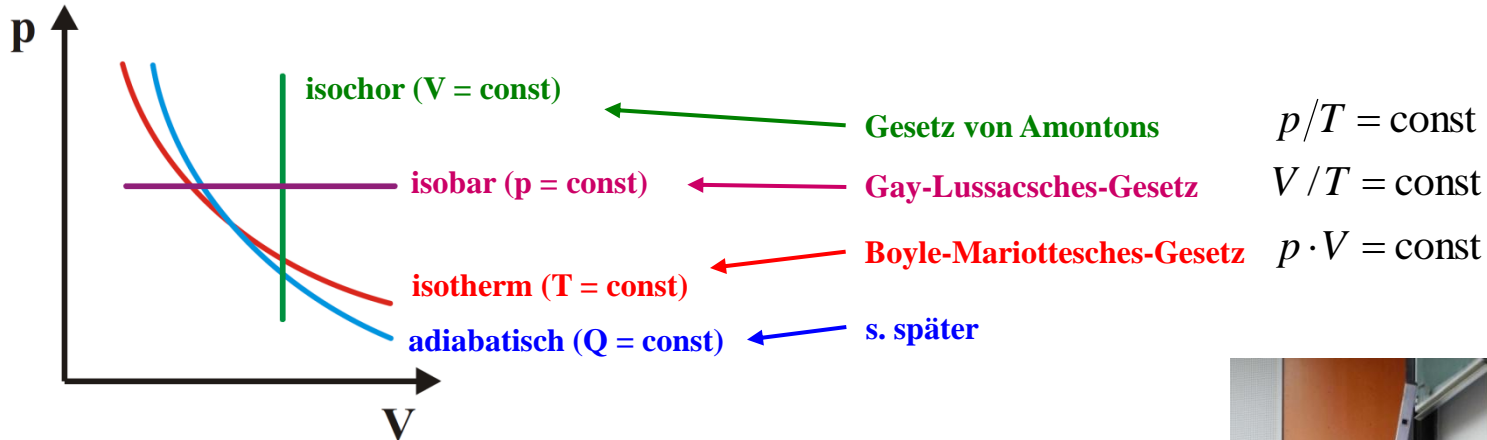


Zustandsdiagramm

Zustandsgrößen eines Gases sind z.B. Druck p , Temperatur T , Volumen V und Molzahl ν (Stoffmenge). Thermodynamische Prozesse werden i.d.R. in einem p - V -Diagramm dargestellt (natürlich kann auch manchmal die Auftragung anderer Zustandsgrößen sinnvoll sein).



Experiment: Boyle-Mariottesches Gesetz und hydrostatisches Paradoxon

Tiefenmesser nach dem Boyle-Mariotteschen Gesetz und Tauchcomputer in einem Behälter (Gurkenglas), an dem ein 3 m langer vertikaler Schlauch angeschlossen ist. Wird der Schlauch mit Wasser gefüllt, steigt der Druck entsprechend der Höhe der Wassersäule an. Da es überraschend ist, dass mit geringen Wassermengen ein hoher Druck aufgebaut werden kann, spricht man vom "hydrostatischen Paradoxon"



Hydraulik

Energie- und Kraftübertragung durch Flüssigkeiten, z.B. als Druckwandler bei vielen Maschinen und Werkzeugen (z.B. hydraulische Presse, Bremsen bei Fahrzeugen...). Ähnlich zu Pneumatik, aber die Komprimierbarkeit von Flüssigkeiten viel geringer als die von Luft

Pumpkolben: kleine Fläche, geringer Kraftaufwand

Presskolben: große Fläche, große Kraft

$$p = \frac{F_1}{A_1} = \frac{F_2}{A_2}$$



Aber: Für ein gegebenes Volumen ist bei kleiner Fläche ein größerer Weg erforderlich, d.h. das Produkt aus Kraft und Weg (Arbeit) bleibt wie bei anderen mechanischen Maschinen (Hebel, Flaschenzug) natürlich erhalten.

$$V = A_1 \cdot s_1 = A_2 \cdot s_2$$

Experiment zum Gesetz von Gay-Lussac und zur Kondensation von Wasserdampf

Implosion einer Getränkedose: Eine kleine Wassermenge wird in der Dose zum Sieden gebracht. Die Dose wird mit der Öffnung nach unten in ein Wasserbecken getaucht, der Wasserdampf kondensiert und das Volumen verkleinert sich schlagartig – die Dose wird demoliert. Der wesentliche Effekt ist hier nicht das Gesetz von Gay-Lussac, sondern die Kondensation des Wasserdampfs.



