

5. Thermodynamik und Wärme

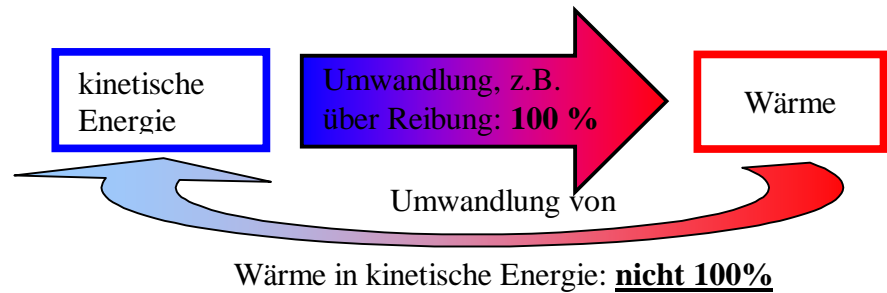
Die Thermodynamik oder Wärmelehre behandelt Prozesse, in denen Energie in Form von Wärme vorkommt. Beim Energieerhaltungssatz muss dann auch die Wärme berücksichtigt werden. Die Thermodynamik beschreibt z.B., in welcher Weise Wärmeenergie in mechanische Arbeit verwandelt werden kann und umgekehrt.

5.1 Grundbegriffe

Was ist Wärme ?

J. Robert Mayer (Heilbronn, 1842) hat zuerst erkannt, dass **Wärme** eine **Energie**form ist.

Der Energieerhaltungssatz erlaubt es, Energie von einer in eine andere Form umzuwandeln.

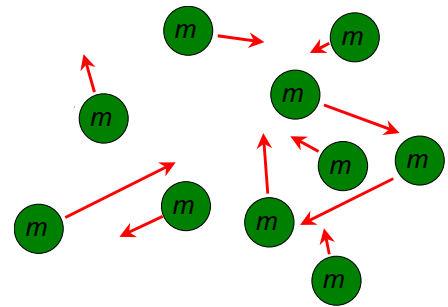


Dabei ist die Energieumwandlung von potentieller/kinetischer/elektrischer/... Energie in Wärmeenergie problemlos, während der umgekehrte Weg, die Umwandlung von Wärme in andere Energieformen (die von großer technischer Bedeutung ist!) nicht zu 100% möglich ist. Jedes Wärmekraftwerk und jeder Verbrennungsmotor hat Verluste durch „Abwärme“!

Achtung: Einige in der Thermodynamik verwendeten Begriffe werden in der Alltagssprache anders verwendet. Sie müssen lernen, die richtigen Fachbegriffe zu verwenden! Unterscheiden Sie z.B. genau zwischen Energie (allgemein) „Wärme“, „Temperatur“, „innerer Energie“, , Arbeit, Volumenausdehnungsarbeit. Manche Alltagsbegriffe sind in der Thermodynamik sinnlos (z.B. gibt es keinen „Wärmeinhalt“).

5.1.1 Vielteilchensysteme

In der Thermodynamik/Wärmelehre betrachten wir die Energie, die in der ungeordneten Bewegung einer großen Zahl von Teilchen steckt (Wir werden später dafür den Begriff innere Energie U verwenden).



➤ Es liegt nahe, solche Systeme mit großer Teilchenzahl mit den Mitteln der **Mechanik** zu behandeln. **Die Gesetze der Mechanik, d.h.**

- ◆ Newtonsche Gesetze
 - $m_1 \vec{a}_1 = \dots$
 - $m_2 \vec{a}_2 = \dots$
 - ⋮
- ◆ Impuls- u. Energieerhaltung
- ◆ Stoßgesetze
- ◆ etc.

... gelten auch bei vielen Teilchen.

➤ **ABER:**

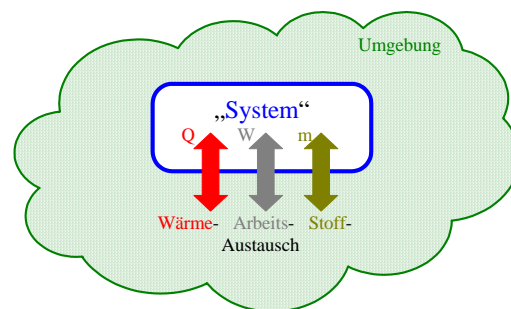
22 l Gas unter „Normalbedingungen“ (=1 mol, z.B. 4 g He) sind $\approx 6 \cdot 10^{23}$ Atome. Es ist weder möglich noch sinnvoll, dieses System rein „mechanisch“ zu berechnen, d.h. jedes Teilchen einzeln zu verfolgen (abgesehen davon, dass wir hier eigentlich die Quantenphysik verwenden müssten!).

