

XIV. Hauptsätze der Wärmelehre

Wie in der Einleitung angekündigt, wollen wir neben der mikroskopischen Beschreibung, die wir in der statistischen Physik bzw. der kinetischen Gastheorie kurz beleuchtet haben, auch den makroskopischen Aspekt der Wärmelehre behandeln: die Thermodynamik. Diese beschäftigt sich mit der Untersuchung von Zustandsparametern, deren Charakter wir im Laufe des Kapitels noch genauer definieren müssen. Zunächst betrachten wir einen Zustandsparameter, den wir schon kennen gelernt haben: die Wärme.

Was genau ist Wärme ?

Bis Mitte des 19. Jahrhunderts hielt man die Wärme für einen besonderen unerschaffbaren und unzerstörbaren Stoff. Die Temperatur eines Körpers, so vermutete man, wird von der Menge des gespeicherten Wärmestoffs bestimmt. Eine schöne Darstellung des damaligen Forschungsstands findet man häufig in alten Enzyklopädien, wie diese aus dem Brockhaus von 1837:

„Wärmestoff“

Wärme (die), deren Wirkung wir z.B. empfinden, wenn wir uns der Sonne aussetzen, in ein geheiztes Zimmer treten oder am Zerfließen von über glühende Kohlen gebrachtem Wachse, Blei, sowie bei vielen anderen allgemein bekannten Erscheinungen täglich wahrnehmen, ist ihrer eigentlichen Beschaffenheit nach zur Zeit n[o]ch nicht ergründet. Der jetzt gewöhnlichen Annahme zufolge liegt ihren Wirkungen ein ähnlicher feiner Stoff oder eine Materie wie denen des Lichts zum Grunde, der daher als Wärmestoff oder Wärmematerie bezeichnet worden ist. Dieser muthmaßliche Stoff ist so feiner Art, dass er nicht ins Gewicht fällt und daher ein Körper kalt und warm gleichviel wiegt. Auch nicht eingeschlossen kann er erhalten werden, indem kein Körper für die Wärme undurchdringlich ist. Alle Körper werden durch sie ausgedehnt, am meisten die luftförmigen. Sie kann feste Körper in tropfbarflüssigen Zustand, tropfbarflüssige in luftförmige verwandeln, wobei nicht

blos ihre ausdehnende Kraft wird, indem manche Körper im festen Zustand umfänglicher als im tropfbaren sind, und bringt in Bezug auf Beförderung und Behinderung chemischer Vorgänge eine Menge bemerkenswerte Wirkungen hervor...

Einige Phänomene, z.B. Mischversuche, ließen sich mit dieser Theorie gut erklären, andere hingegen, wie z.B. die Änderung des Aggregatzustandes bei konstanter Temperatur, warfen Zweifel an dieser Theorie auf.

Die Folge dieser Annahme bis Mitte des vorherigen Jahrhunderts waren zwei Erhaltungssätze: Wärmemenge und Energie in einem abgeschlossenen System wurden als konstant angenommen.

| | |
|--|--------------------------------|
| Erhaltungssatz für Wärmestoff Q | $Q = \text{const}$ |
| Erhaltungssatz für mechanische Energie W | $W_p + W_k = W = \text{const}$ |

Den Durchbruch auf diesem Gebiet der Wissenschaft verdanken wir der Kriegsindustrie: **Graf Rumford** stellte im Jahr 1798 bei Ausbohren von Kanonenrohren fest, dass erhebliche Wärmemengen entstehen. Daraus folgerte er, dass die postulierte Nichterschaffbarkeit des Wärmestoffs nicht richtig sein kann und dass vielmehr Wärme durch mechanische Arbeit erzeugt werden kann. Nachdem die ersten Überlegungen existierten, dass Wärme kein Stoff sein könne, fand der Heilbronner **Arzt J.R. Mayer** (1817 - 1878) bald heraus, dass Wärme eine Form von Energie sein muss. 1842 bestimmte er erstmalig aus den bekannten Gasgesetzen das Umrechnungsverhalten zwischen mechanischer Energie und Wärmeenergie.

Unabhängig von dieser Überlegung fand der Engländer **J.P. Joule** (1818 - 1889) durch eine Versuchsreihe in den Jahren 1840 - 1849 verschiedene gesetzmäßige Beziehungen zwischen Mechanik und Wärme.

Ebenfalls in Eigenleistung fand nahezu zeitgleich **H.v.Helmholtz** (1821 - 1894), dass mechanische Arbeit W und Wärme Q ineinander umwandelbar sind.

XIV.1 I. Hauptsatz der Thermodynamik

Mit diesen Betrachtungen fanden die Wissenschaftler die grundlegende Gesetzmäßigkeit für die Thermodynamik. Bekannt ist der Aspekt der Umwandelbarkeit von Arbeit in Wärme und umgekehrt deshalb als 1. Hauptsatz der Thermodynamik.

1. Hauptsatz der Thermodynamik:
Wärme ist eine andere Form von Energie.
Die Gesamtenergie eines abgeschlossenen Systems ist erhalten.

Dieser Satz ist nach der mechanischen Deutung der Wärme durch die kinetische Gastheorie fast selbstverständlich. Als Ausgangslage der statistischen Mechanik hatten wir bereits postuliert, dass Wärme eine andere Form der Energie sein muss.

Der zweite Teil des Hauptsatzes ist für alle Bereiche der Physik über die Mechanik und die Thermodynamik heraus gültig:

Die Gesamtenergie eines abgeschlossenen Systems ist erhalten.

Das gilt für alle uns bisher bekannten mechanischen Energien, für Wärme und für noch nicht besprochene Energien, z.B. Gravitationsenergie als Verallgemeinerung der potentiellen Energie, elektromagnetische Energie, insbesondere auch chemische Energie, Kernenergie und andere.

Eine grundlegende Erweiterung des ersten Hauptsatzes fand noch einmal durch **A. Einstein** statt, der in seiner viel zitierten Formel $E = mc^2$ festhielt, dass auch die Masse nur eine andere Form von Energie ist. Damit wurden erneut zwei bis dahin als getrennt angesehene Erhaltungssätze verknüpft:

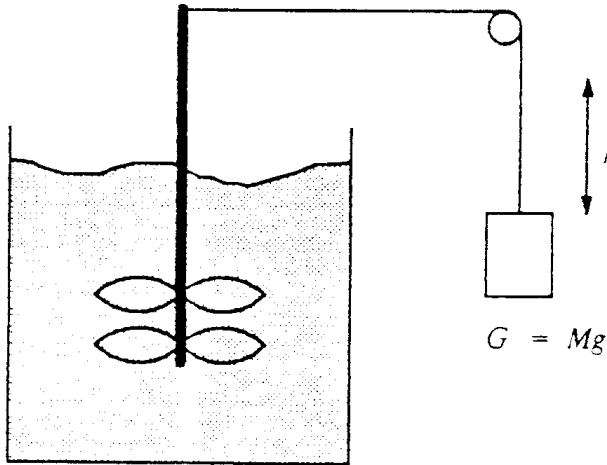
| | | |
|------------------------------|---|------------|
| Erhaltungssatz für Energie E | } | $E = mc^2$ |
| Erhaltungssatz für Masse m | | |

Masse ist eine andere Form der Energie.

Anschaulich ist der erste Hauptsatz der Wärmelehre also klar. Nun müssen wir versuchen, diesen Satz auch quantitativ zu konkretisieren.

XIV.1.1 Mechanisches Wärmeäquivalent

Die Umwandlung von Wärmeenergie in mechanische Arbeit wurde in einem einfachen Versuch nachgewiesen:



Über eine Umlenkrolle wird ein Gewicht M mit einem Seil an einem Rührwerk befestigt. Das Rührwerk mit großer Reibung wird über die Gewichtskraft G angetrieben, die auf die Masse M wirkt, sobald man das Gewicht fallen lässt. Zunächst beweist die Bewegung des Rührwerkes, dass eine Umwandlung existiert: Zudem kann man mit diesem historischen Versuch den Umrechnungsfaktor der mechanischen

Abbildung XIV.1: Schematischer Versuchsaufbau zum mechanischen Wärmeäquivalent
Arbeit in Wärme berechnen:

Fällt die Masse M um eine Höhendifferenz h , so wird an ihr die Arbeit

$$\Delta W = M g h \quad \text{geleistet.}$$

Durch die Reibung des Rührwerkes im Wasser wird das Wasser erhitzt. Eine Temperaturdifferenz von ΔT bedeutet bei Wasser der Masse m eine Wärmeänderung von

$$\Delta Q = c m \Delta T$$

Die Umwandlung von W nach Q kann aus diesen beiden Beziehungen berechnet werden.

Einen ähnlichen Versuch wollen wir in der Vorlesung betrachten:

Versuch XIV.1: mechanisches Wärmeäquivalent

In diesem Versuch wird statt des Wärmebads eine Kupferscheibe erwärmt. Dazu wird eine Kupferscheibe zwischen Bremsbelägen und einem Thermoelement eingespannt. Nun wird über eine Umlenkrolle mittels eines fallenden Gewichts die Kupferscheibe gegen die Bremsbeläge in Rotation versetzt. Durch die so entstehende Reibungsenergie erwärmt sich das Kupfer. Das Thermoelement misst diese Temperaturänderung und gibt sie direkt an ein Computerauswertungsprogramm weiter.

Mit einer am Seil hängenden Masse von $M = 10 \text{ kg}$, einer Fallhöhe von $h = 1 \text{ m}$, der spezifischen Wärmekapazität von Kupfer $c_{\text{Cu}} = 0,092 \text{ cal/g} \cdot \text{K}$ und der Masse der angetriebenen Kupferscheibe von $m = 150 \text{ g}$ ergibt die Messung eine Temperaturänderung $\Delta T = 1,7 \text{ K}$.

Das Verhältnis von geleisteter Arbeit und erzeugter Wärme ist damit $\Delta W/\Delta Q = 4,18 \text{ J/cal}$.

Versuche mit anderen Materialien und variiertem Versuchsaufbau zeigen, dass dieser Umwandlungsfaktor konstant ist. Er wird mechanisches Wärmeäquivalent genannt. Der Theoriewert beträgt:

$$\text{mechanisches Wärmeäquivalent:}$$
$$\Delta W / \Delta Q = 4.185 \text{ J/cal}$$

Aufgrund der allgemeinen Proportionalität von Q und W ist es empfehlenswert, beide Größen in einer Einheit anzugeben. Man einigte sich auf die Konvention, beide Größen in Nm, also in Joule, anzugeben.

Mit dem mechanischem Wärmeäquivalent als Umrechnung gilt dann

In einem abgeschlossenen System gilt $\Delta W = \Delta Q$
mit dem mechanischem Wärmeäquivalent als Umrechnung.

Jetzt haben wir gesehen und bewiesen, dass Wärme eine andere Form von Energie ist. In den früheren Kapiteln hingegen haben wir Wärme beschrieben durch Zusammenhänge, z.B. das Idealgasgesetz $pV = nRT$, mit anderen Größen. Was aber haben nun die anderen Größen aus der Wärmelehre, also Druck p , Volumen V und Temperatur T mit dieser Form der Energie zu tun ?

