

Wärmelehre (Thermodynamik)

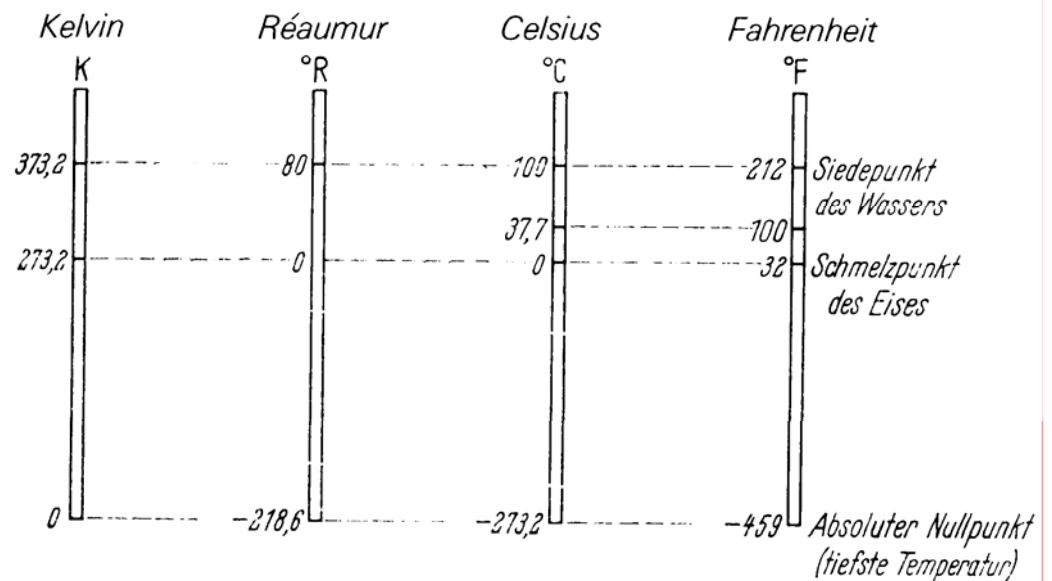
8. Wärme und Temperatur

8.1 Einführung

- **Wärme** ist ein Maß für Energie die nötig ist die **Temperatur** eines Körpers zu ändern
- **Temperatur** ist ein Maß für die kinetische Energie von Teilchen in Gas, Flüssigkeit oder Festkörper; Temperatur ist Basisgröße des SI-Systems; Einheit ist Kelvin (K)

- gesamte in einem Körper gespeicherte kinetische Energie (Wärmebewegung) ist **Wärmeenergie**, oder **Wärmemenge** des Stoffes

- nur **ungeordnete Bewegung** der Teilchen (in einem Gas) ist Wärme, nicht gleichsinnige Bewegung aller Teilchen
- Beschreibung der Bewegung der 6×10^{23} Teilchen eines Moles mit **klassischer Mechanik nicht möglich**: Man betrachtet statistische (makroskopische) Mittelwerte



Zum Vergleich verschiedener Temperaturskalen

- **Temperatur** ist solch ein **Mittelwert**, hat also keine Bedeutung für ein einzelnes Teilchen
- **Messung** der Temperatur: Ausdehnungsthermometer, Thermoelemente, Widerstandsthermometer, Dampfdruckthermometer, Pyrometer

8.2 Wärmeenergie

- **Veränderung der Temperatur** eines Stoffes verbunden mit **Energieaustausch** mit Umgebung (Wärmeleitung oder Mischung)
- meist: Stoffe werden in Kontakt mit anderen gebracht, die andere Temperatur haben
Beispiel: mischt man 1 kg Wasser von 300 K mit 1 kg Wasser von 400 K, erhält man 2 kg Wasser mit einer Temperatur von 350 K
- **Gesetz:** Wärmemenge geht immer vom Körper mit **höherer** Temperatur zu Körper mit **geringerer** Temperatur über
- Gegenteil wäre kein Widerspruch zum **Energieerhaltungssatz**, aber widerspricht zweitem Hauptsatz der Thermodynamik: Entropie (Unordnung) eines abgeschlossenen Systems wird maximal (vgl. Kap.12.5)
- **Wärmeübergang** ist erst **beendet**, wenn beide Körper dieselbe Temperatur angenommen haben
- häufig verwendete **Symbole:** Q und W
- SI-Einheit: **Joule (J)**
- früher auch **Kalorie (cal):** ist Wärmemenge die nötig ist, ein Gramm Wasser (bei $T=287,65\text{ K}$ bzw. 15°C) um 1 K zu erwärmen (entsp. **4.19 J**)
- $1\text{ J} = 1\text{ Ws} = 1\text{ Nm} = 1\text{ kgm}^2/\text{s}^2 = 0,23885\text{ cal} = 6,24146 \times 10^{18}\text{ eV}$

8.3 Wärmekapazität, spezifische Wärme

- **Wärmekapazität C** (Einheit J K^{-1}) ist die Wärmemenge, um die Masse m um 1 K zu erwärmen

$$C = c \cdot m$$

- Quotient $c = C/m$ heißt **spezifische Wärme(kapazität)**; ist Wärmemenge pro Gramm, die Temperatur um 1 K ändert (Einheit: $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$); ist **materialspezifisch**
- statt auf Masse kann man Wärmemenge auch auf ein Mol beziehen: **Molwärme** oder **molare Wärmekapazität** (Einheit: $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) -> oft bei Reaktionswärmern
- **Wärmemenge**, nötig zur **Erwärmung** eines Körpers von T_1 auf T_2 :

$$Q = mc(T_2 - T_1) = mc\Delta T = C(T_2 - T_1) = C\Delta T$$

- **spezifische Wärme** ist für nicht zu große ΔT konstant
- bei Austausch von Wärmemengen gilt **Energieerhaltungssatz**
- abgeschl. System \Rightarrow Summe aller ausgetauschter Wärmemengen ist Null $\sum_{i=1}^n Q_i = 0$
- Experiment in Gefäß (Kalorimeter): Wärmekapazität muss auch berücksichtigt werden

Beispiel: Körper 1 wird in Flüssigkeit 2 getaucht, die man zuvor in Kalorimeter füllt

$$0 = Q_1 + Q_2 + Q_{\text{Kalorimeter}}$$

$$0 = C_1(T_{\text{Ende}} - T_1) + C_2(T_{\text{Ende}} - T_2) + C_{\text{Kalorimeter}}(T_{\text{Ende}} - T_{\text{Kalorimeter}})$$

$T_1, T_2, T_{\text{Kalorimeter}}$... Anfangstemperaturen

Versuch W 25 spez. Wärme

$$c_{\text{Wasser}}(20^\circ\text{C}) = 4,2 \text{ J g}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$c_{\text{Cu}}(20^\circ\text{C}) = 0,38 \text{ J g}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$c_{\text{Pb}}(20^\circ\text{C}) = 0,13 \text{ J g}^{-1} \text{K}^{-1}$$

- **Beispiel:** 80 Liter Wasser einer Temperatur von 45°C werden mit 10 Liter Leitungswasser von 15°C gemischt. Wie ist die Temperatur des Gemisches?

Lösung: abgegebene Wärme = aufgenommene Wärme

d.h. $m_1 c_1 (T_1 - T_M) = m_2 c_2 (T_M - T_2)$

$$\frac{m_1 c_1}{m_2 c_2} = \frac{T_M - T_2}{T_1 - T_M}$$

$$T_M = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} = \left(\frac{80 \cdot 45 + 10 \cdot 15}{80 + 10} \right) ^\circ\text{C} \approx 41,7^\circ\text{C}$$

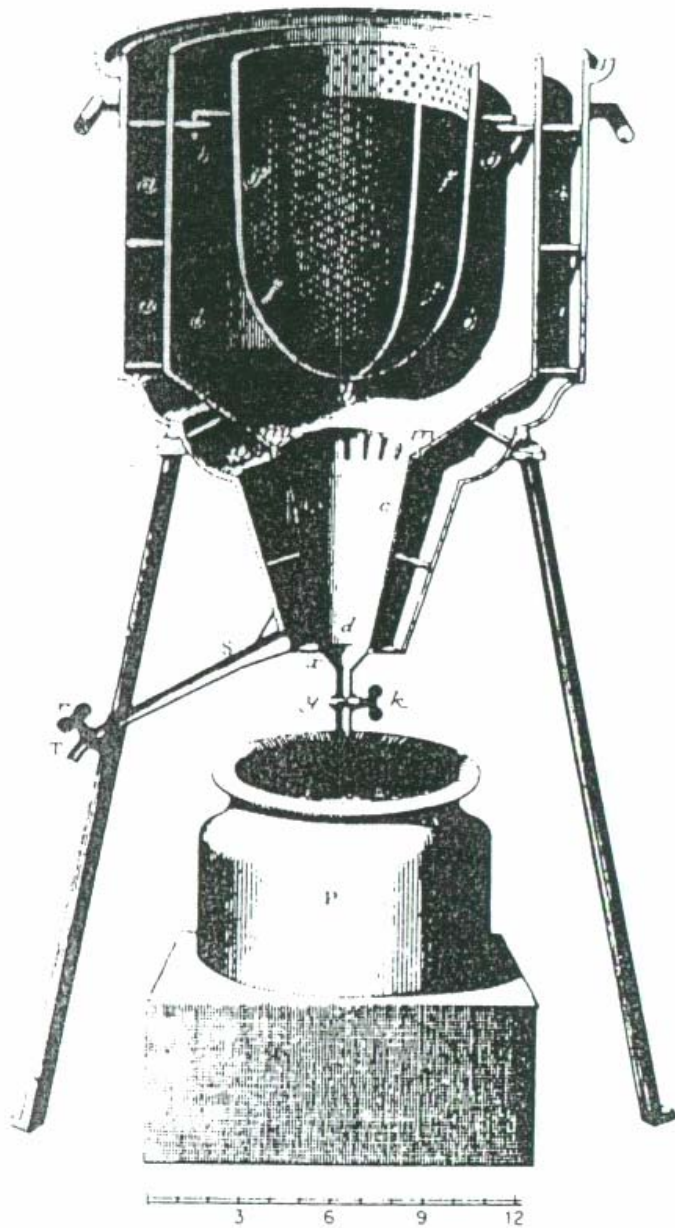
- **Beispiel:** 50 cm³ heißes Hg (Dichte $\rho = 13,59 \text{ g cm}^{-3}$, $c_{\text{Hg}} = 0,12 \text{ Jg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) von 65°C wird in einen Al-Becher ($T=12^\circ\text{C}$) von $m_{\text{AL}} = 120 \text{ g}$ gegossen ($c_{\text{Al}} = 0,896 \text{ Jg}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Welche Temperatur nimmt das Hg dabei an?

$$m_{\text{Hg}} = \rho \cdot V = (13,59 \cdot 50) \text{g} = 679,5 \text{g}$$

$$T_M = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2} = \frac{679,5 \cdot 0,12 \cdot 65 + 120 \cdot 0,896 \cdot 12}{679,5 \cdot 0,12 + 120 \cdot 0,896} ^\circ\text{C} \approx 34,9^\circ\text{C}$$

- Auf welche Temperatur hätte sich Tee abgekühlt? ($c_W = 4,19 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$)

Lösung: auf ca. 47°C

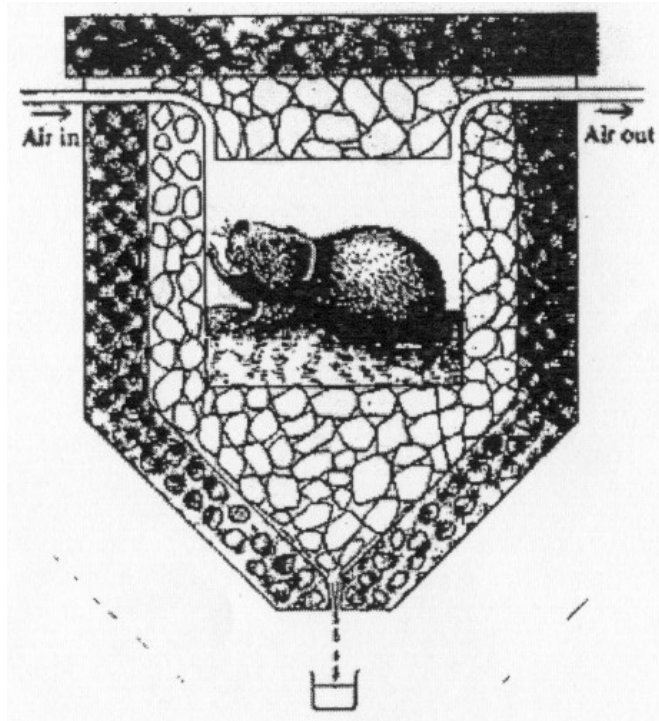


Eis-Kalorimeter (1780-1790)
von Lavoisier und Laplace:

1 Unze C verbrannt:
6 Pfund und 2 Unzen
Wasser geschmolzen:
-413 kJ/mol

heute: -394 kJ/mol

Lavoisier (1780):



... Die **Atmung** ist also eine **Verbrennung**, natürlich sehr langsam, aber sonst genauso wie die von Kohle. Sie findet im Inneren der Lunge statt, ohne Licht auszusenden, weil der Feuerstoff, gleich wenn er freigesetzt wird, durch die Feuchte dieser Organe absorbiert wird. Die Verbrennungswärme wird dann auf das Blut übertragen, das die Lunge durchströmt, und so im ganzen Tier verteilt ...

- **Kalorimetrie:** Bestimmung der Wärmekapazität eines Stoffes bzw. Messung von ausgetauschten Wärmemengen
- auch **Reaktionswärme** mit Kalorimeter messenbar
- **Wasser** hat höchste spezifische Wärme von allen festen und flüssigen Stoffen: Stabilisierung des Klimas

8.4 Temperaturskalen

- Basisgröße der Wärmelehre: **Temperatur in K**; ist durch Tripelpunkt des Wassers festgelegt (Temperatur, bei der Wasser in allen 3 Aggregatzuständen gleichzeitig im thermodynamischen Gleichgewicht auftritt - vgl. Kap. 13.3)
- $T_{\text{Tripel}}(\text{Wasser}) = 273,16 \text{ K}$; 1 K Temperatursteigerung dehnt ideales Gas um 1/273,16-fache seines Volumens
- Alternativ: absolute Temperaturskala ist definiert durch Eispunkt des Wassers ($T=273,15 \text{ K}$; bei $p=101325 \text{ Pa} = 1 \text{ atm}$)
- Celsius-Skala: $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$; $100^\circ\text{C} = 373,15 \text{ K}$, d.h. Verschiebung der absoluten Temperaturskala um 273,15 K (1742 von A. Celsius als 100teilige Skala vorgeschlagen)
- Umrechnung von $^\circ\text{C}$ bzw. Grad Fahrenheit
- 100°F entspricht ungefähr 37°C

$$t_{\circ\text{C}} = T - 273,15 \text{ K}$$

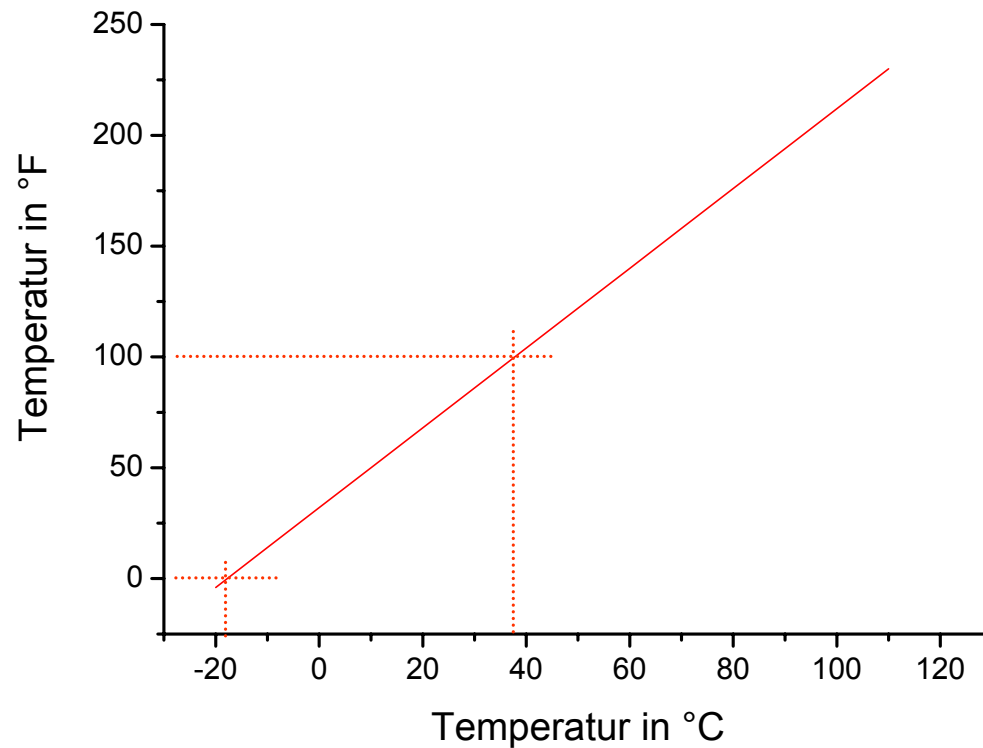
$$t_{\circ\text{F}} = 1,8(T - 273,15 \text{ K}) + 32 \text{ K}$$

$$t_{\circ\text{F}} = 1,8t_{\circ\text{C}} + 32^\circ\text{C}$$

Spezifische Wärmekapazitäten c (in $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$) von Flüssigkeiten und Festkörpern bei verschiedenen Temperaturen.

