



WÄRME I

Wärmeenergie und Temperatur

Beschreibung des Zustands von Gasen

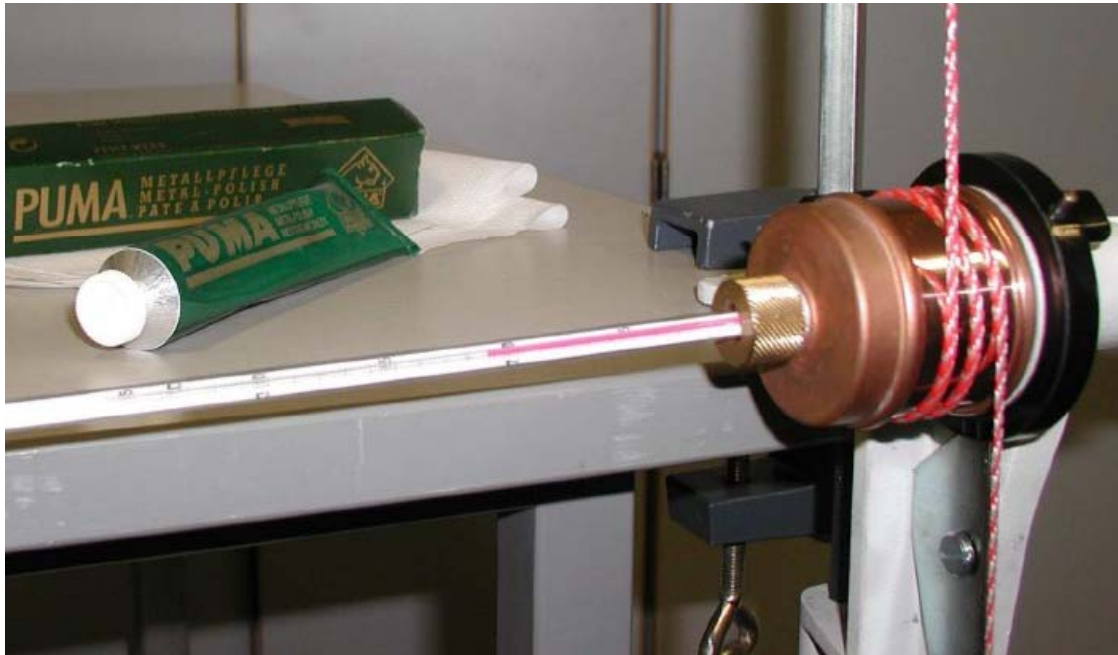
Wärmekapazität



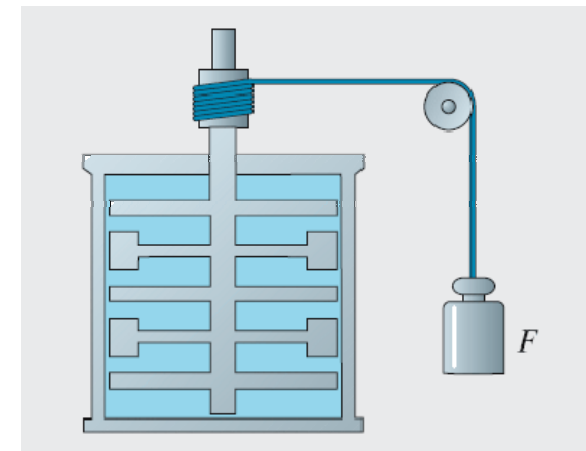
- wozu Wärmelehre ?
 - Temperatur
 - bin ich mittags größer als am morgen ?
 - wieso wird Sodaflasche kalt, wenn Gas einströmt ?
 - und warum ist der Kühlschrank kalt ?
 - wie baue ich ein perpetuum mobile ?
 - wieso wird Fleisch im Druckkochtopf schneller gar?
 - Reaktionskinetik
 -



- Was ist Wärme ?
 - bis ~1800 Vorstellung eines "Wärmestoff"
 - Thompson, Joule: ungeordnete Bewegung!
 - z.B.: Gasmoleküle mit unterschiedlicher Einzelenergie



Mechanisches
Wärmeäquivalent
(Versuch von Joule)





- Was ist Wärme ?
 - bis ~1800 Vorstellung eines "Wärmestoff"
 - Thompson, Joule: ungeordnete Bewegung!
 - z.B.: Gasmoleküle mit unterschiedlicher Einzelenergie
- in idealem Gas: **Temperatur** ist Maß für **mittlere kinetische Energie**

$$\bar{E}_{trans} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

- \underline{m} ...Masse eines Gasmoleküls
- $\overline{v^2}$...quadratisch gemittelte Geschwindigkeit der Moleküle
- $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$... Boltzmann-Konstante
- in Festkörper: Bewegung um Ruhelage des Atoms, unabhängig von anderen Atomen.

