3 Wärmelehre, Thermodynamik

... beschreibt kollektives physikalisches Verhalten von sehr vielen Massepunkten (typ. 10^{23}) eindeutig und vollständig

durch kollektive makroskopische Zustandsgrößen:

z.B.: Druck, Volumen, Stoffmenge, Temperatur, innere Energie, ...

- Mittelwerte ($\hat{=}$ intensive Zustandsgrößen), z.B. Druck, Temperatur, Dichte, ...
- Gesamtwerte ($\hat{=}$ extensive Zustandsgrößen), z.B. Volumen, Stoffmenge, Masse, ...

NB: Verhältnisse extensiver Größen ergeben intensive Größen, z.B. Dichte $= \frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}}$

durch Zustandsgleichungen:

funktionale Gesetzmäßigkeit zwischen Zustandsgrößen

• Stoffmenge und Temperatur

▸ **Stoffmenge** n, Einheit mol

$\hat{=}$ Anzahl von ^{12}C-Atome in 12 g Kohlenstoff (rein ^{12}C)

$\rightarrow$ $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ Teilchen/mol

Avogadro- oder Loschmidt-Zahl

Atomare Masseneinheit: $1\,u = \frac{1}{12} \cdot m_{^{12}C} = 1.661 \cdot 10^{-27}\,kg$

z.B. $m_{^{16}O} = 16\,u$ bzw. Molmasse: $M_{^{16}O} = m_{^{16}O} \cdot N_A \simeq 16\,g/mol$

▸ **Temperatur** T, Einheit Kelvin, K

auch gebräuchlich: Grad Celsius, °C : $\boxed{0\,°C = 273.15\,K}$

Grad Fahrenheit, °F

$T_{°F} = \left(\frac{9}{5} T_{°C}\right) + 32\,°F$; $T_{°C} = \frac{5}{9} \cdot \left(T_{°F} - 32\,°F\right)$

Temperatur ist Maß für mittlere kinetische Energie der Massenpunkte

$\overline{E_{kin}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} \overset{!}{=} \frac{3}{2} k_B \cdot T$ $\rightsquigarrow$ $v_{therm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}$

Boltzmann-Konstante $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}\,J/K$

Versuch: Brownsche Molekularbewegung beweist mikroskopische Bewegung

Temp. Messung: z.B. durch Längen- oder Volumenänderungen

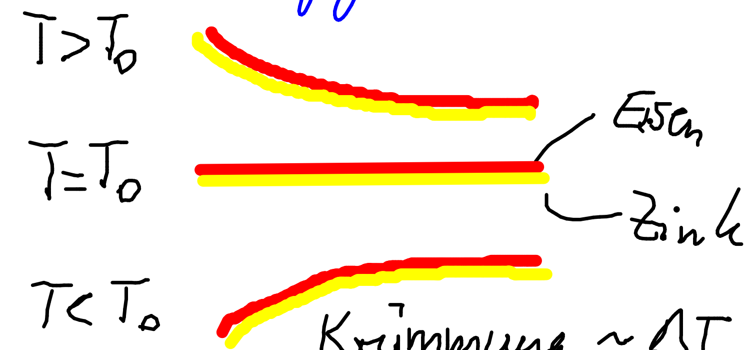
$$\frac{\Delta L}{L} = \alpha \cdot \Delta T \,, \qquad \frac{\Delta V}{V} = \gamma \cdot \Delta T \qquad (\gamma \simeq 3 \cdot \alpha)$$

Ausdehnungskoeffizient, materialabhängig

- ☐ **Bimetallthermometer**

$$\alpha_{Eisen} = 11.8 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$$

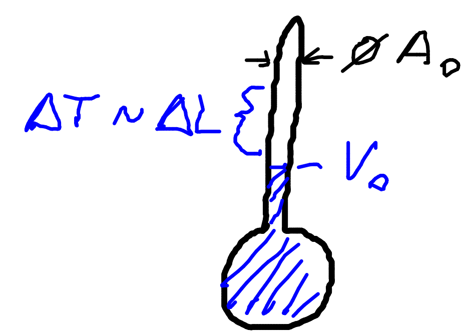
$$\alpha_{Zink} = 30.2 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$$



Krümmung $\sim \Delta T$

- ☐ **Flüssigkeitsthermometer**

$$\frac{\Delta V}{V} = \gamma \, \Delta T \rightarrow \Delta V = \gamma \cdot V_0 \cdot \Delta T$$



$$\Delta V = V(T) - V_0 = A_0 \cdot \Delta L \overset{!}{=} \gamma \, V_0 \cdot \Delta T$$

$$\rightarrow \Delta L = \left(\frac{\gamma \, V_0}{A_0}\right) \cdot \Delta T$$

- ☐ Gas-Thermometer, Thermoelemente, Elektrischer Widerstand (PT100, PT1000)