6.2 Maxwell-Boltzmann-Verteilung

s. letzte Vorlesung

6.3 Temperatur und Wärmemenge

Die Zufuhr von Energie (hier auch als Wärme bezeichnet) erhöht die Temperatur T einer Substanz, die ein Ausdruck der Erhöhung der inneren Energie ist, also der Summe aller Energieformen der Atome/Moleküle in der Substanz:

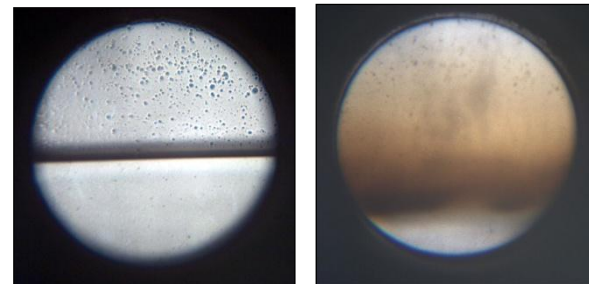
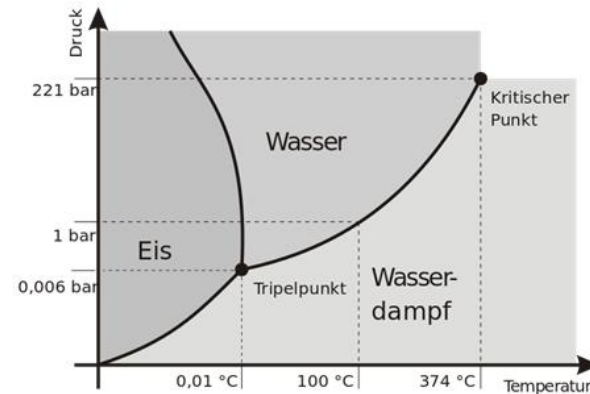
- potentielle Energie bei kleinen Atomabständen
- Schwingungsenergie
- Rotationsenergie und kinetische Energie (nur in Gasen, vgl. Maxwell-Boltzmann-Verteilung)

Experiment zum sog. kritischen Punkt

Im p - T -Diagramm gibt es verschiedene Bereiche für die fest, flüssige und gasförmige Phase. Zwei besondere Punkte sind:

- der Tripelpunkt, an dem sich alle drei Phasen treffen (vgl. Definition der Kelvin-Skala)
- der kritische Punkt, an dem der Unterschied zwischen flüssig und gasförmig aufgehoben wird.

Der kritische Punkt liegt bei dem in der Vorlesung gezeigten Freon (ein Fluor-Kohlenwasserstoff) bei 80°C und $30,8$ bar. In einer Druckzelle (um 8 bar) ist diese Substanz flüssig. Wenn man sich durch Erhitzen dem kritischen Punkt nähert, tritt die kritische "Opaleszenz" ein, d.h. durch Dichteänderung beim ständigen Wechsel zwischen flüssig und gasförmig wird die Substanz undurchsichtig.



Annahme: konstante Wärme/Energiezufuhr dQ/dt

- 1: Temperatur einer festen Substanz nimmt zu
- 2: Temperatur bleibt konstant, Substanz wird flüssig
- 3: Temperatur der Flüssigkeit nimmt zu
- 4: Temperatur bleibt konstant, Substanz wird gasförmig
- 5: Temperatur des Gases nimmt zu

In den Bereichen 1, 3, 5: $\Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T = C \cdot \nu \cdot \Delta T$

$$c: \text{spezifische Wärme in J/(kg}\cdot\text{K)} \quad c = \frac{1}{m} \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

$$C: \text{molekulare Wärmekapazität} \\ \text{oder spezifische Molwärme} \\ \text{in J/(mol}\cdot\text{K)} \quad C = \frac{1}{\nu} \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

In den Bereichen 2, 4: $Q_{s,v} = \lambda_{s,v} \cdot m = \Lambda_{s,v} \cdot \nu$

$\lambda_{s,v}$: spezifische Schmelzwärme, Verdampfungswärme in J/kg

$\Lambda_{s,v}$: molare Schmelzwärme, Verdampfungswärme in J/mol

Die Schmelzwärme ist wesentlich kleiner als die Verdampfungswärme, z.B. bei Wasser

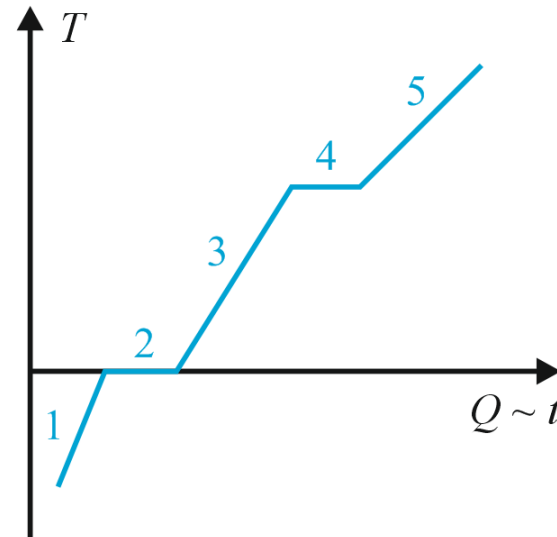
$$\lambda_s = 334 \text{ kJ/kg} \quad \lambda_v = 2257 \text{ kJ/kg}$$

Beachte:

C bzw. c kann nur in einem kleinen Temperaturintervall als konstant angenommen werden.

