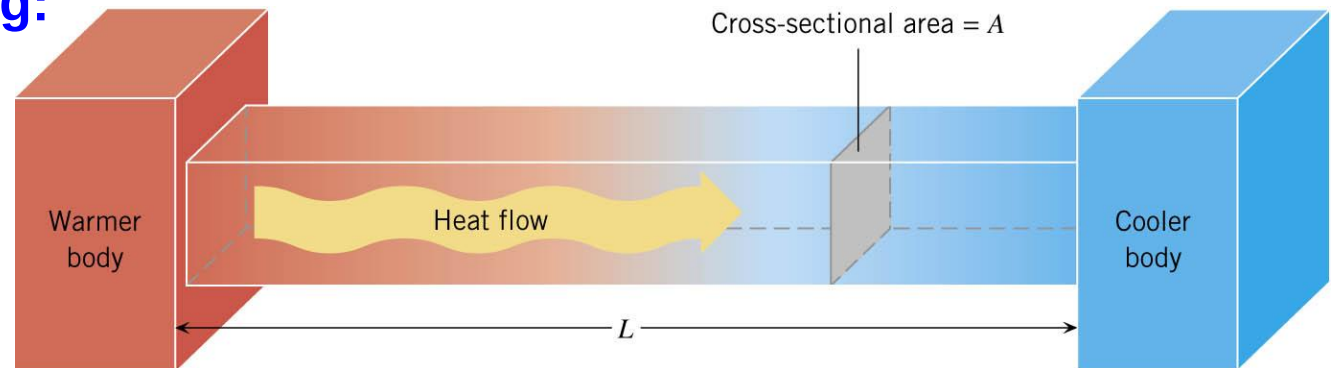
Wärmeleitungsgleichung:

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

λ : Wärmeleitfähigkeit

Einheit λ : 1 W / K m

Minus: Wärme fließt
von warm nach kalt



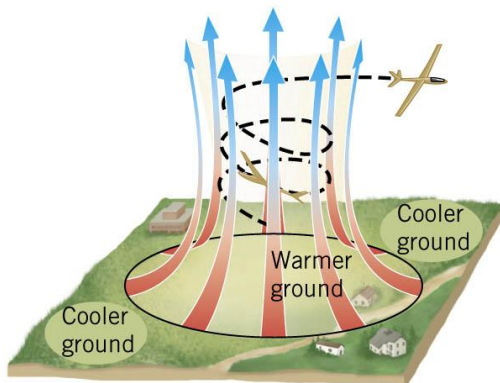
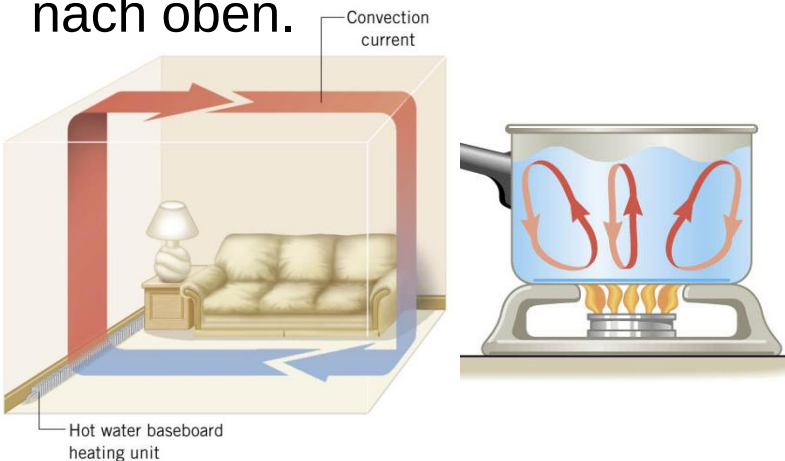
Im Festkörper wird Wärme durch Gitterschwingungen und durch Elektronen transportiert.

Metalle fühlen sich bei gleichem T kälter an als Holz wegen ihrer größeren (elektronischen) Wärmeleitfähigkeit.

Wärmeübertragung durch: Wärmeleitung, Konvektion, Wärmestrahlung

Konvektion

Warme(s) Flüssigkeit / Gas hat geringere Dichte und steigt nach oben.

