

KAPITEL C

Wärme

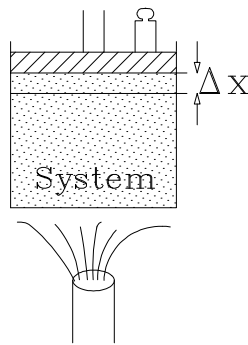
1. Makroskopische Betrachtung

a) Definition von Wärme

Bringt man zwei Systeme mit unterschiedlichen Temperaturen in Kontakt, so wird nach einer Ausgleichszeit ein Gleichgewichtszustand mit einer neuen Temperatur erreicht. Wir sagen, von dem System mit höherer Temperatur ist Wärme in das mit der kleineren Temperatur übergegangen. Die Wärme kann zu einer Temperaturerhöhung, einer Änderung der Phase oder dem Verrichten von Arbeit führen. Typische Situationen für diesen Vorgang sind das Erhitzen eines Körpers durch eine Flamme oder das Mischen von heißem und kaltem Wasser. Man kann die Wärmemenge experimentell quantifizieren, indem man sie an die Temperaturerhöhung bindet. Die alte Einheit für Wärmemenge, die Kalorie, ist so definiert. Sie ist die Wärmemenge, die notwendig ist, um ein Gramm Wasser um ein Grad zu erwärmen. Eine weiterführende Betrachtung verknüpft die Wärme mit der Energie. Zu diesem Zweck soll im folgenden die Arbeit an thermodynamischen Systemen genauer betrachtet werden.

b) Arbeit

Um zu entscheiden, ob bei einem Prozeß Arbeit geleistet wurde, prüfen wir, ob man mit ihm in der Lage ist, mechanische Energie zu erzeugen, etwa ein Gewicht zu heben. Führt man z.B. einem in einem Zylinder eingeschlossenen Gas Wärme zu und läßt es dabei expandieren, so leistet das Gas Arbeit, da mit der Bewegung des Kolbens ein Gewicht gehoben werden



könnte.

Abb. 203: Ein System, dem Wärme zugeführt wird, kann Arbeit leisten

Die Arbeit berechnet sich aus

$$\Delta W = F\Delta x = pA\Delta x = p\Delta V$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Da p eine Funktion von V und T ist, hat man T als freien Parameter, den man z.B. durch unterschiedliche Wärmezufuhr variieren kann.

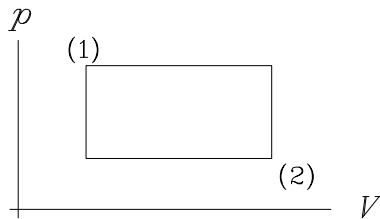


Abb.204: Die verrichtete Arbeit ist nicht unabhängig vom Weg

$T(V)$ bestimmt den Integrationsweg. Auf diese Weise kann man auf unterschiedlichen Integrationswegen von einem Anfangspunkt (1) zu einem Endpunkt (2) gelangen (s. Abb. 204) und dabei unterschiedliche Werte für das Integral erhalten. Wenn das Integral unabhängig vom Weg wäre, könnte man ähnlich wie in der Mechanik bei der potentiellen Energie eine Größe definieren, die eindeutig von den Systemparametern abhängt. Da dies bei der Arbeit an einem thermodynamischen System nicht der Fall ist, ist W keine Zustandsfunktion und dW kein vollständiges Differential. Um dies zu verdeutlichen, schreibt man δW . Für eine typische Zustandsfunktion wie $p(V,T)$ kann man dagegen das vollständige Differential angeben.