• Ideale Gasgleichung

Für ideales Gas (Gasteilchen wie Punktteilchen der klassischen Mechanik, nur elastische Stöße, kein Eigenvolumen

→ okay für verdünnte Gase: kleine p, mittlere T)

gilt: $\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \text{const.}$ mit $p_0 = 101325\,\text{Pa}$, $T_0 = 273.15\,\text{K} = 0°\text{C}$

und $\boxed{V_0 = 22.41\ \ell/\text{mol}}$ molares Volumen

$$\Rightarrow \quad pV = \frac{p_0 V_0}{T_0} \cdot T = R \cdot T \quad \text{mit} \quad R = \frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = k_B \cdot N_A = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

R: allgemeine Gaskonstante; k_B: Boltzmann-Konstante

⇒ Zustandsgleichung ideales Gas

$$\boxed{p \cdot V = n \cdot R \cdot T}$$

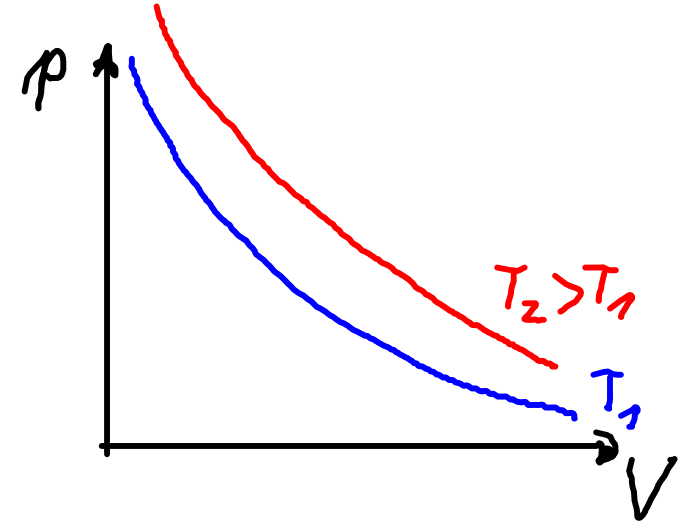
n Mol Stoffmenge

Zustandsänderungen:

(a) Isotherm: $T = \text{const.}$

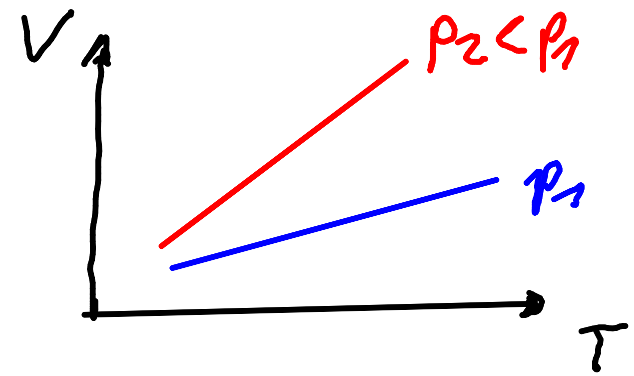
$$p = nRT \cdot \frac{1}{V} = \text{const.} \cdot \frac{1}{V}$$

$pV = nRT = \text{const} \rightarrow$ $\boxed{p_0 \cdot V_0 = p_1 \cdot V_1 = \text{const}}$ Boyle-Mariotte-Gesetz



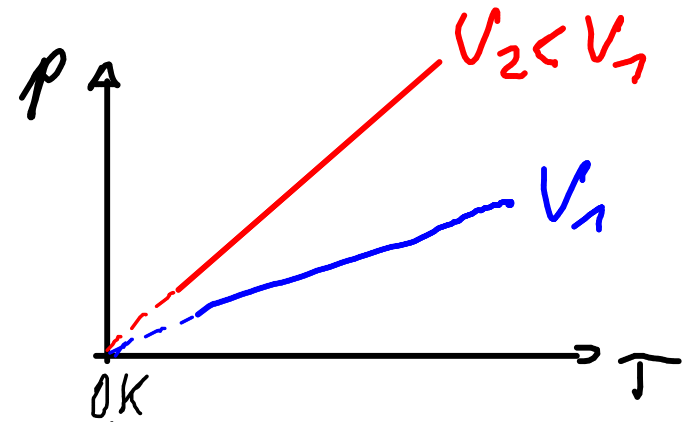
(b) Isobar: $p = \text{const.}$

$\frac{V}{T} = \frac{nR}{p} = \text{const} \rightarrow$ $\boxed{\frac{V_0}{T_0} = \frac{V_1}{T_1} = \text{const.}}$ Gay-Lussac-Gesetz