Um diese Frage mathematisch beantworten zu können, reflektieren wir noch einmal den Charakter dieser Größen:

p , V , T sind Zustandsgrößen: Diese Größen sind unabhängig von der Vorgeschichte eines Systems eindeutig messbar. Sie beschreiben also den Zustand eines Systems zu einer festen Zeit.

Zustandsgrößen sind Größen die unabhängig
von der Vorgeschichte eines Systems eindeutig messbar sind.

Die in einem System gespeicherte Wärmemenge hingegen ist keine Zustandsgröße: Eindeutig messbar ist nur die Temperaturänderung eines Systems, und diese muss nicht ausschließlich durch Zuführen von Wärme erzeugt werden, sondern kann z.B. durch Kompression erzielt werden.

Wir unterscheiden im Folgenden Zustandsgrößen und andere Größen. Um nun die Zustandsgrößen und die anderen Größen unterscheiden zu können, wird eine neue Schreibweise benutzt:

Notation XIV.1: Änderung von Zustandsgrößen: dp, dT, dV, dU, \dots
 Änderung anderer Größen: $\delta W, \delta Q, \dots$

Bevor wir neue Zusammenhänge für die Energie eines Systems herleiten, sind hier noch einmal stichwortartig die wichtigsten Ergebnisse über die Energie eines Systems aus den vorherigen Kapiteln zusammengestellt:

Durch die Zurückführung der Gesetze auf Mechanik hatten wir in der kinetischen Gastheorie folgende Gesetze festgehalten:

$$p V = \frac{1}{3} N m \overline{v^2}$$

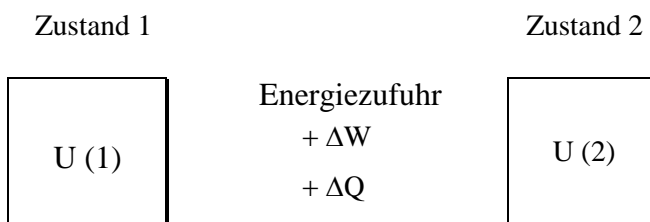
$$\overline{W_K} = \frac{3}{2} k T \quad \text{mit } k = \text{Boltzmann-Konstante}$$

Die Temperatur T ist proportional zur mittleren kinetischen Energie der Moleküle

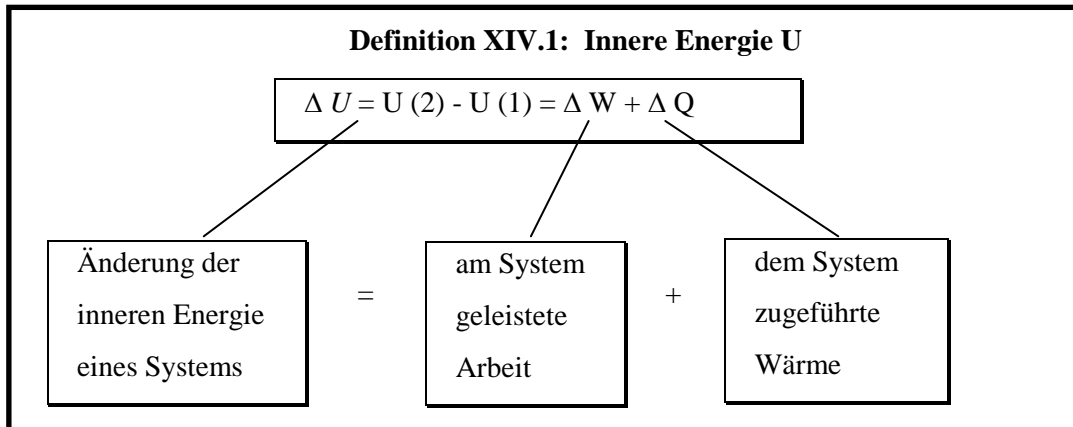
XIV.1.2 Innere Energie

Ziel dieser Überlegungen ist es, eine Zustandsgröße zu finden, die anders als die Wärme oder Arbeit den Zustand eines Systems charakterisiert.

Um den Begriff der 'inneren Energie' verständlich zu machen, betrachten wir zunächst ein abgeschlossenes System. Ein solches System kann realisiert werden durch z.B. ein Gas- oder Flüssigkeitsvolumen. Das System befinde sich zu einer festen Zeit in einem Zustand 1. Dann werde diesem System Energie zugeführt. Das ist möglich entweder durch Leisten mechanischer Arbeit, Zuführen von Wärme oder einer Kombination von beidem. Dieser Vorgang ist dann z.B. das Aufheizen eines Gasvolumens mit gleichzeitiger Kompression. Im Zustand 2 hat das System nun eine andere Energie:



Zur Beschreibung der Zustände führen wir die innere Energie U ein. Dabei wird die Änderung folgendermaßen definiert:



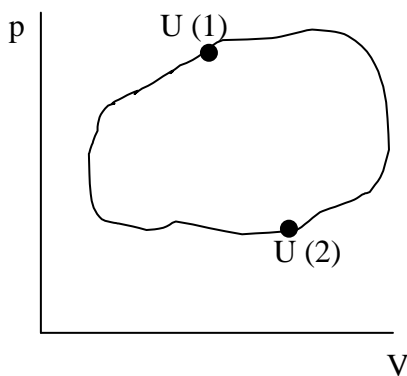
Bei dieser Definition muss eine wichtige Vorzeichenkonvention beachtet werden:

Zugeführte Energie (Arbeit oder Wärme) ist positiv,
 abgegebene Energie (Arbeit oder Wärme) ist negativ.

In vielen Büchern wird eine andere Vorzeichenkonvention gemacht und $dU = dQ - dW$ geschrieben. Dann ist dW die vom System geleistete, d.h. abgegebene Arbeit.

Wie können wir Definition XIV.1 anwenden, um eine Formulierung des 1. Hauptsatzes zu bekommen, mit der wir konkret rechnen können ?

Zunächst betrachten wir hierfür den Übergang eines Systems vom Zustand 1 in einen anderen Zustand 2 in Abhängigkeit der bekannten Zustandsgrößen. Im p/V -Diagramm beispielsweise kann ein solcher Übergang so aussehen:



$U(1) = \text{const}$
 $U(2) = \text{const}$

Nach der Ausführung eines beliebigen Prozesses, bei dem Anfangs- und Endzustand eines Arbeitsstoffes gleich sind, z.B. einem Kreisprozess im p/V -Diagramm, sind definitionsgemäß p , V und T gleich. Ohne weitere Zusatzkenntnisse können über die geleistete Arbeit W oder die zugeführte Wärme Q jedoch keine Aussagen gemacht werden.

Abbildung XIV.2: Kreisprozess im p/V -Diagramm

Da nach dem ersten Hauptsatz jedoch ΔW und ΔQ äquivalent sind, führt die Summe immer zum gleichen Ergebnis ΔU .

Die Innere Energie U ist also anders als die Wärme Q oder die Arbeit W eine Zustandsgröße. Damit haben wir eine Größe definiert, die unabhängig von den vorherigen Änderungen eines Systems jederzeit bestimmt werden kann. Mit einer solchen Zustandsgröße können wir Systeme charakterisieren.

Die Änderung der Inneren Energie $\Delta U = U(2) - U(1)$ ist nur vom Anfangs- und Endzustand abhängig und nicht vom 'Weg', d.h. von der Art, wie die Innere Energie verändert wurde.

Mathematisch können wir diese Größen, die unabhängig vom Weg sind, schreiben als¹

Die innere Energie U ist eine Zustandsgröße, so dass gilt:

$$\oint dU = 0$$

Mit $dU = (\delta Q + \delta W)$ gilt für die Summe der Nicht-Zustandsgrößen

$$\text{Wärme und Arbeit } \oint (\delta Q + \delta W) = 0$$

Aus diesen Sätzen ergeben sich zwei neue Formulierungen des 1. Hauptsatzes:

1. Hauptsatz der Thermodynamik:

Die innere Energie U ist eine Zustandsgröße

$$\oint dU = 0$$

Äquivalent ist die Aussage, dass die Summe aus zugeführter Wärme und geleisteter Arbeit null sein muß, wird das System in einen Endzustand gleicher innerer Energie transferiert. Das bedeutet, dass man kein System erzeugen kann, welches Arbeit leistet ohne die entsprechende Menge Wärme aufzunehmen. Eine solche Maschine wird Perpetuum mobile 1. Art genannt.

1. Hauptsatz der Thermodynamik:

Perpetuum mobile 1. Art

$$\oint (\delta Q + \delta W) = 0$$

Diese zweite Formulierung des Hauptsatzes sagt nicht notwendig, dass die Änderung der Wärme null sein muss ($\oint \delta Q = 0$) und keine Wärme aufgenommen oder abgegeben werden darf

¹ vgl. die Definition konservativer Kräfte, **Def. IV.3** S.56

($\oint \delta W = 0$). Wärme und Arbeit sind keine Zustandsgrößen es sind vielmehr Formen in denen Energie transportiert werden kann.

XIV.2 Innere Energie von Gasen

In diesem Kapitel werden die allgemein für beliebige Systeme hergeleiteten Gesetzmäßigkeiten auf Systeme idealer Gase übertragen. Dazu hatten wir bereits die Zusammenhänge der einzelnen Größen eines Systems benannt.

Bei einem Gas sind die Zustandsgrößen U , p , V , T nicht unabhängig voneinander, im allgemeinen ist $U = U(p, V, T)$ z.B. für ein reales Gas. Die innere Energie ist die Summe aller in einem System (Gas, Festkörper,...) enthaltenen Energien (potentielle und kinetische Energie). Der Sonderfall, den wir behandeln wollen, ist das ideale Gas. Laut Definition gibt es in einem idealen Gas keine Anziehungskräfte, also keine potentielle Energie, sondern nur kinetische Energie.

Um die innere Energie idealer Gase genauer zu untersuchen, überlegte J. Gay-Lussac (1778 - 1850) sich einem Versuch. Diesen Versuch wollen wir als Gedankenexperiment nachvollziehen und auswerten:

Versuch von Gay-Lussac

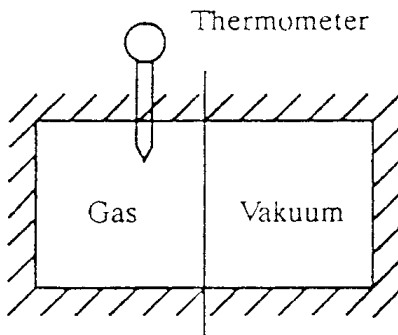


Abbildung XIV.3: schematischer Aufbau des Versuchs von Gay-Lussac

Lussac untersuchte die freie Expansion eines idealen Gases. Bei dem Versuch wird ein thermisch isoliertes Gefäß durch eine Trennwand geteilt. Das Gas befindet sich in einem Teilraum, in dem anderen Teilraum sei Vakuum. Der Zustand des Gases wird gemessen, im Speziellen wird mit einem Thermometer die Temperatur des Gases bestimmt.

