

Spezifische Wärme von Gasen

Bei einatomigen Gasen (z.B. He): $f = 3 \rightarrow C_v = \frac{3}{2} N_A \cdot k = \frac{3}{2} R$

Bei zweiatomigen Gasen (z.B. N₂, O₂): $f_\infty = 7 \rightarrow C_v = \frac{3}{2} N_A \cdot k = \frac{3}{2} R$

3 Freiheitsgrade für die kinetische Energie

2 Freiheitsgrade für die Rotation (keine Rotation um die Verbindungsachse)

2 Freiheitsgrade für die Schwingung in Richtung der Achse (kin. + pot. Energie)

Die Gesamtzahl der Freiheitsgrade wird erst bei höherer Temperatur realisiert z.B. bei N₂ um 700 K. Rotations- und Vibrationsenergie unterliegen gemäß der Quantenmechanik festen Werten. Solange kT kleiner ist als der niedrigste Wert, ist der entsprechende Freiheitsgrad nicht verfügbar. Die spezifische Wärme steigt also mit zunehmender Temperatur in Sprüngen, z.B. bei N₂ Rotation bei 200-300 K, Vibration 600-700 K.

Bei mehratomigen Gasen: z.B. CO₂ (gestrecktes Molekül) $f = 3 + 2 + 4 = 9$

NO₂ (gewinkeltes Molekül) $f = 3 + 3 + 6 = 12$

(jeweils Bewegung + Rotation + Schwingung,
aber z.T. erst bei hohen Temperaturen realisiert)

Spezifische Molwärme C_p bei konstantem Druck

Bei Erwärmung mit konstantem Druck dehnt sich ein Gas aus. Die innere Energie ist danach dieselbe wie bei der Temperaturerhöhung mit konstantem Volumen, aber zusätzlich wurde Arbeit z.B. gegen den Stempel mit Fläche A in einem Kolben geleistet. Die Energie hierfür muss zusätzlich zugeführt werden.

$$F \cdot \Delta x = p \cdot A \cdot \Delta x = p \cdot \Delta V$$

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

$$p \cdot (V + \Delta V) = R \cdot (T + \Delta T)$$

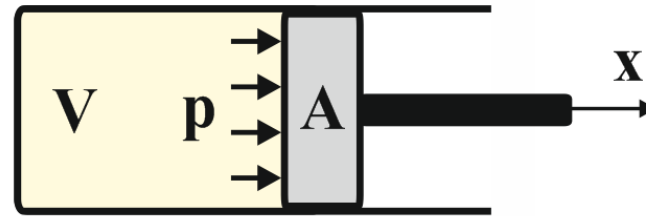
$$p \cdot \Delta V = R \cdot \Delta T$$

$$\Delta Q = C_v \cdot \Delta T + p \cdot \Delta V = (C_v + R) \cdot \Delta T = C_p \cdot \Delta T$$

$$C_p = C_v + R = \frac{1}{2} f \cdot R + R = \frac{1}{2} (f + 2) \cdot R$$

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

Adiabatindex



6.4 Die Hauptsätze der Thermodynamik

Vorzeichenkonvention im Folgenden:

Eine positive Wärmemenge ΔQ wurde dem Gas zugeführt.

Eine positive Arbeit ΔW wurde am Gas geleistet.



Nicolas Carnot
(1796 – 1832)



Julius Robert von Mayer
(1814 – 1878)

1. Hauptsatz der Thermodynamik:

Die Summe der zugeführten Wärmemenge und Arbeit ist die Zunahme der inneren Energie:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W = \Delta Q - p \cdot \Delta V$$

d.h. bei einer Volumenerhöhung hat das Gas Arbeit geleistet und die innere Energie nimmt ab.

Der 1. Hauptsatz entspricht dem Energieerhaltungssatz, d.h.: **Es gibt kein Perpetuum mobile erster Art.**

2. Hauptsatz der Thermodynamik

Wärme fließt nur vom wärmeren zum kälteren Körper (vgl. Skript 12.01.: Entropie nimmt nicht ab)

Es gibt kein Perpetuum mobile zweiter Art z.B. ein Schiff, das dadurch angetrieben wird, dass es dem Meer zusätzlich Wärme entzieht.

3. Hauptsatz der Thermodynamik

Der absolute Temperaturnullpunkt kann nicht erreicht werden (s. später)

6.4.1 Spezielle thermodynamische Prozesse

Im Folgenden wird jeweils 1 mol betrachtet ($\nu = 1$).