Ether	20°C	$2,250 \cdot 10^3$
Wasser	0°C	$4,218 \cdot 10^3$
	20°C	$4,182 \cdot 10^3$
	40°C	$4,179 \cdot 10^3$
	60°C	$4,185 \cdot 10^3$
	80°C	$4,197 \cdot 10^3$
Eis	-10°C	$2,303 \cdot 10^3$
	-30°C	$1,884 \cdot 10^3$
Glas	0°C	$0,494 \cdot 10^3$
	20°C	$0,837 \cdot 10^3$
Stahl	20°C	$0,461 \cdot 10^3$
Cu	20°C	$0,377 \cdot 10^3$

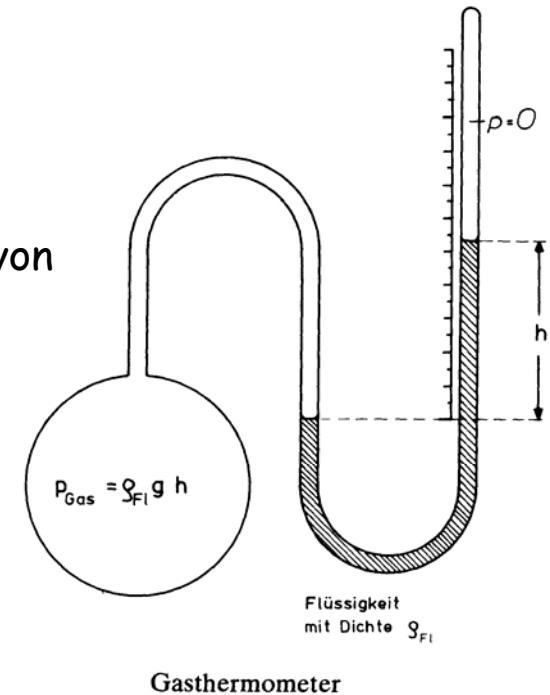
- **Fahrenheit, Daniel Gabriel**, deutscher Instrumentenbauer und Physiker, *24.5.1686 Danzig, †16.9.1736 Den Haag
- konstruierte 1714 das erste Thermometer mit Quecksilber als Thermometerflüssigkeit
- stellte das erste brauchbare Aräometer her
- erste geeichte Temperaturskala (Fahrenheit-Skala)
- heute noch gebräuchlich, aber keine SI-Einheit



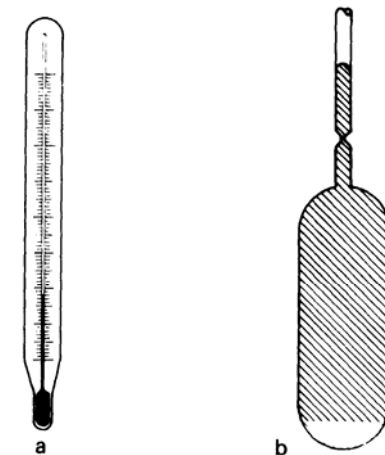
8.5 Temperaturmessung

- **Ausdehnungsthermometer** nutzt Tatsache, dass Ausdehnung von Gasen oder Flüssigkeiten in kleinem Temperaturbereich linear zur Temperaturänderung ist (Kap. 13.1)
- **Gasthermometer** misst Temperatur über Druckänderung entsprechend 2. Gay-Lussacschem Gesetz (Kap. 9.2):

$$p = p_0 \frac{T}{273,15 \text{ K}}$$

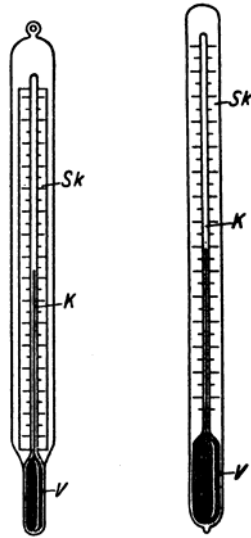


- **Flüssigkeitsthermometer:** häufig mit Hg gefüllte Glaskapillare (von -38°C bis $+600^{\circ}\text{C}$) mit Ablesegenauigkeiten bis zu 0,01 K; auch organische Flüssigkeiten (bis -190°C)
- stimmt **Hg-Thermometer** bei 0°C und bei 100°C , dann Fehler bei 50°C von ca. 0,1 K (Nichtlinearität des Ausdehnungskoeffizienten)
- **Fieberthermometer:** bei Abkühlung reißt Hg-Faden, so bequeme nachträgliche Ablesung



Quecksilberthermometer.
(a) Gesamtansicht, (b) Verengung der Kapillare beim Fieberthermometer

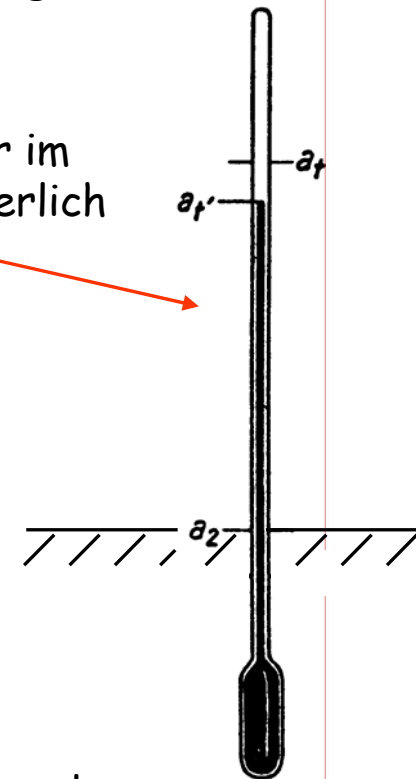
- Einschluss- und Stabthermometer; letztere aus kompaktem dickwandigem Glas für hohe Temperaturen (hoher Gasdruck über Hg-Säule)



- Fehlmessung durch unterschiedliche Temperatur im Reservoir und im Faden: **Fadenkorrektur** erforderlich
- wenn Fadentemperatur T_{Faden} konstant:

$$a_t - a'_t = \alpha \cdot (T_{\text{Anzeige}} - T_{\text{Faden}}) \cdot (a'_t - a_2)$$

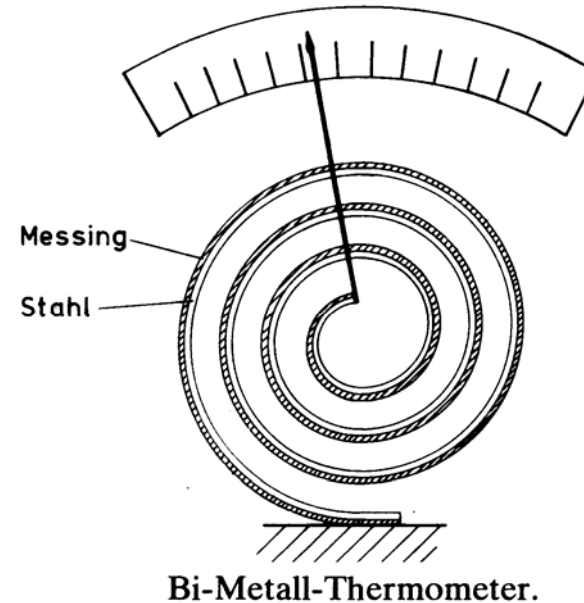
ist Fadenkorrektur, d.h. die am Skalenteil a'_t abzulesende Temperatur ist um $a_t - a'_t$ zu berichtigen, wenn der Hg-Faden $a'_t - a_2$ Gradteile über a_2 herausragt und eine mittlere Temperatur von T_{Faden} besitzt



- α ist Differenz der Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Fadenflüssigkeit (für Hg in Thermoglas $\alpha = 1,58 \times 10^{-4}$; für Hg in Quarzglas $\alpha = 1,80 \times 10^{-4}$)
- Fehler kann mehrere 10 K sein! \Rightarrow Für genaue Messungen **Eintauchtiefe** berücksichtigen!
- weiterer Fehler: Nullpunktdepression; ist thermische Nachwirkung der Erhitzung des Glases; Nullpunkt wird um 0,2 ... 0,6 K erniedrigt, wenn vorher hohe Temperatur gemessen wurde (Erholung nach 12 - 24 h)

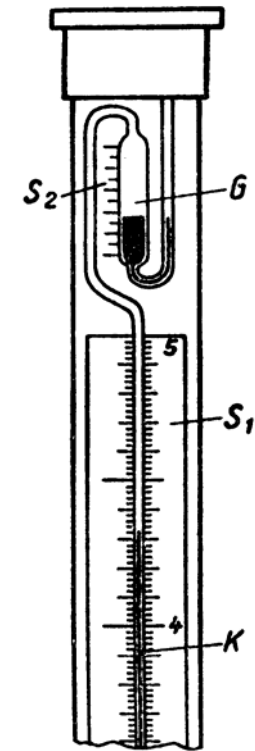
- spezielle Form: **Beckmann-Thermometer** für die Messung sehr kleiner Temperaturdifferenzen in der Kalorimetrie bis 0,001 K
- Kapillare K umfasst nur 1 ... 5 K (S_1); Einstellung des richtigen Temperaturbereichs durch oberes Hg-Reservoir (S_2)

- **Bi-Metall-Thermometer** besteht aus zwei Metallschichten mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungs-koeffizienten (Kap. 13.1)
- bei Temperaturänderung: Zeigerbewegung; relativ ungenau: ca. 1% relativer Fehler



- **Bimetall-Schalter** werden oft als elektrische Schutzschalter gegen Überhitzung eingesetzt

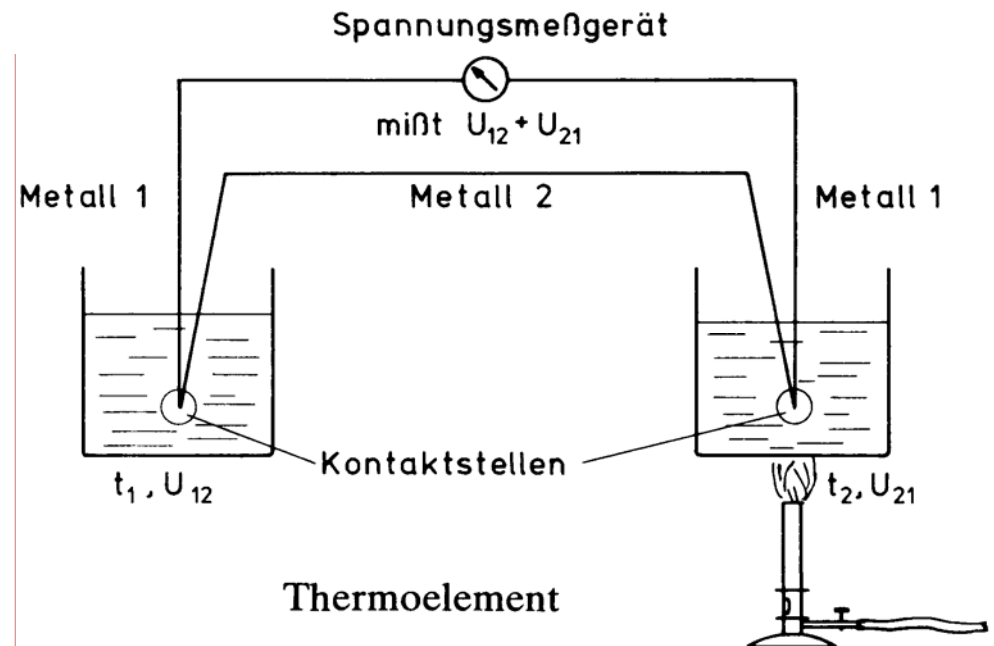
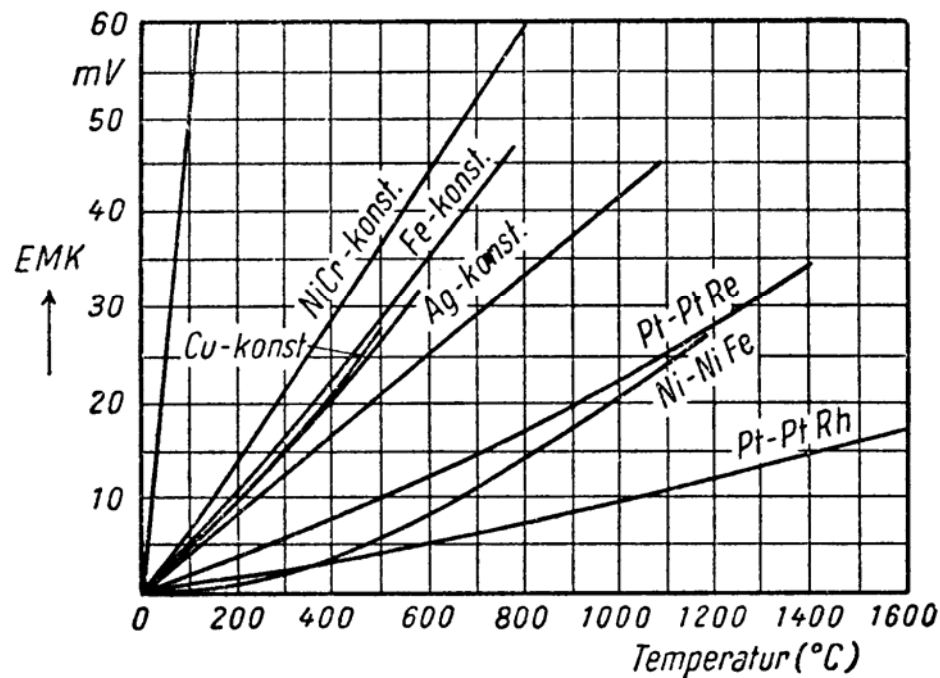
Versuch W 13 Bi-Metallstreifen



BECKMANN-
Thermometer

- **Thermoelemente** bestehen aus Drähten unterschiedlicher Metalle oder Legierungen, z.B. Cu und Konstantan (60%Cu-40%Ni)
- im **offenen Stromkreis** entsteht Thermospannung die proportional zu ΔT ist (kleine ΔT)
- **thermoelektrischer Effekt**: in Stromkreis aus zwei verschiedenen Metallen fließt Strom, wenn Lötstellen auf unterschiedlichen Temperaturen sind (Seebeck 1821)

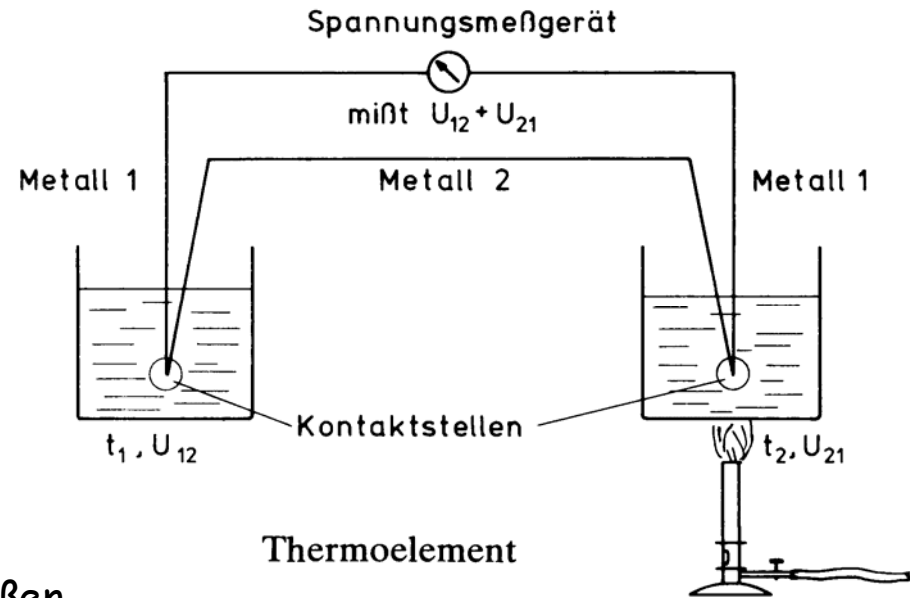
Thermospannung einiger Elemente



Versuch W8

Thermoelement

- Spannungen U_{12} und U_{21} sind **Kontaktspannungen**; bei $\Delta T = 0$ sind sie entgegengesetzt gleich groß
- Messung erfolgt gegen Referenztemperatur (oft 0°C)
- **sehr genaue Messungen möglich**; kleine Wärmekapazität, daher kleine Objekte messbar mit hoher Geschwindigkeit
- **Eichung** ist notwendig für genaue Messungen
- kommerzielle Geräte haben **Kennlinie** für großen Temperaturbereich gespeichert und besitzen „Eispunkt-Spannungs-Generator“, d.h. nur noch ein Schenkel des Thermoelementes nötig
- TE sind weniger für sehr tiefe Temperaturen geeignet ($< 70\text{K}$), denn dort wird **Thermokraft** ($\Delta U/\Delta T$) kleiner, ist nichtlinear
- **Widerstandsthermometer** beruhen auf Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur
- häufig Pt-Widerstand von $100\ \Omega$ bei RT; $\Delta R/R=0,39$ für $\Delta T = 100\text{K}$ (Bezeichnung: PT100)
- Widerstand lässt sich genau messen: daher **große Genauigkeit** ($10^{-4}\ \text{K}$); keine Referenztemperatur nötig
- heute Standard für genaue Messungen im Bereich von $T = -190\dots 630^\circ\text{C}$



aus Katalog „Conrad Electronic“

- Temperaturen können aber auch bei niedrigen Werten (um Raumtemperatur) durch die Auswertung der Strahlung im **IR-Bereich** gemessen werden
- Emissionsgrad der Oberfläche (s. Kap. 17.9)
- auch zur Messung der **Körpertemperatur**
- Wellenlängen-Maximum der spektralen Verteilung bei 37°C ist ca. $10\ \mu\text{m}$ (fernere Infrarot)



Infrarotthermometer

5 Infrarot-Thermometer IR1

Messen Sie Temperaturen auch an unzugänglichen Stellen schnell und zuverlässig! Mit dem Infrarot-Thermometer IR1 ist dies ohne Problem machbar. Sie brauchen das Messobjekt dazu nicht mal berühren. Und die Bedienung ist mit einer Taste denkbar einfach. Besonders vorteilhaft ist die kurze Messzeit von nur 0,5 Sekunden. Durch die Data-Hold-Funktion muss das Display zur Messung nicht einsehbar sein. Die Lieferung erfolgt inkl. Bedienungsanleitung.

Technische Daten: Spannungsversorgung 9-V-Block (nicht im Lieferumfang) · Messbereich -18°C bis $+260^{\circ}\text{C}$ · Auflösung $0,5^{\circ}\text{C}$ · Genauigkeit $\pm 2\%$ oder 2°C · Ansprechzeit 500 ms · Betriebstemperatur 0°C bis 50°C · Emissionsgrad 0,95 (fest eingestellt) · Optische Auflösung 6:1 · Spektrale Empfindlichkeit $7 - 18\ \mu\text{m}$ · Abm. (L x B x H) $152 \times 101 \times 38\ \text{mm}$ · Gewicht 227 g.

12 05 82-77

€ 76.95



- Kompakte Abmessungen
- Ansprechzeit 500 ms
- Mit und ohne Laser erhältlich
- Ideal für Messungen an drehenden Teilen und unzugänglichen Stellen

Infrarot-Thermometer IR1L

Ausführung wie IR1, jedoch ist dieses Gerät mit einem zusätzlichen Fixierlaser ausgestattet, mit welchem der zu messende Punkt genau anvisiert und erfasst werden kann.