Danach wird die Trennwand entfernt. Das Gas kann sich jetzt im gesamten Volumen ausbreiten. Misst man nach einiger Zeit, wenn sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, erneut die Temperatur, so kann man keinen Unterschied zu der ursprünglichen Temperatur finden.

$$\Delta T = 0$$

Aus dem vorherigen Kapitel wissen wir, dass die Änderung der inneren Energie zwischen den beiden Zuständen

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

ist. Da bei dem Versuch eine freie Expansion erfolgt ist, d.h. keine Arbeit aufgewendet wurde, gilt

$$\Delta W = 0$$

Das Gefäß soll thermisch isoliert sein, es kann dann weder Wärme nach außen gelangen noch von außen in das Volumen eindringen:

$$\Delta Q = 0$$

Damit gilt für die innere Energie $\Delta U = 0$

Bei diesem Versuch wurde damit ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der inneren Energie U und der Temperatur T hergeleitet $U \leftrightarrow T$

Zusammenfassend können wir schreiben:

In einem idealen Gas
hängt die innere Energie nur von T ab:

$$U = U(T).$$

Das gilt für beliebige Drucke und Volumen.

Die Erklärung aus der kinetischen Gastheorie greift auf die eingangs zusammengefassten

Formeln

$$U = N_A \overline{W_K} = N_A \frac{3}{2} k T = \frac{3}{2} RT$$

zurück:

Der Energieinhalt eines idealen Gases wird durch kinetische Energie der Moleküle bestimmt:

$$W_k = \frac{3}{2} k T$$

Für ein Mol eines idealen Gases gilt daher

$$U = \frac{3}{2} RT$$

Für **ideale Gase** ist die innere Energie

$$U = \frac{3}{2} RT, \quad \text{also } U \equiv U(T)$$

Und entsprechend gilt für n Mol:

$$U = nN_A \overline{W_K} = nN_A \frac{3}{2} k T = \frac{3}{2} nRT$$

Der Übergang zum realen Gas ist schwieriger.

Generell könnte U bei realen Gasen von allen anderen Zustandsgrößen abhängig sein.

$$U = U(p, V, T)$$

Die innere Energie ist dann eine Funktion von zwei Zustandsgrößen, da die Gasgleichung für reale Gase die drei Variablen verbindet:

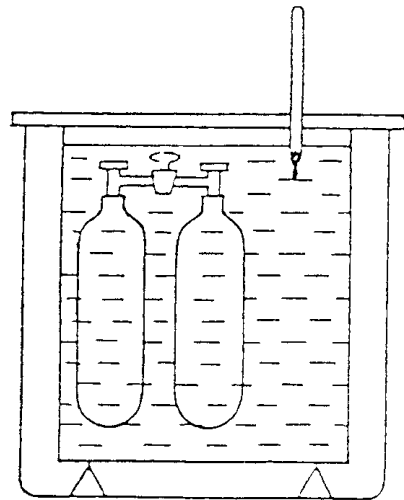
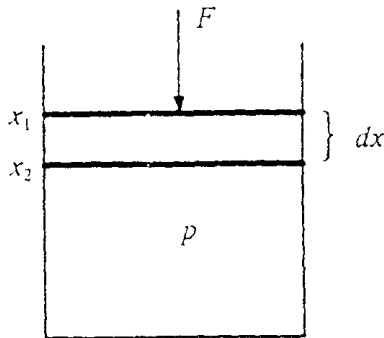


Abbildung XIV.4: Experimenteller Aufbau des Versuchs von Gay-Lussac

Für **reale Gase** ist die innere Energie eine Funktion zweier Zustandsgrößen

$$U \equiv U(p, V) \text{ oder } (p, T) \text{ oder } (V, T)$$

Nun wollen wir ein Beispiel betrachten für die Änderung innerer Energie eines Systems durch mechanische Arbeit. Hierzu betrachten wir erneut ein Gedankenexperiment:



Ein Gasvolumen V sei in einem zylinderförmigen Gefäß mit konstantem Druck p und einer Temperatur T . Durch einen beweglichen Stempel, der um eine Strecke dx nach unten verschoben wird, werde dieses Volumen nun verringert.

Allgemein kennen wir aus der Mechanik die Definition der Arbeit als Produkt aus zurückgelegtem Weg und dafür benötigter Kraft

Abbildung XIV.5: Kompression eines Gases um $\Delta V = A(x_2 - x_1)$

$$\delta W = F dx$$

Nach der Definition des Drucks als Kraft pro Fläche wird durch diese Kraft F auf die Fläche A des Stempels ein Druck ausgeübt, so dass gilt

$$\delta W = - p A dx$$

Das veränderte Volumen berechnet sich aus Grundfläche A mal Höhe dx . Dann folgt für die mechanische Arbeit

$$\delta W = - p dV$$

Nach unserer Vorzeichenkonvention wurde das Vorzeichen so gewählt, dass die am System geleistete Arbeit, also die zugeführte Energie positiv wird. Arbeit wird dem System zugeführt, wenn das Volumen verkleinert wird, d.h. $\Delta V = A(x_2 - x_1) = V_2 - V_1$ negativ ist. Dann ist die Arbeit δW positiv. Falls sich das Gas ausdehnt, also Arbeit nach außen abgibt, ist die Volumenänderung dV positiv und $\delta W = - p dV$ ist negativ, wie vereinbart.

Als nächstes Beispiel betrachten wir einen Kreisprozess:

Die Berechnung der Arbeit für eine Änderung des Volumens von V_1 auf V_2 auf dem Weg a erfolgt durch das Integral:

$$\delta W_a = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV$$

Aus der Analysis ist bekannt, dass ein solches Integral die Fläche angibt, die der Graph im p/V -Diagramm mit der Abszisse einschließt.

Verändert man das Volumen anschließend auf einem beliebigen Weg b von V_2 nach V_1 , so

muss dafür die Arbeit

$$\delta W_b = - \int_{V_2}^{V_1} p(V) dV$$

aufgewandt werden. Es ist offensichtlich für $a = b$ $\delta W (2 \rightarrow 1) = - \delta W (1 \rightarrow 2)$

Das gilt z. B. speziell für einen isothermen Kreisprozess

$$\oint \delta W = 0$$

für ein ideales Gas mit konstanter Temperatur.

Im allgemeinen aber gilt diese Beziehung nicht, also

$$\oint \delta W \neq 0$$

im allgemeinen Fall.

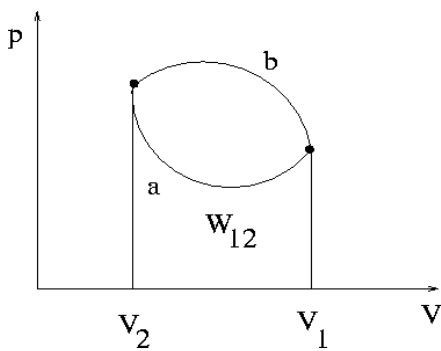


Abbildung XIV.6: Arbeit als Fläche im p/V-Diagramm

Im pV-Diagramm ist in diesem Fall die Differenz der Arbeit δW die Fläche zwischen den Kurven von Punkt 1 nach Punkt 2 und zurück. Die gesamte Arbeit bei diesem Kreisprozess die von den beiden Kurven (a,b) eingeschlossene Fläche. Obwohl wir zum Anfangszustand (1) zurückkehren, kann $\oint \delta W \neq 0$ sein.

Das zeigt noch einmal, dass die Arbeit vom Weg abhängt und keine Zustandsgröße ist. $\oint dU$ ist dagegen, wie wir wissen, immer gleich Null.

XIV.3 Spezifische Wärme idealer Gase

Wie gezeigt, hängt die innere Energie U bei idealen Gasen nicht vom Volumen V und Druck p ab, sondern nur von der Temperatur T . Wir schrieben deshalb für ideale Gase die innere Energie als $U(T)$. Bei idealen Gasen kann man jedoch die spezifische Wärme für konstantes Volumen oder konstanten Druck bestimmen. In Kapitel X auf Seite 262 hatten wir den Begriff der spezifischen Wärme eingeführt:

Wir hatten definiert, dass die Proportionalitätskonstante zwischen Wärmemenge δQ und Temperaturänderung dT einer Masse m spezifische Wärme genannt wird:

Der Quotient aus Wärmemenge δQ und dem Produkt aus Temperaturänderung dT und der Masse m des erwärmten Körpers wird **spezifische Wärme c** genannt:

$$c = \frac{1}{m} \cdot \frac{\delta Q}{dT}$$

Die Einheit der spezifischen Wärme ist $[c] = \frac{\text{J}}{\text{gK}}$

Im allgemeinen Fall verändert sich bei der Zustandsänderung eines idealen Gases sowohl sein Volumen als auch der Druck. Diese Fälle sind schwer zu berechnen. Einfacher hingegen berechnet man die innere Energie idealer Gase, wenn eine der beiden Größe Druck oder Volumen konstant bleiben. Diese beiden Fälle untersuchen wir nun genauer:

XIV.3.1 spezifische Wärme bei konstantem Volumen

In diesem Kapitel betrachten wir den Fall:

1. Fall: $V = \text{const.}$

Um zu verdeutlichen, dass diese Rechnung nur für konstante Volumen gilt, wird die spezifische Wärme mit dem Index v gekennzeichnet: spezifische Wärme c_v .

$$\boxed{dU} \xrightarrow{\delta Q} \\ V = \text{constant}$$

Dann schreiben wir für die spezifische Wärme

$$c_v = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{V=\text{const.}} \quad \rightarrow$$

Es gilt der 1. Hauptsatz

$$dU = \delta Q + \delta W$$

und mit $\delta W = -p dV$ folgt

$$dU = \delta Q - p dV$$

Mit der Grundannahme, das Volumen sei konstant, also $dV = 0$ folgt dann

$$dU = \delta Q$$

In \rightarrow eingesetzt ergibt

$$c_v = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{dU}{dT} \right)_{V=\text{const.}}$$

$$\Leftrightarrow dU = m c_v dT$$

Im Einklang mit der kinetischen Gastheorie steht die Annahme, dass die spezifische Wärme c_v konstant ist. Die innere Energie U ist proportional zur Temperatur T : $U = U(T)$. Auch daraus folgt direkt, dass c_v konstant ist:

Aus

$$dU = m c_v dT$$

folgt durch Integration

$$\int_1^2 dU = m c_v \int_{T_1}^{T_2} dT$$

$$\Leftrightarrow U_2 - U_1 = m c_v (T_2 - T_1).$$

Bezeichnen wir die innere Energie des Gases im Anfangszustand mit U_0 und die Temperaturdifferenz mit T , so gilt die 'kalorische Zustandsgleichung'

kalorische Zustandsgleichung idealer Gase

$$U = m c_v T + U_0$$

Als wichtigstes Ergebnis ist festzuhalten, dass die innere Energie des idealen Gases linear mit der Temperatur ansteigt. Die unbestimmte Konstante U_0 ist aufzufassen als der Teil der inneren Energie, der bei thermodynamischen Prozessen keine Rolle spielt. Mit Hilfe der Thermodynamik können über U_0 keine Aussagen gemacht werden. Da jedoch zwischen zwei Zuständen nur Energieunterschiede auftreten, ist es möglich $U_0 = 0$ zu wählen. Diese Wahl vereinfacht die kalorische Zustandsgleichung auf die Form

Die kalorische Zustandsgleichung idealer Gase lautet

$$U = m c_v T \text{ mit } U_0 = 0$$

Aus dem 1. Hauptsatz

$$dU = \delta Q - p dV$$

folgt mit der Idealgasgleichung

$$p V = n R T$$

und der kalorischen Zustandsgleichung

$$dU = m c_v dT$$

$$m c_v dT = \delta Q - \frac{n R T}{V} dV$$

$$\Leftrightarrow \delta Q = m c_v dT + \frac{n R T}{V} dV$$

Diese Gleichung wird Energiesatz für ideale Gase genannt:

Der **Energiesatz für ideale Gase** lautet:

$$\delta Q = m c_v dT + \frac{n R T}{V} dV.$$

Wie bereits in Kapitel X eingeführt, wird bei Gasen oft nicht die Masse m betrachtet sondern die Anzahl der Teilchen, also die molaren Größen. Deshalb definieren wir die molare Wärmekapazität bezogen auf ein Mol:

Definition XIV.2: Die Molwärme oder molare Wärmekapazität C_v wird definiert als

$$C_v = M \cdot c_v = \left(\frac{dU_m}{dT} \right)_{\text{bei } V_m = \text{const}} \quad \text{mit } U_m = \left(\frac{U}{n} \right) \text{ für } n \text{ mol und } M = \frac{m}{n}.$$

Die Einheit der molaren Wärme ist $[C_V] = \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.