- Es gibt zwei unterschiedliche Weisen, **thermodynamische Systeme** zu beschreiben:
- ◆ Die **Phänomenologische Thermodynamik** oder **Wärmelehre**: beschreibt thermodynamische Systeme mit Hilfe von **makroskopischen** Variablen (Druck, Temperatur, ...) und gibt experimentell nachprüfbar Zusammenhänge zwischen diese Größen an. Die Zustandsvariablen beschreiben einen (messbaren!) Zustand des Systems und entsprechen etwa den Größen Ort, Geschwindigkeit, Impuls etc. in der Mechanik.
- ◆ Die **statistische Mechanik** beschreibt die Vorgänge der Thermodynamik **mikroskopisch**. Es ist nicht möglich, Geschwindigkeit, Energie etc. aller Atome oder Moleküle explizit zu erfassen. Mit Hilfe der (klassischen- oder Quanten-) Mechanik und der Statistik können aber Wahrscheinlichkeiten oder Mittelwerte berechnet werden. Die statistische Mechanik gibt uns eine **mikroskopische** Erklärung für Druck, Temperatur etc.

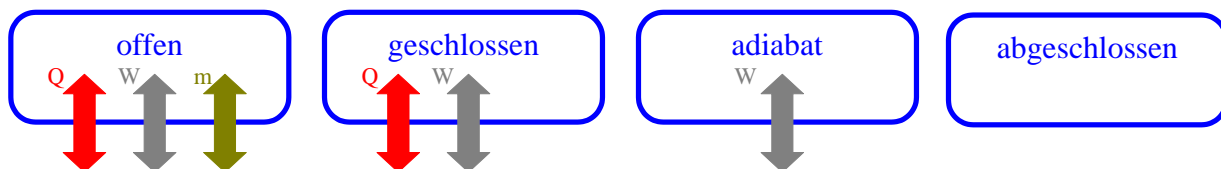
5.1.2 Thermodynamische Systeme

In der Thermodynamik werden wir uns auf eine gewisse „System“ beziehen. Als System bezeichnet man eine definierte Abgrenzung zum „Rest der Welt“, z.B. das Gas in einem Druckbehälter. Ein System kann mit der Umgebung Energie (in Form von Wärme oder Arbeit) oder Materie austauschen.

- System :



- Systemabgrenzung:



Beim geschlossenen System gibt es keinen Stoffaustausch. „Adiabat“ bedeutet ohne Wärmeaustausch. Achtung: Adiabat bedeutet aber nicht abgeschlossen, denn es kann trotzdem Energie (als mechanische Arbeit) ausgetauscht werden. Insbesondere bedeutet adiabat auch **nicht**, dass die Temperatur konstant bleibt!

- **Gleichgewicht**

Ein System ist im Gleichgewicht, wenn sich Zustand des Systems über längere Zeit nicht ändert.

Der Zustand des Systems wird dann durch makroskopische Variablen (z.B. Druck, Volumen, Temperatur etc.) beschrieben. Man nennt diese Größen **Zustandsgrößen**; sie entsprechen etwa den Koordinaten oder der potentiellen Energie in der Mechanik.

Eine **Zustandsgleichung** beschreibt einen Zusammenhang zwischen diese Zustandsgrößen. Mit Hilfe der Zustandsgleichung des idealen Gases kann z.B. der Druck berechnet werden, wenn Volumen, Temperatur und Stoffmenge gegeben sind.

➤ Zustandsänderung

Wenn sich der Zustand eines Systems verändert (z.B. ein Gas erhitzt oder zusammengepresst wird) sprechen wir von einer Zustandsänderung. Dabei geht das System z.B. vom Zustand ① in den Zustand ② über. Bei Berechnungen tauchen dann in der Regel Zustandsgrößen des Anfangs- und des Endzustands auf (z.B. p_1, T_1 und p_2, T_2). Die Zustandsgrößen des Anfangs- und des Endzustands legen aber nur den Anfangs und Endpunkt fest, sie sagen nichts über den „Weg“ dazwischen aus. Die beim Übergang ① → ② ausgetauschte Wärme und mechanische Arbeit hängen aber von der Prozessführung, d.h. vom „Weg“ ab. Solche Größen heißen Prozessgrößen.

☞ Es ist wichtig, Zustandsgrößen und Prozessgrößen genau zu unterscheiden. Wir werden z.B. öfters ausnutzen, dass die innere Energie U eine Zustandsgröße ist und ihre Veränderung $\Delta U = U_2 - U_1$ nicht von der Prozessführung abhängt, während die beim Prozess ausgetauschte Wärme Q_{12} als Prozessgröße „wegabhängig“ ist!