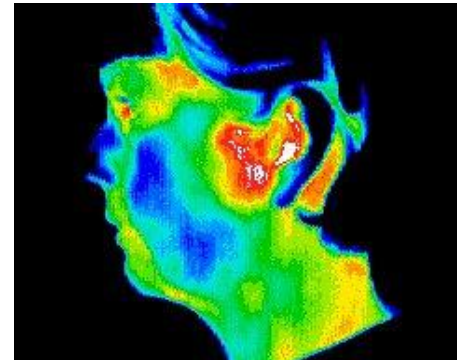


Wärmestrahlung

Jeder Körper **strahlt Energie ab** in Form von **elektromagnetischen Wellen** (Licht) unterschiedlicher **Wellenlänge**. Mit steigender Temp. verschiebt sich der Schwerpunkt der Strahlung zu kürzeren Wellenlängen (**Wiensches Verschiebungsgesetz**). Im Wesentlichen wird **Infrarot-Licht** abgestrahlt, erst für $T > 700^\circ\text{C}$ wird die Strahlung für das Auge sichtbar.



Rettungsfolie: eine reflektierende Metallschicht (z.B. Alu) schickt die Wärmestrahlung zurück



4.2 Wärme: Wärmeleitung

4 (12)



Japanische Riesenhornisse ernährt sich von Bienen.

Hunderte Bienen bilden einen Ball um den Eindringling und erhöhen ihre Temperatur von 35°C auf ca. 48°C. Diese Temperatur ist für die Hornisse tödlich.

Wärmeverlust nach außen durch Wärmestrahlung.



4.3 Hauptsätze der Thermodynamik

Wärme ist eine Form der Energie und muss wie **mechanische Arbeit W** in der **Bilanz der inneren Energie U** eines Systems auftauchen:

1. Hauptsatz (Energieerhaltung)

Wärme ΔQ und Arbeit ΔW sind wegababhängig; die Energie(-änderung) ΔU hängt dagegen nur von Anfangs- und Endzustand des Prozesses ab.

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

ΔQ : von außen
zugeführte Wärme

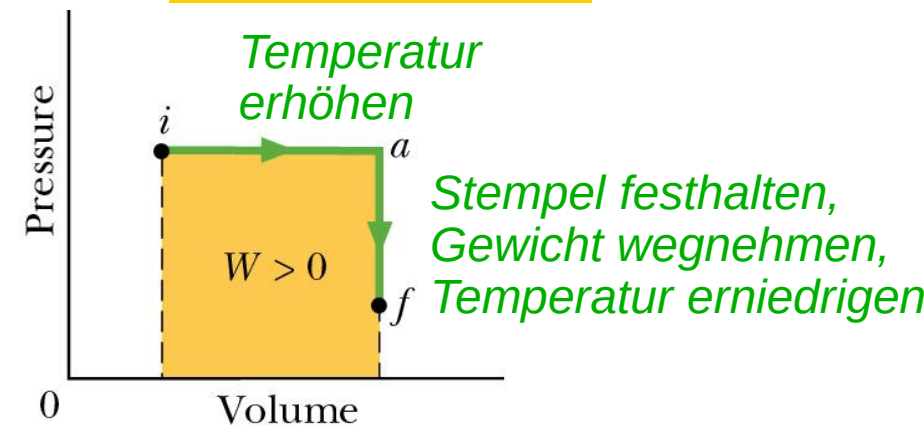
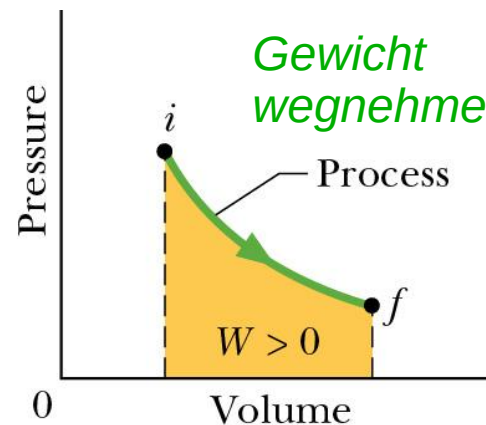
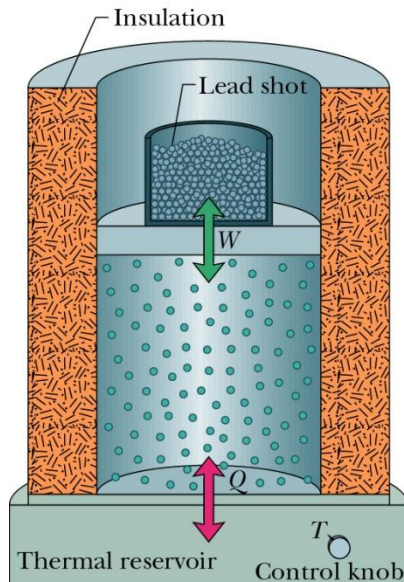
ΔW : vom System
geleistete Arbeit

Der Zustand eines idealen Gases wird eindeutig durch **p, V, T** beschrieben.