Betrachten wir nun den 2. Fall:

XIV.3.2 spezifische Wärme bei konstantem Druck

In diesem Fall sei der Druck konstant:

2. Fall: $p = \text{const.}$

Analog zu dem ersten Fall bezeichnen wir die spezifische Wärme bei konstantem Druck mit c_p .

Die Zustandsänderung eines Gases mit gleichbleibenden Druck muss andere Auswirkungen haben, als die bei konstantem Volumen: Zusätzlich zur Erwärmung muss nun auch Ausdehnungsarbeit geleistet werden. Zur Berechnung betrachten wir ein Gedankenexperiment:

Gas wird erhitzt, dehnt sich dabei aus und leistet Arbeit.

Zunächst gilt der 1. Hauptsatz $dU = \delta Q + \delta W$

Nach unserer Vorzeichenkonvention gilt damit

$$\delta Q = dU + p dV$$

mit $p = \text{const.}$ $\Leftrightarrow \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT}$

Mit der Definition der Wärmekapazität angewandt auf konstanten Druck

$$c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)$$

folgt

$$m c_p = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU}{dT} + p \frac{dV}{dT}$$

bezogen auf ein Mol schreiben wir mit $V_m = \frac{V}{n}$ als Volumen pro Mol und $U_m = \frac{U}{n}$ als innere

Energie pro Mol
$$C_p = \frac{dU_m}{dT} + p \frac{dV_m}{dT} \quad \neg$$

Der Term $\frac{dU_m}{dT}$ ist bereits aus dem 1. Fall bekannt. Er bezeichnet die molare Wärmekapazität

bei konstantem Volumen, also $\frac{dU_m}{dT} = C_V$.

Nun müssen wir versuchen, den zweiten Term $p \frac{dV_m}{dT}$ zu interpretieren. Hierfür betrachten wir

noch einmal die Idealgasgleichung $p V = n R T$.

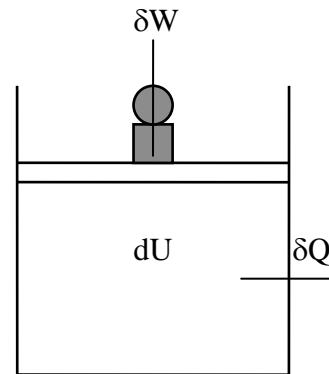


Abbildung XIV.7:
Gedankenexperiment zur
Herleitung der spezifischen
Wärme c_p

Die Ableitung der Idealgasgleichung für ein Mol

$$p V_m = R T$$

nach T ergibt:

$$\frac{d(p V_m)}{dT} = R$$

Mit der Kettenregel gilt

$$\frac{d(p V_m)}{dT} = p \frac{dV_m}{dT} + V_m \frac{dp}{dT}$$

Für $p = \text{constant}$ gilt schließlich

$$p \frac{dV_m}{dT} = R$$

Damit folgt aus \rightarrow

$$C_p = \frac{dU_m}{dT} + p \frac{dV_m}{dT}$$

$$C_p = C_v + R$$

Für die molaren Wärmekapazitäten
gilt die Beziehung $C_p = C_v + R$.

Diese Gleichung zeigt, dass die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck größer ist als bei konstantem Volumen. Dieses Ergebnis ist aufgrund der Ausdehnungsarbeit anschaulich verständlich.

Für die Molwärmen gilt:

$$C_v < C_p$$

XIV.3.3 Theoretische Bestimmung der Molwärme

Wie groß ist nun die Molwärme C_v bei konstantem Volumen?

Um diese Frage zu beantworten, müssen wir die innere Energie U kennen. Aus Kapitel XIV.2

wissen wir, dass für ein ideales Gas, d.h. Moleküle ohne Ausdehnung, gilt $U = \frac{3}{2} RT$.

Dabei gingen wir davon aus, dass ideale Gasmoleküle Punktmassen sind und deshalb nur drei Freiheitsgrade der Translation besitzen. In Kapitel XI hatten wir den Begriff der Freiheitsgrade eingeführt:

Wir hatten in der kinetischen Gastheorie festgestellt, dass bei der regellosen Bewegung eines Gasmoleküls keine Raumrichtung bevorzugt wird. Deshalb besitzt jedes Teilchen entsprechend den drei räumlichen Richtungen drei voneinander unabhängige Bewegungsmöglichkeiten. Wir drückten das so aus: jedes Teilchen besitzt drei Freiheitsgrade der Translation.

Besteht das Molekül nicht nur aus einem Atom, so hat es zusätzlich die Bewegungsfreiheit, sich um bestimmte Achsen zu drehen. Ein solches Molekül kann zusätzlich bis zu drei Freiheitsgrade der Rotation besitzen, je nachdem, um wie viele unabhängige Drehachsen es

rotieren kann. Diese Überlegung wird weiter unten wieder aufgegriffen und zu einem späteren Zeitpunkt in der Experimentalphysik (Physik IV) vertieft.

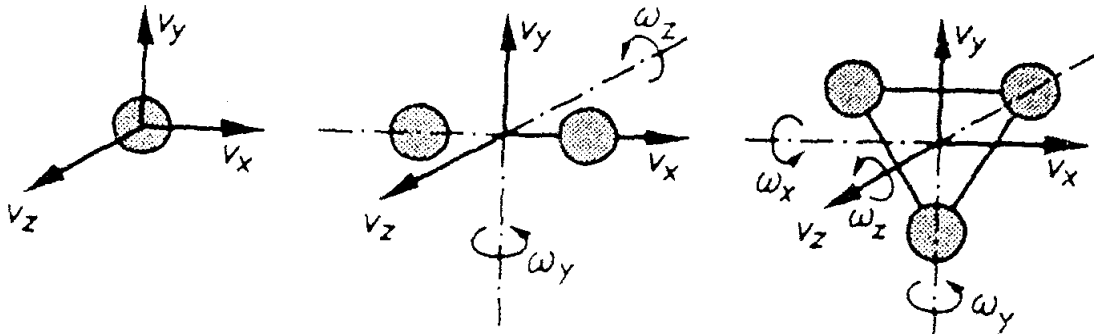


Abbildung XI.10 Freiheitsgrade ein-, zwei- und dreiatomiger Moleküle:

- a) 3 Freiheitsgrade der Translation
- b) 3 Freiheitsgrade der Translation und 2 der Rotation
- c) 3 Freiheitsgrade der Translation und 3 der Rotation

Allgemein hatten wir die innere Energie U eingeführt als mittlere kinetische Energie aller Gasmoleküle:

$$U = \sum_{\text{Moleküle}} \overline{W_{\text{kin}}}$$

mit der Anzahl f der Freiheitsgrade gilt allgemein für 1 Mol

Die innere Energie pro mol U_m ist die Summe aus der mittleren kinetischen Energie von N_A Molekülen, also

$$U_m = N_A \overline{W_{\text{Molekül}}}$$

Die mittlere kinetische Energie eines Moleküls berechnet man nach Kapitel X als

$$\overline{W_{\text{Molekül}}} = \frac{f}{2} k T$$

Dann gilt

$$U_m = N_A \frac{f}{2} k T.$$

Mit $N_A k = R$ folgt

$$U_m = \frac{f}{2} R T.$$

Aus der Gleichung

$$C_v = \left(\frac{dU_m}{dT} \right)_{V=\text{const}}$$

folgt durch Differentiation

$$C_v = \frac{f}{2} R.$$

Aus $C_p = C_v + R$ folgt $C_p = \frac{f}{2} R + R$

Für die Molwärme idealer Gase gilt

$$C_v = \frac{f}{2} R \quad C_p = \left(1 + \frac{f}{2}\right) R$$

Das Verhältnis von Molwärme bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck berechnet sich dann als

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{2+f}{f}.$$

Da $C_v < C_p$ ist, ist dieses Verhältnis immer größer 1. Man nennt dieses Verhältnis Adiabatenkoeffizient.

Definition XIV.3: Der Adiabatenkoeffizient κ ist das Verhältnis der Molwärme bei konstantem Druck zur Molwärme bei konstantem Volumen:

$$\frac{C_p}{C_v} = \kappa = \frac{2+f}{f}$$

Im Bezug auf die Anzahl der Freiheitsgrade f unterscheidet man vier Fälle:

1. 1-atomige Gase

Beispiele für 1-atomige Gase sind die Edelgase Helium (He), Neon (Ne), Argon (Ar), aber auch Natrium- oder Quecksilber-Dampf (Na- oder Hg-Dampf)

Diese Gase haben wie bereits erläutert nur 3 Translationsrichtungen und damit drei Freiheitsgrade

$$f = 3$$

Dann gilt

$$C_v = \frac{3}{2} R \quad \text{und} \quad C_p = \frac{5}{2} R$$

Der Adiabatenkoeffizient κ ist

$$\kappa = \frac{5}{3} = 1,667.$$

Für 1-atomige Gase gilt

$$C_v = \frac{3}{2} R, \quad C_p = \frac{5}{2} R \quad \text{und} \quad \kappa = \frac{5}{3}.$$

2. 2-atomige Gase

Hier können als Beispiele H_2 , N_2 , O_2 oder HCl aufgezählt werden.