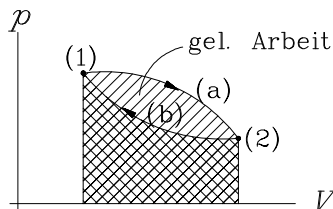


Abb.205: Die bei einer Zustandsänderung entlang eines geschlossenen Weges im pV-Diagramm geleistete Arbeit

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT$$

Führt man eine Zustandsänderung durch und macht sie rückgängig, indem man im pV-Diagramm einen anderen Pfad benutzt als auf dem Hinweg, so ist die von dem Pfad eingeschlossene Fläche ein Maß für die von dem System geleistete Arbeit. Wird der Bereich im Uhrzeigersinn durchlaufen, so wird $W > 0$ und das System gibt Arbeit an die Außenwelt ab, im umgekehrten Fall nimmt es Arbeit auf. Möchte man die Arbeit über die Zustandsvariablen ausrechnen, muß der Prozeß natürlich quasistatisch ablaufen, da diese sonst nicht definiert sind.

Beispiel: Arbeit, die ein ideales Gas bei Expansion mit konstanter Temperatur leistet:

$$pV = \nu RT$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Es folgt

$$W = \int \frac{\nu RT}{V} dV = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

c) Innere Energie

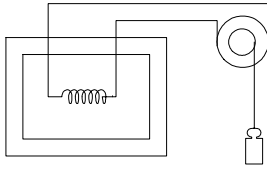
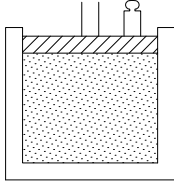


Abb. 206: Zum Begriff der inneren Energie



Führt man einem isolierten System Arbeit zu, so muß, da der Energiesatz gilt, die aufgewendete Arbeit als Energie im System stecken. Dies kann bei einem Gas z.B. kinetische Energie der Translation der Teilchen sein, d.h. zu einer Temperaturerhöhung führen, kinetische Energie der Rotation oder Schwingung, die zu keiner Temperaturerhöhung führt, oder potentielle Energie, besonders bei Phasenänderungen. Da mit den einzelnen Energien der Zustand des Systems völlig festliegt, ist die so erzeugte Energie eine Zustandsfunktion. Man nennt sie innere Energie $U(T,V)$ oder $U(T,p)$. Das vollständige Differential hat die Form

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp$$

Bei einem idealen Gas hat man keine potentielle Energie. Die innere Energie ist daher vom mittleren Abstand der Teilchen und damit vom Volumen unabhängig $\frac{\partial U}{\partial V} = 0$, d.h.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

Eine häufige Fehlerquelle bei der Behandlung von thermodynamischen Problemen rührt daher, daß man von "Wärmeinhalt" spricht. Während der Inhalt an innerer Energie ein sinnvoller Begriff ist, gibt es Wärmeinhalt nicht, wie im folgenden auseinandergesetzt wird.

d) Erster Hauptsatz der Wärmelehre

Der erste Hauptsatz besagt, daß Wärme eine Energieform ist. Diese Erkenntnis hat sich erst verhältnismäßig spät in der Physik herausgebildet. Etwa vor 1800 bestand die allgemeine Ansicht, daß Wärme ein Stoff ist, der bei Kontakt zweier Körper von einem zum andern übergeht. Rumford (Graf Rumford 1753 - 1814), ein amerikanischer Abenteurer und Erfinder, (der die Rumford-Suppe zur Armenspeisung einsetzte), entdeckte beim Bohren von Kanonenrohren, daß die Arbeit mit der entwickelten Wärme zusammenhängt, daß man immer wieder einen Körper durch Bearbeitung zum Glühen bringen kann, ohne daß der vermutete Wärmestoff knapp wird. Robert Mayer (1814 - 1878) fand als erster einen Zahlenwert für die Umrechnung von Wärmeinheiten in Arbeitseinheiten, indem er die Arbeit an einem idealen Gas berechnete und den Wert mit der Wärmekapazität verglich. Joule (James Prescott Joule 1818 - 1889) führte als erster genaue Messungen zum "Wärmeäquivalent" durch, indem er durch Reibung mechanische Arbeit in Temperaturerhöhung umsetzte. Es zeigte sich, daß Arbeit

vollständig in Wärme umgesetzt werden kann, während die umgekehrte Umwandlung i.a. nicht vollständig möglich ist. Hiermit befaßt sich der zweite Hauptsatz. Formal besagt der erste Hauptsatz, daß die einem System zugeführte Wärmemenge in einer Erhöhung der inneren Energie und einer Arbeitsleistung des Systems wiedergefunden wird

