

5.4 Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

In Kap. 5.3 haben wir (hoffentlich) gelernt, dass die Temperatur ein Maß für die Energie ist, die in der ungeordneten Wärmebewegung der Teilchen steckt. Wir wissen auch, wie diese Energie von der Molekülform (Anzahl der Freiheitsgrade) abhängt. Im Kapitel 5.4 wenden wir den aus der Mechanik bekannten **Energieerhaltungssatz** auf thermodynamische Systeme an. Die **innere Energie** eines thermodynamischen Systems kann auf verschiedene Weise verändert werden, z.B. durch Zu- oder Abfuhr von **Wärme** oder mechanischer **Arbeit**. Wir fragen insbesondere nach der Wärmemenge, die nötig ist, um die Temperatur eines System um ein bestimmtes Maß zu erhöhen, d.h. nach der **Wärmekapazität**. Sie werden außerdem den Unterschied zwischen Wärmekapazität bei konstantem Volumen und Wärmekapazität bei konstantem Druck eines Gases sowie die Zustandsgröße **Enthalpie** kennen lernen.

5.4.1 Innere Energie

Die gesamte in der ungeordneten Bewegung der Teilchen gespeicherte Energie bezeichnen wir als **innere Energie U** . Die innere Energie ist damit eine **Zustandsgröße**. Die Temperatur ist ein Maß für die Energie der Teilchen (siehe Kap. 5.3). Die innere Energie U hängt damit natürlich von der Temperatur und der Anzahl der Teilchen (bzw. von Stoffmenge oder der Masse) im System ab.

- **Temperatur** \Leftrightarrow (kinetische) Energie der **ungeordneten Bewegung der Teilchen**

$$T \sim \bar{E}_{kin} \quad \bar{E}_{kin} = \frac{f}{2} kT$$

- Gesamte **Thermische Energie** im System bei N Teilchen

$$U = N \cdot \frac{f}{2} kT \quad U = nN_A \cdot \frac{f}{2} kT \quad (N_A k = R_m)$$

Innere Energie eines idealen Gases:

$$U = n \cdot \frac{f}{2} R_m T$$

[Gl. 5.4.1.]

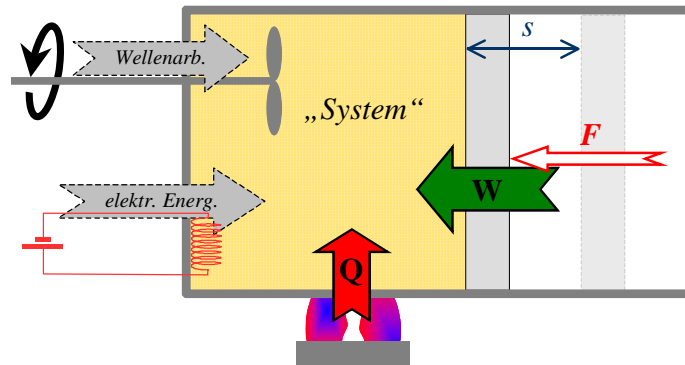
- **Die Innere Energie U ist eine Zustandsgröße**
- **Die Innere Energie U eines idealen Gas hängt nur von Temperatur ab, $U = U(T)$**
 - $U \Leftrightarrow T$
 - Zustände mit gleicher Temperatur haben die gleiche innere Energie U
 - U ist proportional zur Temperatur: $U \sim T$
 - U hängt **n i c h t** vom Druck p oder vom Volumen V ab!

Die innere Energie ändert sich durch jede Art von Energiezufuhr ins System oder Energieabgabe des Systems, z.B. bei einer Zustandsänderung $\textcircled{1} \rightarrow \textcircled{2}$: $\Delta U = U_2 - U_1$

Im Allgemeinen interessieren uns nur solche **Veränderungen** der inneren Energie, nicht jedoch die absolute Größe der inneren Energie. So spielt z.B. die chemische Energie des Systems keine Rolle, solange keine chemischen Reaktionen ablaufen. Ebenso ist die (sehr große!) in den Atomkernen (bzw. der Masse) gespeicherte Energie nur dann von Bedeutung, wenn Kernreaktionen ablaufen.

➤ Veränderung der **inneren Energie U** eines Systems z.B. durch ...

- **Wärmezufuhr / Wärmeabgabe Q**
- **Volumenänderungsarbeit W**
(Bsp.: Kolben wird mit **Kraft F** um **Weg s** verschoben)
- mech. Arbeitszufuhr ohne Vol.-Veränderung
(z.B. Welle, Rührer, ...)
- Elektrische Energie
- etc. ...



5.4.2 Wärme und (Volumenänderungs-) Arbeit

Die wichtigsten Energieformen, die die innere Energie eines Systems verändern können sind **Wärme Q** und (Volumenänderungs-) **Arbeit W** .

➤ **Wärme Q** ist die Energie, die auf Grund einer Temperaturdifferenz zwischen zwei Systemen übertragen wird.

Die **Richtung** des Energieflusses ist dabei immer: **hohe Temperatur** → **niedrige Temperatur** !

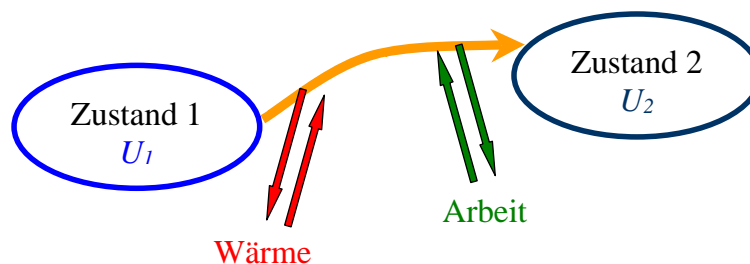
➤ **Volumenänderungsarbeit W** ist die Energie, die bei Kompression oder Expansion eines Fluids übertragen wird

Eine Volumenänderung ist wegen der Druckkräfte immer mit einer Übertragung von mechanischer Arbeit verbunden (Mechanik: „**Arbeit = Kraft * Weg**“)