Beschrieben werden diese Moleküle durch ein mechanisches Modell, das sogenannte Hantelmodell. Eine Hantel kann sich in drei Raumrichtungen bewegen, hat also 3 Freiheitsgrade der Translation.

$$f = 3 \quad \text{für Translation}$$

Bei mehratomigen Molekülen muss man zudem Freiheitsgrade der Rotation betrachten: Das Molekül kann bei einer frei im Raum beweglichen Drehachse zusätzlich drei Freiheitsgrade der Rotation besitzen. Bei linearen Molekülen, zu denen z.B. die zweiatomigen Moleküle gehören, fällt bei Energiebetrachtungen ein Freiheitsgrad weg: Das Trägheitsmoment bezüglich der Hantelachse ist ebenso vernachlässigbar wie bei einatomigen Gasen. Die Energie, die nötig wäre um ein Molekül um diese Achse in Rotation zu versetzen ist so groß, dass sie quantenmechanisch nicht angeregt werden kann.

$$f = 2 \quad \text{für Rotation}$$

Für lineare, speziell 2-atomige Gase gilt:

$$C_V = \frac{5}{2} R, \quad C_P = \frac{7}{2} R \quad \text{und} \quad \kappa = \frac{7}{5}$$

3. 3-atomige Gase

Beispiele hierfür sind H_2O -Dampf oder NH_3 . Bei diesen Atomen können alle drei Rotationsrichtungen angeregt werden. Deshalb besitzen sie

$$f = 3 \quad \text{für Translation}$$

$$f = 3 \quad \text{für Rotation}$$

Für 3-atomige Gase gilt:

$$C_V = 3R, \quad C_P = 4R \quad \text{und} \quad \kappa = \frac{4}{3}$$

4. Schwingung

Bei höheren Temperaturen sind Schwingungen der Atome gegeneinander möglich. Mit Schwingung ist die Zahl der Freiheitsgrade für ein zweiatomiges Gas $f = 7$. Der Schwingung entsprechen zwei Freiheitsgrade, da im Mittel die Hälfte der Energie in potentieller, die andere Hälfte in kinetischer Energie steckt. Für die Temperatur ist nur die kinetische Energie entscheidend, aber diese kann nicht erhöht werden, ohne dass auch die potentielle Energie erhöht wird.

XIV.3.4 Experimentelle Bestimmung der Molwärme

Die Messung der Molwärme C_V ist praktisch sehr schwierig, da alle Gefäßwände im Vergleich zum Gas eine sehr große Masse haben. Durch den Wärmetransport wird deshalb die Messung erheblich verfälscht.

Ein Verfahren zur Bestimmung der molaren Wärmekapazitäten ist der Versuch nach Pohl:

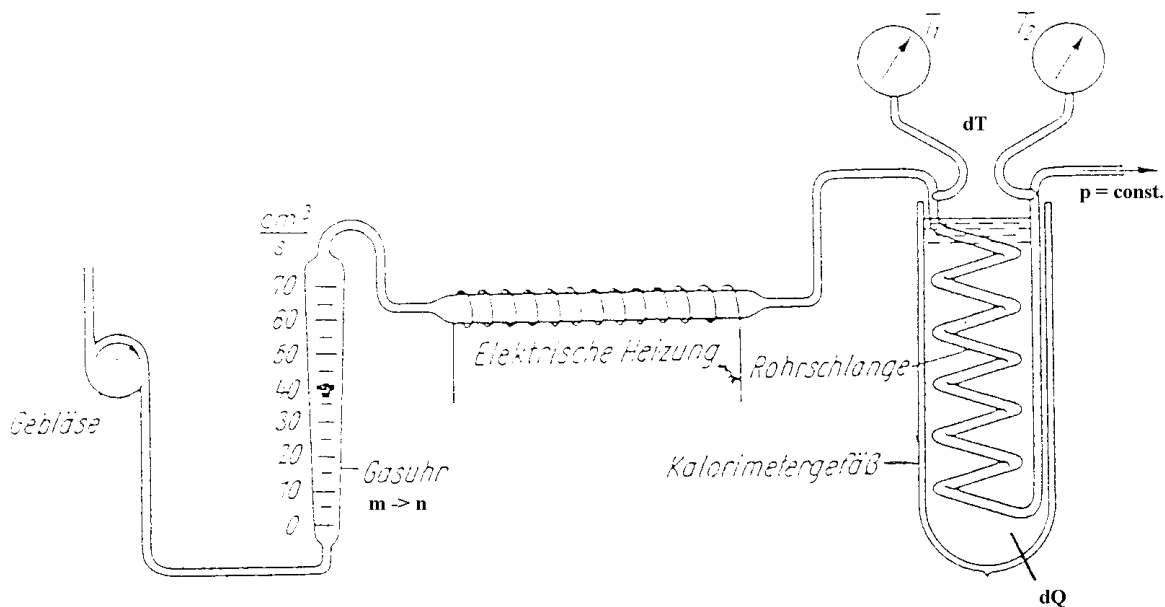


Abbildung XIV.8: Versuch nach Pohl zur Bestimmung der Molwärme

C_p lässt sich im strömenden Gas mit einem Versuch nach Pohl messen, indem man es erhitzt und durch eine Rohrwendel in ein Kalorimeter fließen lässt. Aus der Temperaturdifferenz, aus der durchflossenen Gasmenge und aus der im Kalorimeter abgegebenen Energie wird die Molwärme C_p bestimmt. Die Berechnung ergibt die Formel

$$C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{p = \text{const}}$$

Da dieser Versuch für die Vorlesung zu kompliziert ist, wollen wir einen anderen Versuch zeigen:

Versuch XIV.2: Bestimmung des Adiabatenkoeffizienten

Bei diesem Versuch wird ein Glaskolben mit Gas gefüllt und anschließend mit einem frei beweglichen Stopfen verschlossen. Im Ruhezustand wird die Stellung des Stopfens markiert.

Sie werde mit x bezeichnet und sei $x = 0$. Drückt der Stopfen nun mit seiner Masse m auf das Gasvolumen, so wird das Gas komprimiert. Es entsteht ein Druck, der den Stopfen zurücktreibt über die Ruhelage hinaus. So entsteht ein Unterdruck und der Kolben wird wieder nach unten gedrückt. Die so entstehende Schwingung ist leider durch Reibung des Stopfens am Glaskolben gedämpft. Um diese Dämpfung zu umgehen, wird der Stopfen periodisch durch einen Gasstrom angetrieben. So entsteht eine erzwungene Schwingung mit gleichbleibender Amplitude.

Bevor wir die Schwingungsgleichung aufstellen und mit Hilfe der Kenntnisse aus der Mechanik lösen, muss kurz ein neuer Begriff eingeführt werden:

Wir hatten in Kapitel XI den Begriff der Isothermen kennen gelernt. Die Isothermen ($T = \text{const.}$) sind im p/V -Diagramm als Hyperbeln darstellbar. Es gilt

$$pV = \text{constant.}$$

Analog zu den Isothermen nennt man die Kurven im p/V - Diagramm ohne Wärmeaustausch ($\delta Q = 0$) Adiabaten. Aufgrund einer Gleichung, die wir später herleiten werden,

$$pV^\kappa = \text{constant,}$$

sind diese Hyperbeln steiler als die Isothermen.

Mit Kenntnis dieser neuen Gleichung können wir die Schwingungsgleichung aufstellen:

Auf den Korken wird die Kraft $F_x = m \frac{d^2 x}{dt^2}$ ausgeübt.

Diese Kraft erzeugt einen Druck mit $F_x = A \cdot dp$ mit der Grundfläche A des Korkens. Die Druckdifferenz ist für positive Volumenänderungen negativ, denn die Kraft wirkt der Volumenvergrößerung entgegen.

Mithilfe der neuen Gleichung $pV^\kappa = \text{constant}$ können wir dp berechnen.

Es gilt $\frac{dp}{dV} = \text{const.} \cdot (-\kappa) \cdot V^{-\kappa-1}$

$$\Leftrightarrow \frac{dp}{dV} = -\kappa \cdot p \cdot V^{-\kappa+1}$$

$$\Leftrightarrow \frac{dp}{dV} = -\kappa \cdot p \cdot V^{-1}$$

$$\Leftrightarrow dp = -\kappa \cdot p \cdot V^{-1} dV$$

Dann folgt aus $m \frac{d^2 x}{dt^2} = A \cdot dp$

$$\Leftrightarrow m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{A \cdot \kappa \cdot p \cdot dV}{V}$$

mit $dV = Ax$ gilt
$$\Leftrightarrow m \frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{A^2 \cdot \kappa \cdot p \cdot x}{V}$$

Aus dieser Schwingungsgleichung kann man die Winkelgeschwindigkeit ablesen:

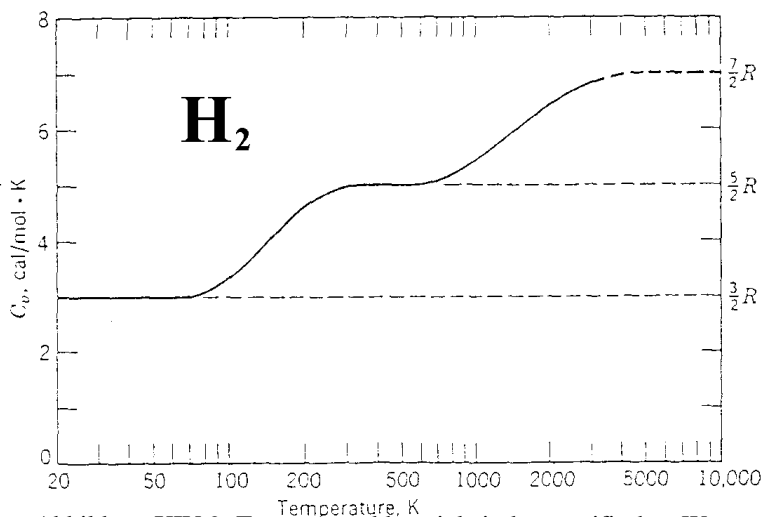
$$\omega^2 = \frac{\pi^2 \cdot \kappa \cdot p \cdot r^4}{mV}$$

mit $A = \pi r^2$.

Durch Messen der Frequenz kann man den Adiabatenkoeffizient bestimmen, da m , p , r und V durch den Versuchsaufbau vorgegeben sind.

XIV.3.5 Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von Gasen

Aus der Quantenmechanik folgt, dass Rotationen und Schwingungen erst ab einer Mindestenergie der Moleküle angeregt werden, während die Translationsbewegung immer möglich ist. Dementsprechend werden die zusätzlichen Freiheitsgrade erst ab einer Temperatur T_r (Rotation) und T_s (Schwingung) angeregt.



Variation of the molar heat C_v of hydrogen with temperature. Note that T is drawn on a logarithmic scale. Hydrogen dissociates before 3200 K is reached. The dashed curve is for a diatomic molecule that does not dissociate before 10.000 K is reached.