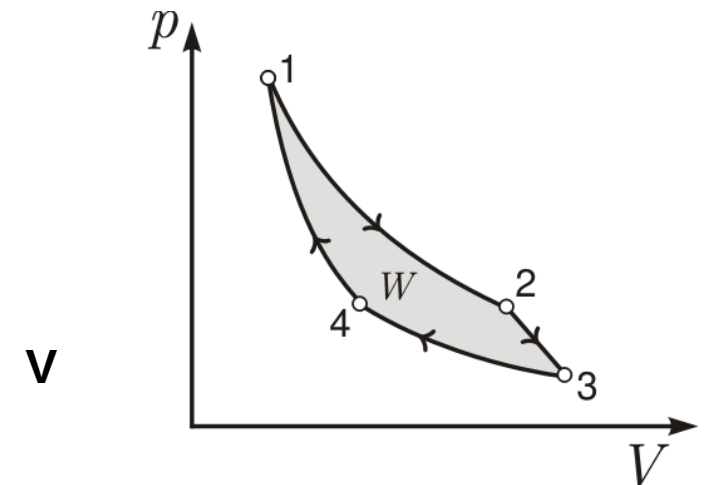
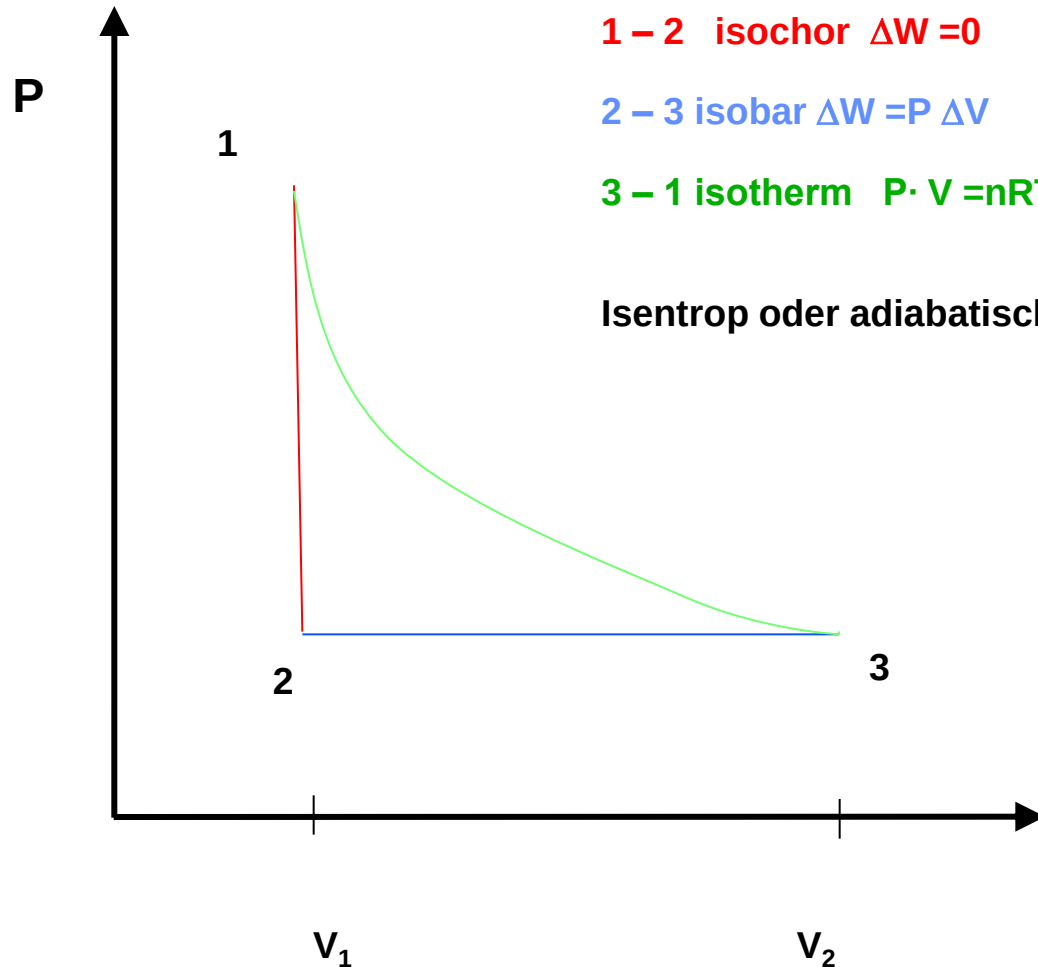
thermodynamischer Prozess:
langsame Überführung von Anfangs- in den Endzustand
(System ist immer im Gleichgewicht)

Bsp.: Arbeit ist wegababhängig

$$W = \int p(V) \cdot dV$$



Kreisprozess



2. Hauptsatz

Für ein abgeschlossenes System

$$\Delta S \geq 0$$

nimmt die Entropie S bei irreversiblen Prozessen zu
(niemals ab) und bleibt für **reversible Prozesse konstant.**

oder:

Es gibt irreversible Prozesse.