12 05 80-77

€ 127.95

Übungsaufgaben zu Kap. 8: Wärme und Temperatur

In den Aufgaben wird die spezifische Wärmekapazität des Wassers $c_w = 4,19 \text{ J/g K}$ zugrunde gelegt.

695. Welche Anfangstemperatur hat eine glühende Kupferkugel von der Masse $m = 63 \text{ g}$, die, in 300 g Wasser von 18°C geworfen, dieses auf 37°C erwärmt? ($c = 0,385 \text{ J/g K}$)

696. 200 g Wasser werden in ein Kalorimetergefäß aus Kupfer von der Masse $m = 151 \text{ g}$ gegeben, wonach eine Temperatur von $18,6^\circ\text{C}$ gemessen wird. Nach Einbringen von 85 g Kupfer, das zuvor auf $98,5^\circ\text{C}$ erwärmt wurde, steigt die Temperatur auf $21,4^\circ\text{C}$. Welcher Wert ergibt sich hiernach für die spezifische Wärmekapazität des Kupfers?

698. In einer Badewanne befindet sich 220 l Wasser von 65°C . Wieviel kaltes Wasser von 14°C muß zugegossen werden, damit eine Mischtemperatur von 45°C entsteht?

9. Ideale Gase

9.1 Zustandsgrößen, Zustandsgleichung

ideales Gas:

1. Durchmesser der Atome ist vernachlässigbar klein gegen mittleren Atom- bzw. Molekülabstand und
2. es besteht keine Wechselwirkung untereinander (höchstens elastische Stöße, d.h. keine innere Reibung)

- alle realen Gase bei hohen Temperaturen und niedrigem Druck gut als ideales Gas zu beschreiben; starke Abweichung in der Nähe der Kondensationstemperatur
- insbesondere Edelgase: hier genügen Raumtemperatur und Luftdruck
- Der Zustand eines jeden idealen Gases lässt sich durch sogenannte **Zustandsgrößen** oder **Zustandsvariable** beschreiben: **Druck, Volumen und Temperatur**

- bei gegebener Gasmenge sind diese thermodynamischen Zustandsgrößen direkt voneinander abhängig:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \text{const.} = nR \quad \text{also auch:} \quad pV = nRT$$

Zustandsgleichung des idealen Gases

- R ist allgemeine Gaskonstante ($R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), n ist Anzahl der Mole
- thermodynamischer Zustand ist also **eindeutig** bestimmt, wenn außer n **zwei Zustandsgrößen** bekannt sind
- Normalbedingungen: $T_0 = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$; $p_0 = 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} = 101325 \text{ Pa}$
- **molares Volumen**: $V_0 = 22,4 \text{ l} \Rightarrow$ ist Volumen das 1 Mol bei Normalbedingungen einnimmt

- **Beispiel:** Wenn man Luft ($T=20^\circ\text{C}$) auf den vierten Teil zusammenpresst, steigt der Druck auf den 6-fachen Wert. Wie weit erwärmt sich die Luft? (Voraussetzung: kein Wärmeaustausch mit der Umgebung (= adiabatisch (s.u.)))

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{p_2 V_2 T_1}{p_1 V_1} \text{ mit } p_2 = 6p_1 \text{ und } V_2 = \frac{1}{4}V_1$$

$$T_2 = \frac{6p_1 V_1 T_1}{4p_1 V_1} = \frac{6}{4}T_1 = 1,5T_1 = \underline{\underline{439,8 \text{ K}}} \hat{=} 166,6^\circ\text{C} \text{ (nicht etwa } 30^\circ\text{C!!)}$$

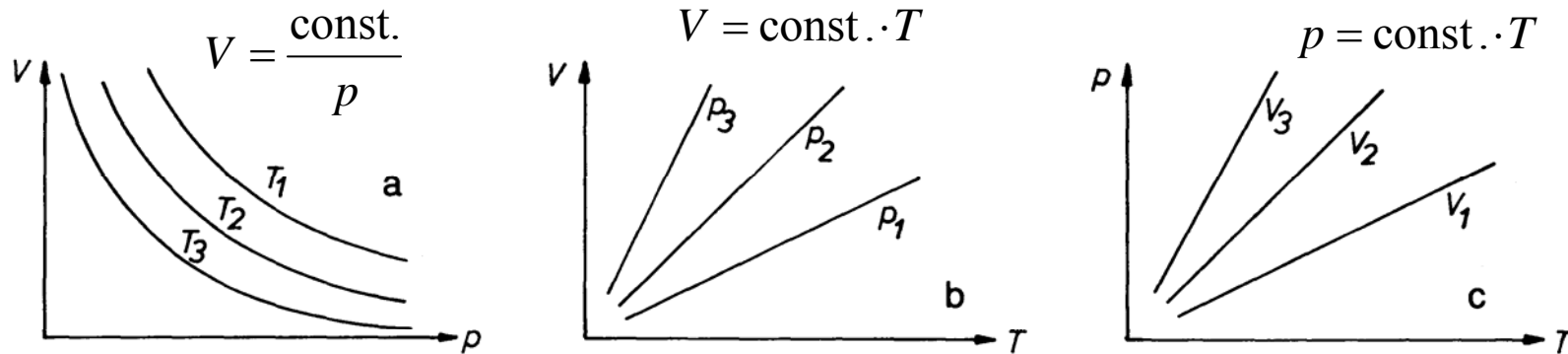
- Temperaturen immer in **Kelvin** einsetzen!

9.2 Zustandsänderungen

- noch einfachere Beziehungen, falls eine Größe konstant
- **Boyle-Mariotte'sches Gesetz:** $pV = \text{const.}$ (isotherme Prozessführung: $T = \text{const.}$)

- für **isochore** Prozessführung ($V = \text{const.}$): $\frac{p}{T} = \text{const.}$ bzw. $p = \text{const.} \cdot T$

- und für **isobare** Prozessführung ($p = \text{const.}$): $\frac{V}{T} = \text{const.}$ bzw. $V = \text{const.} \cdot T$



(a) Isothermen des idealen Gases, $T_1 > T_2 > T_3$. (b) Isobaren des idealen Gases, $p_1 > p_2 > p_3$. (c) Isochoren des idealen Gases, $V_1 > V_2 > V_3$.

- Umformung im Fall des isobaren Prozesses:

$$\frac{V}{T} = \text{const.} \Rightarrow V = V_0 \frac{T}{T_0} \quad T/T_0 \text{ fungiert hier als Volumenausdehnungskoeffizient}$$

mit $t_{\text{Celsius}} = T - 273,15 \text{ K} \Rightarrow V = V_0 \left(1 + \frac{t_{\text{Celsius}}}{273,15 \text{ K}} \right)$ ist 1. Gay-Lussac'sches Gesetz

- Klammerausdruck wieder: **Volumenausdehnungskoeffizient** für ideale Gase
- für isochoren Prozess: 2. Gay-Lussac'sches Gesetz

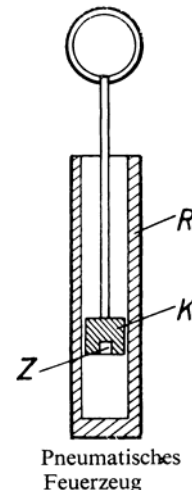
$$p = p_0 \left(1 + \frac{t_{\text{Celsius}}}{273,15 \text{ K}} \right)$$

9.3 Adiabatische Zustandsgleichungen

- wenn keine Wärmeenergie mit Umgebung ausgetauscht wird heißt Prozess: **adiabatisch**
- adiabatische Zustandsgleichungen sind dann:
- Gl. (1) ist **Poissonsche Gleichung**
- **Adiabatenkoeffizient** κ ist Verhältnis der spezifischen Wärme eines isobaren und isochoren Prozesses:

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v}$$

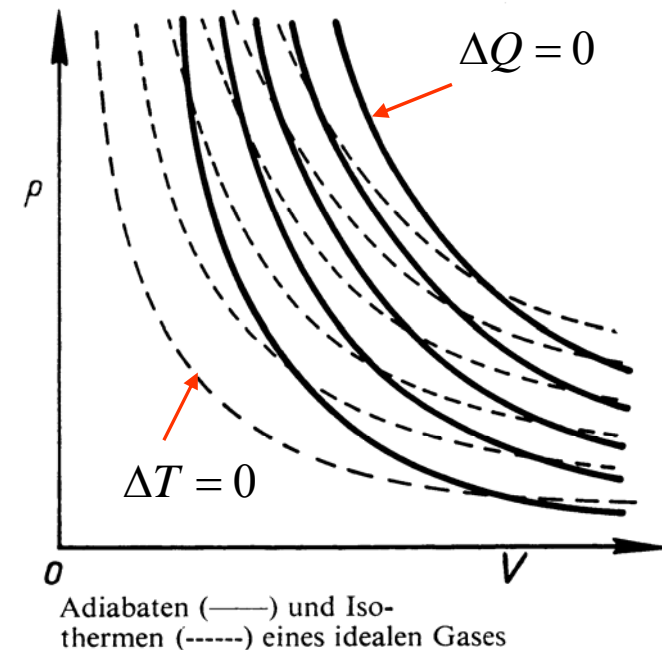
- ist für reale Gas spezifisch z.B. O_2 : $\kappa = 1,3$ oder He: $\kappa = 1,5$ (vgl. Kap. 10.6)
- Beispiele: Schall, Verbrennungsmotor
- pneumatisches Feuerzeug:
- leicht entzündliches Material Z beginnt wegen adiabatischer Überhitzung zu brennen



$$pV^\kappa = \text{const.} \quad (1)$$

$$TV^{(\kappa-1)} = \text{const.}$$

$$Tp^{\left(\frac{1}{\kappa}-1\right)} = \text{const.}$$



9.4 Zustandsgleichung von Gasgemischen

- wenn mehrere verschiedene (als ideal angenommene) Gase sich in einem Gemisch befinden, dann breitet sich jedes über gesamtes Volumen aus
- beeinflussen sich nicht, jedes verhält sich so, als ob andere nicht da sind

- **Dalton'sches Gesetz:**
$$p = \sum_i p_i$$

- **Gesamtdruck = Summe der Partialdrücke**

- für jede Komponente gilt Zustandsgleichung $p_i V = n_i RT$

n_i ... in Mol gemessene Stoffmenge
des i-ten Gases

- damit gilt Zustandsgleichung des Gasgemisches:

$$pV = \sum_i p_i V = \sum_i n_i RT$$

- **Beispiel: Zusammensetzung von Luft (außer Wasser)**

Sauerstoff (O ₂)	20,93	Vol.%
Stickstoff (N ₂)	78,10	Vol.%
Argon (Ar)	0,93	Vol.%
Kohlenstoffdioxid (CO ₂)	0,03	Vol.%
Wasserstoff (H ₂)	0,01	Vol.%
Sonstige Edelgase	0,0024	Vol.%

Übungsaufgaben zu Kap. 9: Ideale Gase

750. Welches Verdichtungsverhältnis ist notwendig, um durch adiabatische Verdichtung die Lufttemperatur von 75°C auf 650°C zu steigern? ($c_p/c_v = 1,4$)

753. Auf welche Temperatur kühlt sich das in einer halbleeren Bierflasche enthaltene Kohlendioxid (18°C , $0,5$ bar Überdruck) ab, wenn der Verschuß plötzlich aufspringt und der äußere Luftdruck 1 bar beträgt? ($\kappa = 1,30$)

755. Luft von 0°C wird in zwei aufeinanderfolgenden Stufen adiabatisch verdichtet, wobei sich der Druck jedesmal verdoppelt. Welche Zwischen- und Endtemperatur wird dabei erreicht?

756. Der in einem Zylinder von 400 cm^2 Querschnitt bewegliche Kolben wird um 20 cm nach innen geschoben, wodurch sich der Druck der eingeschlossenen Luft adiabatisch verdoppelt. Wie groß ist das Anfangsvolumen im Zylinder? ($\kappa = 1,40$)

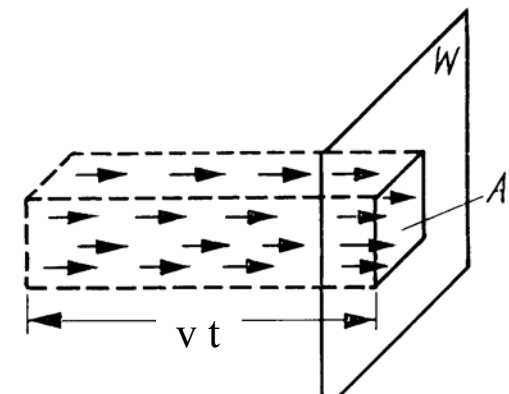
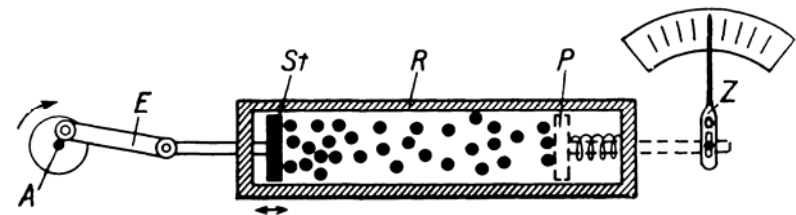
10. Kinetische Gastheorie

- **Druck und Temperatur** sind **Mittelwerte** physikalischer Größen einer Gesamtheit von Teilchen
- in kinetischer Gastheorie erfahren diese Mittelwerte eine **mikroskopische Deutung**
- Voraussetzung: **ideales Gas** (ungeordnete translatorische Bewegung der Moleküle, d.h. Wärmebewegung; Stöße untereinander und mit Wand sind elastisch)

10.1 Gasdruck

- Druck entsteht durch **elastische Stöße** mit den **Wänden**
- ein **Drittel** der Moleküle bewegt sich im Durchschnitt in einer Raumrichtung, davon die **Halfte** bewegt sich auf eine Wand zu
- zunächst angenommen: N Moleküle haben mittlere Geschwindigkeit v ; dann treffen auf Fläche A pro Zeiteinheit t alle Teilchen einer Säule vt
- Gasvolumen enthält pro Volumeneinheit $n = N/V$ Moleküle
- **Zahl der Stöße** pro Fläche A und Zeit t :

$$z = \frac{n vtA}{6 At} = \frac{nv}{6}$$



Zur Berechnung des Gasdruckes

- bei jedem Stoß wird ein Impuls von $2mv$ übertragen (Kap. 4.3), **Gesamtimpuls pro Zeit und Fläche** ist also

$$p = z(2mv) = \frac{nv}{6} 2mv = \frac{nmv^2}{3}$$

- Kraft auf Wand ist zeitliche Änderung des Impulses $F=dp/dt$, damit ist Gesamtimpuls pro Zeit und Fläche gleich **Kraft pro Fläche**, d.h. gleich dem **Druck**

10.2 Kinetische Energie und Temperatur

- wenn wir obige Gleichung mit Volumen erweitern: $pV = \frac{nmv^2}{3} V = \frac{Nm v^2}{3}$
- Vergleich mit Zustandsgleichung $pV=n RT$: $\frac{Nm v^2}{3} = nRT$ mit $\frac{m}{2} v^2 = E_{kin} \Rightarrow$

$$\frac{m}{2} v^2 = \frac{3}{2} \frac{nR}{N} T = \frac{3}{2} kT$$

$k = nR/N = R/N_A = 1,3805 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ ist **Boltzmann-Konstante**

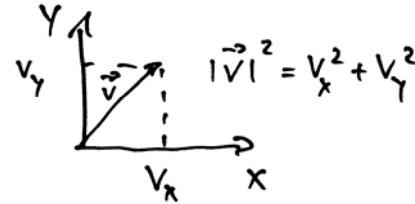
$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ist Zahl der Moleküle / Mol (**Avogadro-Konstante** oder **Loschmidt-Konstante**)

- **kinetische Energie** der Gasteilchen ist **proportional** zur **absoluten Temperatur** des Gases
- es gibt niedrigste Temperatur, bei der kin. Energie Null ist: **absoluter Nullpunkt**

10.3 Freiheitsgrade

- Teilchen bewegen sich in **3 Raumrichtungen** x, y, z ; Geschwindigkeitsvektor ist:

$$|\vec{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$



- kinetische Energie teilt sich in drei Raumrichtungen auf:

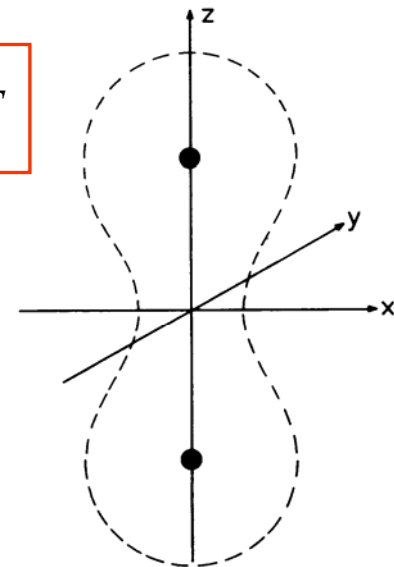
$$E_{\text{kin}} = \frac{m}{2} v^2 = \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

- durch Stöße ändert sich Richtung der Teilchen laufend, aber im Mittel alle drei Raumrichtungen (**Freiheitsgrade** der Translation) gleich beteiligt

wegen: $\frac{m}{2} v^2 = \frac{3}{2} kT$ ist dann **Energie je Freiheitsgrad**

$$\frac{1}{2} kT$$

- ist für **Edelgase** gut bestätigt (z.B. He, Ne), **stimmt nicht für Moleküle**, z.B. N_2
- hier existieren **zwei weitere Freiheitsgrade** der Rotation
- genaue Rechnung zeigt, dass wieder jeder dieser Freiheitsgrade $\frac{1}{2} kT$ beisteuert
- gesamte kin. Energie des **zweiatomigen Moleküls: $5/2 kT$**



zwei-atomigen Molekül
mit zwei Rotationsfreiheitsgraden

- bei **dreiatomigen Molekülen**, z.B Wasser: **6 Freiheitsgrade**: $E_{\text{kin}} = 3 kT$
- **Gleichverteilungssatz** (Äquipartitionstheorem): jeder Freiheitsgrad trägt mit $\frac{1}{2} kT$ zur kinetischen Energie eines Moleküls bei; für Mol gilt $\frac{1}{2} RT$ je Freiheitsgrad (wegen $k = R / N_A$)
- bei **hohen Temperaturen** bei Molekülen zusätzlich von Bedeutung: Freiheitsgrade durch **Schwingungen** der Atome gegeneinander