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

- keine mechanische Arbeit
- Gesetz von Amontons
- zugeführte Wärmemenge geht vollständig in innere Energie über und erhöht die Temperatur:

$$dQ = dU = C_V \cdot dT$$

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

- Gesetz von Gay-Lussac
- zugeführte Wärmemenge geht in innere Energie (höhere Temperatur) und mechanische Arbeit über:

$$dQ = dU + p \cdot dV = C_p \cdot dT$$

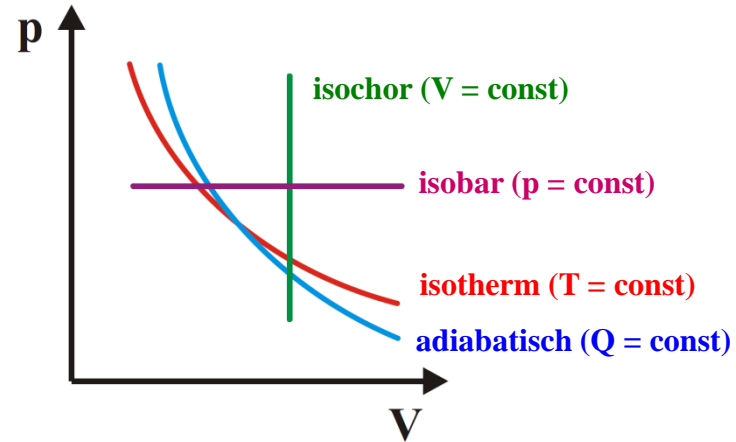
- Definition einer weiteren Zustandsgröße (oft in der Chemie verwendet): Enthalpie H

$$H = U + p \cdot V$$

$$dH = dU + p \cdot dV + dp \cdot V$$

$$dp = 0: \quad dQ = dH$$

- damit: spezifische Molwärme $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ und $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$



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

- innere Energie bleibt konstant: $dU = 0$
- Boyle-Mariottesches Gesetz
- zugeführte Wärmemenge geht vollständig in mechanische Arbeit über:

$$dQ = p \cdot dV$$

- Hyperbeln im p - V -Diagramm: Isothermen

$$p \cdot V = R \cdot T \quad \rightarrow \quad p = \frac{R \cdot T}{V} = \frac{\text{const.}}{V}$$

(d) Adiabatisch ($\Delta Q = 0$)

- kein Wärmeaustausch mit der Umgebung
- typisch: schnelle Prozesse, kleine Volumina
- innere Energie wird in mechanische Arbeit umgewandelt (oder umgekehrt):

$$dU = -p \cdot dV \quad dU = C_v \cdot dT \quad p \cdot V = R \cdot T$$

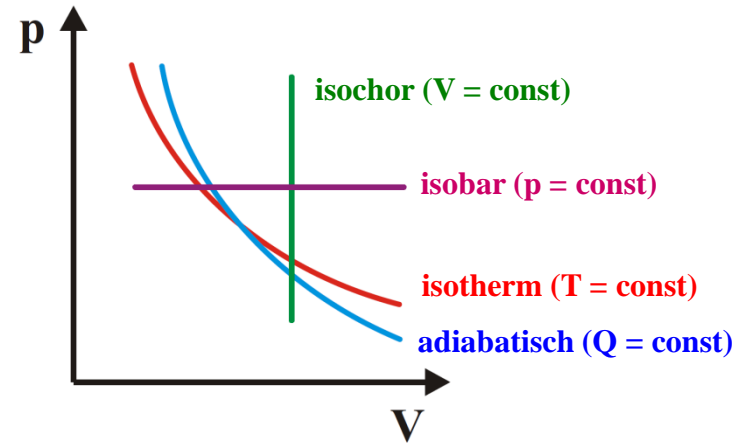
$$C_v \cdot dT = -R \cdot T \frac{dV}{V} \quad \rightarrow \quad C_v \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$$

integriert: $C_v \cdot \ln T = -R \cdot \ln V + \text{const}$

$$\ln(T^{C_v} \cdot V^R) = \text{const} \quad \rightarrow \quad T^{C_v} \cdot V^R = \text{const} \quad \rightarrow \quad T \cdot V^{\frac{C_p - C_v}{C_v}} = \text{const}$$

$$R = C_p - C_v \quad \kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{f+2}{f} \quad \rightarrow \quad T \cdot V^{\kappa-1} = \text{const} \quad \rightarrow \quad p \cdot V^\kappa = \text{const}$$

$$T = p \cdot V / R$$



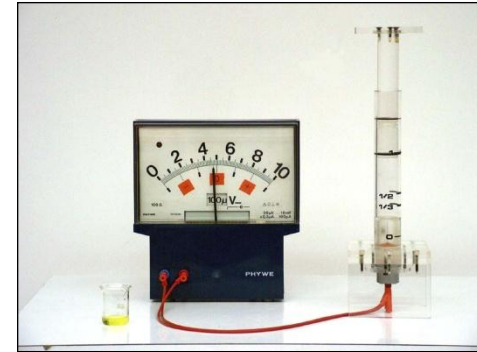
Experiment zur adiabatischen Zustandsänderung

Bei einer langsamen Kompression oder Expansion würde sich die Temperatur nicht ändern (isothermer Prozess).