Definition der Entropie:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

$\Delta Q > 0$: Wärme-Zufuhr

$\Delta Q < 0$: Wärme-Abfuhr

Irreversibel: Prozesse, die nur in eine Richtung ablaufen

Bsp.: 1) Heißer Kaffee nimmt Zimmertemperatur an, erwärmt sich nie von selbst.
d.h. Wärme geht nicht spontan von einem kälteren auf einen wärmeren Gegenstand über.

2) Kiste mit $v_0 > 0$ kommt durch Reibung zum Stillstand, dabei wird kinetische Energie in Wärme überführt.

Aber: Kiste beschleunigt sich nie durch Abkühlung selbst

Die Irreversibilität resultiert aus der Entropie, nicht aus der Energieerhaltung.

Bsp. für einen **reversiblen Prozess**: **isotherme** Ausdehnung eines idealen Gases
(mit Wärmeaufnahme aus einem Wärmereservoir,

$\Delta S = 0$ für Gas + Wärmereservoir)

4.3 Hauptsätze der Thermodynamik

2. Hauptsatz

Für ein abgeschlossenes System

nimmt die Entropie S bei irreversiblen Prozessen zu
(niemals ab) und bleibt für **reversible Prozesse konstant.**

oder:

Es gibt irreversible Prozesse.

$$\Delta S \geq 0$$

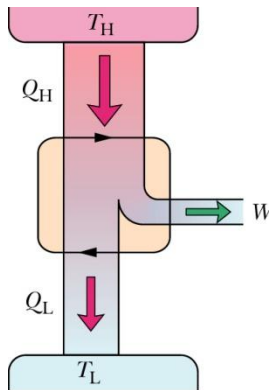
Definition der Entropie:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

$\Delta Q > 0$: Wärme-Zufuhr

$\Delta Q < 0$: Wärme-Abfuhr

(Carnot-) Maschine



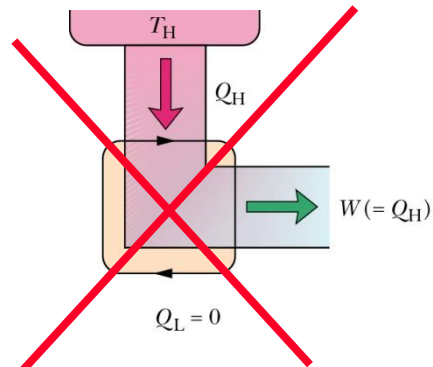
$$\Delta S = -\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} \geq 0$$

$$\Delta S = -\frac{Q_H}{T_H} < 0$$

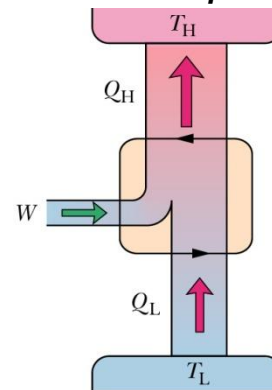
Q_H : Wärme-**Abfuhr** aus Bad mit T_H

Q_L : Wärme-**Zufuhr** in Bad mit T_L

perfekte Maschine



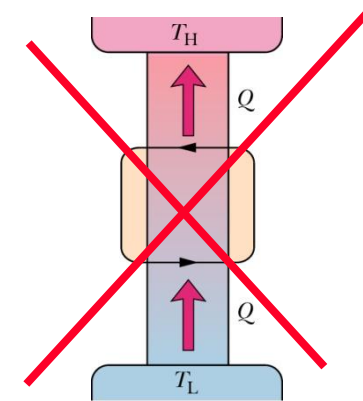
Kälte-Maschine
(Kühlschrank,
Wärmepumpe)