10.4 Geschwindigkeitsverteilung

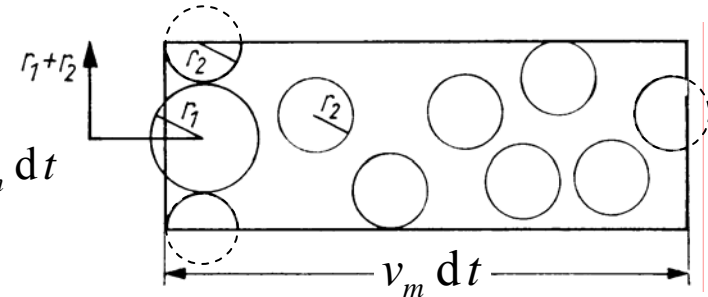
Versuch W228
Luftkissentisch

- Geschwindigkeit der Moleküle ist nicht konstant (Stoßgesetze Kap. 4.3)
- Mittelwerte der freien Flugstrecken und Flugzeit sind: **mittlere freie Weglänge** Λ und **mittlere freie Flugzeit** τ
- Beispiel: N_2 bei 10^5 Pa (1 atm) $\Rightarrow \Lambda = 65$ nm (Brownsche Molekularbewegung)
- Beispiel: bei Raumtemperatur haben N_2 -Moleküle $v_m = 500$ m/s (zum Vergleich: Schallgeschwindigkeit ist ca. 330 m/s); $\tau = 0.13$ ns (Licht legt in der Zeit 4cm zurück)

- Bestimmung der **mittleren Stoßfrequenz**: auf Weg durch Gas stößt Teilchen (Stoßradius r_1) mit anderen Teilchen (Stoßradius r_2) zusammen

Weg: $v_m dt$ Volumen: $V = \pi(r_1 + r_2)^2 v_m dt$

wenn Teilchen 2 ruhend, dann im Zylinder: $dZ = n\pi(r_1 + r_2)^2 v_m dt$



- dZ Teilchen 1, die mit 2 zusammenstoßen können
- Zahl möglicher **Zusammenstöße / Flugzeit** = **mittlere Stoßrate**

$$N_m = \frac{dZ}{dt} = n\pi(r_1 + r_2)^2 v_m \quad \text{wenn sich Teilchen 2 auch bewegt: } N_m = n\pi\sqrt{2}(r_1 + r_2)^2 v_m$$

- Bestimmung der **mittleren freien Weglänge**: ergibt sich aus Division des Weges $ds = v_m dt$ durch Zahl der Zusammenstöße pro Zeit ($N_m dt$)

$$\Lambda = \frac{v_m}{N_m} = \frac{1}{\pi\sqrt{2}(r_1 + r_2)^2 n} \quad \text{mit } p = nkT \text{ (s. oben)} \Rightarrow$$

$$\Lambda = \frac{kT}{\pi\sqrt{2}(r_1 + r_2)^2 p} \quad \text{speziell: gleiche Teilchen} \quad \Lambda = \frac{kT}{4\pi\sqrt{2} r^2 p}$$

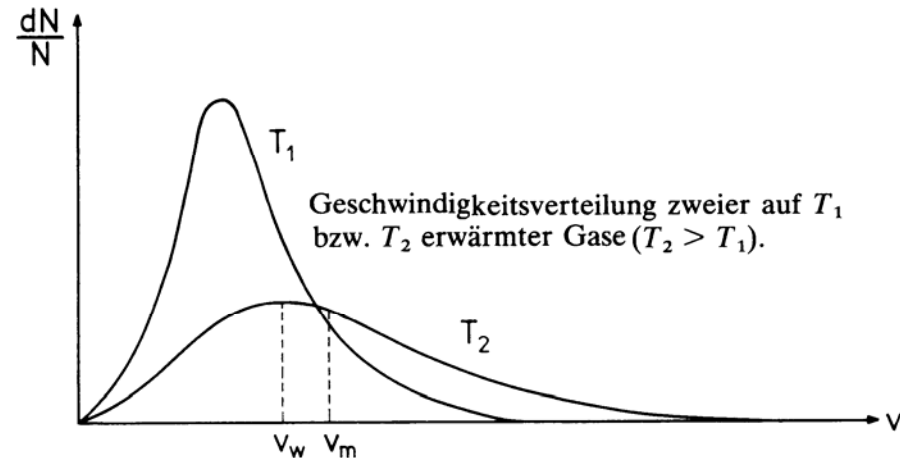
- Größengleichung für Luft bei RT:

z.B. 5 cm bei Vorvakuum (10^{-3} Torr = 0.13 Pa)
 50 m im Hochvakuum (10^{-6} Torr = $0.13 \cdot 10^{-3}$ Pa)
 50 km im schlechten Ultrahochvakuum (10^{-9} Torr = $0.13 \cdot 10^{-6}$ Pa)
 5000 km im guten Ultrahochvakuum (10^{-11} Torr = $0.13 \cdot 10^{-8}$ Pa)

- Geschwindigkeitsverteilung ist **Maxwell-Verteilung**, oder **Boltzmann'sche Verteilungsfunktion**

- dN ist die Zahl der Moleküle, die zu einem gewissen Zeitpunkt Geschwindigkeiten im Intervall $v + dv$ aufweisen
- $$\frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv$$

- zeichnet man dN/N als Funktion der Geschwindigkeit, erhält man Kurven mit Temperatur als Parameter



- v_m ist um 22% größer als v_w

- damit stimmt nach wie vor:

$$E_{\text{kin}} = \frac{m}{2} v_m^2 = \frac{3}{2} kT$$

Beispiel: Die Mittelwerte der kinetischen Energie und des Impulses eines Gases betragen $E_{\text{kin}} = 6,48 \times 10^{-21}$ J und $p = 4,253 \times 10^{-23}$ Ns. Um welches Gas handelt es sich?

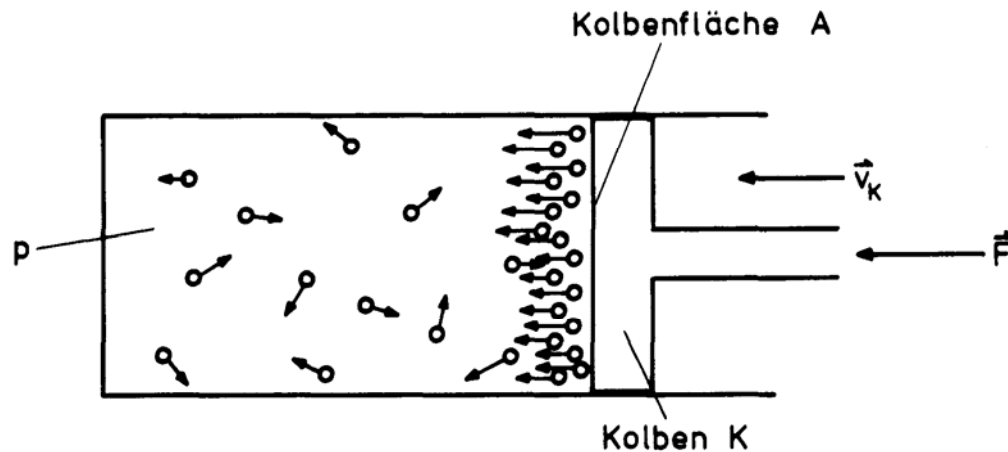
mit $E_{\text{kin}} = \frac{m_0}{2} v_m^2$ und $p = m_0 v_m$ folgt: $m_0 = \frac{p^2}{2E_{\text{kin}}}$

$\Rightarrow m_0 = 1,391 \cdot 10^{-25}$ kg mit $1 \text{ mol} = 6.022 \cdot 10^{23}$ Teilchen

$\Rightarrow M_r = 83,8$ g/mol \Rightarrow Krypton

10.5 Volumenarbeit

- wenn Gas durch Kolben komprimiert wird, wirkt Kraft F auf Fläche $A \Rightarrow$ Druck $p=F/A$
d.h. **äußerer Kraft wirkt Gasdruck entgegen**
- Gleichgewicht dann, wenn $F/A=p$
- beim Verschieben des Kolbens wird **Arbeit verrichtet**: $dW = -Fds = -pAds = -pdV$
- wenn **kein Wärmeaustausch** mit Umgebung (adiabatischer Prozess): **Temperatur nimmt beim Komprimieren zu**, da Kolben den Molekülen kinetische Energie verleiht
- wird durch Stöße in **ungeordnete Bewegung** umgewandelt, denn nur ungeordnete Bewegung = Wärmeenergie
- umgekehrt: bei **Wärmezufuhr** verschiebt sich (frei verschiebbarer) Kolben so lange, bis "innerer Druck" gleich "äußerem" Druck ist \Rightarrow **Volumenarbeit wird verrichtet**



Temperaturerhöhung eines Gases durch Umsetzen geordneter kinetischer Energie in ungeordnete kinetische Energie. Die Pfeile der Gasteilchen zeigen ihre Bewegung an. Der Druck im Innern des Gases ist konstant.

Beispiel: Aus einer Druckflasche entweichen $1,5 \text{ m}^3$ Druckluft von $8 \times 10^5 \text{ Pa}$ (Außendruck $1,5 \times 10^5 \text{ Pa}$). Welche Ausdehnungsarbeit verrichtet die Luft (isothermer Prozess) und welche Wärme nimmt Luft dabei auf?

$$dW = p dV \Rightarrow W = \int p dV \quad \text{wegen } pV = nRT \quad \text{ist } p = \frac{nRT}{V}$$

$$W = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nRT (\ln V_2 - \ln V_1)$$

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = p_1 V_1 \ln \frac{p_1}{p_2} \quad \text{wegen } nRT = p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \text{und} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}$$

$$W = -1,5 \text{ m}^3 \cdot 8 \cdot 10^5 \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2 \text{m}^2} \cdot \ln \frac{8}{1,5} = -2,0 \cdot 10^6 \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2} = \underline{\underline{-2,0 \cdot 10^6 \text{ Nm}}} = \underline{\underline{-2 \text{ MJ}}} \quad \text{und } W = Q$$

10.6 Wärmekapazität von Gasen

- Energieinhalt pro mol und Freiheitsgrad ist $Q = N_A \frac{1}{2} kT = \frac{1}{2} RT$, damit ist **molare Wärmekapazität** für Gas mit **z Freiheitsgraden**:

$$C_{\text{mol},V} = \frac{dQ}{dT} = \frac{z}{2} R$$

- Index V bedeutet: bei **konstantem Volumen**; nur dann wird gesamte Wärme zur Temperaturerhöhung benutzt
- bei **konstantem Druck** muss Teil der Wärme für **Ausdehnungsarbeit** benutzt werden, also ist $C_{\text{mol},p} > C_{\text{mol},V}$

- Differenz ist:

$$C_{\text{mol},p} dT - C_{\text{mol},V} dT = p dV \quad \text{aus Zustandsgleichung:}$$

$$p dV = nR dT \quad \text{und wegen } n = 1 \text{ (molare Wärmekapazitäten)}$$

$$\Rightarrow \underline{\underline{C_{\text{mol},p} - C_{\text{mol},V} = R}}$$

- für mehratomige ideale Gase:

	Freiheitsgrade	$C_{\text{mol,p}}$	$C_{\text{mol,V}}$
einatomig	$z = 3$	$5/2 R$	$3/2 R$
zweiatomig	$z = 5$	$7/2 R$	$5/2 R$
dreiatomig (keine lineare Kette)	$z = 6$	$4 R$	$3 R$

- reale Gase:

Spezifische Wärmekapazitäten c_p und c_v (in $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$) und molare Wärmekapazitäten $C_{\text{mol,p}}$ und $C_{\text{mol,v}}$ (in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ bzw. in Vielfachen von R) von zweiatomigen Gasen bei ca. 0°C .

Gas	c_p	c_v	$C_{\text{mol,p}}$	$C_{\text{mol,v}}$
O_2	0,917	0,657	29,35 (3,53 R)	21,02 (2,53 R)
N_2	1,038	0,741	29,09 (3,50 R)	20,72 (2,49 R)
H_2	14,236	10,095	28,51 (3,43 R)	20,22 (2,43 R)

- falls kein Wärmeaustausch mit Umgebung: adiabatische Prozessführung (Kap. 9.3)

$$pV^\kappa = \text{const.} \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v} \quad \text{ist Adiabatenkoeffizient}$$

- für ideales Gas: $\kappa = 1,66$ ($z=3$)
 $\kappa = 1,4$ ($z=5$)
 $\kappa = 1,33$ ($z=6$)

Übungsaufgaben zu Kap. 10: Kinetische Gastheorie

788. Welche innere Energie (kinetische Energie der Teilchen) enthalten 5 cm^3 des idealen Gases bei einem Druck von 10^5 Pa .

789. $6,474 \cdot 10^{20}$ Moleküle eines Gases sind im Volumen 20 cm^3 eingeschlossen und haben die kinetische Energie 5 Js . Wie groß sind Druck und Temperatur des Gases?

792. In einem kugelförmigen Gefäß von 15 cm Durchmesser befindet sich Wasserstoff von 25°C . Bei welchem Fülldruck ist die mittlere freie Weglänge gleich dem Gefäßdurchmesser? (Moleküldurchmesser $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$)

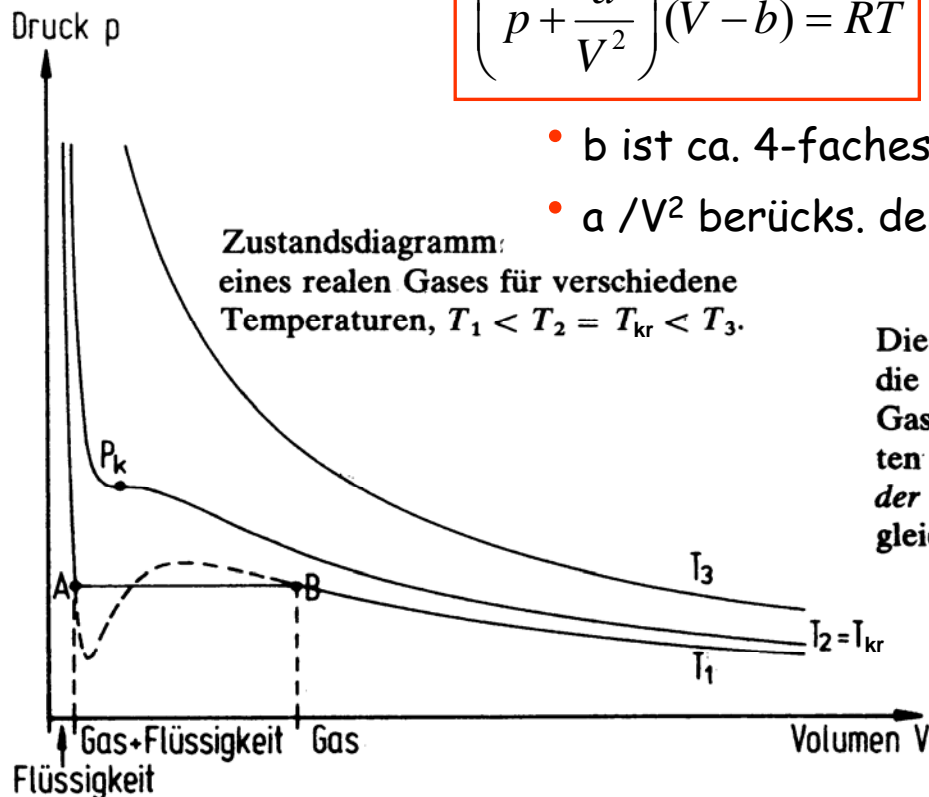
793. Welche mittlere Energie (in eV) haben die Teilchen im Plasma des Sonnenzentrums und unter welchem Druck steht dieses, wenn die Temperatur auf $2 \cdot 10^7 \text{ K}$ und die Teilchendichte auf $5 \cdot 10^{23} \text{ 1/cm}^3$ geschätzt werden?

796. Auf wieviel Grad Celsius muß die Temperatur eines Gases erhöht werden, damit sich die bei 20°C vorhandene Molekulargeschwindigkeit verdoppelt?

11. Reale Gase – Van der Waal'sche Zustandsgleichung

- **ideales Gas**: 2 starke Vereinfachungen \Rightarrow kein Eigenvolumen, nur elastische Wechselwirkung zwischen Molekülen; nicht gut zutreffend für hohen Druck und niedrige Temperatur
- **Phasenübergang** zur flüssigen Phase (Kondensation) lässt sich nicht beschreiben; Volumen nicht unter **Eigenvolumen** der Moleküle zu komprimieren + es existiert „**Binnendruck**“ durch Anziehung der Moleküle, der zum äußeren Druck addiert werden muss
- 2 Korrekturterme in Zustandsgleichung für ideale Gase hinzufügen: **Van der Waal'sche Zustandsgleichung**

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (\text{für 1 Mol eines Gases})$$



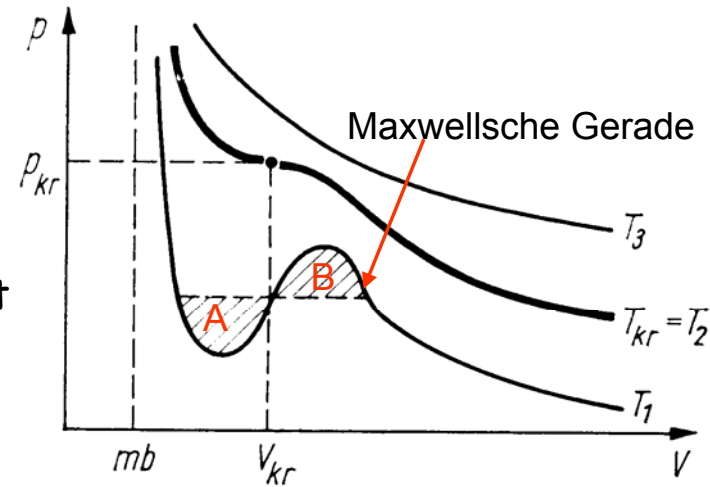
- b ist ca. 4-faches Eigenvolumen
- a/V^2 berücks. den Binnendruck

Die ausgezogenen Kurven stellen die Isothermen eines realen Gases (z. B. CO_2) dar; die punktierten Kurventeile entsprechen der *van der Waal'schen* Zustandsgleichung.