- Kompression: Volumen wird kleiner, dem System wird Arbeit **zugeführt**
- Expansion: Volumen wird größer, das System gibt Arbeit **ab**

➤ **Anfangs- und Endzustand** des Systems haben bestimmte Werte der **inneren Energie U** unabhängig davon, ob Energie in Form von **Wärme Q** und/oder **Arbeit W** ausgetauscht wurde

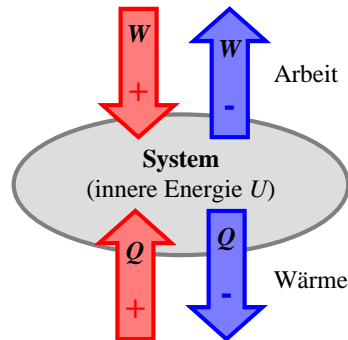
➤ **Die Innere Energie U** ist eine **Zustandsgröße!** (beschreibt „Lage“ des Systems)



➤ **Wärme** und **Volumen-Änderungsarbeit** sind **Prozessgrößen**
(werden beim Prozess ausgetauscht, sind vom „Weg“ im Zustandsdiagramm abhängig)

- Wir verwenden die folgende **Vorzeichenkonvention** für alle Energien, die dem System zugeführt werden bzw. vom System abgegeben werden:

+	-
System wird Energie zugeführt	System gibt Energie ab
$W > 0$	$W < 0$
bzw.	bzw.
$Q > 0$	$Q < 0$



WARNUNG: Diese Konvention ist wird zwar so in den meisten Büchern verwendet – aber leider nicht in allen! Es gab schon Studenten, die in der Klausur Formeln aus verschiedenen Büchern mit verschiedenen Konventionen kombinierten (und damit natürlich nur unsinnige Resultate erhielten!)

Bsp.: Ein Motor („System“) gibt insgesamt (Summe über alle Prozessschritte) Arbeit **ab**, damit ist $W_{ges} < 0$. Wenn wir den Nutzen gerne als positive Größe hätten, dann definieren wir die „Nutzarbeit“ als $W_{Nutz} = -W_{ges}$, damit ist $W_{Nutz} > 0$.

Wärme Q

Wenn zwei Körper mit verschiedenen Temperaturen in Kontakt kommen, dann „strömt“ Wärme vom heißen zum kalten Körper. In den meisten Fällen¹ erhöht sich dadurch die Temperatur des zuvor kalten Körpers. Die Wärmemenge ΔQ , die für eine Temperaturerhöhung um ΔT benötigt wird, ist proportional zu ΔT :

➤ $\Delta Q \sim \Delta T \quad \Leftrightarrow \quad \Delta Q = C \cdot \Delta T \quad (C : \text{Wärmekapazität, } [C] = \frac{\text{J}}{\text{K}}) \quad [\text{Gl. 5.4.2.}]$

ΔQ ist außerdem proportional zur Stoffmenge n bzw. der Masse m des betrachteten Systems:

➤ $\Delta Q \sim n \cdot \Delta T \quad \Leftrightarrow \quad \Delta Q = n C_m \cdot \Delta T \quad (C_m : \text{Molare Wärmekapazität, } [C_m] = \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}) \quad [\text{Gl. 5.4.3.}]$

➤ $\Delta Q \sim m \cdot \Delta T \quad \Leftrightarrow \quad \Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T \quad (c : \text{spezifische Wärmekapazität, } [c] = \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}) \quad [\text{Gl. 5.4.4.}]$

Volumenänderungsarbeit W

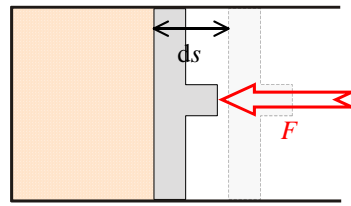
Wir betrachten einen Kolben, der in einem Zylinder um die Strecke ds verschoben wird. Die **Arbeits-Zufuhr** beim Verschieben des Kolbens ist dann

➤ $dW = F \cdot ds \quad \text{mit } F = p \cdot A \quad \Leftrightarrow \quad dW = p \cdot A ds$

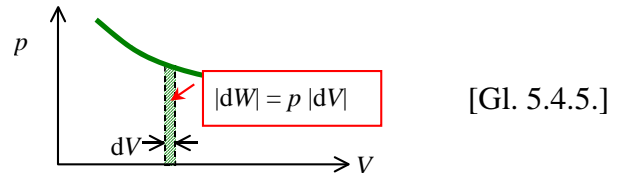
Wir haben hier so gerechnet, als sei im Außenraum der Druck $p=0$! Wenn außen der normale Luftdruck herrscht, dann wird ein Teil der Kraft und ein Teil der Arbeit durch den Luftdruck aufgebracht. Für die Energiebilanz (z.B. bei einem kompletten Zyklus eines Motors) spielt dies letzten Endes keine Rolle, da beim Rückweg die entsprechende Arbeit vom System wieder nach außen abgegeben wird.

¹ Ausnahme: Wenn ein Phasenübergang (z.B. Schmelzen oder Verdampfen) stattfindet, dann kann die Temperatur trotz Wärmezufuhr oder Wärmeabfuhr konstant bleiben. Man spricht dann von „**latenter Wärme**“!