$$\Delta S = -\frac{Q_L}{T_L} + \frac{Q_H}{T_H} \geq 0$$

Q_H : Wärme-**Zufuhr** in Bad mit T_H

perfekte Kälte-Maschine



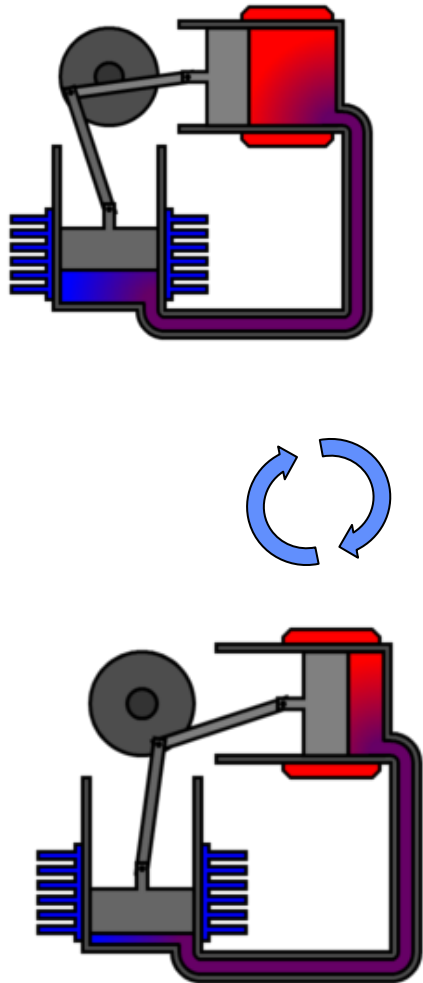
$$\Delta S = -\frac{\Delta Q}{T_L} + \frac{\Delta Q}{T_H} < 0$$

4.3 Hauptsätze der Thermodynamik

4 (17)

Stirlingmotor

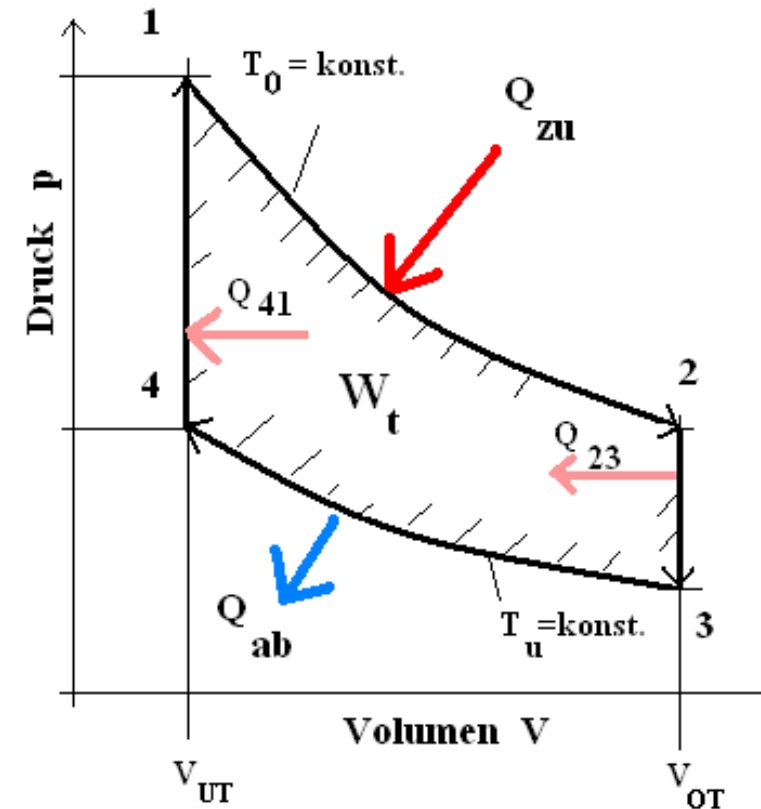
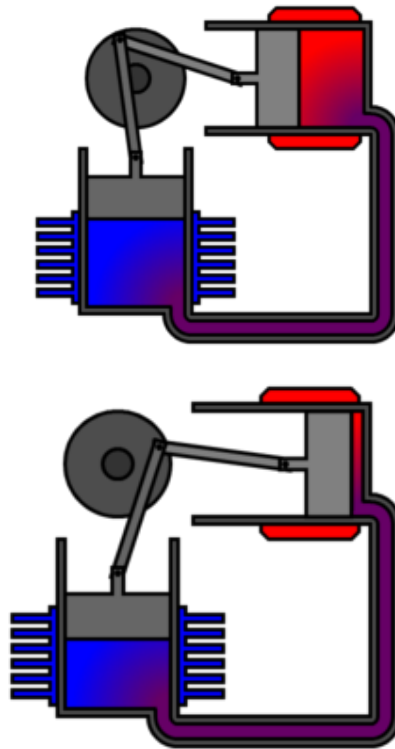
Wärmekraftmaschine