J.D. Van der Waals
(1837-1923)

- für $T \gg T_{kr}$: Verhalten wie ideales Gas
- **Maxwellsche Gerade** so zu wählen, dass Flächen $A = B$
- links von A: flüssige Phase lässt sich schlecht komprimieren \rightarrow steile Kurve
- rechts von B: in Gasphase ist Kurve viel flacher - Gas gut komprimierbar
- wenn sich System auf Maxwellscher Geraden bewegt: Phasengleichgewicht zwischen flüssiger und gasförmiger Phase
- entsprechend **Gibb'scher Phasenregel** hat System nur einen Freiheitsgrad (Kap. 13.3)
- Freiheitsgrade = Komponenten - Aggregatzustände + 2
- es muss **Umwandlungswärme** aufgebracht werden
- Koexistenzbereich wird mit zunehmender Temperatur immer enger; **kritischer Punkt**: 2 Phasen koexistieren; Gas kann bei höheren Temperaturen nicht mehr verflüssigt werden (auch nicht bei höchstem Druck)
- man kann kurze Stücke der „verbotenen“ Kurventeile experimentell erreichen: **Siedeverzug** einer Flüssigkeit und **Unterkühlung** eines Gases



T_{kr} kritische Temperatur; V_{kr} kritisches Volumen
 p_{kr} kritischer Druck

$$F = K - A + 2$$

12. Hauptsätze der Wärmelehre

- **Energieerhaltungssatz** in seiner thermodynamischen Form ist **erster Hauptsatz** der Wärmelehre
- allein mit Energiesatz lässt sich der Ablauf von thermodynamischen Vorgängen nicht erklären (Bsp.: Abkühlen zweier Körper auf mittlere Temperatur; Wärmeleitung)
- daher: **2. Hauptsatz** (Begriff der Entropie)

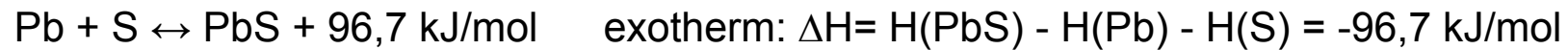
12.1 Innere Energie

- **innere Energie U** ist gesamte im Gas gespeicherte Energie (mechanisch, chemisch, elektrisch); berücksichtigt auch latente Wärmemengen (Verdampfungs- und Schmelzwärme, vgl. Kap. 13.3)
- vergleichbar zur **potentiellen Energie der Mechanik**, d.h. ist gespeicherte Energie
- ist bis auf eine Konstante festgelegt (man kann immer nur **Änderungen** beobachten)
- für 1 Mol eines Stoffes lässt sich **Änderung der inneren Energie U** angeben (wenn mit Temperaturänderung verbunden):
$$dU = U_2 - U_1 = \int_1^2 C_{\text{mol,V}} dT = C_{\text{mol,V}} (T_2 - T_1)$$
- innere Energie dient der Beschreibung eines Prozesses bei **konstantem Volumen** (isochorer Prozess)
- für isobare Prozesse: Beschreibung durch **Enthalpie H**

- berücksichtigt außer innerer Energie Anteil **mechanisch geleisteter Arbeit**

$$dH = dU + p dV$$

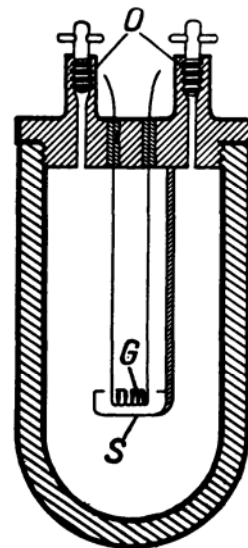
- benutzen Differential, da nur Änderungen der Enthalpie beobachtet werden können
- bei chemischen Prozesses ist Summe der Enthalpien i.A. nicht gleich Null wegen **Wärmetönung (endothermer oder exothermer Prozess)**
- Beispiele:



- Beispiel: Schmelzen von Eis, 1g Eis benötigt Schmelzwärme von 335 J \Rightarrow endotherm
- bei Bestimmung von Reaktionswärmern Volumenarbeit vermeiden

Verbrennungswärmen einiger Stoffe

Stoff	J/g
Wasserstoff	141346
Propangas	50242
Wachs	43961
Heizöl.	43543
Stearinsäure	39984
Kohlenstoff	36551
Holz- und Steinkohle . . .	33494



Berthelotsche Bombe. *S* = Schale zur Aufnahme der zu verbrennenden Substanz; *G* = Glühspirale zum Entzünden der Substanz; *O* = verschraubbare Öffnungen zum Einlassen von Sauerstoff

12.2 Der erste Hauptsatz der Wärmelehre

Die Summe der einem System von außen **zugeführten Wärme dQ** und der an ihm **verrichteten Arbeit dW** ist gleich der Zunahme der inneren Energie dU des Systems

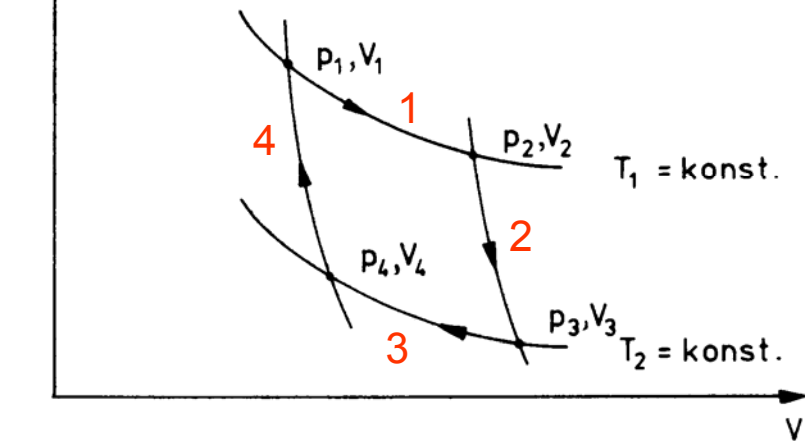
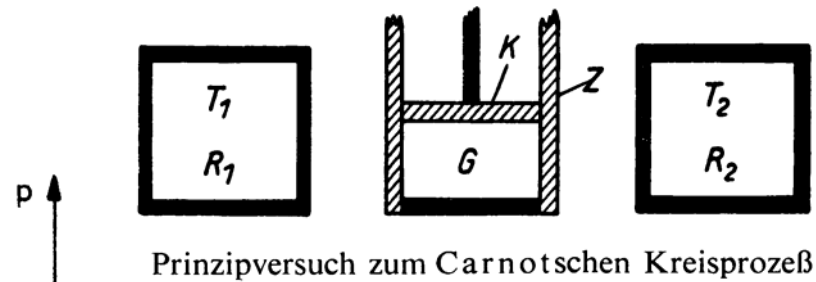
$$dU = dQ + dW$$

- für **ideales Gas**: $dU = dQ - pdV$
- d.h. Wärme kann nicht aus dem Nichts entstehen oder spurlos verschwinden, sondern Energieformen wandeln sich ineinander um
- bei einem **Kreisprozess** ist die Summe von zugeführter Arbeit und Wärme gleich Null
- ist Erweiterung des Energieerhaltungssatzes aus Mechanik auf thermodynamische Systeme
- 1. HS kann für **beliebige Stoffe** in **allen Aggregatzuständen** formuliert werden
- andere Formulierung: **Perpetuum mobile 1. Art ist unmöglich** (periodisch arbeitende Maschine, die mehr mechanische Arbeit leistet, als sie an Wärme verbraucht; gilt unter Einbeziehung aller anderen Energieformen)

12.3 Reversible und irreversible Prozesse

- nach 1. HS: alle **Energieformen** beliebig ineinander **umwandelbar**
- widerspricht aber der Erfahrung: mechanische Arbeit ist einfach in Wärme zu verwandeln (Reibung), aber kinetische Energie entsteht nicht spontan unter Abkühlung eines Körpers
- offensichtlich: es gibt **irreversible Prozesse**, die nur in einer Richtung ablaufen (nicht umkehrbar); oft Wärmeenergie beteiligt
- Wärme hat besondere Stellung: Wärmeenergie lässt sich **bei periodischen Prozessen** nicht vollständig in andere Energieformen umwandeln (**Wirkungsgrad prinzipiell $< 100\%$**); auch nicht bei reversibel ablaufenden Prozessen
- Energieumwandlung, die **vollständig umkehrbar** ist (Pendel ohne Reibung) ist ein **reversibler** Prozess; ist aber nur idealisierter Grenzfall, der nie beobachtet wird!
- reversibler Prozess: **Carnotscher Kreisprozess** ist Gedankenexperiment
- wurde von Sadi Carnot 1824 erdacht, um **theoretischen Wirkungsgrad** von Dampfmaschinen zu bestimmen
- mit idealem Gas relativ einfach zu berechnen
- ist **Kreisprozess** aus **4 Einzelschritten**

- **Zylinder Z** und **2 Wärmereservoirs** beteiligt: $T_1 > T_2$
- läuft sehr langsam ab, damit sich Gas immer im Gleichgewicht befindet
- Prozess 1 und 3 im idealen Kontakt zu den Wärmereservoirs, als **isotherm**
- Prozess 2 und 4 sind **adiabatisch**, d.h. vollständige Abkopplung von den Reservoirs



p - V -Diagramm des Carnotschen Kreisprozesses

$$-A_1 = Q_1 = \int_1^2 p dV = nRT_1 \int_1^2 \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- **1. Prozess:** isotherme Ausdehnung von p_1, V_1 nach p_2, V_2
- $dU=0$ (innere Energie ist konstant, da T konstant); abgegebene Ausdehnungsarbeit $-A_1$ wird durch Wärme aus Reservoir 1 geleistet
- **2. Prozess:** adiabatische Ausdehnung von p_2, V_2 nach p_3, V_3
- kein Wärmeaustausch mit Umgebung: abgegebene Volumenarbeit $-A_2$ ist gleich Änderung der inneren Energie $-A_2 = dU$

$$-A_2 = nC_{\text{mol}}(T_1 - T_2)$$

- **3. Prozess:** isotherme Kompression von p_3, V_3 nach p_4, V_4

$$A_3 = -Q_3 = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

- **4. Prozess:** adiabatische Kompression von p_4, V_4 nach p_1, V_1
- ist genau die Umkehrung des 2. Schrittes, d.h. $A_4 = -A_2$ $A_4 = nC_{\text{mol}}(T_1 - T_2)$
- **Addition** der 4 Teilschritte ergibt Bilanz der **geleisteten Arbeit**. Es brauchen nur Schritte 1 und 3 berücksichtigt werden (2 und 4 heben sich auf):

$$-A = -A_1 + A_3 = nR \left(T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \right)$$

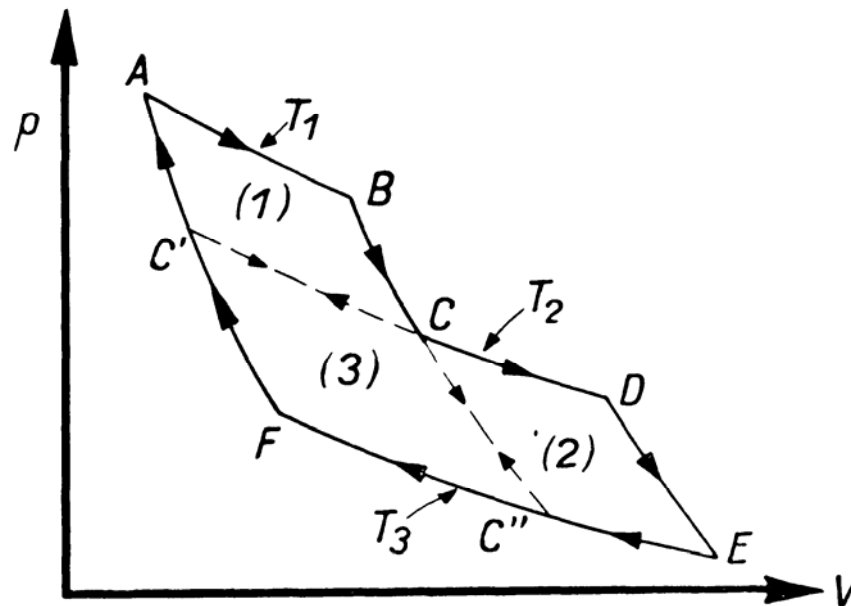
- zur Vereinfachung betrachten wir **Adiabatenteile** 2 und 4: $T_1 V_2^{\kappa-1} = T_2 V_3^{\kappa-1}$
- durch Division ergibt sich: $T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_4^{\kappa-1}$
(wegen $TV^{\kappa-1} = \text{const.}$)

$$\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\kappa-1} \quad \text{bzw.} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

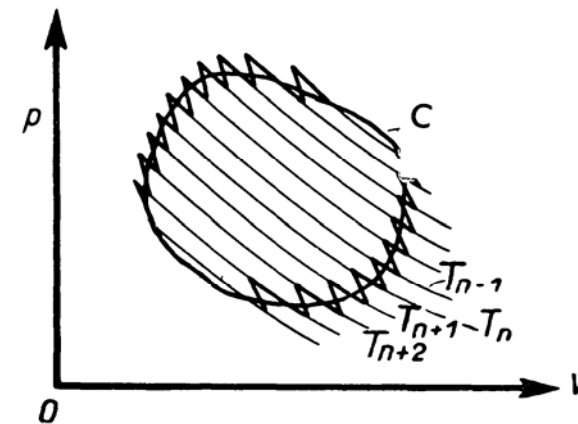
- damit ergibt sich abgegebene Arbeit $-A$: $-A = nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$
- d.h. aus Wärmereservoir 1 wird **Wärmemenge Q_1 entnommen** und an Reservoir 2 wird **kleinere Wärmemenge $-Q_3$** abgegeben
- Wirkungsgrad ist **Quotient** aus **abgegebener mechanischer Arbeit $-A$** und **aufgenommener Wärme Q_1** (T in Kelvin einsetzen!)

$$\eta = \frac{-A}{Q_1} = \frac{nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} \quad \text{d.h.} \quad \boxed{\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}}$$

- der **Wirkungsgrad** ist umso höher je größer **Temperaturdifferenz** $T_1 - T_2$
- 100% Wirkungsgrad nur für $T_2 = 0$ (kann nicht erreicht werden), d.h. auch für idealisierte („verlustfreie“) Wärmekraftmaschine ist $\eta < 100\%$!
- die **Wärmemenge** Q_3 wird vom R1 zum R2 überführt und ist für mechanische Arbeit **verloren**
- auch **umgekehrte Reihenfolge**: durch Zufuhr von mechanischer Arbeit wird Wärmemenge vom R2 (kleinere Temperatur) zum R1 transportiert
- wenn Reservoirs nicht unendlich groß, wird R1 abgekühlt (**Kühlschrank**), bzw. R1 durch weitere Abkühlung von R2 erwärmt (**Wärmepumpe**)
- beliebige Prozesse durch Überlagerung von vielen Carnot-Prozessen beschreibbar

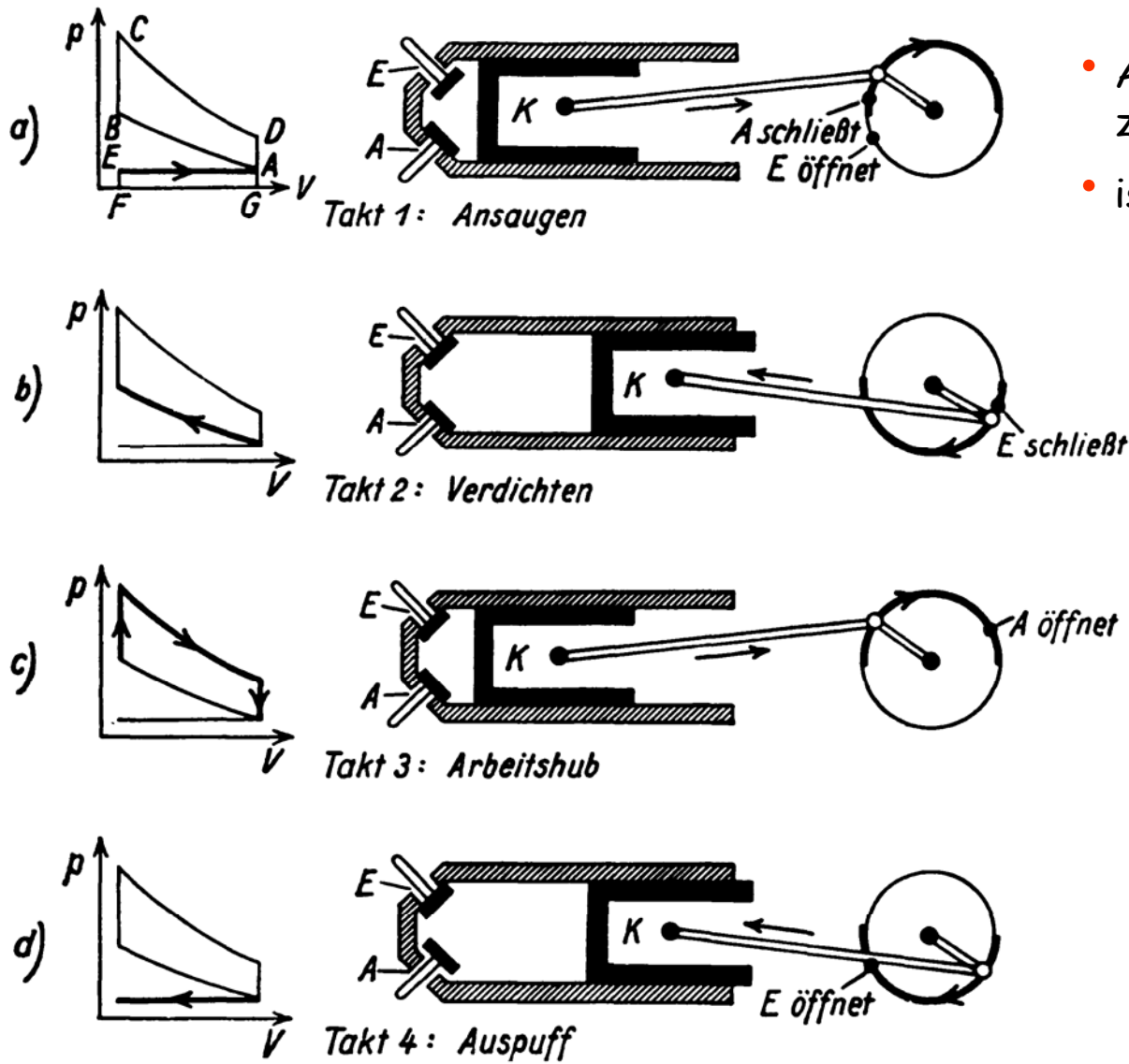


Zerlegung eines einfachen Kreisprozesses in mehrere Carnot-Prozesse



Zurückführung eines beliebigen Kreisprozesses auf mehrere Carnot-Prozesse

- der **Viertakt-Otto-Motor** im p-V-Diagramm



- Arbeit wird nur bei jeder zweiten Umdrehung geleistet
- ist Flächeninhalt ABCDA