- Wird der Kolben in Kraft-Richtung bewegt, dann wird das **Volumen** um $|A \cdot ds|$ **kleiner**,
 $\Rightarrow dV = -A \cdot ds$

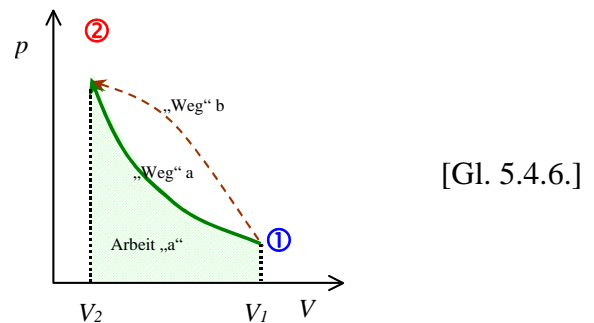


- Die **Arbeit** $dW = p \cdot A \cdot ds$ für eine infinitesimale Volumenänderung ist deshalb **$dW = -p \cdot dV$**



- Die Arbeit bei einer Zustandsänderung ① → ②, (z.B. bei Kompression $V_1 \rightarrow V_2$ mit $V_2 < V_1$) ergibt sich dann durch **Integration**:

$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) \cdot dV$$



- Der **Betrag** der Volumenänderungsarbeit ist also gleich der **Fläche** unter $p(V)$ -Kurve²!

$$|W| = \text{Fläche unter } p(V)\text{-Kurve}$$

- Die Arbeit ist eine **Prozessgröße**, sie ist abhängig vom „Weg“ $p(V)$ im p - V -Diagramm. Z.B. ist in der obigen Skizze die Arbeit auf „Weg a“ verschieden von der Arbeit auf „Weg b“, $W_{12_a} \neq W_{12_b}$!

Aus der **Vorzeichenkonvention** ergibt sich :

- Bei der Kompression ist W **positiv**: $V_1 > V_2 \Rightarrow W_{12} > 0 \Rightarrow$ **Energiezufuhr** !
- Bei der Expansion ist W **negativ**: $V_1 < V_2 \Rightarrow W_{12} < 0 \Rightarrow$ **Energieabgabe** !

² $dW = -p \cdot dV$ ist die *Volumenänderungsarbeit*. Die sogenannte „*technische Arbeit*“ (auch „*Wellenarbeit*“, engl. „*shaftwork*“) ist definiert als $dW_t = V \cdot dp$. Selbstverständlich ist auch die Volumenänderungsarbeit Arbeit im Sinne der Technik. Bei offenen Systemen ist es aber oft günstiger, anstatt der Fläche zur V -Achse ($dW = -p \cdot dV$) die Fläche zur p -Achse ($dW_t = V \cdot dp$) zu betrachten. Da wir in der Physikvorlesung zunächst geschlossene Systeme behandeln, werden wir dies nicht weiter vertiefen. Mehr über W_t können Sie in einem Buch oder einer Vorlesung über „*Technische Thermodynamik*“ (z.B. im Studiengang MB) lernen!

5.4.3 Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

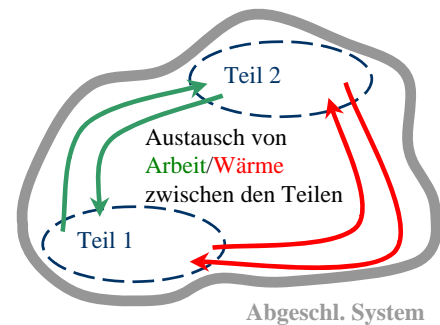
1842 erkannte **Julius Robert Mayer** (geb. 25.11.1814 in Heilbronn, gest. 20.3.1878 in Heilbronn) die Äquivalenz von mechanischer Arbeit und Wärme, d.h. er betrachtete als erster die Wärme als eine Energieform. 1845 bestimmte Robert Mayer das „mechanische Wärmeäquivalent“ und formulierte das Gesetz von der Erhaltung der Energie.

Als **ersten Hauptsatz der Thermodynamik** bezeichnen wir heute diese Erweiterung des Energiesatzes der Mechanik, die die innere Energie U des Systems mit einbezieht.

Energieerhaltung, „1.Hauptsatz der Thermodynamik“:

- **Im abgeschlossenen System ist der Gesamtbetrag der Energie konstant. Energie kann nicht erzeugt und nicht vernichtet werden.**
Energie kann lediglich von einer in eine andere Form umgewandelt werden. Z.B. können Wärmeenergie und mechanische Energie wechselseitig ineinander umgewandelt werden.

- Die Gesamtenergie eines abgeschlossenen thermodynamischen Systems ist konstant
- Energie kann aber z.B. als **Wärme** oder **Arbeit** zwischen Teilen des Systems ausgetauscht werden



- Es gibt kein „Perpetuum Mobile 1. Art“
(Ein „Perpetuum Mobile“ wäre eine Maschine, die Energie aus dem Nichts erzeugt)

Wird einem System bei einem Prozess (Anfangszustand ① → Endzustand ②) Energie zugeführt bzw. entnommen so verändert sich die **innere Energie U** des Systems. Die Energie-Zufuhr/Abgabe kann erfolgen in Form von ...

Änderung der inneren Energie

=

dem System zugeführte Arbeit + Wärme

- Wärme Q_{12}
- Volumenänderungsarbeit W_{12}

Wir können diese Kernaussage des ersten Hauptsatzes in verschiedener Weise durch Formeln beschreiben:

- Zugeführte Wärme oder Arbeit vergrößert, abgeführte Wärme oder Arbeit verkleinert die innere Energie:

$$U_2 - U_1 = Q_{zu} - |Q_{ab}| + W_{zu} - |W_{ab}| \quad [\text{Gl. 5.4.7.}]$$

- Wenn wir die Vorzeichenkonvention beachten, dann müssen die zu-/abgeführte Energiegrößen nicht getrennt aufgeführt werden. Ob Energie ins System hinein oder heraus fließt ergibt sich ja bereits aus dem Vorzeichen von Q_{12} bzw. W_{12} :

$$U_2 - U_1 = Q_{12} + W_{12}$$

[Gl. 5.4.8.]

- Alternativ können wir eine (endliche) Veränderung der inneren Energie mit ΔU , die zugeführte/abgeführte Wärme bzw. Arbeit mit ΔQ bzw. ΔW bezeichnen:

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

[Gl. 5.4.9.]

- Häufig ist es nützlich, zunächst infinitesimal kleine Änderungen der inneren Energie zu betrachten, die durch infinitesimal³ kleine Zufuhr/Abfuhr von Wärme bzw. Arbeit bewirkt werden:

$$dU = dQ + dW$$

[Gl. 5.4.10.]