- **Absoluter Nullpunkt der Temperatur, wenn alle Moleküle $v=0$**



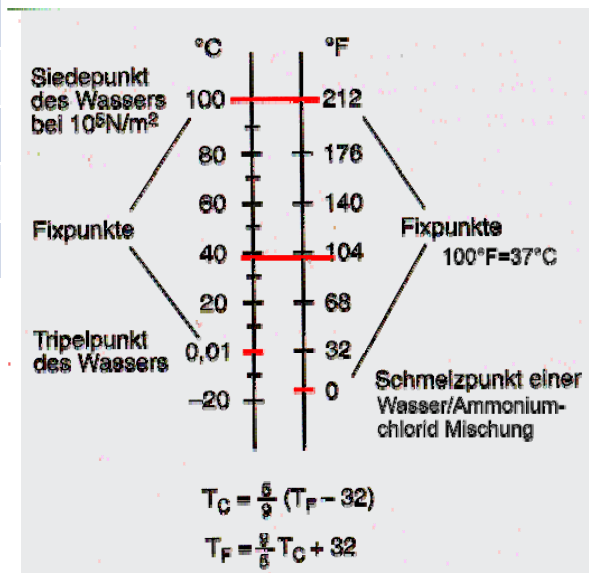
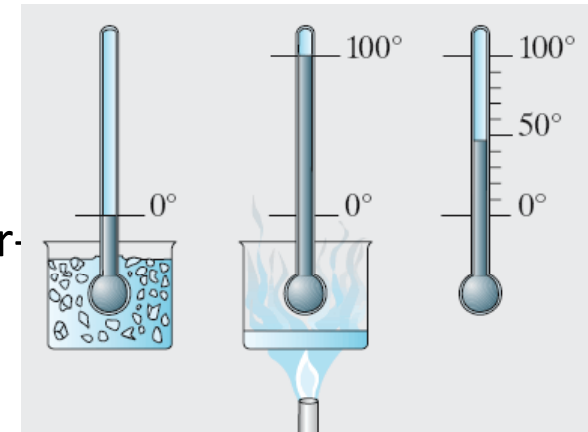
- Einheit der Temperatur: 1K (Kelvin)
($\hat{=}$ Temperaturänderung von 1°C)
 - 1/100 der Temperaturdifferenz zwischen Gefrier- und Siedepunkt von Wasser bei 1,013 bar. Gefrierpunkt liegt dann bei 273,2 K

- definiere Fixpunkte zur Übertragung zwischen Meßbereichen

| Fixpunkt | T in K |
|-----------------------------|---------|
| Tripelpunkt von Wasserstoff | 13,81 |
| Siedepunkt von Wasserstoff | 20,28 |
| Tripelpunkt von Wasser | 273,16 |
| Siedepunkt von Wasser | 373,15 |
| Erstarrungspunkt von Gold | 1337,58 |

- Temperaturskalen

- Celsius: 0°C ... Gefrierpunkt des Wassers
100°C ... Siedepunkt des Wassers
- Fahrenheit: über Schmelzpunkt einer Salzmischung und, früher, Körpertemperatur





- lineare Ausdehnung
 - Länge eines Festkörpers $l = l_0 (1 + \alpha T)$
(für kleine Temperaturänderungen
denn α auch temperaturabhängig!)



| Stoff | $\alpha / (10^{-6} \text{ K}^{-1})$ | |
|----------------|-------------------------------------|--------|
| | +100 °C | 300 °C |
| Quarzglas | 0,510 | 0,627 |
| Jenaer Glas 16 | 8,08 | 8,67 |
| Eisen | 12,0 | — |
| Aluminium | 23,8 | 25,6 |
| Mangan | 22,8 | 32,23 |
| Kupfer | 16,7 | — |

Eisenbahnschiene: 30 m
 ΔT Winter-Sommer $\sim 50 \text{ K}$
 $\Rightarrow \Delta l = 1.8 \text{ cm}$
 früher Schienenstoß, heute
 verschweiste Schienen u.
 fixe Montage – hoher Druck



- lineare Ausdehnung

- Länge eines Festkörpers $l = l_0 (1 + \alpha T)$
(für kleine Temperaturänderungen
denn α auch temperaturabhängig!)