Wirkungsweise des Viertakt-Otto-Motors

12.4 Entropie

- Die **Entropie** legt die Richtung von irreversiblen Prozessen festlegt
- ist wichtige **Zustandsgröße** der Wärmelehre neben Temperatur, Druck, Volumen, Wärmemenge
- jedes System hat Entropie S ; für reversible Änderung von 1 nach 2 ist Änderung der Entropie:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \Delta S_{\text{rev}} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

- Einheit der Entropie J K^{-1}
- beim **reversiblen Kreisprozess** ist $\Delta S = 0$; z.B. durch Wärmemenge dQ wird Flüssigkeitsmenge V verdunstet, bei Kondensation wird dQ exakt wieder frei (wenn keine Wärmeverluste); z.B. auch beim Carnot-Prozess ist $\Delta S = 0$
- bei irreversiblen Zustandsänderungen ist $\Delta S_{\text{irr}} > \Delta S_{\text{rev}}$, d.h. stets Entropiezunahme
- allgemein: **im abgeschlossenen System wächst beim Ablauf irreversibler Prozesse stets die Gesamtentropie**; sie kann niemals abnehmen

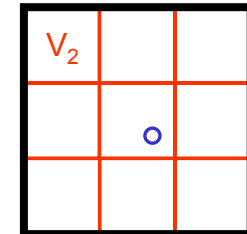
Beispiel: Mischung zweier Flüssigkeiten (irreversibler Prozess). Wie groß ist der Entropiezuwachs beim Mischen von 1kg Wasser von 313,15 K (40°C) und 1kg Wasser von 273,15 K (0°C). Mischtemperatur ist 293,15 K (20°C). Zur Erwärmung nötige Wärmemenge: $dQ = mc dT$; damit wird Entropiegewinn:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{mc}{T} dT = mc \ln \frac{T_2}{T_1}; \quad \Delta S = 1 \cdot 4,2 \cdot 10^3 \left(\ln \frac{293,15}{273,15} + \ln \frac{293,15}{313,15} \right) \text{JK}^{-1} = 19,5 \text{JK}^{-1} \quad 151$$

- weitere Möglichkeit der Einführung der Entropie: Die Entropie eines Systems ist ein **Maß für die Wahrscheinlichkeit**, dass sich ein bestimmter Zustand realisieren lässt
- diese Wahrscheinlichkeit ist umso **höher**, je **geringer die Ordnung** im System ist
- Entropie ist also **Maß für den Ordnungsgrad** des Systems
- Beispiel: zwei Flüssigkeiten mit zwei verschiedenen Temperaturen (mittleren Geschwindigkeiten) ist höherer Ordnungszustand, als eine gemeinsame Mischtemperatur; größere Unordnung bedeutet größere Entropie, die sich bei Mischung einstellt
- betrachten Gasbehälter: sein **Volumen V_1** ist in **x gleich große Teile V_2** geteilt
- Wahrscheinlichkeit, ein Gasmolekül in bestimmtem Teilvolumen V_2 anzutreffen ist $1/x$; bei zwei Molekülen: $1/x^2$
- für n Mole ist Wahrscheinlichkeit $n N_A$ Moleküle im selben Volumenelement anzutreffen:

$$w = \left(\frac{1}{x}\right)^{nN_A}$$

- Kehrwert ist **thermodynamische Wahrscheinlichkeit W** : $W = \frac{1}{w} = x^{nN_A}$



- w nimmt Werte zwischen 0 und 1 an $\Rightarrow W > 1$, weil $x > 1$
- Wahrscheinlichkeit, alle Gasmoleküle in V_1 anzutreffen ist 1 (Gesamtvolumen)
- W stellt deshalb Verhältnis zweier Wahrscheinlichkeiten dar, d.h. wie viel mal wahrscheinlicher Gasmoleküle in V_1 anzutreffen, als in V_2 allein
- bildet man natürlichen Logarithmus von W mit $x = V_1/V_2$ und $N_A = R/k$: $k \ln W = nR \ln \frac{V_1}{V_2}$

$$k \ln W = nR \ln \frac{V_1}{V_2}$$

- rechte Seite ist Entropiedifferenz ΔS wenn sich ideales Gas von V_2 auf V_1 isotherm ausdehnt (Selbststudium: diese These beweisen)

- daher:

$$\Delta S = k \ln W$$

- wurde hier für spezielles Beispiel gezeigt, ist aber allgemeingültige Beziehung:
Die Entropie eines Zustandes ist proportional dem Logarithmus seiner thermodynamischen Wahrscheinlichkeit

Beispiel: Wie ist die Wahrscheinlichkeit, dass 1 kg Eisen unter Wärmeaufnahme (isothermer Prozess) 1m an Höhe gewinnt?

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = -\frac{mgh}{T} = -\frac{1\text{kg} \cdot 9.81\text{m} \cdot 1\text{m}}{300\text{K} \cdot \text{s}^2} = -0,037 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta S = k \ln W \Rightarrow W = e^{\frac{\Delta S}{k}} = e^{-\frac{0,037 \text{ JK}^{-1}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}}} = e^{-2,37 \cdot 10^{21}} \approx 0$$

Beispiel: Wie groß ist Wahrscheinlichkeit, dass sich die zwei Wassermengen des obigen Beispiels nach ihrer Mischung wieder entmischen (1kg Wasser von 313,15 K und 1kg Wasser von 273,15 K). Entropiegewinn beim Mischen war: 19,5 JK^{-1}

$$W = e^{\frac{\Delta S}{k}} = e^{\frac{19,5 \text{ JK}^{-1}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}}} = e^{-1,41 \cdot 10^{24}}$$

12.5 Der 2. Hauptsatz der Wärmelehre

- 2. HS der Wärmelehre: Alle Vorgänge in einem **abgeschlossenen System** verlaufen so, dass sich **Unordnung erhöht, d.h. die Entropie ein Maximum annimmt.**
- **Von selbst** verlaufen nur solche Vorgänge, bei denen **Entropie wächst.** Damit ist Richtung für viele Prozesse vorgeschrieben.
- nach 1. HS wäre es möglich, eine Maschine zu konstruieren, die der Umgebung Wärme entzieht und vollständig in Bewegung umsetzt (Perpetuum mobile 2. Art). Nach 2. HS aber nicht erlaubt.
- alternative Formulierung des 2. HS: Perpetuum mobile 2. Art nicht möglich.
- betrachten des reversiblen **Carnot-Prozess** (bzw. Kreisprozess):

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} = -\frac{Q_1}{T_1} \Rightarrow \sum_n \frac{Q_n}{T_n} = 0 \text{ bzw. } \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

- bei **reversiblen Kreisprozess** ist **Summe der Entropieänderungen = Null**
- ist aber idealisierter (nicht erreichbarer) Fall \Rightarrow **Entropie steigt immer an**, wenn System abgeschlossen
- zur **Verringerung** der Entropie muss System **Energie zugeführt werden** $dS = dQ/T$
- z.B. lebender Organismus

12.6 Energiebilanz beim lebenden Organismus

- lebender Organismus muss ebenfalls **Energiebilanz** erfüllen
- Betrachtung **mit Umgebung** (ohne Umgebung kein sinnvolles abgeschlossenes System)
- Organismus stellt System mit **sehr hohem Ordnungsgrad** dar \Rightarrow Energiezufuhr nötig, damit sich Entropie nicht erhöht
- Energiezufuhr durch (meist) **chemische Energie**, d.h. Verbrennung organischer Verbindungen zu Wasser und CO_2
- daher Energieinhalt von **Nahrungsmitteln** wichtigste Angabe (aber Unterschied zu physiologischen Brennwerten, da Verbrennung oft nicht vollständig)
- befindet sich menschlicher **Organismus in Ruhe** (verrichtet keine mechanische Arbeit) \Rightarrow meiste Energie wird als **Wärme** nach außen abgegeben, ist **Grundumsatz** (Energie, die nötig ist, Organismus zu erhalten)
- sind ca. 8000 kJ (ca. 2000 kcal) am Tag
- **zusätzliche mechanische Arbeit** erfordert **extra Energie**; dafür liegt der **Wirkungsgrad** bei ca. 20% (80% wird in Wärme verwandelt)
- Marathonlauf benötigt nur ca. 10000 kJ: 1h joggen bei 10km/h ca. 2500 kJ
- ein kg Körperfett verbrennen: ca. 30000 kJ mechanische Arbeit zusätzlich leisten
- 100g aufgenommenes Fett (Butter) bzw. 100 g reiner Alkohol entsprechen ca. 3000 kJ

12.7 1. und 2. Hauptsatz der Thermodynamik in der Biochemie

- Josiah Willard Gibbs (1878)
- Biochemische Reaktionen: **konstanter Druck, konstante Temperatur:**

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

- ΔG ist die freie Enthalpie: $\Delta G < 0$ (exergonisch), Reaktion läuft „freiwillig“ ab
 $\Delta G > 0$ (endergonisch), Reaktion läuft nicht „freiwillig“ ab

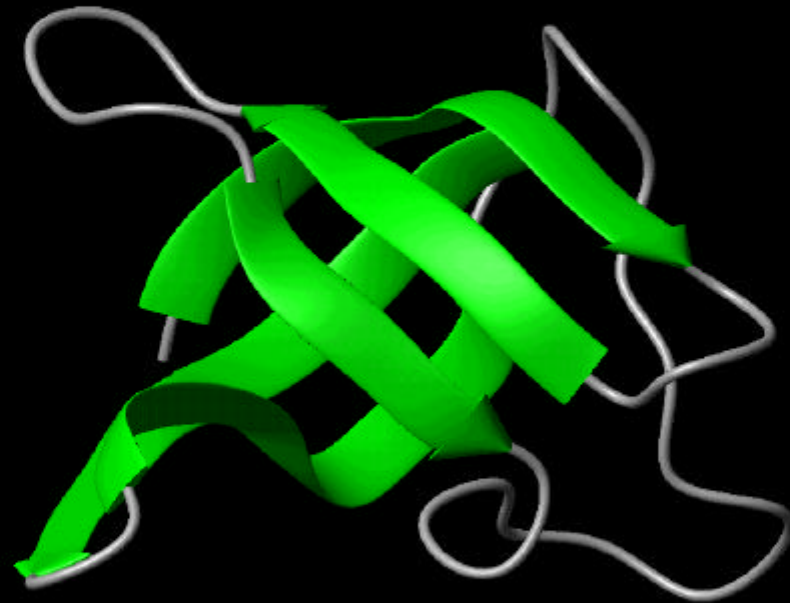
- wegen kleinem ΔV : $\Delta H = \Delta U + p\Delta V \approx \Delta U$

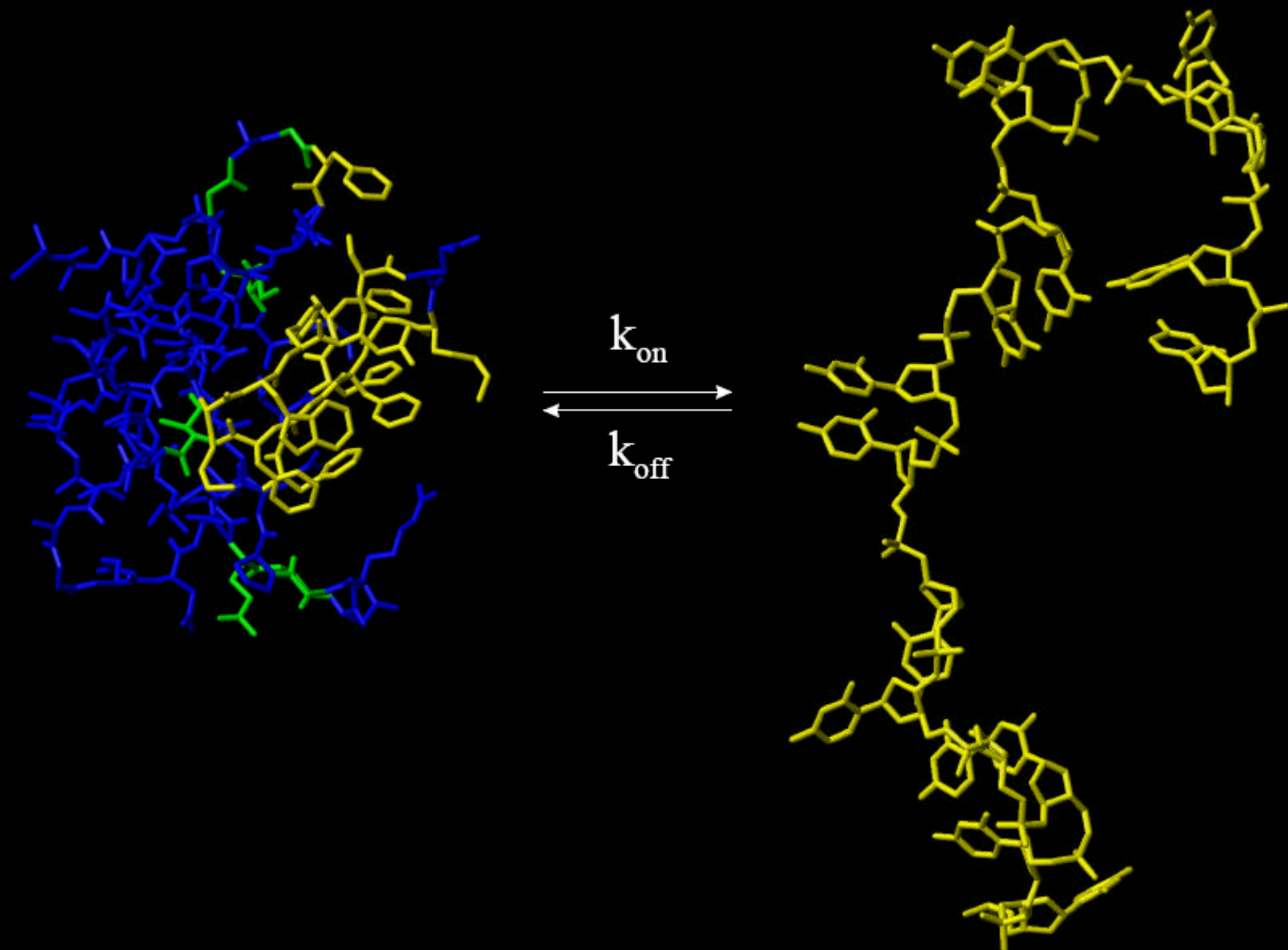
- Für die Reaktion $A + B \rightleftharpoons C + D$ gilt:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

- ΔG° : Freie Standardenthalpie; 1.0M Konzentration (genauer Aktivität) für alle Reaktanden
- $\Delta G^{\circ'}$: Freie Standardenthalpie bei pH 7 (wenn H^+ beteiligt; Wasseraktivität: 1.0)¹⁵⁶

Cold shock protein CspB
of *Bacillus subtilis*





ssDNA binding affinities of CspB under various temperatures

5'-TTT TTT T-3'
'dT7'

Temp. (°C)	K_D (nM)
15	15 ± 1
25	60 ± 4
35	464 ± 31

Thermodynamics of the ssDNA binding to CspB

5'-TTT TTT T-3'
'dT7'

Temp. (°C)	ΔG (kJ/mol)
15	- 43.2
25	- 41.2
35	- 37.4

$$\Delta H_{v.H.} = -126 \text{ kJ/mol} \quad \Delta S = -285.8 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

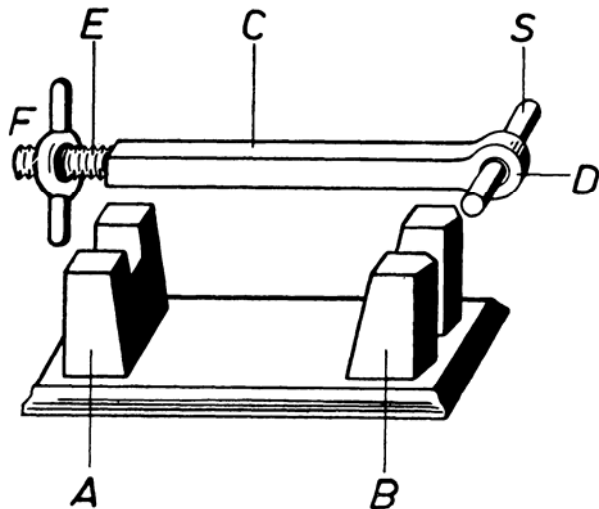
13. Thermodynamische Eigenschaften von Stoffen

13.1 Thermische Ausdehnung

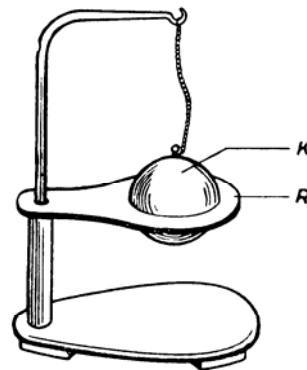
- schon kennen gelernt: Gas- und Flüssigkeitsthermometer; Bi-Metall-Thermometer
- Stab verlängert sich bei Erwärmung entsprechend:
- α ist **linearer Ausdehnungskoeffizient**; Einheit: K^{-1}
- α ist selbst von Temperatur abhängig, aber nur bei großem ΔT
- Änderung des Volumens: ähnliche Beziehung

$$l = l_0 (1 + \alpha \Delta T)$$

$$V = V_0 (1 + \gamma \Delta T) \quad \text{näherungsweise: } \gamma = 3\alpha$$



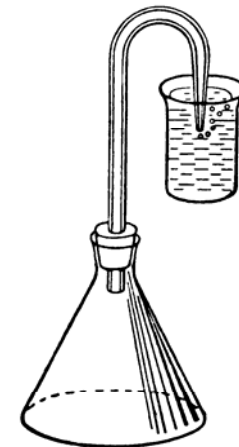
Anordnung zum Nachweis der Zugspannung, die ein Eisenstab beim Abkühlen entwickelt



Ausdehnung einer Metallkugel bei Erwärmung



Ausdehnung von Flüssigkeiten bei Erwärmung



Ausdehnung von Gasen bei Erwärmung

Versuche W 12, W2, W4

Ausdehnung im Stab, von Wasser und Alkohol, von Gasen

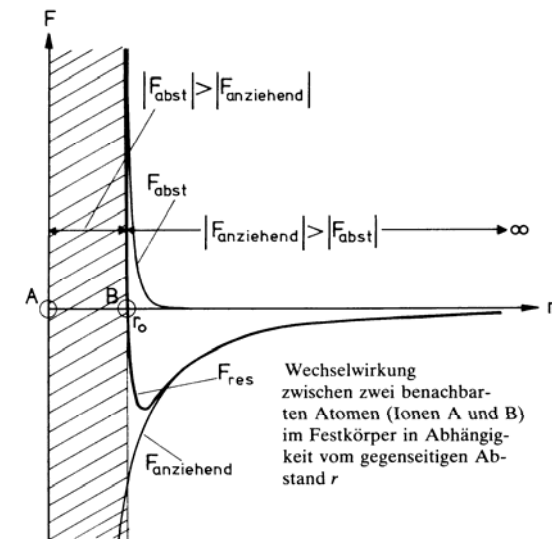
Linearer Ausdehnungskoeffizient α in K^{-1} für einige feste Stoffe und kubischer Ausdehnungskoeffizient γ in K^{-1} für einige Flüssigkeiten.