Abbildung XIV.9: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von H_2

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die spezifischen Wärmekapazitäten einiger Stoffe bei einem Druck von 1 bar und einer Temperatur von 25°C. Die erste Gruppe bilden die idealen, 1-atomigen Gase, für die wir einen theoretischen Wert von $\kappa = 1,6$ berechnet hatten. In der zweiten Gruppe stehen die 2-atomigen Gase mit einem Theoriewert von $\kappa = 1,4$. Für die letzte Gruppe, die 3-atomigen Gase hatten wir $\kappa = 1,333$ errechnet.

| Stoff | C_P in J/kg K | C_P in J/mol K | C_V in J/mol K | C_P / C_V κ | $C_P - C_V$ in J/mol K |
|-----------------|--------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|---------------------------|
| He | 5233 | 20,95 | 12,62 | 1,66 | 8,33 |
| Ar | 523 | 20,90 | 12,47 | 1,676 | 8,43 |
| Kr | 248 | 20,78 | 12,30 | 1,69 | 8,48 |
| Xe | 160 | 21,00 | 12,65 | 1,66 | 8,35 |
| Hg- Dampf | 104 | 20,80 | 12,46 | 1,67 | 8,34 |
| H ₂ | 14300 | 28,83 | 20,45 | 1,41 | 8,38 |
| Cl ₂ | 473 | 33,54 | 24,84 | 1,35 | 8,70 |
| N ₂ | 1041 | 29,16 | 20,81 | 1,401 | 8,35 |
| O ₂ | 917 | 29,34 | 21,12 | 1,389 | 8,22 |
| CO ₂ | 837 | 36,84 | 28,49 | 1,239 | 8,35 |
| CH ₄ | 2219 | 35,60 | 27,22 | 1,308 | 8,38 |
| SO ₂ | 641 | 41,04 | 32,31 | 1,27 | 8,73 |
| NH ₃ | 2160 | 36,80 | 28,20 | 1,305 | 8,60 |

Tabelle XIV.1: Spezifische Wärmekapazitäten von Gasen bei 25⁰ und 1 bar

XIV.4 Enthalpie und Joule-Thomson-Effekt

In diesem Kapitel wird eine neue Zustandsgröße, die Enthalpie, eingeführt. Dieser relativ unbekanntes Zustandsgröße wird in Analogie zur inneren Energie U definiert.

XIV.4.1 Definition der Enthalpie

Wir haben festgestellt, dass die innere Energie U proportional ist zur spezifischen Wärme eines Stoffes bei konstantem Volumen. Nun überlegen wir, ob man eine ähnliche Größe definieren kann, die direkt proportional zur spezifischen Wärme eines Stoffes bei konstantem Druck ist. Eine so eingeführte Größe hilft, Zustandsänderungen mit konstantem Druck zu berechnen, denn die innere Energie ist anschaulich, aber technisch oft nicht verwendbar, da häufig nicht das Volumen V , sondern der Druck konstant ist. In dieser Größe, so wissen wir, muss die innere Energie um die Volumenarbeit pV vermehrt sein.

Zunächst berechnen wir die Wärme also statt mit $C_V = \text{const}$ mit $C_P = \text{const}$.

Dann gilt

$$\delta Q = m c_p dT$$

Analog zu U ist damit die gesuchte neue Zustandsgröße definierbar:

Wir setzen mit $c_p = \text{const}$ für ideales Gas $dH = m c_p dT$

Die neue Zustandsgröße wird Enthalpie genannt und mit H bezeichnet.

Diese Gleichung heißt 'Gibbsche Wärmefunktion' ($\theta\alpha\lambda\pi\sigma = \text{Wärme}$).

Berechnen wir nun mithilfe dieser Definition die Enthalpie eines Systems:

Es gilt
$$\frac{d(pV)}{dT} = p \frac{dV}{dT} + V \frac{dp}{dT}$$

$$\Rightarrow d(pV) = p dV + V dp$$

Erweitern wir nun den ersten Hauptsatz $\delta Q = dU + p dV$

um $V dp - V dp$, so folgt $\delta Q = dU + p dV + V dp - V dp$

Fassen wir $p dV + V dp$ zusammen zu $p dV + V dp = d(pV)$

so folgt $\delta Q = dU + d(pV) - V dp$

Mit der Grundannahme $p = \text{const}$ folgt $V dp = 0$

und damit gilt $\delta Q = dU + d(pV)$.

$$\Leftrightarrow \delta Q = d(U + pV)$$

wegen $\delta Q = dH$ folgt

$$H = U + pV$$

Diese Gleichung ist die allgemeine Definition der Zustandsgröße H:

Definition XIV.4: Die Enthalpie H ist definiert als

$$H = U + pV.$$

Die Enthalpie ist eine Zustandsgröße.

Wie bereits vermutet, ist die Enthalpie eines Stoffes die innere Energie erweitert um die Volumenarbeit, die bei einer Zustandsänderung mit konstantem Druck zusätzlich aufgewandt werden muss.

Für ein ideales Gas ergibt sich

mit $U = m c_v T$ und $pV = nRT$

$$H = m c_v T + n R T,$$

und mit $m c_v = n C_v$ folgt

$$H = n C_v T + n R T.$$

$$\Leftrightarrow H = n (C_v + R) T$$

$$\Leftrightarrow H = n C_p T$$

Für ideales Gas berechnet sich die Enthalpie als

$$H = n C_p T$$

XIV.4.2 Joule-Thomson-Effekt

Den Joule-Thomson-Effekt haben wir quantitativ bereits diskutiert, als wir die Entspannung eines Gases von einem Druck in einen niedrigeren Druck betrachtet haben. Im Prinzip stellt er einen stationären Gay-Lussacschen Überströmungsversuch dar². Bei diesem Versuch wird eine adiabatische Expansion ohne Arbeitsleistung ausgeführt, d.h. weder Wärme wird mit der Umgebung ausgetauscht ($\delta Q = 0$) noch wird Arbeit am System geleistet ($\delta W = 0$). Diese Art der Expansion nennt man freie Expansion.

Bei idealen Gasen bleibt wegen

$$dU = \delta Q + \delta W$$

mit $\delta Q = 0$ und $\delta W = 0$

$$dU = 0,$$

also die innere Energie konstant.

Deshalb gilt mit

$$U = n \frac{f}{2} R T,$$

dass die Temperatur konstant bleibt

$$T = \text{const.}$$

Was passiert bei realen Gasen ?

In einem Gedankenexperiment betrachten wir eine gedrosselte Expansion. Dabei tritt der Joule-Thomson-Effekt auf, bei dem ein stationärer Gasstrom aus einem Raum mit konstantem höherem Druck durch eine Drosselstelle, z.B. einen Wattlebausch, langsam in einen Raum

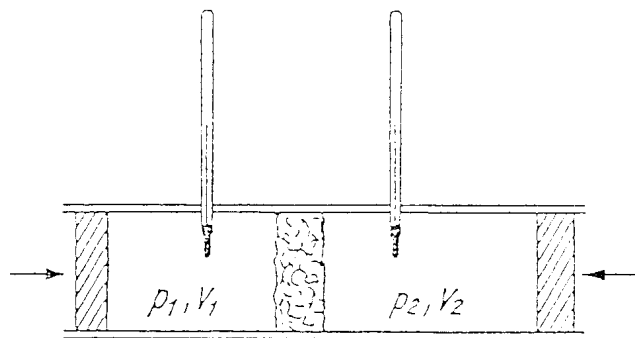


Abbildung XIV.10: schematischer Aufbau des Gedankenexperimentes

konstanten niederen Drucks strömt. Zur Vermeidung von Störungen durch Wirbelbildungen des Gases oder zusätzlicher Geschwindigkeit, was eine Erhöhung der kinetischen Energie bedeuten würde, wird dieser Prozess genügend langsam durchgeführt. Deshalb strömt das Gas langsam durch den Wattlebausch. Es wird vorausgesetzt, dass dieser Prozess adiabatisch, d.h.

² vgl. Versuch von Gay-Lussac in Kapitel XIV.2

wärmeisoliert, abläuft. Zur Beantwortung unserer Frage interessieren uns bei diesem Versuch vor allem die Temperaturen vor und hinter der Drosselstelle.

Die bei der Strömung umgesetzte Energie kann man erfassen, indem man sich vorstellt, dass ein bestimmtes Volumen V_1 vor der Drosselstelle durch einen Kolben 1 durch diese hindurchgeschoben wird, wobei der Druck p_1 konstant gehalten wird. Der Kolben 2 hinter der Drosselstelle wird dann mit dem konstanten Druck p_2 vom Gas vor sich hergeschoben. Ist das Gas vollständig durch die Drosselstelle geschoben, nimmt es das Volumen V_2 ein.

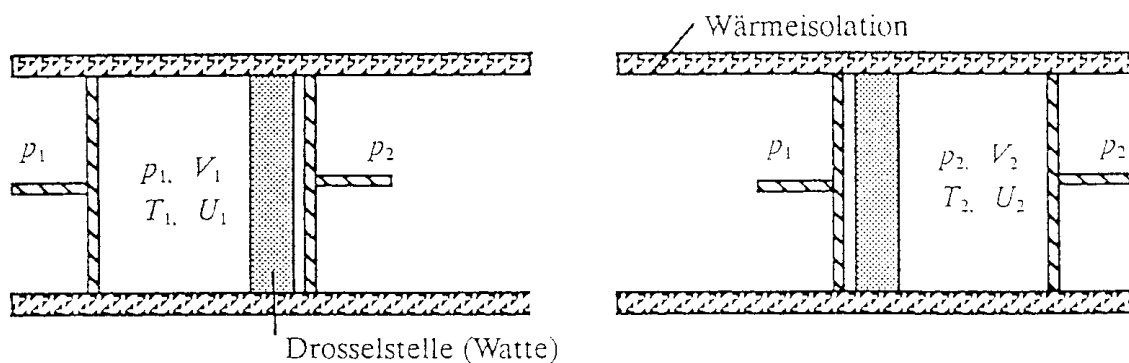


Abbildung XIV.11: Das Gas ist vollständig durch die Drosselstelle geschoben

Welche Arbeit wird dabei an Volumen 1 geleistet ?

Für die Expansion des Gases von $p_1 \rightarrow p_2$ bzw. $V_1 \rightarrow V_2$ gilt nun

mit $\delta W_1 = - p_1 dV_1$

integriert über $p = \text{const.}$ gilt $W_1 = p_1 V_1$

W_1 ist die am Volumen 1 geleistete Arbeit.

Analog gilt mit $\delta W_2 = p_2 dV_2$

integriert über $p = \text{const.}$ gilt $W_2 = - p_2 V_2$

W_2 ist von Volumen 2 aufgenommene Arbeit. Aufgrund unserer Vorzeichenkonvention ist die aufgenommene Arbeit W_2 negativ.

Mit dem 1. Hauptsatz $\Delta U = \Delta Q + \Delta W$

und $\Delta W = W_1 + W_2$

folgt dann $\Delta U = \Delta Q + W_1 + W_2$

$$\Rightarrow \Delta U = \Delta Q + p_1 V_1 - p_2 V_2$$

Da der Prozeß adiabatisch verläuft gilt $\Delta Q = 0$

und damit $\Delta U = p_1 V_1 - p_2 V_2$

$$\Leftrightarrow U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

$$\Leftrightarrow U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$$

mit $H = U + pV$ folgt

$$H_1 = H_2$$

Bei einem idealen Gas mit

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$\Rightarrow U_1 = U_2$$

oder

$$T_1 = T_2$$

Wie bereits berechnet, bleibt bei einem idealen Gas die Temperatur konstant. Dagegen zeigt der Joule-Thomson-Effekt für ein reales Gas, dass die innere Energie nicht nur von der Temperatur abhängig ist, sondern $U = U(p, T)$ oder $U = U(V, T)$. Bei realem Gas bleibt die Enthalpie erhalten. Die Enthalpie als Erhaltungsgröße bei der sogenannten 'isenthalpischen Entspannung' zeigt, dass es sinnvoll ist, eine Größe so zu definieren.

Bei einer **isenthalpischen Entspannung** bleibt bei einem idealen Gas die Temperatur, bei einem realen Gas die Enthalpie erhalten.