- Wenn man nun noch die Volumenänderungsarbeit durch $dW = -p dV$ ausdrückt, erhält man

$$dU = dQ - p dV$$

[Gl. 5.4.11.]

5.4.4 Wärmekapazität

Eine Energiezufuhr (als **Wärme**) führt zu einer Erhöhung der inneren Energie U und damit zu einer **Temperaturerhöhung**

- Die **Temperaturerhöhung** ist proportional zur zugeführten Energie
- Als **Wärmekapazität** wird bezeichnet die

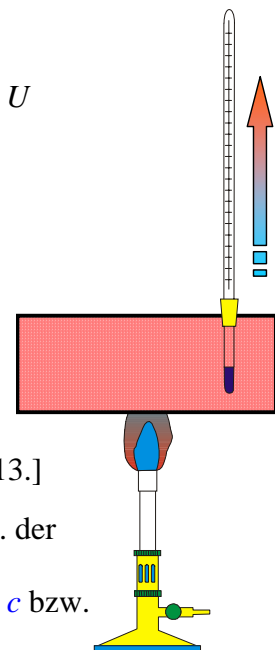
Energiezufuhr / Temperaturänderung , $C = \frac{dQ}{dT}$ [Gl. 5.4.12.]

Die Wärme, die zu einer gewissen Temperaturveränderung zu- oder abgeführt werden muss, berechnet sich demzufolge zu ...

- $dQ = C \cdot dT$ oder $\Delta Q = C \cdot \Delta T$ oder $Q_{12} = C \cdot (T_2 - T_1)$ [Gl. 5.4.13.]

Da die Wärme (und damit auch die Wärmekapazität) von der Stoffmenge bzw. der Masse abhängen, können wir diese Gleichungen wahlweise mit der Wärmekapazität C des Systems oder mit der **spezifischen Wärmekapazität** c bzw. der **molaren Wärmekapazität** C_m schreiben:

- $Q_{12} = C \cdot (T_2 - T_1)$
 $Q_{12} = m \cdot c \cdot (T_2 - T_1)$
 $Q_{12} = n \cdot C_m \cdot (T_2 - T_1)$



[Gl. 5.4.14.]

- mit... C \Rightarrow Wärmekapazität (eines Körpers, des Systems)
- c \Rightarrow **spezifische Wärmekapazität** (eines Materials), **pro kg** !
- C_m \Rightarrow **molare Wärmekapazität** (eines Materials), **pro Mol** !

³ dU ist das (totale oder vollständige) Differential der Zustandsgröße U . Wärme Q und Arbeit W sind aber (wegabhängige) Prozessgrößen; sie haben nur unvollständige Differentiale. Mit „ dQ “ und „ dW “ sind also keinesfalls totale Differentiale gemeint. In manchen Büchern wird dies unterschieden durch die Schreibweise, z.B. $dU = \delta Q + \delta W$, $dU = \tilde{d}Q + \tilde{d}W$ etc.. Auf diese Feinheiten wird hier verzichtet.

Bei größeren Temperaturdifferenzen muss berücksichtigt werden, dass die Wärmekapazität (bzw. spezifische Wärmekapazität) von der Temperatur abhängt (vergl. Kap. 5.4.7 !).

Die obigen Formeln dürfen dann nur noch für (infinitesimal) kleine Temperaturveränderungen angewendet werden: $dQ = C \cdot dT$.

Die gesamte Wärme zur Temperaturerhöhung von T_1 auf T_2 ergibt sich dann durch Integration:

$$\text{➤ } Q_{12} = \int dQ = \int_{T_1}^{T_2} C(T) dT \quad [\text{Gl. 5.4.15.}]$$

5.4.5 Wärmekapazität idealer Gase

Gase dehnen sich bei Erwärmung normalerweise sehr stark aus. Wird einem Gas Wärme zugeführt, so kommt es darauf an, ob sich das Gas in einem Gefäß mit festem Volumen befindet oder ob der Druck konstant gehalten wird und sich das Volumen während der Wärmezufuhr vergrößert. Im letzteren Falle wird die Energiezufuhr durch Wärme nicht nur die innere Energie (und die Temperatur) vergrößern, sondern es wird auch noch Volumenänderungsarbeit verrichtet. Bei Gasen muss deshalb zwischen Wärmekapazität C_V **bei konstantem Volumen** (Index v , Kap. 5.4.5.1) und Wärmekapazität C_p **bei konstantem Druck** (Index p , Kap. 5.4.5.3) unterschieden werden.

In Festkörpern und Flüssigkeiten ist die Wärmeausdehnung (und damit der erwähnte Anteil der Volumenänderungsarbeit) so klein, dass zwischen C_p und C_V nicht unterschieden werden muss!

5.4.5.1 Wärmekapazität idealer Gase bei konstantem Volumen: C_V, C_{mV}, c_V

Ein Gas, das sein Volumen nicht verändert, verrichtet wegen $dW = -p dV$ keine Volumenänderungsarbeit. Die dem Gas zugeführte Wärmeenergie wird also vollständig in die innere Energie gesteckt und führt zur entsprechenden Temperaturerhöhung.

$$\text{➤ } V = \text{const.} \Rightarrow \text{keine Arbeit} \quad dW = 0$$

$$\Rightarrow 100 \% \text{ der Wärmeenergie für Temperatur-Erhöhung !}$$

$$\text{➤ } \text{Änderung der inneren Energie:} \quad dU = dQ|_{V=\text{const.}} + \cancel{dW}$$




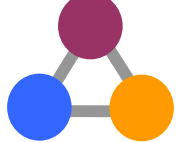
$$dU = dQ|_{V=\text{const.}} = n \cdot C_{mV} \cdot dT \quad [\text{Gl. 5.4.16.}]$$

Dabei ist C_{mV} die „molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen“. Aus der kinetischen

Theorie des idealen Gases ergibt sich für die innere Energie $U = n \frac{f}{2} R_m T$, für dU also

$dU = n \frac{f}{2} R_m \cdot dT$. Durch Vergleich mit [Gl. 5.4.16.] ergibt sich für alle (idealen) Gase die

$$\text{➤ } \text{molare Wärmekapazität bei konst. Vol. } C_{mV} : \quad C_{mV} = \frac{f}{2} R_m \quad [\text{Gl. 5.4.17.}]$$