Bei Gasen unterscheidet man C_V (spez. Molwärme bei konstantem Volumen)

und C_p (spez. Molwärme bei konstantem Druck), weil bei einer Erhöhung des Volumens neben der Erhöhung der inneren Energie zusätzlich mechanische Arbeit geleistet wird.



Wärmemenge Q

Veraltete Einheit: Kalorie $1 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J}$ (sog. Wärmeäquivalent $4,1868 \text{ J/cal}$ bzw. $0,23885 \text{ cal/J}$)

Definition: 1 cal erwärmt 1 g Wasser von $14,5^\circ\text{C}$ auf $15,5^\circ\text{C}$

Seit 1948 durch Joule ersetzt, ist die Kalorie für den physiologischen Brennwert von Lebensmitteln noch verbreitet. Mit "Kalorien" sind meist kcal gemeint, z.B. 1 Tafel (100 g) Schokolade ca. 550 kcal.

Messung des mechanischen Wärmeäquivalents

Eine Kupferlitze wird mehrfach über eine wassergefüllte Kupfertrommel ($m_W = 60 \text{ g H}_2\text{O}$, Umfang $U = 0,146 \text{ m}$) gelegt. An einem Ende ist die Litze mit einer Feder befestigt, am anderen Ende hängt ein Gewicht ($M = 5,0 \text{ kg}$) Mit einer Handkurbel werden $n = 100$ Umdrehungen so ausgeführt, dass die Reibungskraft gleich der Gewichtskraft ist (Gewicht "schwebt"). Arbeit = Wärmemenge:

$$M \cdot g \cdot n \cdot U = Q \cdot \Delta T = (m_W \cdot c_W + m_{Cu} \cdot c_{Cu} + m_{Th} \cdot c_{Th}) \cdot \Delta T = (m_W \cdot c_W + X) \cdot \Delta T$$

$$c_W = \frac{M \cdot g \cdot n \cdot U - X \cdot \Delta T}{m_W \cdot \Delta T} = \frac{715 \text{ J} - 51,4 \text{ J/K} \cdot \Delta T}{0,06 \text{ kg} \cdot \Delta T} = 5,10 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K}) = 1,00 \text{ kcal}/(\text{kg} \cdot \text{K})$$

bei $\Delta T = 2,0 \text{ K}$, wobei X den Einfluss der Kupferteile und des Thermometers berücksichtigt. Das hier ermittelte Wärmeäquivalent von $5,10 \text{ J/cal}$ ist offenbar ca. 20% höher als der Literaturwert $4,19 \text{ J/cal}$.



Innere Energie U

Aus der Herleitung der Maxwell-Boltzmann-Verteilung: innere Energie $U = \frac{3}{2} N \cdot k \cdot T$
für N Atome mit nur einer Energieform (kinetische Energie).

Verallgemeinerung auf f Freiheitsgrade (unabhängige Bewegungsmöglichkeiten) der Teilchen

Gleichverteilungssatz bzw. **Äquipartitionstheorem**

$$U = \frac{1}{2} f \cdot N \cdot k \cdot T$$

Damit: Spezifische Molwärme C (bzw. C_V im Fall von Gasen)

$$C_V = \frac{1}{2} f \cdot N_A \cdot k = \frac{1}{2} f \cdot R$$

Spezifische Wärme von Festkörpern

Keine Rotation, keine freie Bewegung, sondern Schwingung in 3 Richtungen um feste Ruhelage.

Mittelwert der kinetischen Energie ist gleich dem Mittelwert der potentiellen Energie

(wie beim harmonischen Oszillator)

$$f = 2 \cdot 3 \quad \rightarrow \quad C_V = 3 \cdot N_A \cdot k = 3R \quad \text{Dulong-Petit-Gesetz}$$

Allerdings haben die Schwingungen in Festkörpern unterschiedliche Energie und je kleiner die Temperatur, desto weniger Schwingungen können angeregt werden. Die Zahl der verfügbaren Freiheitsgrade und damit die spezifische Wärme steigen von null mit zunehmender Temperatur bis $3R$. Gemäß der Debye-Theorie steigt die spezifische Wärme zunächst $\sim T^3$ und hat bei der sog. Debye-Temperatur θ_D den Wert von $3R$ weitgehend erreicht. Beispiele für θ_D :

90 K für Pb, 343 K für Cu, 390 K für Al, 467 K für Fe, 2230 K für Diamant.

Experiment zur spezifischen Wärme von Festkörpern

In zwei Bechergläsern befinden sich neben 150 g Wasser die Lötstellen eines Thermoelements: zwei Drähte aus verschiedenem Metall sind an beiden Enden zusammengelötet. Wenn sich die Temperatur der Lötstellen unterscheidet, entsteht eine messbare Spannung.

Zwei Körper (aus Aluminium und Eisen) werden in kochendem Wasser erwärmt. Wird der erwärmte Al-Körper in ein Becherglas getaucht, wird eine Spannung beobachtet. Wird der Fe-Körper in das andere Becherglas getaucht, verschwindet die Spannung. Die Massen der Körper sind so gewählt, dass in beiden Bechergläsern dieselbe Mischungstemperatur entsteht.