Nun müssen wir die Enthalpie H für ein reales Gas bestimmen:

Allgemein gilt

$$H = U + pV$$

Um H zu bestimmen müssen wir also den Druck p und die innere Energie U bestimmen.

Der Zusammenhang zwischen diesen Zustandsgrößen wird durch die *Van-der-Waals-Gleichung*

beschrieben:

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

$$\Leftrightarrow p_{\text{real}} = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (a > 0)$$

Eingesetzt in $H = U + pV$ folgt

$$H = U + \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}\right)V_m$$

Die innere Energie U eines idealen Gases

$$U(T) = \frac{f}{2} RT$$

muss für ein reales Gas erweitert werden um einen Korrekturglied W_p , das aus der Anziehung

der Moleküle resultiert. Mit

$$P_{\text{innen}} = \frac{a}{V_m^2}$$

$$\Leftrightarrow W_p = \int \frac{a}{V_m^2} dV$$

folgt

$$W_p = -\frac{a}{V_m}$$

Dann folgt für die innere Energie

$$U(T, V) = \frac{f}{2} RT - \frac{a}{V_m}$$

Eingesetzt in

$$H = U + \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right) V_m$$

folgt

$$H = \frac{f}{2} RT - \frac{a}{V_m} + \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right) V_m$$

Bei einer isenthalpischen Entspannung ist

$$H = \text{const.}$$

und folglich

$$dH = 0.$$

Um die erste Ableitung dieser Gleichung zu berechnen, führen wir den Begriff der totalen Differential ein:

Definition XIV.5: Totales oder vollständiges Differential einer Funktion f von zwei Variablen an der Stelle (x_0, y_0) nennt man den Ausdruck

$$df(x_0, y_0) = \frac{\partial f}{\partial x}(x_0, y_0) dx + \frac{\partial f}{\partial y}(x_0, y_0) dy$$

Dabei sind dx und dy als Variable aufzufassen, df ist also selbst eine lineare Funktion zweier Variablen.

Bildet man nun das totale Differential dH erhält man:

$$dH = \frac{\partial H}{\partial V} dV + \frac{\partial H}{\partial T} dT = 0$$

Partielle Differentiation liefert ³:

$$\frac{dT}{dV} \cong \frac{bRT - 2a}{C_p V_m^2}$$

Es gibt jetzt die zwei Möglichkeiten:

1. Abkühlung:

$$\frac{dT}{dV} < 0 \quad \text{falls} \quad T < T_{\text{inv}} = \text{Inversionstemperatur}$$

2. Erwärmung

$$\frac{dT}{dV} > 0 \quad \text{falls} \quad T > T_{\text{inv}}$$

$$T_{\text{inv}} = \frac{2a}{Rb} \text{ ergibt sich durch Lösen der Gleichung } \frac{dT}{dV} = 0.$$

³ siehe z.B. Demtröder, Band 1

Häufig definiert man auch $\frac{dT}{dp} = \mu$, wofür gilt (Umrechnung aus *Van-der-Waals-Gleichung*)

$$\frac{dT}{dp} = \frac{dT}{dV} \frac{dV}{dp} \cong \frac{dT}{dV} \left(-\frac{V_m^2}{RT} \right) = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_p} = \mu$$

μ wird als Joule-Thomson-Koeffizient bezeichnet.

Die Einheit des Joule-Thomson-Koeffizienten ist $[\mu] = \text{K}/10^5 \text{ Pa}$

Definition XIV.6: Die Inversionstemperatur ist durch $\mu = 0$ definiert:

$$T_{\text{inv}} = \frac{2a}{Rb} \approx 6,75 T_k$$

$$\text{mit der kritischen Temperatur } T_k = \frac{8a}{27Rb}.$$

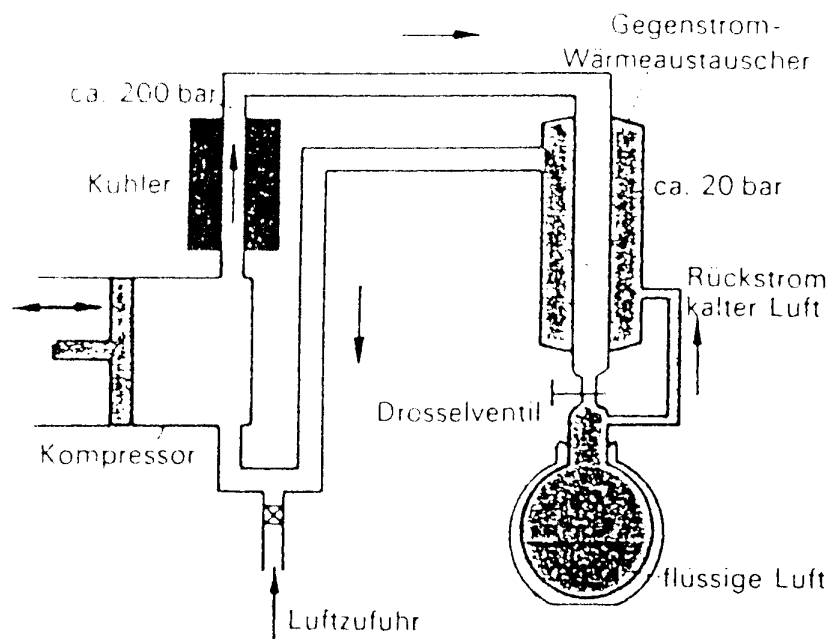
Experimentell wird dieser Wert auf $10 \div 30 \%$ bestätigt.

Für jedes Gas gibt es eine bestimmte Inversionstemperatur T_{inv} mit der Eigenschaft, dass sich bei

- $T < T_{\text{inv}}$ ein Gas bei Entspannung abkühlt, bei
- $T > T_{\text{inv}}$ dagegen erwärmt.

Die Inversionstemperatur T_{inv} gibt an, wann bei einer Druckänderung, d.h. einer Abstandsänderung der Moleküle, abstoßende oder anziehende Kräfte überwiegen. Einmal wird die Temperatur und die kinetische Energie erhöht, im anderen Fall erniedrigt.

Im Verfahren von Linde⁴ wird z.B. der Joule-Thomson-Effekt zur Verflüssigung von Gasen ausgenutzt. Hier wird mittels



⁴ C. von Linde, 1842 - 1934

Abbildung XIV.12: Luftverflüssigung nach Linde

Kompression Arbeit in das Gas gesteckt und durch einen Kreislauf werden ausreichend niedrige Temperaturen erreicht.

Anschaulich wird die obige Rechnung für Spezialfälle:

1) Die Gasmoleküle besitzen kein Eigenvolumen, es wirken nur Anziehungskräfte. Gegen diese Anziehungskräfte muß Arbeit geleistet werden, die Temperatur sinkt.

| | |
|----------------------------|---|
| Rechnerisch zeigt sich mit | $b \approx 0$ |
| ist aufgrund der Anziehung | $p_{\text{real}} < p_{\text{ideal}}$ |
| Für großes V_2 | $\Rightarrow p_2 V_2 \approx (pV)_{\text{ideal}}$ |
| | $\Rightarrow p_1 V_1 < p_2 V_2$ |
| wegen | $U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$ |
| | $\Rightarrow U_1 > U_2$ |
| | <u>Abkühlung</u> |

2) Im zweiten Fall werden die Anziehungskräfte vernachlässigt, die Eigenvolumina hingegen nicht. Realisierbar ist dieser Fall z.B. mit Edelgas

| | |
|----------------------------|--------------------------------------|
| Mit | $a \approx 0$ |
| folgt wegen des Kovolumens | $p_{\text{real}} > p_{\text{ideal}}$ |
| | $\Rightarrow p_1 V_1 > p_2 V_2$ |
| wegen | $U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$ |
| | $\Rightarrow U_1 < U_2$ |
| | <u>Erwärmung</u> |

Die Änderung der Temperatur eines Gases wollen wir in einem kleinen Versuch demonstrieren:

Versuch XIV.3: Schnee im Hörsaal

Bei diesem Versuch wird eine Flasche mit CO_2 auf Zimmertemperatur aufgedreht. Durch eine kleine Öffnung entweicht das Gas. Dabei sinkt die Temperatur des Gases hinter der Drosselstele so weit ab, dass Schnee entsteht.

Die folgende Tabelle zeigt die Inversionstemperaturen einiger Stoffe:

| Stoff | Inversionstemperatur in K |
|--------------|---------------------------|
| Helium | 34 |
| Wasserstoff | 220 |
| Deuterium | 260 |
| Neon | 300 |
| Stickstoff | 850 |
| Luft | 890 |
| Sauerstoff | 1000 |
| Argon | 1000 |
| Kohlendioxid | 2000 |
| Acetylen | 2100 |
| Ammoniak | 2700 |

Tabelle XIV.2: Inversionstemperaturen

Wasserstoff kann erst durch Vorkühlen unterhalb T_{inv} verflüssigt werden.

Das bedeutet aber auch, dass Wasserstoff sich bei einem Leck bei Zimmertemperatur erhitzen kann. **Explosionsgefahr !**

XIV.5 Zustandsänderung idealer Gase

Allgemein unterscheidet man umkehrbare oder reversible Prozesse und irreversible Prozesse. Irreversibel ist ein Prozess dann, wenn er auf keine Weise vollständig rückgängig gemacht werden kann. Reversibel ist ein Prozess folglich dann, wenn man ein System dadurch in den Anfangszustand zurückversetzen kann, dass man alle Zustände in umgekehrter Reihenfolge durchläuft.

Reversible Prozesse sind idealisierte Prozesse: es darf weder Reibung existieren, noch darf Wärme an die Umgebung abgegeben werden. Das ist nur möglich, wenn die Zustandsänderung sehr langsam erfolgt.

Reversibel oder umkehrbare **Prozesse** sind Prozesse, bei denen die vorgenommene Zustandsänderung zurückgenommen werden kann, ohne dass eine Veränderung bleibt. Reversible Prozesse sind idealisiert.

Irreversible Prozesse sind alle realen Prozesse. Die Umwandlung erfolgt nicht umkehrbar, z.B. die Expansion eines Gases in Vakuum oder Wärmeaustausch zwischen zwei Körpern.

In Kapitel IX haben wir bereits drei einfache Prozesse, bei denen jeweils eine Variable konstant ist, kennen gelernt. Zusätzlich sprachen wir bereits von adiabatischen Zustandsänderungen. Fassen wir noch einmal kurz zusammen:

1. **T = const.**

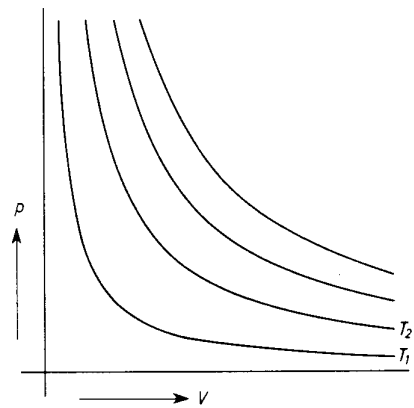
Dann folgt aus

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

$$\Leftrightarrow p \cdot V = R \cdot n \cdot T$$

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

Boyle-Mariott'sche Gesetz



Der **hyperbelförmige** Graph im p/V-Diagramm wird **Isotherme** genannt.