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

Da δW keine Zustandsvariable ist, ist auch δQ keine. Der Begriff der Wärme hat nur einen Sinn, wenn man ihn im Zusammenhang mit Übergang von thermischer Energie von einem Körper auf einen anderen gebraucht.

e) Wärmekapazität

Die Wärmekapazität verknüpft die Wärmezufuhr ΔQ mit der daraus resultierenden Temperaturerhöhung

$$\Delta Q = C \Delta T$$

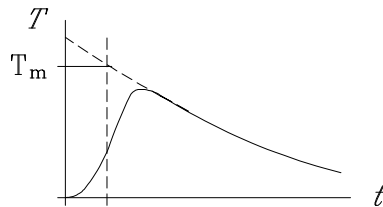


Abb. 207: Ermittlung der Mischtemperatur

C gibt die Wärmemenge an, die man einem Stoff zuführen muß, damit sich seine Temperatur um 1° erhöht. $c_m = C/m$ ist die spezifische Wärmekapazität, c /Anzahl der Mole die molare Wärmekapazität. Über sie kann man durch mikroskopische Betrachtungen Aussagen machen. Über die Wärmekapazität kann man bei einem Mischvorgang die Mischungstemperatur berechnen oder umgekehrt kann man über Mischvorgänge die Wärmekapazität bestimmen.

$$m_1 c_1 (T_1 - T_m) = m_2 c_2 (T_m - T_2)$$

Für genauere Messungen muß man die Wärmeabgabe an das Mischgefäß, den sogenannten Wasserwert und die Abkühlung bis zum Ablesen der Temperatur berücksichtigen.

2. Mikroskopische Betrachtung

a) Freiheitsgrade

Da sich bei einer Wärmezufuhr die Energie auf Translations-, Rotations-, Vibrations- und po-

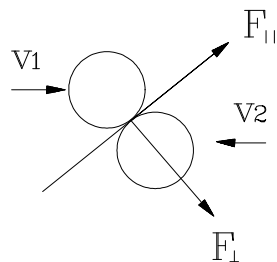


Abb.208: Beim Zusammenstoß von Kugeln wird praktisch keine Rotationsenergie übertragen

tentielle Energie verteilt, für die Temperaturerhöhung nur die Erhöhung der Translationsenergie maßgeblich ist, ist zur Berechnung der Wärmekapazität die Abzählung der verschiedenen

möglichen Bewegungsformen wichtig. Allgemein nennt man die Zahl der unabhängigen Ortskoordinaten, die notwendig sind, die Bewegung eines Moleküls zu beschreiben, seine Freiheitsgrade.

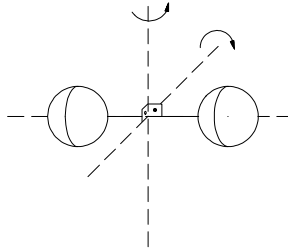


Abb. 209: Anzahl der Freiheitsgrade einer Hantel

In der Thermodynamik fallen einige dieser Bewegungsformen weg, weil sie praktisch nicht angeregt werden. Z.B. verhalten sich einatomige Moleküle bei einem Stoß wie Kugeln mit glatter Oberfläche. Die wesentlichen Kräfte wirken senkrecht zur Tangentialfläche im Berührungspunkt. Daher werden sie bei Stoß praktisch nicht in Rotation versetzt.

Einatomige Gase haben daher nur die drei Translationsfreiheitsgrade. Zweiatomige Moleküle werden zu Drehungen um zwei Achsen senkrecht zur Verbindungslinie der Atome angeregt, aber nicht zu Drehungen um die Verbindungslinie. Sie haben daher 5 Freiheitsgrade. Im Prinzip kommen noch Vibrationsfreiheitsgrade dazu. Diese sind bei Zimmertemperatur meist nicht angeregt.