- Raumausdehnung: bei Festkörper durch
Längenausdehnung in 3 Raumrichtungen,
 $\gamma = 3\alpha$, bei Flüssigkeiten wesentlich stärker

- Temperaturabhängigkeit der Dichte

$$\rho = m/V = \rho_0 / (1 + \gamma T)$$

empirische Beobachtungen:

- Volumenausdehnung bei Gasen linear mit
Temperatur (bei konstantem Druck), bzw.
umgekehrt prop. Druck

$$p_0 V_0 = p_1 V_1 = \dots = \text{const.} \quad T = \text{const} \quad (\text{Gesetz von Boyle Mariotte})$$

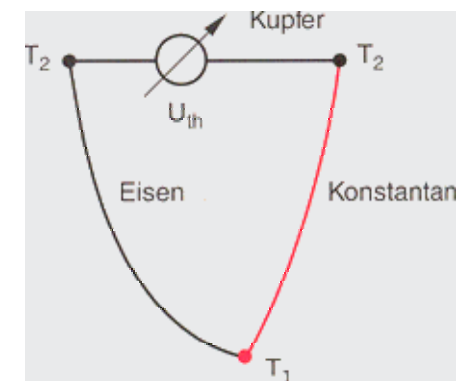
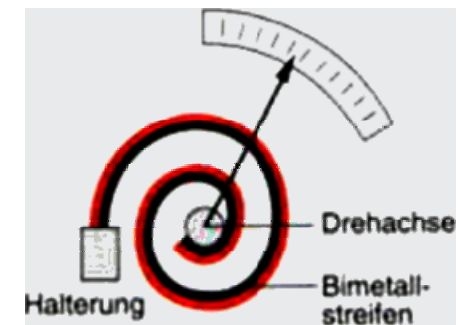
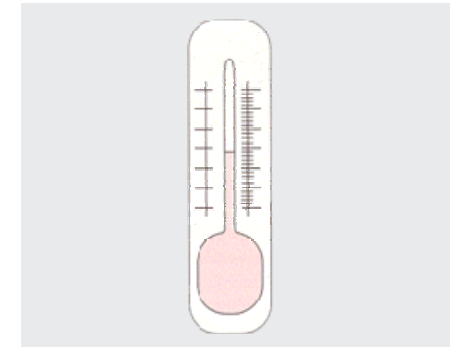
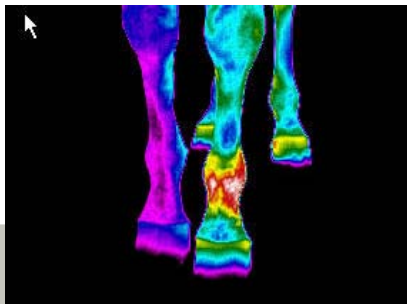
$$V = V_0 (1 + \gamma T) \quad p = \text{const} \quad (\text{Gesetz von Gay-Lussac})$$

| Stoff | $\alpha / (10^{-6} \text{ K}^{-1})$ | |
|----------------|-------------------------------------|--------|
| | +100 °C | 300 °C |
| Quarzglas | 0,510 | 0,627 |
| Jenaer Glas 16 | 8,08 | 8,67 |
| Eisen | 12,0 | — |
| Aluminium | 23,8 | 25,6 |
| Mangan | 22,8 | 32,23 |
| Kupfer | 16,7 | — |

| Flüssigkeit | γ / K^{-1} |
|--------------|--------------------------|
| Aceton | 0,001 43 |
| Ethylalkohol | 0,001 43 |
| Ethylether | 0,001 62 |
| Benzol | 0,001 06 |
| Quecksilber | 0,000 181 |



- verwende Temperatureffekte zu deren Messung
- Längenausdehnung, Volumenausdehnung:
Flüssigkeitsthermometer
Gasthermometer
Bimetallthermometer (Stab aus 2 verbundenen Metallen mit unterschiedlichem α verbiegt sich)
- elektrische Effekte: Änderung des Widerstands
Änderung der Kontaktspannung zwischen unterschiedlichen metallischen Leitern
- Wärmestrahlung: Körper geben Energie an Umgebung in Form von Wärmestrahlung ab (Wärmebildkamera)