Zustandsgrößen

Bsp. Mechanik → 3 Koordinaten beschreiben **Lage** im Raum

➤ Thermodyn. System → Zustandsgrößen

➤ Die Zustandsgrößen beschreiben den Zustand des Systems.

➤ Zustandsänderungen: ① ⇔ ②
Zustandsgrößen verändern sich Z_1 ⇔ Z_2
Änderung $\Delta Z = Z_2 - Z_1$

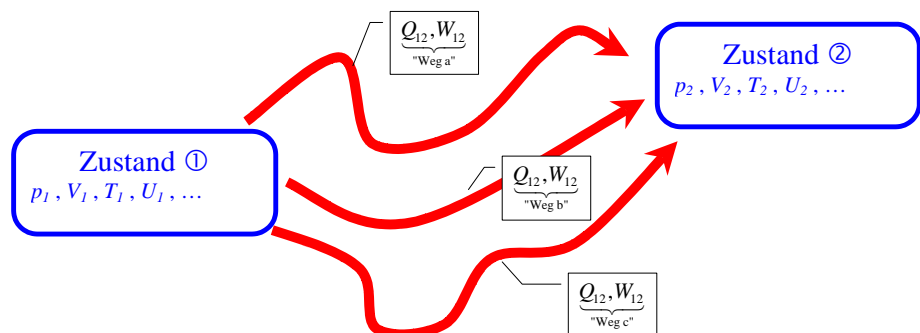
hängt nur von Zustand ① , ② ab, nicht vom „Weg“ !

➤ Bsp: Druck p , Temperatur T , Volumen V ,
innere Energie U , Enthalpie H , Entropie S , ...

➤ Die Veränderung des Gleichgewichtszustands (z.B. durch Energiezufuhr) verursacht eine

Zustandsänderung

System geht von
Zustand ①
⇔ Zustand ②



Prozessgrößen

➤ Die Prozessgrößen sind vom „Weg“ abhängig, d.h. abh. von der Prozessführung.

➤ Bsp.: ZÄ durch Energiezufuhr: Wärme Q und/oder mech. Arbeit W
 ⇨ Wärme Q , Arbeit W sind Prozessgrößen !

Wir müssen außerdem unterscheiden zwischen ...

- Größen die von der im System vorliegenden Substanzmenge, Masse, Anzahl der Teilchen, Stoffmenge (in mol) etc.

nicht abhängen, **abhängen**, oder **auf die Masse oder Stoffmenge bezogen** sind:

Stoffmenge n ($[n] = \text{mol}!$)

- **1 Mol** eines Stoffes = so viele Teilchen wie 12 g ^{12}C ($=N_A$)

- **Avogadro-Konstante** $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$

- **Molmasse** M : Masse von $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen eines Stoffes

$M = (\text{Summe der rel. Atommassen}) \cdot \text{g}$

Bsp.: Wasser (H_2O):

$$M_{\text{Wasser}} = (2 \cdot 1 + 1 \cdot 16) \text{ g} = \underline{18 \text{ g}}$$

Luft (80 Vol.% N_2 , 20 Vol.% O_2):

$$M_{\text{Luft}} = (0,8 \cdot 2 \cdot 14 + 0,2 \cdot 2 \cdot 16) \text{ g} = \underline{28,8 \text{ g}}$$

- Stoffmenge n : Anzahl der Mole

Teilchenzahl N : Anzahl der Atome bzw. Moleküle

$$n = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A}$$

[Gl. 5.1.1.]

m : Masse

Bsp.: 1 kg Luft enthält $n = 1000 \text{ g} / 28,8 \text{ g} = 34,7 \text{ mol}$

$$N = n \cdot N_A = 2,09 \cdot 10^{25} \text{ Teilchen}$$

<p>Größen die nicht abhängen von Substanzmenge („intensive Größen“) sind z.B.</p> <p>Druck p Temperatur T</p>	<p>Größen die abhängen von Substanzmenge („extensive Größen“) sind z.B.</p> <p>Wärmekapazität C innere Energie U Enthalpie H Entropie S, ... eines Systems</p>
	<p>Wenn eine extensive Größe auf die Masse m (in kg!) bezogen wird, so erhalten wir eine spezifische Größe,</p> <p>z.B. die spezifische Wärmekapazität $c = \frac{C}{m}$</p> <p>Wenn eine extensive Größe auf die Stoffmenge n (in mol!) bezogen wird, so erhalten wir eine molare Größe,</p> <p>z.B. die molare Wärmekapazität $C_m = \frac{C}{n}$</p>

Allgemein:

Auf Substanzmenge bezogene Größen:	
➤ auf Masse bezogen spezifische ... $x = \frac{X}{m}$	[Gl.5.1.2.]
➤ auf Stoffmenge $n = m/M$ bez. molare ... $X_m = \frac{X}{n} = x \cdot M$	[Gl.5.1.3.]