b) Gleichverteilungssatz

In der statistischen Mechanik wird gezeigt, daß im thermischen Gleichgewicht auf jeden Freiheitsgrad, von dem die Energie quadratisch abhängt, $1/2 kT$ an Energie pro Atom fällt. Wir können uns vorstellen, daß durch die häufigen Stöße gleich viel Energie auf die verschiedenen Bewegungsformen fällt. Die Temperatur ist also unabhängig von den Freiheitsgraden definiert durch

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_{trans}^2 \right\rangle = \frac{3}{2} kT$$

Man sieht dies leicht ein, da die Temperatur im idealen Gasgesetz steht. Hier sorgt sie für den Druck auf die Wand und dafür ist nur die Translation maßgeblich. Bei der Erhöhung der inneren Energie U muß man hingegen alle Freiheitsgrade berücksichtigen.

$$dU = \frac{f}{2} k dT + dE_{pot}$$

c) Beispiel: Ideales Gas

Zur Berechnung der Wärmekapazität gehen wir vom ersten Hauptsatz aus

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

und berücksichtigen, daß beim idealen Gas $\frac{\partial U}{\partial V} = 0$ ist. Die Wärmekapazität hängt davon ab, ob bei konstantem Volumen oder konstantem Druck gearbeitet wird, da bei Veränderung des Volumens Arbeit geleistet wird, d.h. bei gleicher Temperaturerhöhung mehr zugeführte Wärme erforderlich ist.

α) $V = \text{const}$

$$dW = pdV = 0$$

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = c_V dT$$

$$dU = \frac{f}{2} R dT$$

$$c_V = \frac{1}{2} f R$$

Dies ist die molare Wärmekapazität eines idealen Gases für konstantes Volumen.

β) $p = \text{const}$

Bei konstantem Druck kommt die Volumenarbeit pdV hinzu. Da $pV = RT$ für ein Mol und $p = \text{const}$, ist diese $pdV = RdT$

$$dQ = \frac{f}{2} R dT + R dT = (c_V + R) dT$$

Man erkennt, daß $c_p > c_v$ und

$$c_p - c_v = R$$

$$\frac{c_p}{c_v} = \kappa = \frac{c_v + R}{c_v} = \frac{\frac{1}{2}fR + R}{\frac{1}{2}fR} = \frac{f+2}{f}$$

κ nennt man den Adiabatenkoeffizienten. Er spielt z.B. bei einer adiabatischen Zustandsänderung ($dQ = 0$) eine Rolle, für die gilt $pV^\kappa = p_0V_0^\kappa$. (s. Kap. E/1c)

d) Festkörper

Da sich Festkörper nur sehr wenig bei Temperaturerhöhung ausdehnen, fällt hier die Volumenarbeit pdV weg, und c_p und c_v sind gleich. Dafür spielt die potentielle Energie eine entscheidende Rolle und erhält $1/2 kT$ pro Freiheitsgrad an Energie wie die kinetische Energie.

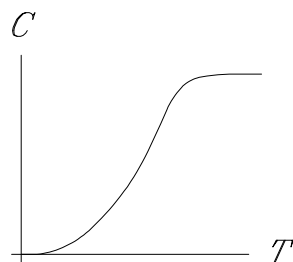


Abb.210: Abnahme der Wärmekapazität bei kleinen Temperaturen

Für drei Freiheitsgrade ergibt sich das Gesetz von Dulong-Petit (Pierre Louis Dulong 1785 - 1838, Alexis Thérèse Petit 1791 - 1820) $dQ = dU = 3RdT$

$$c_V = 25 \frac{\text{Joule}}{\text{Kmol}}$$

Für genügend hohe Temperaturen ist dieses Gesetz gut erfüllt (s. Tabelle I: Wärmekapazität fester Körper). Schwere Atome befolgen es schon bei Zimmertemperatur. Die Abnahme bei kleinen Temperaturen ist ein quantenmechanischer Effekt. Die Oszillatoren können nicht kontinuierlich mit kleineren Amplituden schwingen. Sie werden daher, wenn sie bei der minimalen Amplitude angekommen sind, der Energieverteilung entzogen. Man sagt, die Freiheitsgrade sind eingefroren.