- 3.2.1 Zustandsgrößen

- werden zur Beschreibung der makroskopischen Eigenschaften verwendet

| Zustandsgröße | | Art |
|----------------|-----|----------|
| Druck | p | intensiv |
| Temperatur | T | intensiv |
| Volumen | V | extensiv |
| Entropie | S | extensiv |
| Teilchenzahl | n | extensiv |
| innere Energie | U | extensiv |

- extensive Größen addieren sich beim Zusammenfügen (z.B.: V , S , N , U)
- intensive Größen bleiben gleich (P , T)
- sind nur für Gleichgewicht definiert

empirische Beobachtungen:

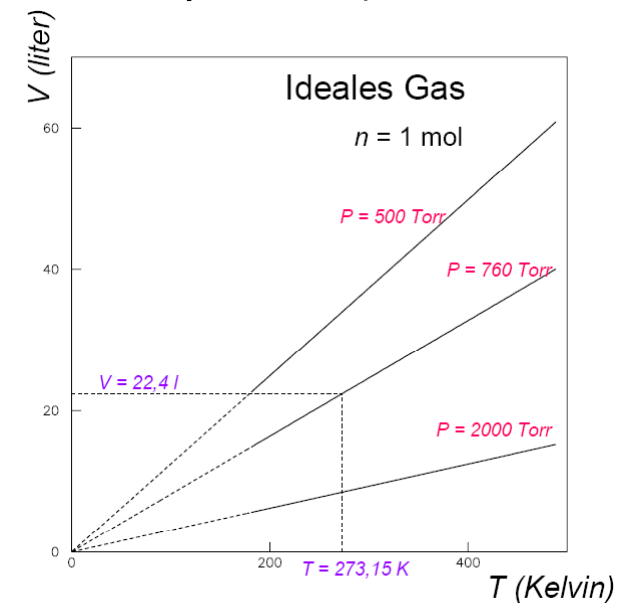
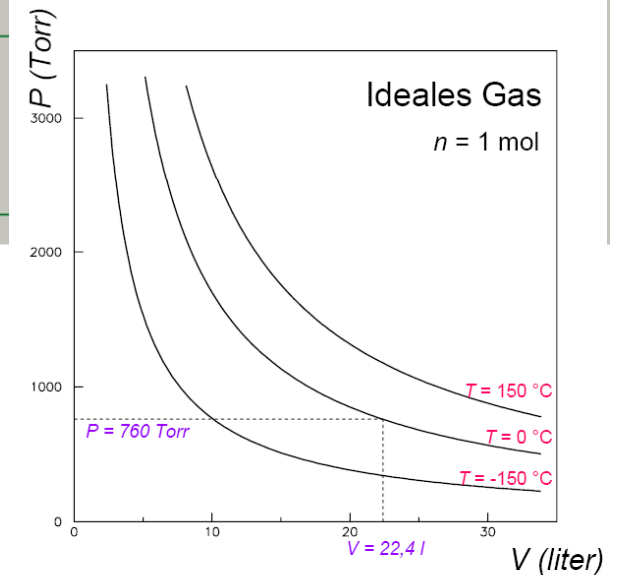
- Volumenausdehnung bei Gasen linear mit Temperatur (bei konstantem Druck), bzw. umgekehrt prop. Druck

$$p_0 V_0 = p_1 V_1 = \dots = \text{const.} \quad T = \text{const} \quad (\text{Gesetz von Boyle Mariotte})$$

$$V = V_0 (1 + \gamma T) \quad p = \text{const} \quad (\text{Gesetz von Gay-Lussac})$$

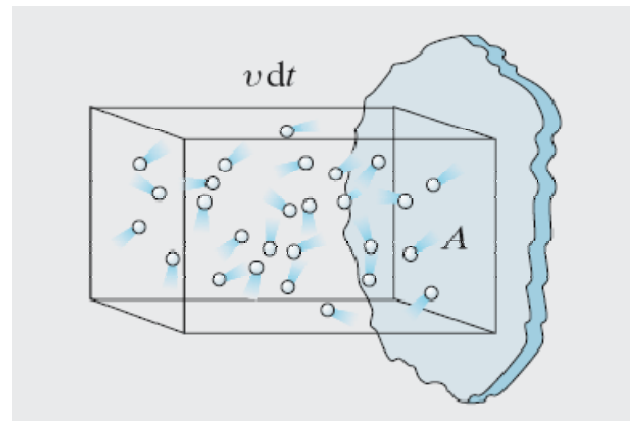
- bei konstantem Druck ist V proportional zu T (Gay-Lussac)
bzw. $p \propto T$ bei $V = \text{const}$