	α		γ
Glas	$0,090 \cdot 10^{-4}$	Wasser	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Pt	$0,090 \cdot 10^{-4}$	Hg	$1,8 \cdot 10^{-4}$
Fe	$0,123 \cdot 10^{-4}$	Ethanol	$11,0 \cdot 10^{-4}$
Cu	$0,167 \cdot 10^{-4}$	Chloroform	$12,8 \cdot 10^{-4}$
Al	$0,239 \cdot 10^{-4}$	Ethylether	$16,2 \cdot 10^{-4}$

Beispiel: Wie groß ist die Ausdehnung eines Abluftrohres (25m lang) einer Heizung, wenn es sich von 0°C auf 80°C erwärmt ($\alpha = 0,123 \times 10^{-4}$)?

$$l = l_0(1 + \alpha\Delta T) = 25 \text{ m} \left(1 + 0,123 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \cdot 80 \text{ K}\right) = 25,0246 \text{ m} \quad \Delta l = 24,6 \text{ mm}$$

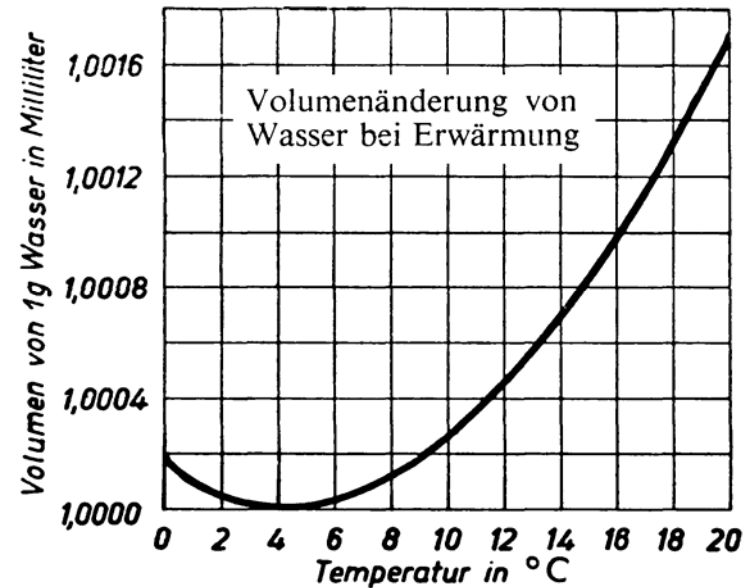
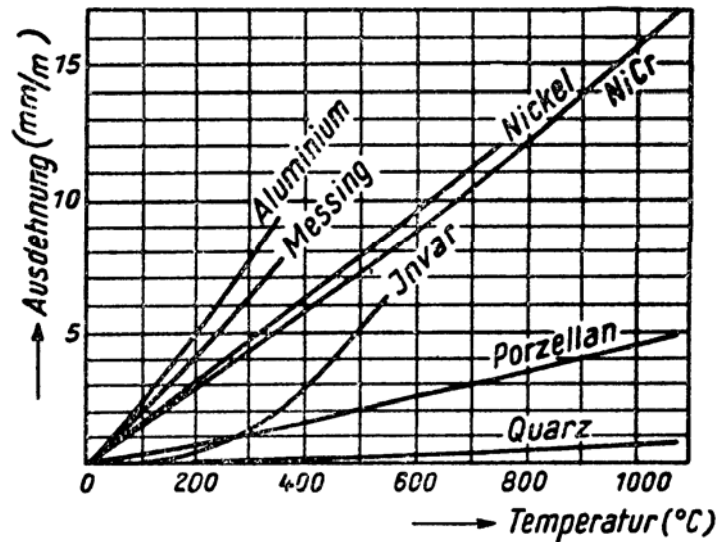
- **Ausdehnung** muss gewährleistet sein (z.B. Brücken, lange Metallgeländer, Schienen, Rohre usw.)
- thermische Ausdehnung beruht auf **Unsymmetrie** der Potentialkurve (vgl. Kap. 5.1.2)
- bei größeren Schwingungen der Atome um ihre Ruhelage schwingen sie weiter nach außen \Rightarrow Resultat: größere Gitterabstände
- Es gibt Eisen-Nickel-Legierung (Invar), die einen kleinen Ausdehnungskoeffizienten hat (bei RT)
- $\alpha_{\text{Invar}} = 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (16% von Eisen)
- benutzt man z.B. für Uhrpendel



- **Ausdehnungsfugen** werden bei Brücken benutzt, um Spannungen zu minimieren
- hier: Brückengeländer am Robert-Franz-Ring
- auch: Ausdehnungsschleifen bei Rohrleitungen
- bei Schienen: führte schon zum Entgleisen von Zügen



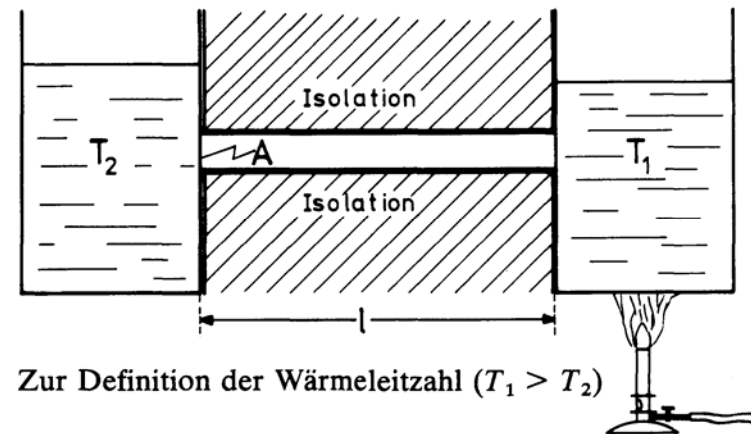
Thermische Ausdehnung von Werkstoffen



- Zerspringen von Glas bei Eingießen von heißem Wasser: Effekt der Ausdehnung
- nicht bei dünnwandigem Glas, oder Glas mit geringem Ausdehnungskoeffizienten (z.B. Quarzglas, kann aus 1000°C in Wasser abgeschreckt werden)
- **anormales** Verhalten von **Wasser**: Dichte bei 4°C am größten, d.h. α ist negativ für Bereich 0-4°C
- wichtiger Effekt für Leben im Wasser
- bei Abkühlung unter Gefrierpunkt: zunächst sinkt Wasser von 4°C auf Boden des Gewässers (höchste Dichte)
- daher kein Durchfrieren von genügend tiefen Gewässern

13.2 Wärmetransport

- Wärmetransport erfolgt durch: **Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung**
- jeder Körper nimmt von jedem Körper seiner Umgebung Wärme auf (Absorption) und gibt gleichzeitig an ihn Wärme ab (Emission)
- **Wärmeleitung** erfolgt nur in Materie (nicht im Vakuum), ist Transportphänomen
- **thermische Energie** der Atome/Moleküle wird **transportiert** (Wärmeausgleich aufgrund des Bestrebens das Maximum der Entropie anzunehmen)



- Beispiel: Wärmeleitung in einem Stab
- bei konstantem Wärmeeintrag auf einer Seite bildet sich Temperaturgefälle
- pro Zeit durch Fläche A transportierte Wärmemenge ist:
- λ ist die **Wärmeleitzahl** (Wärmeleitfähigkeit)
- Einheit: $J m^{-1} s^{-1} K^{-1}$ oder $W m^{-1} K^{-1}$

$$\frac{Q}{t \cdot A} = \frac{\lambda}{l} (T_1 - T_2)$$

Versuch W 27

Wärmeleitung von festen Stoffen

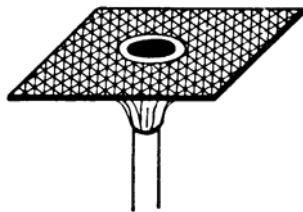
Wärmeleitfähigkeit λ in $W/(m \cdot K)$ bei $20\text{ }^\circ\text{C}$

Diamant	2000
Kupfer (reinst)	395
Eisen (reinst)	80
Contrazid	10,5
Bismut	8,1
Quarzkristall c-Achse	13,6
Quarzglas	1,36
Glas	1,02
Porzellan	1,42
Styropor.	0,035
Wolfram	173

Stoff	Temperatur in °C	Wärmeleitfähigkeit λ in W/(mK)
Silber	-100 bis 100	419
Kupfer	0 bis 100	390
Aluminium	0 bis 200	230
Stahl		79
Eis	0	1,7
Quarzglas	0 bis 100	1,38
Wasser	0	0,57
	10	0,58
	50	0,64
	100	
Luft	0	0,024
	20	
	50	0,028
	100	
Epidermis	37	0,186
Fett	37	0,186
Muskelgewebe	37	0,36
Blut	37	0,472

Tab. 1 Wärmeleitfähigkeit einiger Stoffe

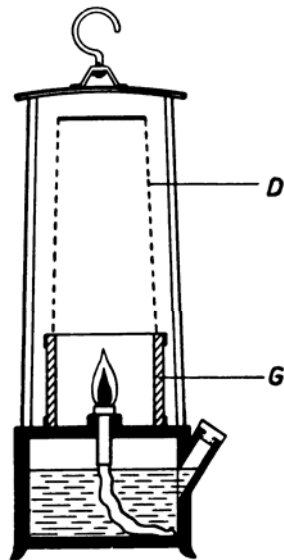
- **Wärmeleitfähigkeit** kann für Festkörper je nach **Temperatur** sehr unterschiedlich sein: bis zu **5 Größenordnungen**
- Saphir zeigt ausgeprägtes Maximum, kann man zur Konstruktion von Kryostaten benutzen (bei tiefen T gute Wärmeleitung für Ankopplung an Kältereservoir, z.B. fl. Stickstoff (77K), bei hohen T gute Wärmeisolation)
- Drahtnetz aus Kupfer kann soviel Wärme aus Flamme ableiten, dass sie darüber nicht weiterbrennt



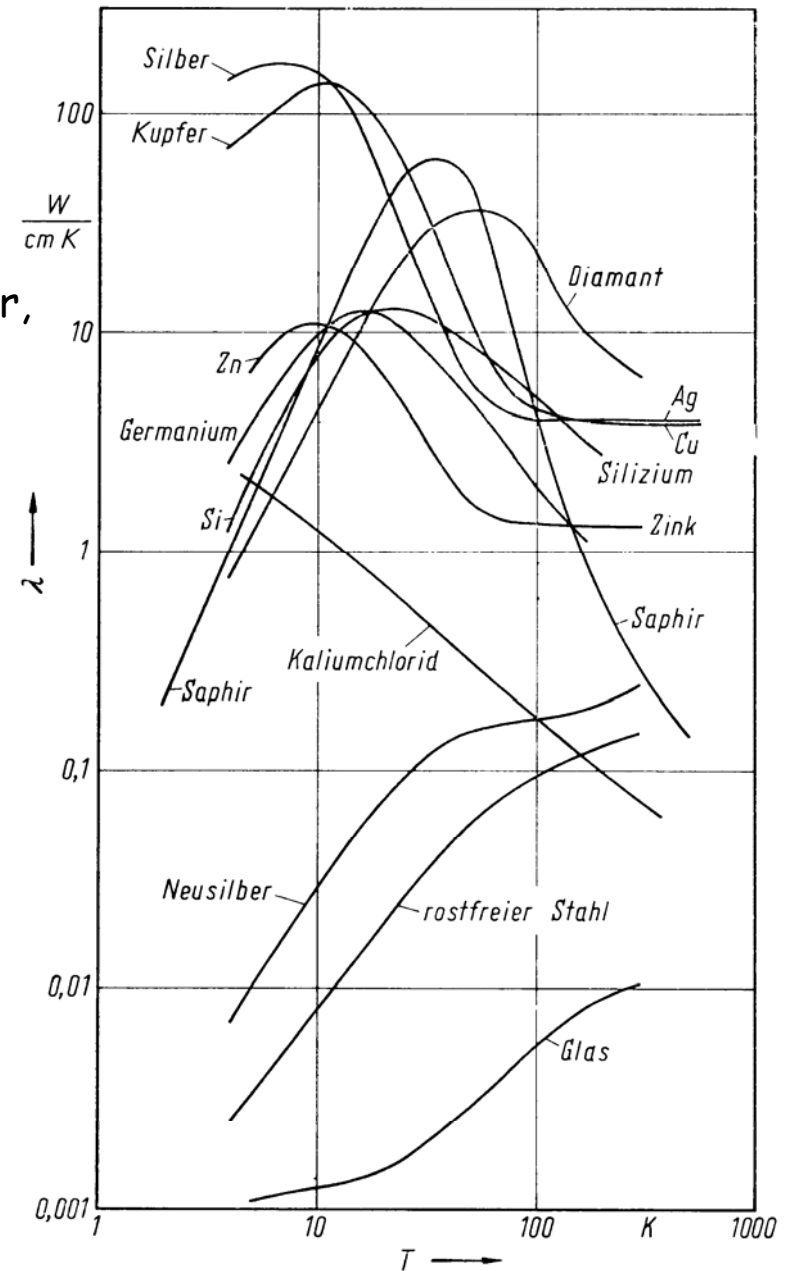
Schutzwirkung des der Grubenlampe

Versuch W 28

Wärmeableitung durch Drahtnetz (Grubenlampe)



Schnitt durch eine Sicherheitsgrubenlampe



Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit λ verschiedener Metalle und Nichtmetalle

- Wärmetransport in **Flüssigkeiten** klein
- erfolgt durch Stöße der Moleküle

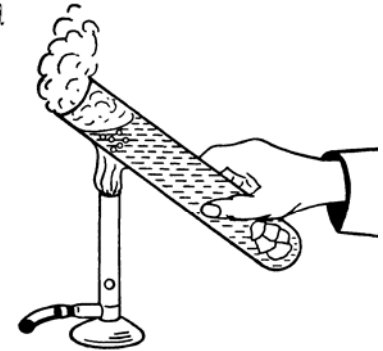
Versuch W 27
 geringe Wärmeleitung von Wasser

- **zusätzlich** zur Wärmeleitung erfolgt in Gasen und Flüssigkeiten die Wärmeausbreitung durch **Konvektion**
- wärmere Schichten haben geringere **Dichte**, steigen nach oben \Rightarrow Transport der Wärme durch Transport von Flüssigkeits- (Gas-) Volumen

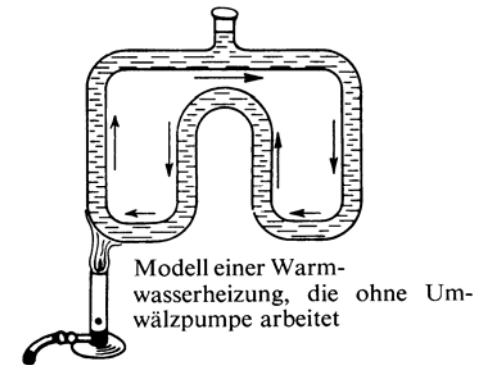
Versuch W 35
 Schwerkraftheizung

- durch Behinderung der Konvektion erhöht sich **Wärmeisolierung** (Bekleidung, Federbett usw.)
- Wärmetransport in Gasen ist vom Druck unabhängig, wenn $p > 10 \text{ Pa}$
- bei kleinerem Druck: λ sinkt \Rightarrow Isolation durch doppelwandiges Gefäß mit **Vakuumisolierung** (Dewar-Gefäß, Thermoskanne)
- Gase haben sehr **kleine Wärmeleitfähigkeit**
- isolieren deutlich besser als Festkörper oder Flüssigkeiten

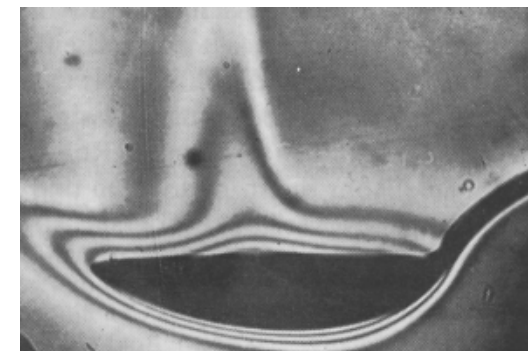
Flüssigkeit bei 20 °C	Wärmeleitfähigkeit λ in W/(m · K)
Wasser	0,6
Glyzerin	0,29
Aethylalkohol	0,17
Benzol	0,15
Quecksilber	8 2



Nachweis der geringen Wärmeleitfähigkeit von Wasser



Modell einer Warmwasserheizung, die ohne Umwälzpumpe arbeitet



Freie Konvektion an einem heißen Teelöffel. Die warme Luft hat geringere Dichte und andere optische Brechzahl.