(c) Isochor: $V = \text{const.}$

$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V} = \text{const} \rightarrow$ $\boxed{\frac{p_0}{T_0} = \frac{p_1}{T_1} = \text{const.}}$ Amontons-Gesetz



Absoluter Nullpunkt durch Extrapolation $p \to 0$

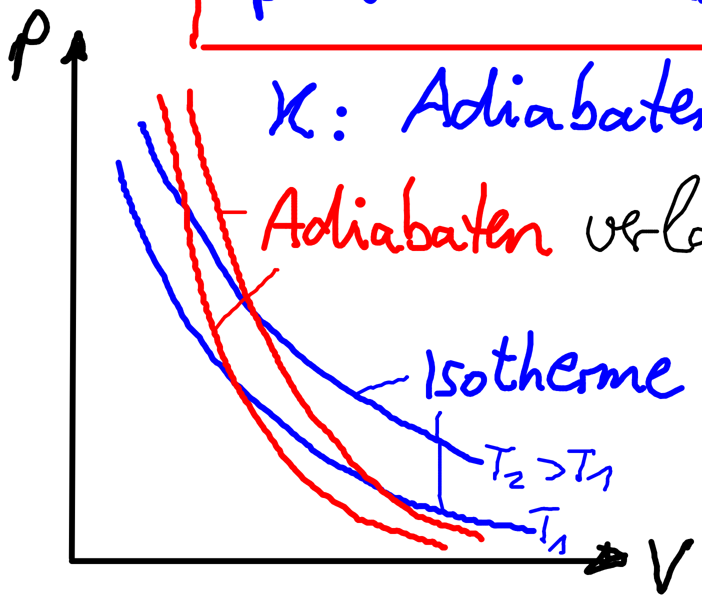
(d) Adiabatische Zustandsänderung

Arbeit W wird allein ~~aus~~ / zur Änderung der inneren Energie U ~~verrichtet~~ / aufgewendet

$$\boxed{p \cdot V^{\kappa} = \text{const}}$$

kein Wärmeaustausch mit Umgebung

→ tritt auf bei schnellen Vorgängen



κ: Adiabatenkoeffizient (z.B. Luft $\kappa = 1.4$)

Adiabaten verlaufen steiler als Isotherme im pV-Diagramm

Isotherme

Versuch: pneumatisches Feuerzeug: $pV^{\kappa} = pV \cdot V^{\kappa-1} = nRT \cdot V^{\kappa-1} = \text{const}$

$$\rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{1-\kappa}$$

- **innere Energie U** = kinetische Energie + Rotationsenergie + Vibration + chem. Energie + ...

  ist **Zustandsgröße** eines thermodynamischen Systems

- **Wärmemenge Q**, Einheit Joule, J

  veraltet Kalorie, cal

  $\boxed{1\,\text{cal} = 4.187\,\text{J}}$

  ist **keine Zustandsgröße**

- **Wärmekapazität C** $= \dfrac{\text{Wärmemenge}}{\text{Temperaturdifferenz}}$: $\boxed{C = \dfrac{\Delta Q}{\Delta T}}$

$\rightarrow \Delta Q = c_m \cdot m \cdot \Delta T = c_{mol} \cdot n \cdot \Delta T$

c_m: spezifische Wärmekapazität $\frac{J}{kg \cdot K}$; m: Masse; c_{mol}: molare Wärmekapazität $\frac{J}{mol \cdot K}$; n: Stoffmenge

- **Wärmekapazität von Festkörpern**

jedes Atom kann in 3 Richtungen schwingen und besitzt dabei kinetische + potentielle Schwingungsenergie

$$\rightarrow \boxed{c_{V,mol} = \frac{3+3}{2} \cdot R = \frac{6}{2} R = 3R = 3 \cdot 8.314 \frac{J}{mol \cdot K} \approx 24.9 \frac{J}{mol \cdot K}}$$

Dulong-Petit-Regel

Versuch:

				T_{Ende}	T_{Anfang}	ΔT
(1) gleiche Masse	50 g:	Alu	$\Delta T =$	27.0 °C −	21.0 °C =	6.0 °C
	50 g:	Blei	$\Delta T =$	21.7 °C −	21.0 °C =	0.7 °C
(2) gleiche Atomzahl	1 mol:	Alu	$\Delta T =$	23.7 °C −	20.1 °C =	3.6 °C
	1 mol:	Blei	$\Delta T =$	23.7 °C −	19.9 °C =	3.8 °C

$\Rightarrow$ gleiche Wärmekapazität pro Atom!