- isotherme : Linien bei konst. Temperatur
- isobare: Linien bei gleichem Druck
- isochore Linien bei gleichem Volumen





- mikroskopische Deutung der makroskopischen Eigenschaften
 - große Zahl von Teilchen \Rightarrow Mittelungen
 - z.B.: Druck durch Stöße der Teilchen mit Wand:
Teilchen i erfährt bei Stoß Impulsänderung, bzw. Kraft. Nach Reaktionsprinzip wirkt gleiche Kraft auf Wand. $F_i = \dot{p}_i = dp_i/dt$

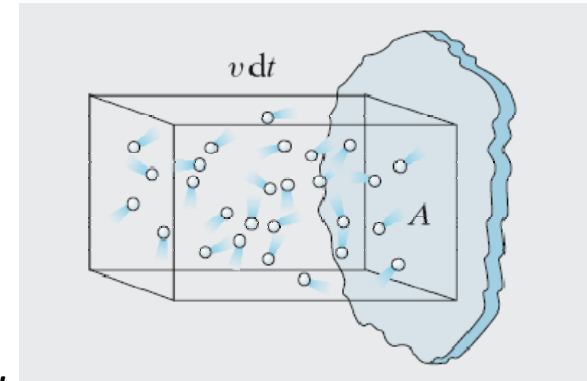




- Annahmen:
 - freie Bewegung, nur elastische Stöße \Rightarrow zick-zack-Bahnen
Brownsche Bewegung ; keine inneren Anregungen, Abstand der Teilchen groß relativ zur Größe der Teilchen (Punktteilchen)
 - Menge eines Gases gegeben durch:
molare Masse z.B.: $M(\text{H})=1,008 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol} = 1,008 \text{ g/mol}$
 $M(\text{H}_2\text{O})=18,01 \text{ g/mol}$, $M(\text{N}_2)=28,013 \text{ g/mol}$
Masse M aus Zahl der Teilchen (N) und m : $M=N \cdot m$
 - Avogadro: unter Normalbedingungen ist molares Volumen
 $V_{m,0}=22,413996 \text{ m}^3/\text{kmol} \sim 22,41 \text{ l/mol}$
 $N_A=6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Avogadro (Loschmidt-) Zahl, Zahl der Teilchen pro mol

- **Druck eines Gases:**

- in Würfel fliegen $n/6$ Teilchen in Richtung einer Wand, innerhalb einer Zeit Δt erreichen diejenigen Teilchen die Wand, die maximal $v \Delta t$ entfernt sind, das sind $\Delta N = \frac{N \Delta V}{V \cdot 6} = \frac{N}{V} A v \Delta t$

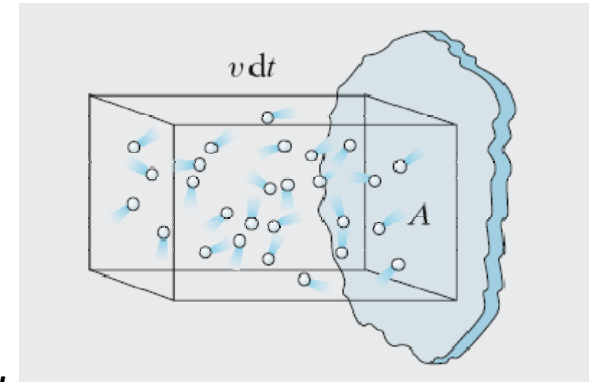


- Kraft: Impulsänderung/Zeit $F = \Delta N \Delta p_{imp} / \Delta t$, $\Delta p_{imp} = 2mv$
- Druck: Kraft/Fläche, Mittelung über alle Teilchen

- $$p = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} = n k_B T \quad n = N/V$$

- **Druck eines Gases:**

- in Würfel fliegen $n/6$ Teilchen in Richtung einer Wand, innerhalb einer Zeit Δt erreichen diejenigen Teilchen die Wand, die maximal $v \Delta t$ entfernt sind, das sind $\Delta N = \frac{N \Delta V}{V \cdot 6} = \frac{N}{V} A v \Delta t$



- Kraft: Impulsänderung/Zeit $F = \Delta N \Delta p_{imp} / \Delta t$, $\Delta p_{imp} = 2mv$
- Druck: Kraft/Fläche, Mittelung über alle Teilchen

- $$p = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} = n k_B T \quad n = N/V$$