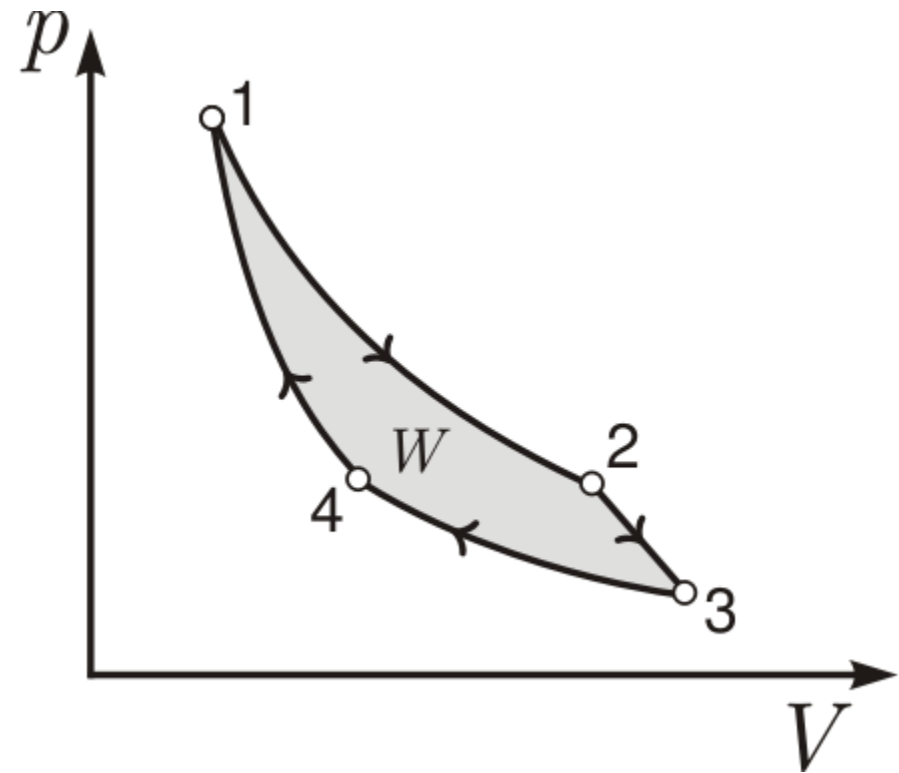
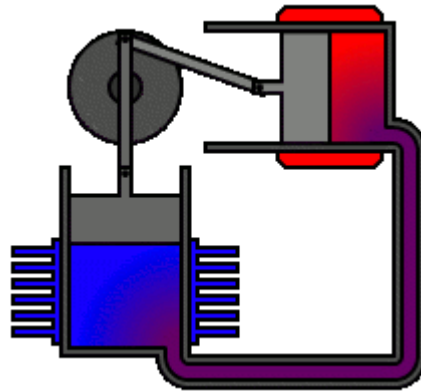


<->

Wärmepumpe, Kühlschrank

Kraftwärmemaschine





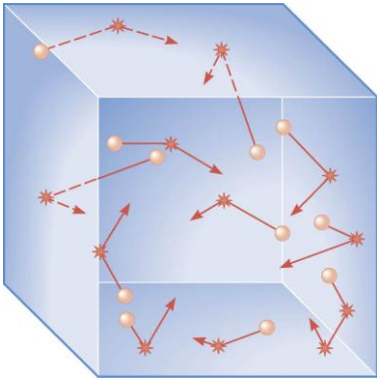
4.4 Ideales Gas

Kinetische Gastheorie: Zusammenhang zw. makroskopischen & mikroskopischen Größen (z.B. Wärme $\Leftrightarrow$ kinetische Energie der Moleküle)

Zustandsgleichung des idealen Gases:

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

exp. Beobachtung



- N: Anzahl der eingeschlossenen Moleküle
- $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J / K}$ (Boltzmann-Konstante)

andere Schreibweise: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

$n = N/N_A$: Stoffmenge, Anzahl der eingeschlossenen Mole eines Moleküls

$R = k_B N_A = 8,31 \text{ J / (K mol)}$ (allgemeine Gaskonstante)

$N_A = 6.02 \cdot 10^{23} / \text{mol}$ (Avogadro-Konstante)

Ideales Gas:

- **wechselwirkungsfreies** Gas, lediglich Punktkontakt beim Stoß
- Atome ohne Ausdehnung
- ➔ nur die **Anzahl der Stoßteilchen** geht in die ideale Gasgleichung ein
- ➔ gute Beschreibung aller **realen Gase** bei **geringer Dichte**

4.4 Ideales Gas

Ideales Gas aus mehreren Komponenten mit den Teilchenzahlen $N_1, N_2, \dots$:
 (nur die Anzahl ist wichtig, nicht die Art der Komponenten)

$$p \cdot V = k_B \cdot T \cdot (N_1 + N_2 + \dots) = k_B \cdot T \cdot \sum_i N_i \quad \text{zB CO}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \dots$$

Zerlegung des Produktes $p \cdot V$ entsprechend der physikalischen Situation:

Einführung von **Partialdrücken** oder **Partialvolumina** für jede Komponente

(alle Komponenten
füllen das ges.
Volumen aus)

$$p = \sum_i p_i$$

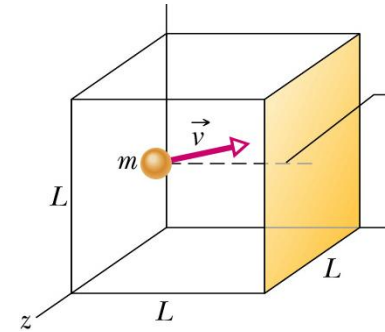
$$V = \sum_i V_i \quad (\text{Komponenten getrennt})$$

$$p_i \cdot V = k_B \cdot T \cdot N_i$$

$$\Rightarrow \frac{p_i}{p_j} = \frac{N_i}{N_j}$$

4.4 Ideales Gas

Brownsche Molekularbewegung



Kinetische Gastheorie: $p \cdot V = \frac{1}{3} N \cdot m \cdot (v^2)_{\text{gemittelt}}$

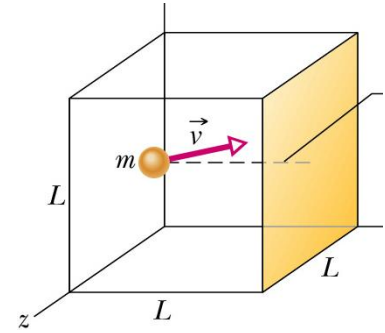
makroskop. Druck $\Leftrightarrow$ (mikroskop. Geschwindigkeit)²

- Druck entsteht durch elastische Stöße der Gasteilchen (Impuls mv) mit der Behälterwand.
- Häufigkeit der Stöße $\sim v$

4.4 Ideales Gas

4 (22)

Brownsche Molekularbewegung



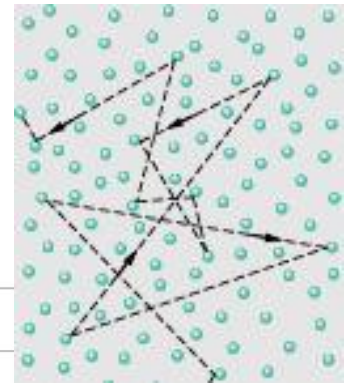
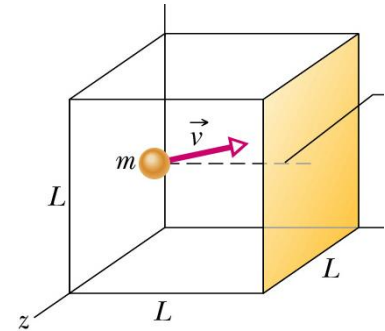
4.4 Ideales Gas

Brownsche Molekularbewegung

Kinetische Gastheorie: $p \cdot V = \frac{1}{3} N \cdot m \cdot (\overline{v^2})_{\text{gemittelt}}$