In der Thermodynamik werden die wichtigsten Gesetze als „Hauptsatz“ bezeichnet (1. Hauptsatz, 2. Hauptsatz, ...). Die obige Aussage über das Temperaturgleichgewicht wird auch bezeichnet als

„Nullter“ Hauptsatz der Thermodynamik:

Alle Teile eines Systems haben im thermodynamischen Gleichgewicht die gleiche Temperatur!

5.1.3.1 Internationale Temperaturskala

Es gibt verschiedene Temperaturskalen, die jeweils durch gewisse Fixpunkte und die Zahl der Schritte dazwischen definiert werden.

➤ Celsius – Skala	ϑ			
Schmelzpunkt H ₂ O	bei Normaldruck:	0 °C	⇔	273,15 K
				
Siedepunkt H ₂ O	bei Normaldruck:	100 °C	⇔	373,15 K
➤ Kelvin – Skala	T			
<u>absoluter Nullpunkt</u> der thermodynamischen Temperatur (ideales Gas Vol. → 0)		0 K		
				
<u>Tripelpunkt H₂O</u> (Koexistenz von gasf./flüssig/fest)		273,16 K		

Daraus ergibt sich die Umrechnung von Celsius in Kelvin und umgekehrt:

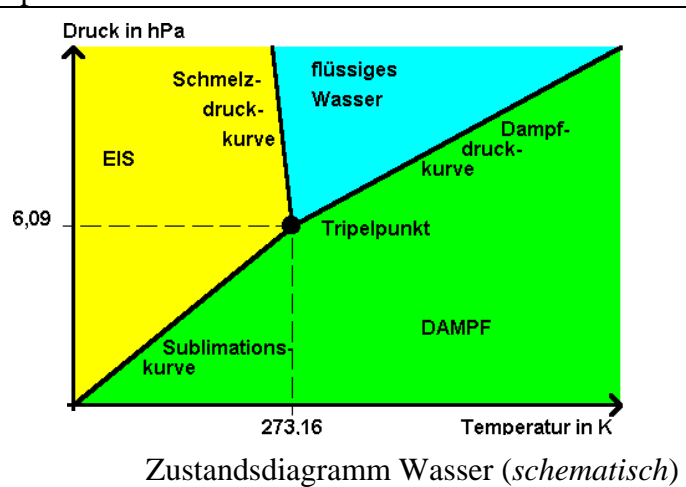
➤ Umrechnung $T \Leftrightarrow \vartheta$: $\frac{\vartheta}{^{\circ}\text{C}} = \frac{T}{\text{K}} - 273,15$ [Gl.5.1.4.]

Die Temperatureinheit Kelvin durch den Tripelpunkt von Wasser wird wohl in einigen Jahren (2010 ?) durch eine genauere Neudefinition ersetzt werden. Dazu soll der Zahlenwert der Boltzmann-Konstanten festgelegt werden (ähnlich wie im SI-System bereits die Lichtgeschwindigkeit festgelegt wurde). Die Temperatureinheit wird dann an die Energieeinheit angekoppelt (was physikalisch sehr sinnvoll ist!)

- ☞ T ist die absolute Temperatur in Kelvin !!!
 - ☞ Verwenden Sie T nur, wenn Sie auch Kelvin meinen,
 - ☞ Rechnen Sie Celsius-Temperaturen in Kelvin um, wenn in einer Formel T vorkommt!
- Nur** für Temperaturdifferenzen gilt $\Delta\vartheta = \Delta T$ bzw. $\vartheta_2 - \vartheta_1 = T_2 - T_1$

- Die **Internationale Temperaturskala** (ITS-90) legt noch weitere Fixpunkte fest. Zwischen diesen Fixpunkten wird interpoliert. Beispiele:

Bsp:		T_{90} / K
Ne	Tripelpunkt	24,5561
Ar	Tripelpunkt	83,8058
H ₂ O	Tripelpunkt	273,16
Sn	Erstarrungspunkt	505,078
Al	Erstarrungspunkt	933,473
Au	Erstarrungspunkt	1337,33



5.1.3.2 Temperaturmessung

Viele physikalische Prozesse sind stark von der Temperatur abhängig. Dadurch sind sie besonders gut zur Temperaturmessung geeignet und werden auch genutzt.

Dies sind beispielsweise:

- Thermische Ausdehnung von Flüssigkeiten, von Gasen und Festkörpern
- Dampfdruck einer Flüssigkeit
- Thermospannung (z.B. NiCr-Konstantan)
- elektr. Widerstand (Metall oder Halbleiter) (z.B. Pt 100)
- Infrarotstrahlung (berührungslos !) ⇒ „Pyrometer“, Ohr-Thermometer
- Farbumschlag (Temp.-Messfarben)
- ...etc.