- **Zustandsgleichung**

$$pV = N k_B T = \nu N_A k_B T = \nu R T$$

- νStoffmenge in mol
- bei Normalbedingungen ($T_0=273,15$ K, $p_0=101325$ Pa)
- $R = p_0 \cdot V_{m,0} / T_0 = N_A k_B = 8,315 \cdot \text{J/mol K}$... universelle Gaskonstante



- Gasmische

- verschieden Komponenten, reagieren nicht chemisch
- sei v_i Stoffmenge der i-ten Komponente mit m_i, M_i
- p_iPartialdruck der i-ten Komponente $p_i = v_i \frac{RT}{V}$
- Druck eines Gemisches ist gleich der Summe der Einzeldrucke (Dalton)

$$p = \sum_i p_i = \frac{RT}{V} \sum_i v_i$$

- gleiches gilt für Partialvolumen V_i und Stoffmenge x_i

- Luft:

| | Volumen in % | Masse in % | Partialdruck in Meereshöhe in Pa |
|--|-----------------|---------------|-------------------------------------|
| Stickstoff N ₂ | 78,09 | 75,52 | 79125 |
| Sauerstoff O ₂ | 20,95 | 23,15 | 21228 |
| Argon, Spuren von anderen Edelgasen, H ₂ | 0,93 | 1,28 | 942 |
| Kohlendioxid | 0,03 | 0,05 | 30 |



- reale Gase:

- bei großen Gasdichten (gesättigter Dampf) bewirkt Ausdehnung der Moleküle, bzw. Wechselwirkung zwischen Ihnen Abweichungen. Bei van der Waals Kräften (innerer Druck a/V^2m , Eigenvolumen der Teilchen – Kovolumen b)

$$\left(p + a/(V_m^2) \right) (V_m - b) = RT$$

- Energie

- mit $\overline{E_{kin}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$ pro Teilchen folgt

$$p = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} = \frac{1}{3} n 2 \overline{E_{kin,ges}} / N = \frac{2}{3} \frac{1}{V} \overline{E_{kin,ges}}$$

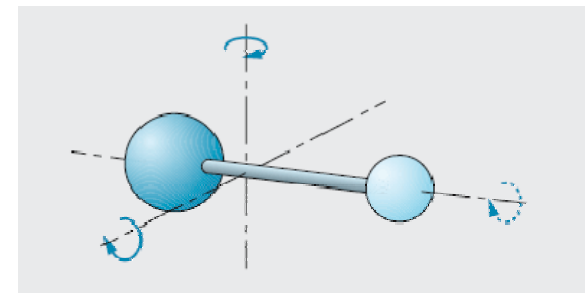
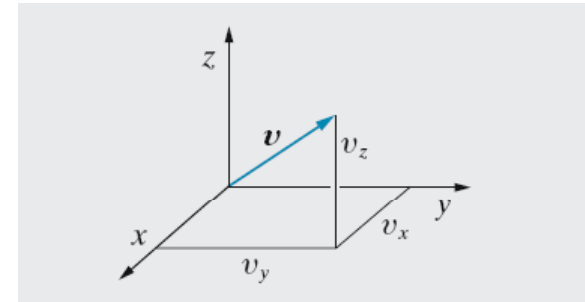
- $\overline{E_{kin,ges}} = \frac{3}{2} \nu RT$ mittlere Energie der Translation !

- 3 Translationsrichtungen

- Energie pro Translationsfreiheitsgrad pro Teilchen $\overline{E_{kin}} = \frac{1}{2} \frac{\nu}{N} RT = \frac{1}{2} k_B T$

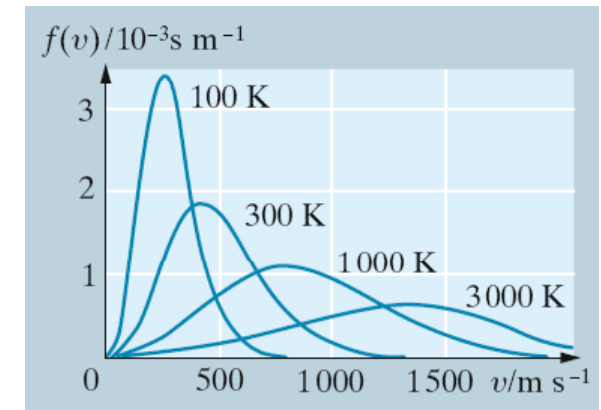
- Freiheitsgrad: Möglichkeit der Bewegung
 - 3 Raumrichtungen
 - Kugel hätte im Prinzip noch Möglichkeit der Rotation. Diese hat aber keinen Einfluss auf Translationsbewegung, d.h. auf Temperatur.
 - Moleküle: Rotation koppelt mit Translation
 - + 2 Fgr für 2 atomige Moleküle
 - + 3 Fgr für 3 und mehratomige Moleküle
 - zusätzlich noch Schwingungsfreiheitsgrade etc.
- Gleichverteilungssatz
 - im statistischen Gleichgewicht ist Energie im Mittel pro Freiheitsgrad $\frac{1}{2}k_B T$
 - bei f Freiheitsgraden:

$$\overline{E_{kin}} = \frac{1}{2} f n R T$$



• Geschwindigkeitsverteilung

- nicht alle Teilchen mit gleicher Geschwindigkeit
→ Verteilungsfunktion
- beschreibt, welche Geschwindigkeiten mit größerer Wahrscheinlichkeit angetroffen werden als andere $dN/N = f(v)dv$



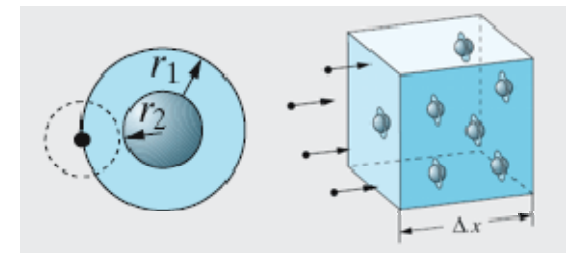
- Anteil der Teilchen mit Geschwindigkeit zwischen v und $v+dv$
- Maxwell-Boltzmann-Verteilung

$$f(v)dv = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/(2k_B T)} dv$$

- mittlere Geschwindigkeit $\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$, häufigste $\hat{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$
z.B.: H₂...1694 m/s, N₂...453 m/s, CO₂...361 m/s

• mittlere freie Weglänge – Stoßquerschnitt σ

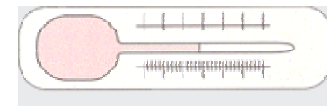
- mittlere Weglänge zwischen 2 Stößen $l=1/n\sigma$
- Querschnitt $\sigma=\pi(r_1+r_2)^2$





- **Temperatur: Maß für mittlere kinetische Energie**

$$\bar{E}_{trans} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

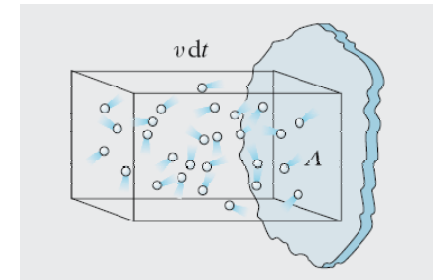


- Temperaturskala: T=0 alles in Ruhe, 1 Kelvin, (Celsius-, Fahrenheitskala)
- Längen-, Volumenausdehnung -> Thermometer

- **Zustandsgrößen – Zustandsgleichung**

- mikroskopisches Modell

$$pV = Nk_B T = \nu N_A k_B T = \nu RT$$



- Gasgemische: Summe über Partialdrücke
- Gleichverteilungssatz
 - ♦ im statistischen Gleichgewicht ist Energie im Mittel pro Freiheitsgrad $\frac{1}{2}k_B T$, bei f Freiheitsgraden:
- Geschwindigkeiten verteilt

$$\overline{E}_{kin} = \frac{1}{2} f n R T$$



- um Temperatur eines Körper zu erhöhen (senken) muß Wärmemenge zugeführt (entzogen) werden. Mit T_1 (T_2) Anfangs- (End-) Temperatur
- **Wärmemenge** $\Delta Q = cM(T_2 - T_1) = cM\Delta T$
 - Einheit: $1\text{J} = 1\text{Nm} = 1\text{Ws}$
 - M ...Gesamtmasse
 - früher: Kalorie (cal) $1\text{cal}_{\text{th}} = 4,184\text{J}$ (thermochemische Kalorie)
Wärmemenge, um 1g Wasser von $14,5^\circ\text{C}$ auf $15,5^\circ\text{C}$ zu erwärmen.
- **spezifische Wärmekapazität** c
 - $c = \Delta Q / (M\Delta T)$ Einheit: $\text{J} / \text{kg K}$
 - temperaturabhängig ! ebenso abhängig von Art der Erwärmung
 - $\Rightarrow c_p$ bei konst. Druck (Volumen wird größer, d.h. zusätzlich zur Erwärmung Arbeit gegen äußeren Luftdruck notwendig
 - $\Rightarrow c_v$ bei konst. Volumen (zugeführte Energie allein zur Erhöhung der Temperatur) $\Rightarrow c_p > c_v$