makroskop. Druck $\Leftrightarrow$ (mikroskop. Geschwindigkeit)²

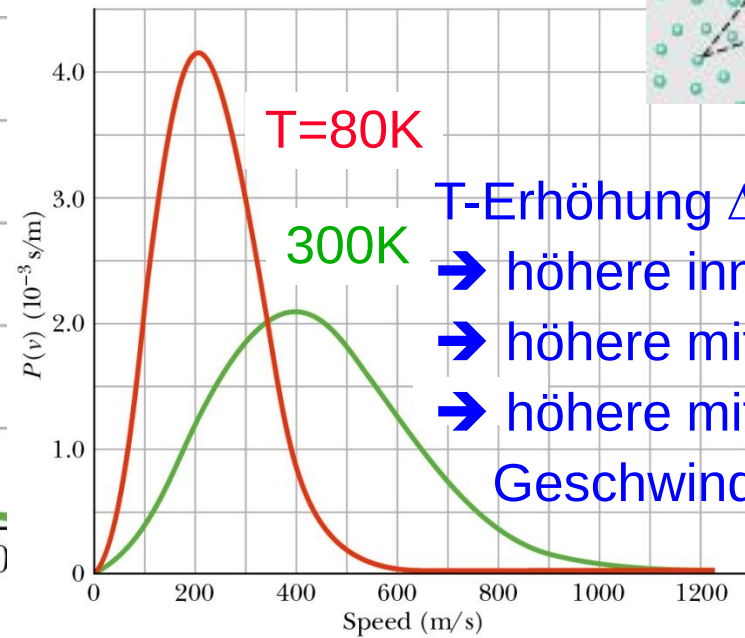
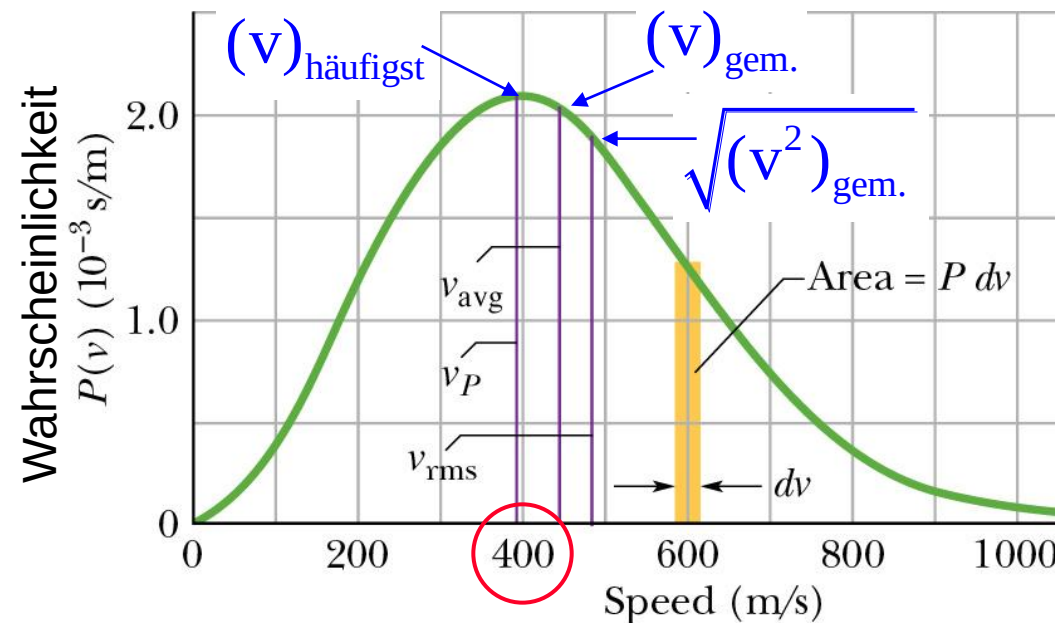
- Druck entsteht durch elastische Stöße der Gasteilchen (Impuls mv) mit der Behälterwand.
- Häufigkeit der Stöße $\sim v$



Einstellung der Geschwindigkeitsverteilung durch Stöße

Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

in einem idealen Gas (z. B. Sauerstoff):



T-Erhöhung ΔT

→ höhere innere Energie

→ höhere mittlere E_{kin}

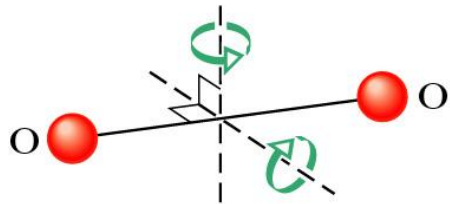
→ höhere mittlere Geschwindigkeit

4.4 Ideales Gas



He

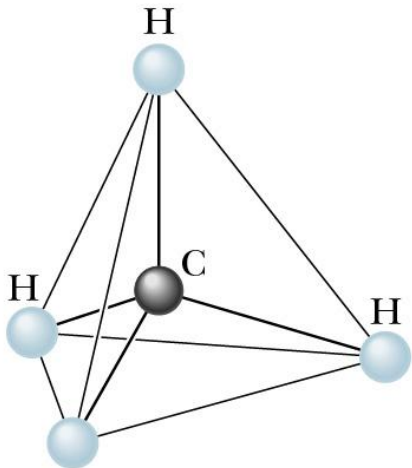
(a) He

(b) O₂

Klassifizierung von Molekülen nach
thermodynamischen Freiheitsgraden

(= unabhängigen Möglichkeiten des Moleküls,
Energie zu speichern)

	Translation	Rotation	Vibration
He	3 (v_x, v_y, v_z)	0	0
O ₂	3	2	2 ($E_{\text{pot}}, E_{\text{kin}}$)
CH ₄	3	3	

(c) CH₄

Gleichverteilungssatz:

Jeder Freiheitsgrad speichert im Mittel die Energie $\frac{1}{2} k_B T$;

die Summe macht die innere Energie des Gases aus.

Bsp.: innere Energie eines einatomigen Gases (nur Transl.)

$$U = \frac{3}{2} N \cdot k_B T$$

Bsp.: molare Wärmekapazität eines einatomigen Gases (für $V=\text{const}$)

$$c_{\text{molar}} = \frac{\Delta Q}{n \Delta T} = \frac{3 \cdot \frac{1}{2} k_B T \cdot N}{(N / N_A) \cdot T} = \frac{3}{2} N_A k_B = \frac{3}{2} R = 12.5 \text{ J/mol K}$$