Molekülform	f	C_{mV}	Bsp. (gemessene Werte)
1-atomig 	3	$\frac{3}{2} R_m = 12,47 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	He: 12,47 J/(mol K)
2-atomig, starr 	5	$\frac{5}{2} R_m = 20,79 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	Luft: 20,77 J/(mol K)
2-atomig, schwingend 	7	$\frac{7}{2} R_m = 29,10 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	Cl ₂ : 25,74 J/(mol K)
mehratomig, starr 	6	$\frac{6}{2} R_m = 24,94 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	CH ₄ : 26,19 J/(mol K)

5.4.5.2 Enthalpie H

Wie definieren zunächst rein formell eine neue energetische Zustandsgröße, die Enthalpie H (bzw.

die spezifische Enthalpie $h = \frac{H}{m}$): **Enthalpie : $H = U + p \cdot V$** [Gl. 5.4.18.]

Beachten Sie:

1. Die Enthalpie H ist gemäß dieser Definition eine **Zustandsgröße**, weil auch die innere Energie U , der Druck p und das Volumen V Zustandsgrößen sind.
2. Die Definition $H = U + p \cdot V$ ist nur möglich, weil U und pV die gleiche Einheit (Joule) haben: $[U] = \text{J}$, $[p \cdot V] = \text{J}$

(Dies bedeutet noch nicht automatisch, dass jede in dieser Weise gebastelte Zustandsgröße auch für irgend etwas nützlich wäre!)

Es zeigt sich, dass die Betrachtung der **Enthalpie** z.B. nützlich ist bei Prozessen, bei denen Energiezufuhr durch **Wärme** ...

- die Temperatur **nicht** erhöht (Schmelzen, Verdampfen, ... \Rightarrow „latente Wärme“) oder ...
- **nicht ausschließlich** die Temperatur bzw. innere Energie erhöht (Erwärmen eines Gase bei konst. Druck, Vol.-Ausdehnung, ein Teil der Energie \Rightarrow Ausdehnungsarbeit !)

Wir betrachten dazu die Änderung der Enthalpie dH , d.h. das „totale Differential“ von $H(U, V, p)$:

- Totales Differential von $H = H(U, V, p)$ (siehe Mathe-Buch oder Vorl. !):

$$dH = \frac{\partial H}{\partial U} dU + \frac{\partial H}{\partial V} dV + \frac{\partial H}{\partial p} dp$$

Für $H = U + p \cdot V$ ergibt sich damit

- $dH = dU + p dV + V dp$ [Gl. 5.4.19.]

Nach dem ersten Hauptsatz ist

$$dU = dQ + dW$$

$$dU = dQ - p dV$$

Damit wird dH zu

$$dH = dQ - \cancel{p dV} + \cancel{p dV} + V dp$$



$$dH = dQ + V dp$$

[Gl. 5.4.20.]

Wenn wir jetzt einen Prozess betrachten, bei dem einem Gas bei **konstantem Druck** ($p = \text{const.}!$) Wärme zugeführt wird, dann gilt:

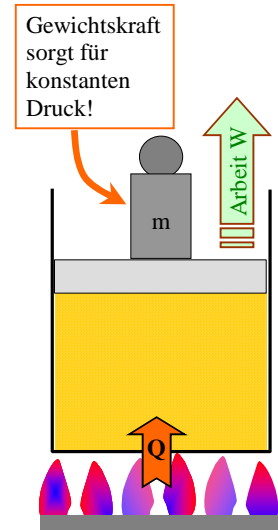
$$dH = dQ|_{p=\text{const.}} + \cancel{V dp}$$



Die Enthalpie-Änderung ist also gleich der bei konstantem Druck zugeführten Wärme:

$$dH = dQ|_{p=\text{const.}}$$

[Gl. 5.4.21.]



Wir führen dem System also Energie in Form von Wärme zu. Dies erhöht die innere Energie; im Beispiel erhöht sich die Temperatur des Gases. Allerdings ist die Erhöhung der inneren Energie geringer als die Wärmezufuhr, da sich das Gas ausdehnt und dabei wieder Energie in Form von Volumenänderungsarbeit nach außen abgibt!

Isobare Wärmezufuhr:

Wärmezufuhr erhöht die **Enthalpie**

- ◆ innere Energie
- ◆ Volumenänderungsarbeit

Phasenumwandlungen

Übergänge zwischen den Aggregatzuständen fest/flüssig/gasförmig (Schmelzen / Erstarren, Verdampfen / Kondensieren, Sublimieren / Desublimieren) sowie Übergänge zwischen verschiedenen Modifikationen eines Festkörpers werden **Phasenumwandlungen** genannt. Bei diesen Übergängen werden zum Teil erhebliche Energien zu- oder abgeführt. Z.B. werden benötigt

- bei 0°C zum Schmelzen von Eis zu Wasser 335 kJ/kg
- bei 100°C zum Verdampfen von Wasser 2257 kJ/kg

Dagegen braucht man nur 418 kJ/kg um flüssiges Wasser von 0°C auf 100°C zu erhitzen.

Bei Phasenübergängen wird Wärme zu- oder abgeführt, ohne dass sich die Temperatur ändert. Diese Wärme wird deshalb „**latente Wärme**“ genannt (Beispiel: Ein „Latentwärmespeicher“ speichert Energie durch Phasenumwandlung bestimmter Salze und kann u.U. eine Standheizung im Auto ersetzen). Die Wärmezufuhr, z.B. beim Schmelzen, geschieht bei konstantem Druck (und konstanter Temperatur), sie erhöht also direkt die **Enthalpie** des Systems.

Flüssiges Wasser bei 0°C hat eine um $\Delta h_s = 335 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ höhere spezifische Enthalpie als Eis bei 0°C.