2. **p = const.**

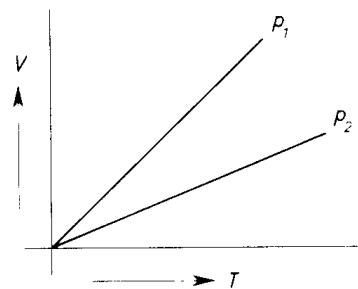
Dann folgt aus

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

$$\Leftrightarrow \frac{V}{T} = R \cdot n \frac{1}{p}$$

$$\Leftrightarrow \frac{V}{T} = \text{const}$$

1. Gesetz von Gay-Lussac



Der **lineare** Graph im V/T-Diagramm wird **Isobare** genannt.

3. **V = const.**

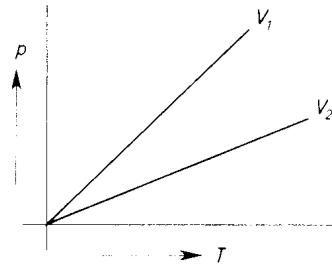
Dann folgt aus

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

$$\Leftrightarrow \frac{p}{T} = R \cdot n \cdot \frac{1}{V}$$

$$\Leftrightarrow \frac{p}{T} = \text{const}$$

2. Gesetz von Gay-Lussac



Der **lineare** Graph im p/T-Diagramm wird **Isochore** genannt.

4. **Q = const.**

$$pV^\kappa = \text{constant}$$

Der **hyperbelförmige** Graph im p/V-Diagramm wird **Adiabate** genannt (Genauerer s. u.).

| | | |
|------------|-----------|-------------------------------|
| T = const. | Isotherme | $\Rightarrow dU = 0$ |
| V = const. | Isochore | $\Rightarrow \delta W = 0$ |
| p = const. | Isobare | $\Rightarrow \delta W = -pdV$ |
| Q = const. | Adiabate | $\Rightarrow \delta Q = 0$ |

Als Beispiele werden im Folgenden isotherme und adiabatische Zustandsänderung berechnet.

XIV.5.1 Isotherme Zustandsänderungen eines idealen Gases: T = const

Für isotherme Prozesse gilt

$$T = \text{const.} \quad \text{Isotherme} \quad \Rightarrow \quad dU = 0$$

Wegen $pV = \text{const}$ sind die Isothermen

Hyperbeln ($T' > T$ in Abb. XIV.13).

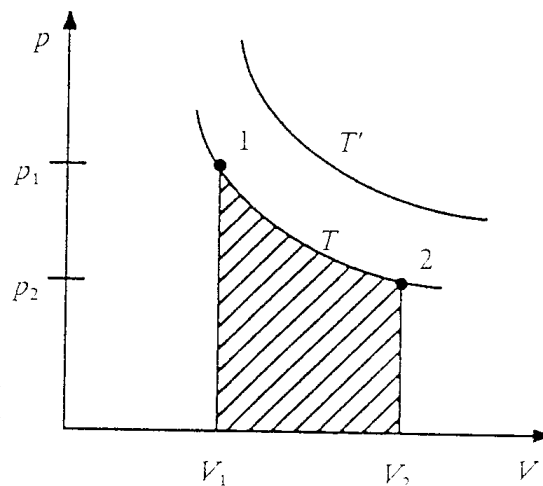


Abbildung XIV.13: Isotherme im p/V-Diagramm

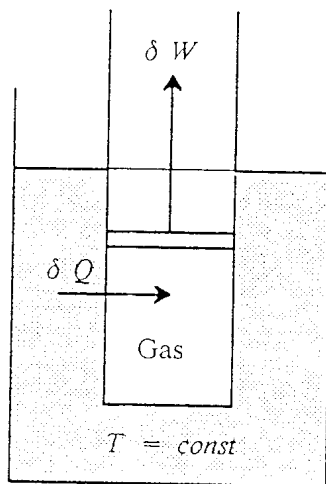


Abbildung. XIV.14: isotherme Expansion realisiert durch Zuführen von Wärme

Als Beispiel eines isothermen Prozesses betrachten wir einen Zylinder mit Kolben im Wasserbad. Die Bewegung des Kolbens erfolgt so langsam, dass sich das Gas immer auf der Temperatur des Wasserbades befindet.

Die zugeführte Wärme ΔQ , die für die Vergrößerung des Volumens benötigt wird, lässt sich mit dem Energiesatz oder dem I. Hauptsatz berechnen:

Aus dem 1. Hauptsatz $dU = \delta Q - p dV$

folgt mit der Idealgasgleichung $p V = n R T$

und der kalorischen Zustandsgleichung

$$dU = m c_v dT$$

$$\Rightarrow m c_v dT = \delta Q - \frac{n R T}{V} dV$$

$$\Leftrightarrow \delta Q = m c_v dT + \frac{n R T}{V} dV$$

Diese Gleichung hatten wir Energiesatz für ideale Gase genannt. Mit $T = \text{const.}$ und folglich $dT = 0$ folgt für isotherme Prozesse

$$\delta Q = n R T \frac{dV}{V}$$

Dann gilt für die gesamte zugeführte Wärme ΔQ :

$$\Delta Q = n R T \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\Leftrightarrow \Delta Q = n R T (\ln V_2 - \ln V_1)$$

$$\Leftrightarrow \boxed{\Delta Q = n R T \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

Da der Druck p umgekehrt proportional ist zum Volumen V gilt

mit $p \sim 1/V$

$$\boxed{\Delta Q = n R T \ln \frac{P_1}{P_2}}$$

Die zugeführte Wärme ΔQ erhöht das Volumen und erniedrigt den Druck. Sie wird als Arbeit $p dV$ abgegeben.

$$\Delta W = - \Delta Q .$$

XIV.5.2 Adiabatische Zustandsänderungen eines idealen Gases: $\delta Q = 0$

Für adiabatische Zustandsänderungen hatten wir festgehalten:

| |
|---|
| $Q = \text{const.}$ Adiabate $\Rightarrow \delta Q = 0$ |
|---|

Hier bedeutet adiabatisch thermisch isoliert.

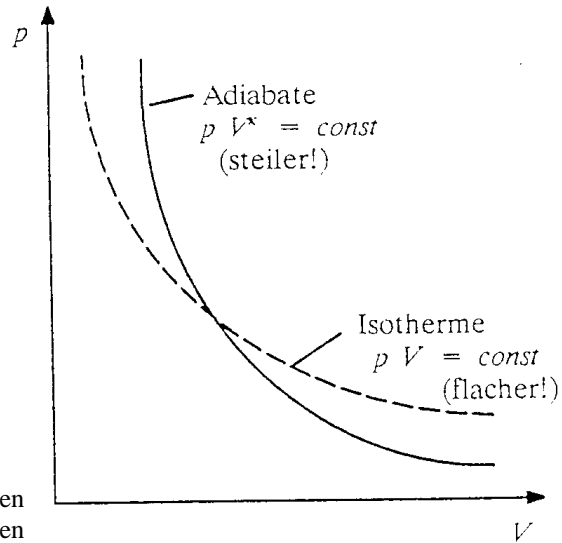


Abbildung XIV.15: Adiabaten und Isothermen

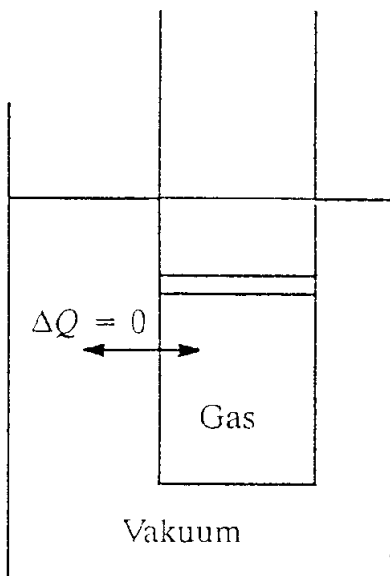


Abbildung XIV.16: adiabatische Zustandsänderung

Der Begriff der adiabatischen Zustandsänderung wird häufig auch für Prozesse gebraucht, die beliebig schnell sind, z.B. Schallwellen, und keine Zeit für Wärmeaustausch mit Umgebung haben, oder hinreichend langsam vor sich gehen, so dass keine Verwirbelung und damit kein Reibungsverlust entsteht.

Jetzt folgt aus dem Energiesatz:

$$\delta Q = m c_v dT + \frac{n R T}{V} dV$$

mit $\delta Q = 0$

$$m c_v dT = - n R T \frac{dV}{V}$$

Für 1 Mol, also $n = 1$ gilt

$$m c_v = C_v$$

Damit folgt aus dem Energiesatz für adiabatische Prozesse

$$C_v dT = - R T \frac{dV}{V}$$

$$\Leftrightarrow \frac{dT}{T} = - \frac{R}{C_v} \frac{dV}{V}$$

Mit $R = C_p - C_v$ und $\kappa = \frac{C_p}{C_v}$ gilt

$$\frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \kappa - 1;$$

Damit folgt

$$\frac{dT}{T} = -(\kappa - 1) \frac{dV}{V}$$

$$\Leftrightarrow \ln T = -(\kappa - 1) \ln V + \ln \text{const}$$

$$\Leftrightarrow \ln T + \ln V^{(\kappa-1)} = \ln \text{const}$$

$$\Leftrightarrow \ln (T \cdot V^{(\kappa-1)}) = \ln \text{const}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{T V^{(\kappa-1)} = \text{const} .}$$

Mit $T \sim p V$ für ideale Gase gilt dann auch

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

Diese Gleichung wird Adiabatengleichung genannt. Zur Erinnerung sei noch einmal erwähnt, dass der Adiabatenkoeffizient κ immer größer eins ist. Werte von κ sind $\kappa = 1,667$; $\kappa = 1,4$ usw.

Für adiabatische Zustandsänderungen gilt die Adiabatengleichung

$$p V^\kappa = \text{const} \quad \text{mit} \quad \kappa > 1.$$

Bei Schallwellen, als Beispiel für adiabatische Zustandsänderung, ergibt sich für die Schallgeschwindigkeit

$$v_{\text{schall}} = \sqrt{\kappa \frac{p}{\rho}}$$

mit der Gasdichte ρ . Diese Beziehung kann genutzt werden zur Messung von $\frac{C_P}{C_V}$.

Abschließend betrachten wir einen Versuch:

Versuch XIV.4: Adiabatische und isotherme Zustandsänderung

Bei diesem Versuch wird ein Gasvolumen in einem Glaszylinder mit einem beweglichen Kolben verändert. Auf einer sehr empfindliche Temperaturanzeige kann die momentane Temperatur des Gases abgelesen werden. Zunächst komprimieren wir das Volumen V . Man beobachtet, dass die Temperatur ansteigt.

Wartet man nun bis die Temperatur wieder sinkt, ehe man weiter komprimiert, d.h. bewegt man den Kolben nur sehr langsam, dann pendelt die Temperaturanzeige immer um die Ausgangstemperatur. So kann ein isothermer Prozess näherungsweise vorgeführt werden.

Bei schneller Bewegung des Kolbens steigt die Temperatur hingegen steil an. Der Wärmeaustausch mit der Umgebung kann so schnell nicht stattfinden, deshalb ist dieser Vorgang adiabatisch.