Bei einer schnellen Änderung beobachtet man:

Kompression: Temperaturerhöhung

Expansion: Temperaturabnahme



Geleistete Arbeit

Oft (z.B. bei Wärmekraftmaschinen) ist es von Interesse, wie viel Arbeit das Gas bei einer Expansion von V_1 auf $V_2 > V_1$ leistet (zur Erinnerung: vom Gas geleistete Arbeit hat negatives Vorzeichen):

Isochor: keine Arbeit $W = 0$

Isobar: $p = \text{const}$ $W = -p \int_{V_1}^{V_2} dV = -p \cdot (V_2 - V_1)$

Isotherm: $p = R \cdot T / V$ $W = - \int_{V_1}^{V_2} p \cdot dV = -R \cdot T \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} \cdot dV = -R \cdot T \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$

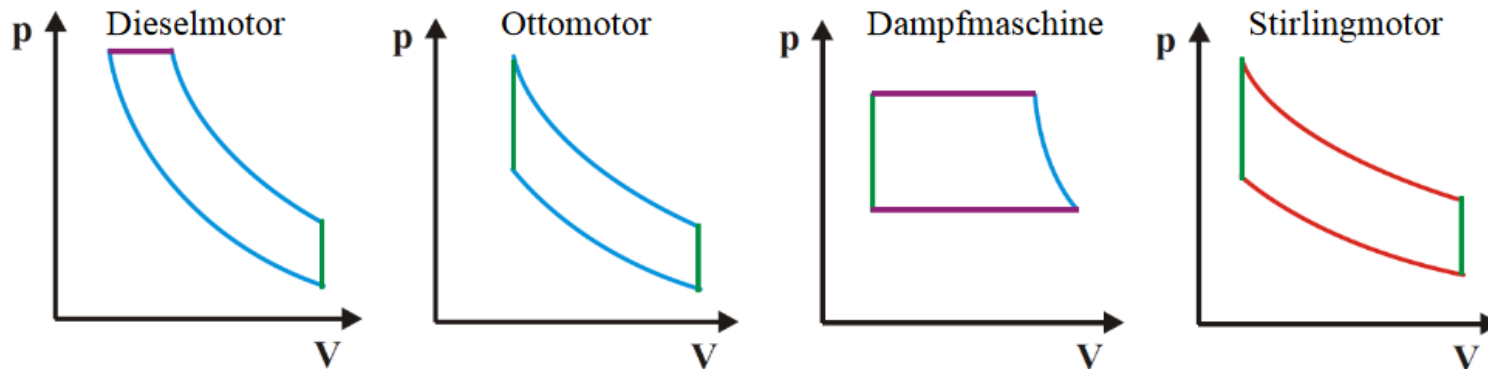
Adiabatisch: $W = -\Delta U = -C_v \cdot \Delta T$

Explizite Berechnung oft nicht von Interesse, z.B. beim adiabatischen Übergang von einem Temperaturniveau und wieder zurück in einem Kreisprozess heben sich die Beiträge auf.

Thermodynamische Kreisprozesse

Verschiedene Zustände werden periodisch durchlaufen, d.h. das System beschreibt eine geschlossene Bahn im p - V -Diagramm und kommt immer wieder zum Ausgangszustand zurück. Kreisprozesse sind reversibel, wenn sie in beide Richtungen durchlaufen werden:

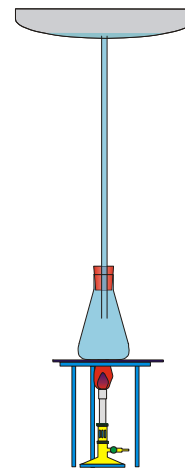
- Umwandlung von Wärme in mechanische Arbeit (Wärmekraftmaschine)
- Mechanische Arbeit transportiert Wärme vom kälteren zum wärmeren Niveau (Kältemaschine)