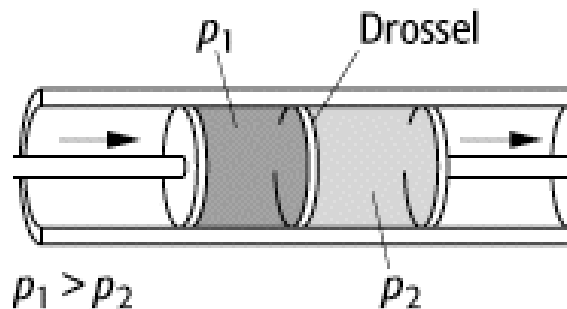
- Δh_s ist die spezifische **Schmelzenthalpie**

Wasserdampf bei 100°C hat eine um $\Delta h_v = 2257 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ höhere spez. Enthalpie als Wasser bei 100°C.

- Δh_v ist die spezifische **Verdampfungsenthalpie**

Ergänzung: Drosselprozess⁴, Joule-Thomson-Effekt

Ein Gas werde an einer Drossel vom Druck p_1 auf den kleineren Druck p_2 entspannt. Der Vorgang soll adiabatisch (d.h. ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung) ablaufen. Als Drossel kann ein Diaphragma, ein Ventil oder eine Kapillare verwendet werden. Vor und hinter der Drossel wird dabei ein konstanter Druck aufrechterhalten.



Bei **realen Gasen** beobachtet man im Gegensatz zum

idealen Gas dann eine Temperaturänderung (+ oder -!). Die Erklärung dafür sind die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen (siehe Kapitel 5.3.2, van der Waals'sche Zustandsgleichung!), die bei der Expansion überwunden werden müssen. Die Arbeit, die dazu gebraucht wird, verringert die innere Energie. Die Temperaturänderung kann mit Hilfe der van der Waals'schen Gleichung berechnet werden. Oberhalb der sogenannten Inversionstemperatur

$T_i = \frac{2a}{R_m b}$ (a, b : Konstanten in der van-der-Waals-Gleichung) erhöht sich die Temperatur;

unterhalb der Inversionstemperatur tritt eine Temperaturniedrigung auf.

Der Joule-Thomson-Effekt besitzt große praktische Bedeutung in der Kältetechnik, insbesondere bei der Luftverflüssigung nach dem Linde-Verfahren.

Nach dem 1. Hauptsatz ist die Änderung der inneren Energie ΔU (adiabatischer Prozess, keine Wärme!) gleich der Differenz der vom System bei ① aufgenommenen ($W_1 = p_1 V_1$) und der bei ② abgegebenen Volumenarbeit ($W_2 = -p_2 V_2$): $\Delta U = U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$. Daraus folgt ...

- $U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$
 $H_1 = H_2$!

- Beim **adiabaten Drosselprozess** bleibt die **Enthalpie H konstant!**

⁴ Da bei einem adiabaten Drosselprozess die Enthalpie konstant bleibt wurde die Enthalpie auch „Drosselfunktion“ genannt.

5.4.5.3 Wärmekapazität idealer Gase bei konstantem Druck: C_p , C_{mp} , c_p

Im letzten Kapitel wurde gezeigt [Gl. 5.4.21.], dass die Wärmezufuhr bei festem Druck gleich der Veränderung der Enthalpie des Systems ist:

$$\triangleright dH = dQ|_{p=const.}$$

Diese Wärmemenge hängt über die Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p (molare WK: C_{mp} , spezifische WK: c_p) mit der Temperaturveränderung zusammen:

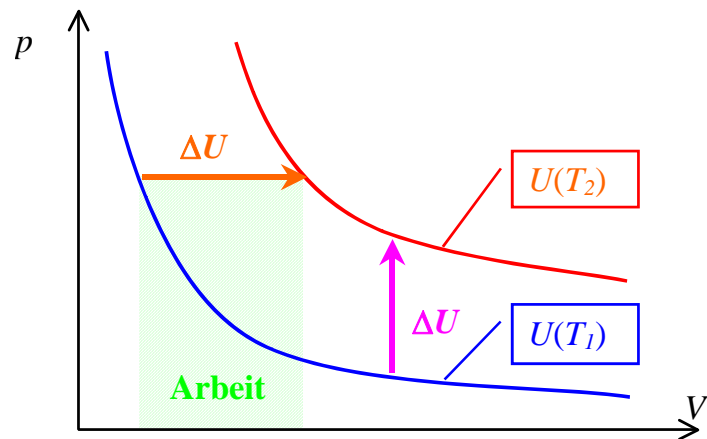
$$\begin{aligned} dH = dQ|_{p=const.} &= n \cdot C_{mp} \cdot dT \\ &= m \cdot c_p \cdot dT \end{aligned}$$

Nach [Gl. 5.4.19.] ist $dH = dU + p dV + V dp$. Bei **isobaren** Prozessen fällt der letzte Term weg.

$$\triangleright n \cdot C_{mp} \cdot dT = dU + p dV$$

☞ Da die innere Energie U eine Zustandsgröße ist und nur von der Temperatur T abhängt, kann die Veränderung von U beim **isobaren** Prozess auch durch einen gedachten **isochoren** Übergang zwischen den gleichen Temperaturen berechnet werden!

☞ zwischen gleichen Temperaturen:
 ΔU (isochor) = ΔU (isobar)



Mit $dU = n \cdot C_{mV} \cdot dT$ erhält man dann eine Beziehung zwischen den Wärmekapazitäten bei **konstantem Druck** und **konstantem Volumen**:

$$n \cdot C_{mp} \cdot dT = n \cdot C_{mV} \cdot dT + p dV$$

$$n \cdot (C_{mp} - C_{mV}) \cdot dT = p dV$$

$$\triangleright (C_{mp} - C_{mV}) = \frac{p}{n} \cdot \frac{dV}{dT} \quad \text{[Gl. 5.4.22.]}$$

Da $\frac{dV}{dT} > 0$ ist, folgt daraus:

$$C_{mp} > C_{mV}$$

Wärmezufuhr bei **konstantem Volumen** erhöht die innere Energie (und damit die Temperatur). Bei **isobarer Wärmezufuhr** dagegen wird ein Teil der Wärmeenergie in **Volumenänderungsarbeit** umgewandelt und vom System wieder abgegeben. Man braucht deshalb mehr Energie für die gleiche Temperaturerhöhung, die Wärmekapazität C_{mp} ist größer!