- c von Atommasse abhängig: $c = \frac{\Delta Q}{M\Delta T} = \frac{Nfk_B\Delta T}{2} \frac{1}{M\Delta T} = \frac{fk}{2m}$
- Wärmekapazität $C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = cm$

- molare Wärmekapazität $C_{mol} = N_A \frac{f}{2} k_B = 24,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

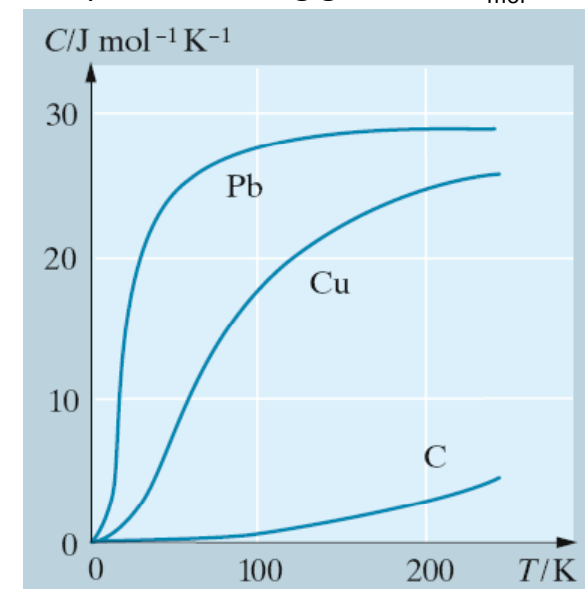
Wärmekapazitäten bei 0°C
in $\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, bzw. $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------------------|--------|--------|-------------------------------------|-------|-------|-------------|
| | c_p | c_v | $\frac{c_p}{c_v} = \frac{C_p}{C_V}$ | C_p | C_V | $C_p - C_V$ |
| He | 5 230 | 3 151 | 1,66 | 20,9 | 12,6 | 8,3 |
| Ar | 518 | 314 | 1,67 | 20,7 | 12,4 | 8,3 |
| Luft | 1 003 | 715 | 1,40 | 29,1 | 20,7 | 8,4 |
| O ₂ | 915 | 656 | 1,40 | 29,3 | 21,0 | 8,3 |
| N ₂ | 1 037 | 740 | 1,40 | 29,0 | 20,7 | 8,3 |
| H ₂ | 14 210 | 10 078 | 1,41 | 28,5 | 20,2 | 8,3 |
| CO ₂ | 819 | 627 | 1,30 | 32,9 | 25,1 | 7,8 |
| N ₂ O | 849 | 660 | 1,29 | 34,1 | 26,5 | 7,6 |

Wärmekapazitäten nach kinetischer Gastheorie

| Zahl der Atome im Molekül | Zahl der Freiheitsgrade | | | Mol. Wärmekap. in $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ | | $\frac{C_p}{C_V} = \frac{c_p}{c_v}$ |
|------------------------------|-------------------------|------|----------------|---|-------|-------------------------------------|
| | transl. | rot. | gesamt (f) | C_V | C_p | |
| 1 | 3 | 0 | 3 | 12,6 | 20,8 | 1,667 |
| 2 | 3 | 2 | 5 | 20,8 | 29,1 | 1,40 |
| 3 | 3 | 3 | 6 | 24,9 | 33,3 | 1,33 |

Temperaturabhängigkeit von C_{mol}



- Wärmekapazität von Wasser

- H₂O Molekül gewinkelt → sehr viele Freiheitsgrade (3x6)
- $c_{H_2O} = 4185 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} = 75.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ wegen Freiheitsgraden und geringer Masse relativ hoch !

- Kalorimetrie

- Bestimmung der Wärmekapazitäten
- Mischkalorimeter: Testkörper (m_2) wird in kochendem Wasser / im Wasserdampf (T_2) erwärmt, danach in Wasser (m_1, T_1).

Aus Temperaturänderungen folgt c

$$c = \frac{c_1 m_1 + C_w}{m_2} \frac{T_m - T_1}{T_2 - T_m}$$

- C_w ...Wärmekapazität der Messapparatur, T_m ...Mischtempertur