Experimente

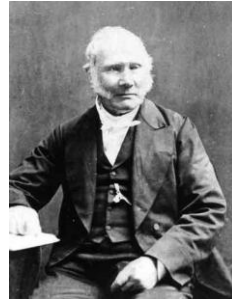
Thermische Schwingungen

- Putt-putt-Boot
- Modell eines Geysirs

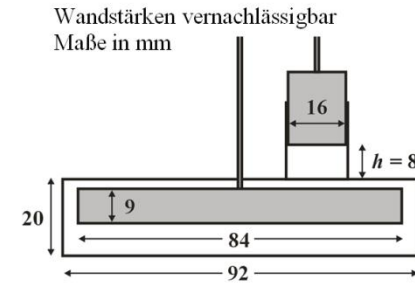


Stirling-Motor

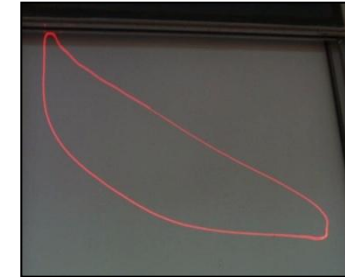
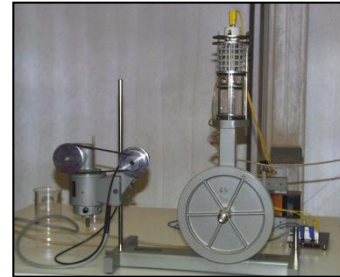
Um 1816 vom schottischen Pastor Robert Stirling entwickelt. Der Motor ist unabhängig von der Art der Wärmeerzeugung und benötigt nur geringe Temperaturdifferenzen.



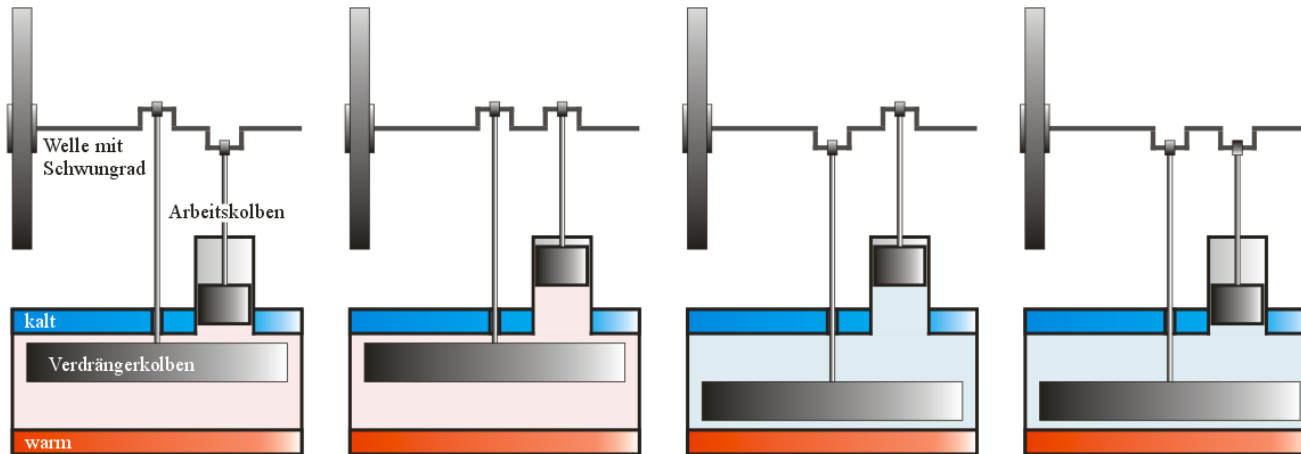
Robert Stirling
(1790 – 1878)



- 1) Kleines Tischmodell (s. Übungsblatt 13)
- 2) Größerer Motor mit Laserzeiger über Kippspiegel
 - Abszisse: Volumen, Position des Arbeitskolbens
 - Ordinate: Druck, mit separatem Kolben gemessen



Gas wird mit dem Verdrängerkolben von der warmen zur kalten Umgebung und zurück geschoben. Beim Erwärmen und Abkühlen treibt es den Arbeitskolben an. Über die rotierende Welle bewegt der Arbeitskolben den Verdrängerkolben mit einer Verzögerung von 1/4 Umdrehung.



- 1) Arbeitskolben unten, Verdrängerkolben oben. Gas wird erwärmt.
- 2) Warmes Gas expandiert, Arbeitskolben nach oben, Verdrängerkolben oben.
- 3) Arbeitskolben oben, Verdrängerkolben unten, Gas wird abgekühlt.
- 4) Gas zieht sich zusammen, Arbeitskolben nach unten, Verdrängerkolben unten.