Um die in [Gl. 5.4.22.] auftretende Ableitung $\frac{dV}{dT}$ zu berechnen, betrachten wir ein **Ideales Gas**:

➤ **Ideales Gas:** $\frac{pV}{T} = nR_m$

$$V = \frac{n}{p} R_m \cdot T \Rightarrow \frac{dV}{dT} = \frac{n}{p} R_m \quad [\text{Gl. 5.4.23.}]$$

Einsetzen in [Gl. 5.4.22.] ergibt

➤ $(C_{mp} - C_{mV}) = + \frac{p}{p} \cdot \frac{n}{p} R_m$

➤ $C_{mp} = C_{mV} + R_m \quad [\text{Gl. 5.4.24.}]$

Die molaren Wärmekapazitäten bei **konstantem Druck** und **konstantem Volumen** unterscheiden sich gerade um eine Einheit der universellen Gaskonstanten R_m .

Mit Hilfe der **Anzahl der Freiheitsgrade f** (siehe Kap. 5.3) kann auch C_{mV} durch R_m dargestellt werden:

$$C_{mV} = \frac{f}{2} R_m$$

➤ $C_{mp} = \frac{f}{2} R_m + R_m = \left(\frac{f}{2} + 1\right) R_m \quad [\text{Gl. 5.4.25.}]$



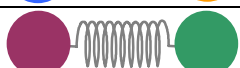
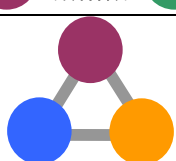
Das Verhältnis („Kappa“) der Wärmekapazitäten bei **konstantem Druck** und **konstantem Volumen**

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{mp}}{C_{mV}} = \frac{c_p}{c_V}$$

heißt „**Adiabatexponent**“ (oder auch „Isotropenexponent“) und ist eine wichtige Stoffeigenschaft. Beim Verhältnis spielt es natürlich keine Rolle, ob man die Wärmekapazität, die molare (pro Mol!) Wärmekapazität oder die spezifische (pro kg!) Wärmekapazität verwendet.

$$\kappa = \frac{C_{mp}}{C_{mV}} = \frac{\left(\frac{f}{2} + 1\right) R_m}{\frac{f}{2} R_m} = 1 + \frac{2}{f}$$

[Gl. 5.4.26.]

Molekülform	f	$\kappa = 1 + \frac{2}{f}$	Bsp. (gem. Werte κ)
1-atomig 	3	1,67	He: 1,67
2-atomig, starr 	5	1,40	Luft: 1,40
2-atomig, schwingend 	7	1,29	Cl ₂ : 1,35
mehratomig, starr 	6	1,33	CH ₄ : 1,32

5.4.6 Wärmekapazität bei Festkörpern Dulong-Petitsches-Gesetz

Bei **Festkörpern** sitzen die Atome an festen „Gitterplätzen“ und können nur Schwingungen um die Ruhelage im Kristall ausführen. Mit den 3 Schwingungsrichtungen (x,y,z) erhalten wir $f = 6$ **Freiheitsgrade**. Aus diesem einfachen Modell ergibt sich die molare Wärmekapazität eines Festkörpers zu

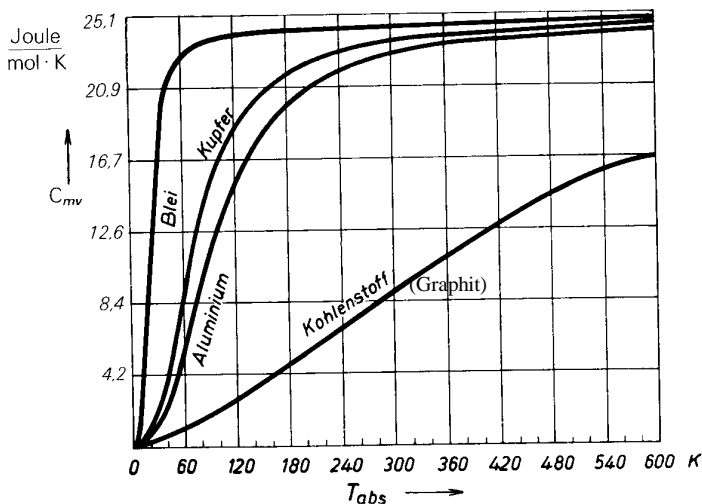
$$C_{mV} = \frac{6}{2} R_m = 24,94 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad (\text{Dulong-Petitsches-Gesetz}) \quad [\text{Gl. 5.4.27.}]$$

Anmerkung: In Festkörpern ist die Wärmeausdehnung so klein, dass zwischen C_p und C_v nicht unterschieden werden muss: $(C_{mp} - C_{mV}) = \frac{p}{n} \cdot \frac{dV}{dT} = \frac{p}{n} \cdot \underbrace{\gamma}_{=3\alpha} V \approx 0$

Tatsächlich ist die Wärmekapazität eines **realen Festkörpers** meist kleiner als der Wert nach Dulong-Petit. Bei tiefen Temperaturen ($T \rightarrow 0$) strebt die Wärmekapazität sogar gegen Null ($C_{mV} \rightarrow 0$). Bei Temperaturen, die groß gegen die sogenannte „**Debye-Temperatur**“ T_D (Materialkonstante) sind, geht die Wärmekapazität der Festkörper asymptotisch gegen den Dulong-Petit-Wert $C_{mV} = 3R_m$. Die molare Wärmekapazität C_{mV} hängt lediglich vom Verhältnis $\frac{T}{T_D}$ ab. Je

größer T_D , desto langsamer nähert sich die Wärmekapazität dem Grenzwert (siehe dazu auch nächstes Kapitel oder Physikbuch, Kapitel „Festkörperphysik“!). Beispiele:

Pb: $T_D = 88 \text{ K}$, Cu: $T_D = 345 \text{ K}$, Al: $T_D = 428 \text{ K}$, Diamant: $T_D = 1860 \text{ K}$,



Abhängigkeit der molaren Wärmekapazität C_{mV} fester Stoffe von der Kelvin-Temperatur

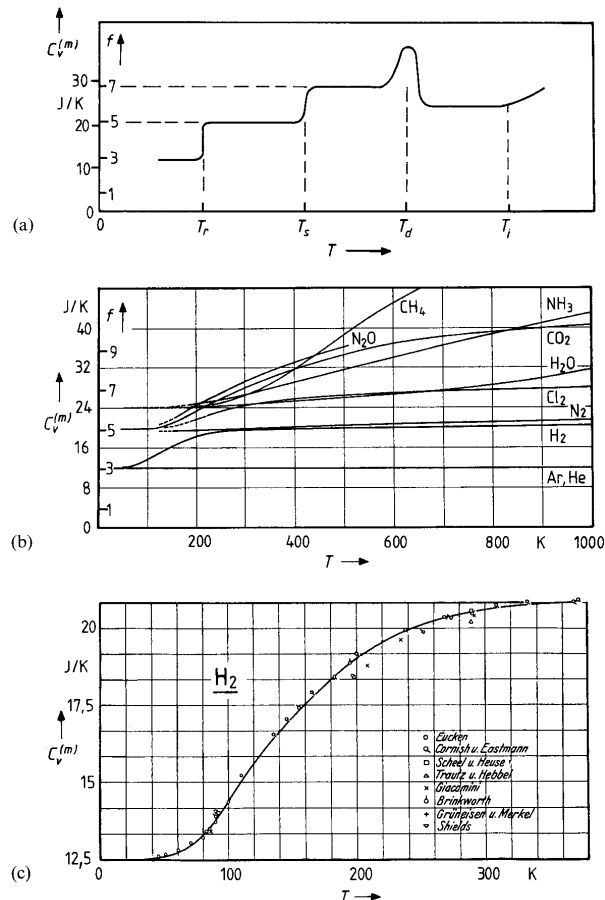
5.4.7 Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität

Nicht nur die Wärmekapazität der Festkörper sondern auch die der Gase ist von der Temperatur abhängig (Abb. b). Im Kapitel 5.3 hatten wir gefunden, dass die Wärmekapazität wesentlich durch die **Anzahl der Freiheitsgrade** f bestimmt wird.

Wie kann sich aber die Anzahl der Freiheitsgrade mit der Temperatur ändern?

Als Freiheitsgrad zählt jede Energieform, die am thermodynamischen Energieaustausch teilnimmt. Bei tiefen Temperaturen wird die mittlere thermische Energie $\bar{E}_f = \frac{1}{2} kT$ natürlich kleiner, d.h. im Mittel werden die Translations- und Rotationsbewegungen langsamer und die Amplitude der Schwingungen wird kleiner. In der klassischen Physik gibt es aber keine Erklärung dafür, dass sich die Zahl der Freiheitsgrade verkleinert!

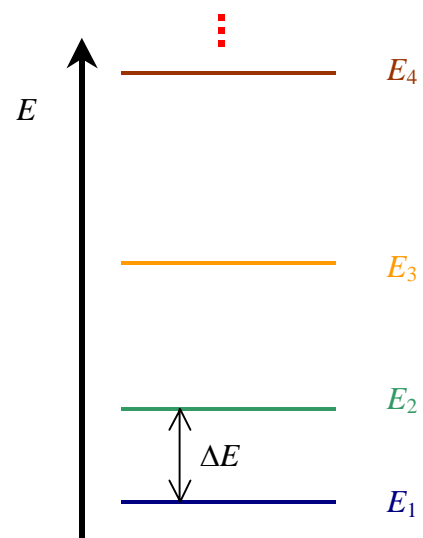
- Z.B. sollte ein Molekül, das bei Zimmertemperatur rotieren kann, auch bei tiefen Temperaturen noch rotieren können (nur eben langsamer!).



Die Wärmekapazität der Gase scheint sich in „Stufen“ zu ändern (Abb. a, schematisch). Bei tiefen Temperaturen (unter ca. 90 K) benimmt sich z.B. das H₂-Molekül wie ein (einatomiges!) Edelgas ohne Rotationsfreiheitsgrade ($f = 3 + 0$), bei Zimmertemperatur dagegen wie ein 2-atomiges, starres (Hantel-) Molekül ($f = 3 + 2$).

- Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität der Gase und Festkörper kann ohne **Quantenphysik** nicht erklärt werden!
- Bei tiefen Temperaturen nimmt die Anzahl der Freiheitsgrade ab!
Man sagt die „**Freiheitsgrade frieren ein**“

In der **Quantenphysik** können Elektronen, Atome, Moleküle etc. nicht mehr beliebige Energien annehmen. „Erlaubt“ sind vielmehr nur **diskrete Energiewerte** (z.B. die Energiestufen, die ein Elektron in der Atomhülle annehmen kann). Diese Einschränkung der möglichen Energiewerte gilt auch für Schwingungs- und Rotationszustände eines Moleküls.



Ein Energieniveau mit einer um ΔE größeren Energie kann beim thermodynamischen Energieaustausch (durch Stöße) nur angeregt werden, wenn die mittlere thermische Energie $\bar{E}_f = \frac{1}{2}kT$ in der Größenordnung von ΔE liegt.

- Freiheitsgrad ist „eingefroren“ falls $\frac{1}{2}kT \ll \Delta E$
 „offen“ falls $\frac{1}{2}kT \gg \Delta E$

Auf Grund der Geschwindigkeits- und Energieverteilung nimmt die spezifische Wärmekapazität allerdings nicht schlagartig zu. Die Anregung eines Freiheitsgrades wird dadurch über einen größeren Temperaturbereich verteilt, bei Wasserstoff z.B. erstreckt sich der Übergangsbereich bei der Anregung der Rotation über den Temperaturbereich von ca. 80 K bis ca. 250 K.