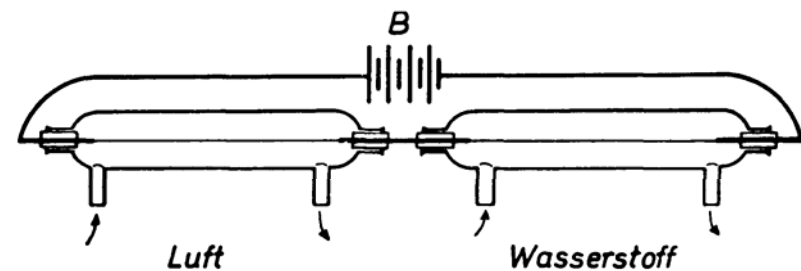
Gas bei 0°C und 1 atm Druck	rel. Molekülmasse M_r	Wärmeleitfähigkeit in W/(m · K)
Wasserstoff H ₂	2	0,1733
Helium He	4	0,1436
Neon Ne	20	0,0461
Stickstoff N ₂	28	0,0243
Kohlendioxid CO ₂	44	0,0142
Tetrachlorkohlenstoff CCl ₄	152	0,0059

$$E_{\text{kin}} = \frac{m}{2} v_m^2 = \frac{3}{2} kT$$

- Wärmeleitfähigkeit von Gasen nimmt ab mit zunehmender Molekülgröße
- **Leidenfrost'sches Phänomen:** Wärmeisolation einer Flüssigkeitsmenge von Festkörper durch sich bildende Gasschicht
- Beispiel: Wassertropfen auf glühender Herdplatte

Versuch W 31 Leidenfrost'sches Phänomen

- Nachweis der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit von Luft und Wasserstoff
- bei (gleichem) Strom durch Pt-Draht glüht die Seite mit Luft, wegen der schlechten Wärmeabführung (λ_{Luft} ist ca. 7mal kleiner als λ_{H_2})



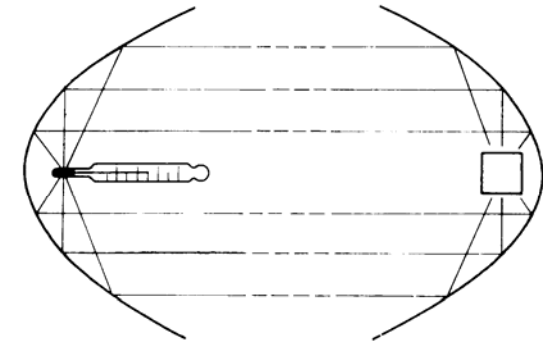
Anordnung zum Nachweis der verschiedenen Wärmeleitfähigkeit von Luft und Wasserstoff

- Transport von Wärme durch's Vakuum nur durch **Wärmestrahlung** (z.B. Sonne)
- Menge der aufgenommenen (und auch abgegebenen) Wärme hängt von der **Oberfläche** ab
- "schwarzer Körper" reflektiert keine Strahlung, absorbiert alle Wellenlängen gleich gut

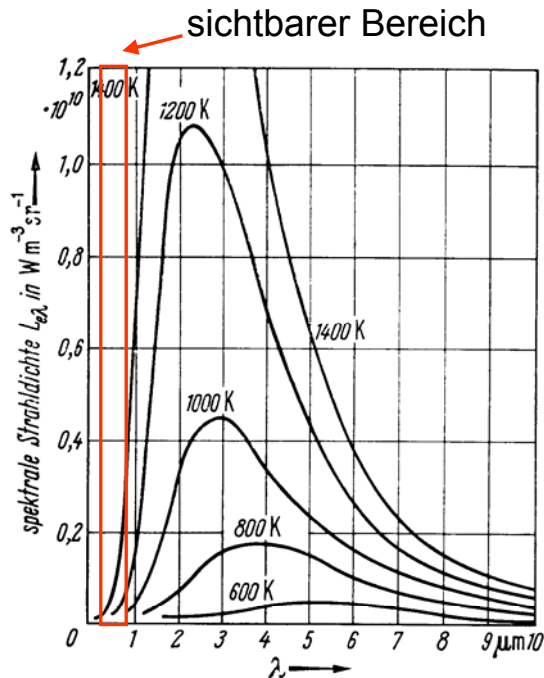
- **Wärmestrahlung** wird auch zwischen Körpern **gleicher Temperatur** ausgetauscht

- dann Absorption = Emission

Versuch W41
Wärmestrahlung



Zum Nachweis der Wärmestrahlung



Strahlungskurven eines schwarzen Körpers bei verschiedenen Temperaturen (Abhängigkeit der spektralen Strahlendichte von der Wellenlänge). Der sichtbare Teil nimmt nur den kleinen Wellenlängenbereich von 0,4–0,7 μm ein

- Wellenlänge der emittierten Strahlung hängt von der Temperatur des Emitters ab (im Wesentlichen im infraroten Bereich 780nm - 1mm)

- **Wiensches Verschiebungsgesetz**

$$\lambda_{\text{max}} \cdot T = \text{const.} = 2,89 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$$

- Intensität der Strahlung eines schwarzen Strahlers M ist proportional zur vierten Potenz der Temperatur: **Stefan-Boltzmannsches Gesetz**

$$M = \sigma \cdot T^4 \quad (\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4})$$

- i.A. tragen **alle drei Mechanismen** zum Wärmetransport bei

- Beschreibung von technischen Systemen oft durch Wärmeübergangszahl α_w , die gesamte Geometrie berücksichtigt

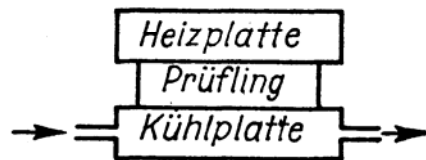
$$\frac{dQ}{dt} = \alpha_w A (T_1 - T_2) \quad A \dots \text{Oberfläche}$$

Übungsaufgaben zu Kap. 13.1 und 13.2: thermische Ausdehnung und Wärmeleitung

633. Wie lang muß ein Messingrohr ($\alpha = 18 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$) bei 15°C sein, und welchen inneren Durchmesser muß es haben, damit es bei 60°C eine Länge von 50 cm und eine lichte Weite von 20 mm hat?

634. Wieviel Spielraum erhalten bei -5°C genau passende Kolbenringe von 3 mm Breite aus Stahl ($\alpha_1 = 13 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$) in den Nuten des Kolbens ($\alpha_2 = 24 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$) bei einer Betriebstemperatur von 250°C ?

798. (Bild 179) In einem Prüfgerät zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit einer $50 \text{ cm} \times 50 \text{ cm}$ großen und 6 cm dicken Baustoffplatte wird einerseits durch elektrische Beheizung eine konstante Oberflächentemperatur von 85°C hergestellt. Die andere Oberfläche wird gekühlt, indem je Minute 5 l Wasser von 18°C durch eine Kühlplatte strömen. Wie groß ist die Wärmeleitzahl λ , wenn sich das Wasser auf 20°C erwärmt?



799. Welche Wärmemenge geht täglich durch eine 24 m^2 große, beiderseits verputzte Ziegelwand von 43 cm Dicke, wenn die Wandtemperaturen innen 20°C bzw. außen -5°C betragen? ($\lambda = 2,5 \text{ kJ/m h K}$)

800. Eine frei aufgehängte Metallkugel von 10 cm Durchmesser empfängt durch Sonnenstrahlung je Stunde 8 kJ. Welche Temperatur erreicht sie, wenn die Außentemperatur $\vartheta = 15^\circ\text{C}$ und die Wärmeübergangszahl $\alpha = 18 \text{ kJ/m}^2 \text{ h K}$ beträgt?

13.3 Stoffgemische

- 1. Betrachtung: Lösung von Molekülen in Lösungsmittel (ist **Lösung**)
- manchmal alle Mischungsverhältnisse möglich, oft aber auch nicht
- höchste Konzentration ist Sättigungskonzentration, Bodensatz: **Bodenkörper**
- Sättigungskonzentration ist Funktion der **Temperatur**

13.3.1 Gehaltsangaben von Lösungen

Meßgröße	Definition	Einheit
Stoffmengenkonzentration (Konzentration; früher: Molarität)	Stoffmenge eines gelösten Stoffes durch Volumen der Lösung	mol m^{-3} (oder mol l^{-1})
Molalität	Stoffmenge eines gelösten Stoffes durch Masse des Lösungsmittels	mol kg^{-1}
Massenkonzentration	Masse eines gelösten Stoffes durch Volumen der Lösung	kg m^{-3} (oder g l^{-1})
Stoffmengenanteil	Stoffmenge eines gelösten Stoffes durch Stoffmenge aller in der Lösung vor- handenen Stoffe	1
Massenanteil	Masse eines gelösten Stoffes durch Masse aller in der Lösung vorhandenen Stoffe	1
Volumenanteil	Volumen eines gelösten Stoffes durch Gesamtvolumen der Lösung	1

13.3.2 echte Lösungen, kolloidale Systeme und grobe Dispersion

- bei Stoffgemischen (**disperse Systeme**) unterscheidet man entsprechend dem Zerkleinerungsgrad (Dispersionsgrad) zwischen **echten Lösungen, kolloidalen Systemen** und **grogen Dispersionen**
- **echte Lösungen**: Atome oder kleine Moleküle in Lösung; keine Entmischung auch nach langer Zeit; bilden stabiles, homogenes System (Zuckerlösung)
- **kolloidale und grob-disperse Systeme**: größere Partikel/Teile aus unterschiedlichen Materialien
- kolloidale Teilchen enthalten $100 \dots 10^{10}$ Atome oder Moleküle; fließende Grenzen zu grob-dispersen Lösungen (noch größere Teilchen)
- solche kolloidalen Teilchen sind noch nicht sichtbar, streuen aber Licht (Kap. 18.5) und sind im Elektronenmikroskop abbildbar
- kolloidale Systeme haben **sehr große Oberfläche** (bis 10^6 -fach bei 10 nm großen Teilchen); große Grenzflächenenergie Stabilisierungsmaßnahmen nötig, um **Koagulation** (Gerinnung, Ausflockung) zu vermeiden
- chemisch sehr reaktiv; heterogene **Katalyse** oft in kolloidalen Systemen
- Beispiele für Kolloide: **Aerosol** (feste oder flüssige Teilchen in Gas, z.B. Rauch oder Nebel), **Suspension** (feste Teilchen in Flüssigkeit), **Emulsion** (flüssige Teilchen in Flüssigkeit, z.B. Milch), **Schaum** (Gas in Flüssigkeit), **disperse Festkörper** (feste Teilchen in fester Matrix - Ausscheidungen in Metallen)

13.3.3 Henry-Daltonsches Gesetz

- Gase sind teilweise in Flüssigkeiten löslich (z.B. O_2 und CO_2 in Wasser)
- Sättigungswert bei gegebener Temperatur ist dem Druck des ungelöst bleibenden Gases proportional (**Henry-Daltonsches Gesetz**)
- Verhältnis des Volumens eines in Lösung gegangenen Gases zum Flüssigkeitsvolumen ist bei gegebener Temperatur konstant - heißt nach Bunsen "**Löslichkeits-** oder **Absorptionskoeffizient**" des betreffenden Gases für die gegebene Flüssigkeit
- werden **mehrere Gase** gelöst: jedes Gas löst sich nach dem Henry-Dalton Gesetz, als wären andere Gase nicht da

Löslichkeitskoeffizient einiger Gase

Gas	in Wasser bei		in Alkohol bei	
	0 °C	20 °C	0 °C	20 °C
Stickstoff	0,0203	0,014	0,126	0,126
Sauerstoff	0,0411	0,0284	0,284	0,284
Wasserstoff	0,0193	0,0193	0,069	0,067
Kohlendioxid	1,797	0,901	4,326	2,947
Schwefelwasserstoff	4,371	2,905	17,89	7,415
Schwefeldioxid	79,789	39,374	328,62	114,48
Chlorwasserstoff	500	440	—	—
Ammoniakgas	1200	700	—	—

- Beispiel O_2 und N_2 in Wasser \Rightarrow 1 cm^3 Wasser absorbiert bei $20^\circ C$ aus der Luft:

$$0,0284 \times 0,21 \times 1 \text{ cm}^3 O_2 = 0,005964 \text{ cm}^3 \text{ (Partialdruck} = 0,21 p_{ges}\text{)}$$

$$0,0140 \times 0,79 \times 1 \text{ cm}^3 N_2 = 0,01106 \text{ cm}^3 \text{ (Partialdruck} = 0,79 p_{ges}\text{)}$$

Wasser bei $20^\circ C$

Stickstoff	0,014
Sauerstoff	0.0284

- d.h. Sauerstoff ist zu 35 Volumen% und Stickstoff zu 65% gelöst
- die in **Wasser** gelöste Luft ist also **sauerstoffreicher**

13.3.4 Hydratation, Solvation

- Lösungsvorgang ionogener Festkörper (z.B. Kochsalz) oder elektrisch polarer Medien in Wasser: ist **Hydratation**
- dabei entstehen durch WW der Ionen mit den polaren Wassermolekülen Hydrat-Komplexe, z.B. $[Fe(H_2O)_4]^{++}$
- verwendet man anderes Lösungsmittel, dessen Moleküle ebenfalls polar sind (z.B. Alkohol) spricht man **Solvation** und **Solvat-Komplexen**

13.3.5 Diffusion

- für mischbare Stoffe: auch ohne mechanische Mischung durch Konvektion mit der Zeit zunehmende **Durchmischung infolge Diffusion** (Verminderung der Ordnung, Erhöhung der Entropie, irreversibler Vorgang); bei höheren Temperaturen: höhere Diffusionsgeschwindigkeit; erst beendet, wenn vollständige Durchmischung

- ähnlich zur Wärmeleitung; Ortswechsel bei Diffusion durch **Brown'sche Molekularbewegung**; findet in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern statt
- man unterscheidet: Eigen- und Fremddiffusion
- **1. Ficksches Gesetz** (Adolf Fick 1855) beschreibt Teilchenstrom I durch Fläche A :

$$I = \frac{dn}{dt} = -DA \frac{dc}{dx}$$

- Teilchenstrom I durch Querschnittsfläche A ist Konzentrationsgefälle dn/dx proportional
- D ist Diffusionskoeffizient [$m^2 s^{-1}$]
- **2. Ficksches Gesetz** (Diffusionsgleichung) beschreibt Abhängigkeit der Diffusion von Zeit und Ort

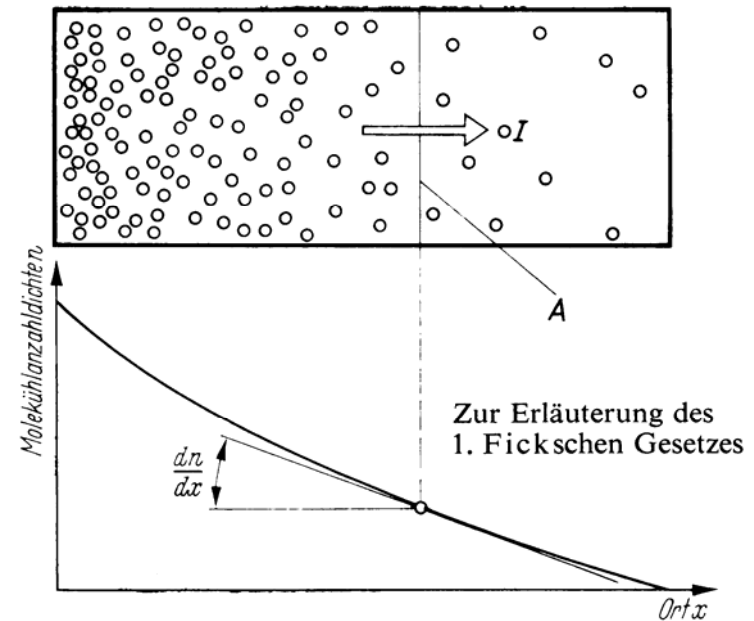
$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

- zur Lösung konkreter Probleme muss die Konzentrationsverteilung zu einer bestimmten Zeit bekannt sein (Randbedingungen)
- **Diffusionskoeffizient** ist von Temperatur abhängig:

- Beispiele:

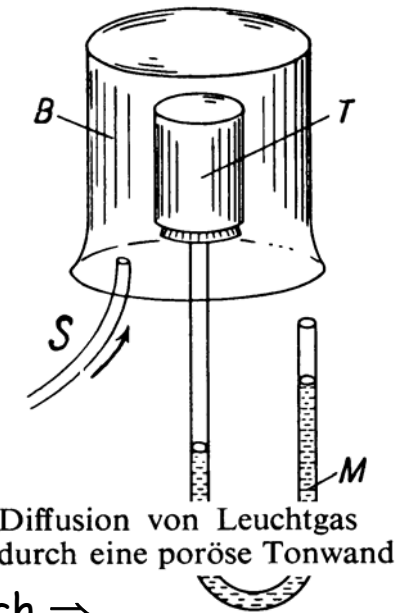
In Gasen (unter Normalbedingungen)	10^{-1} bis $1 \text{ cm}^2/\text{s}$
in Flüssigkeiten (20°C)	$10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
in Festkörpern	10^{-5} bis $10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$

Beispielsweise liegt der Koeffizient der Diffusion von Gold in Gold bei Zimmertemperatur zwischen 10^{-19} und $10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$. Ein Diffusionskoeffizient von $10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$ entspricht einer mittleren Eindringtiefe von 10^{-8} cm/Tag , d. h. etwa 1 Gittersprung pro Tag.



- Versuch: **poröses Tongefäß** ist gasdicht verschlossen; Druck wird durch Manometer gemessen
- wird **Atmosphäre** unter Becherglas mit H_2 angereichert, so diffundiert H_2 schneller in Tongefäß, als Luft heraus diffundiert: **Überdruck** wird gemessen
- wird CO_2 im Becherglas angereichert, so diffundiert Luft schneller aus: Unterdruck

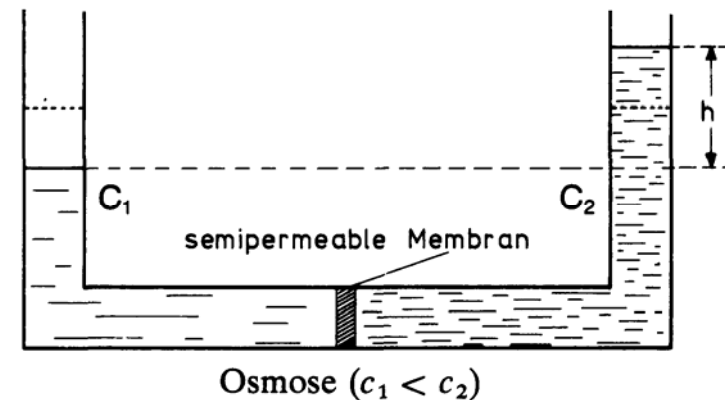
Versuch M213
 Diffusion durch Tonzylinder



- praktische Anwendung: Tonrohr wird außen evakuiert, Luft strömt durch \Rightarrow Anreicherung von Sauerstoff (N_2 diffundiert besser durch Rohr nach außen) oder 235-Uran

13.3.6 Osmose

- **Trennwände**, deren Poren so groß sind, dass Lösungsmittel hindurch diffundieren kann, nicht aber gelöste Teilchen heißen: **semipermeabel**
- man beobachtet, dass der **Flüssigkeitsspiegel links sinkt**, wenn die Konzentrationen unterschiedlich sind
- Grund: Lösungsmittel diffundiert durch Membran, um Konzentrationsunterschied auszugleichen
- Gleichgewicht wenn höherer hydrostatischer Druck rechts weitere Diffusion verhindert



- dann hydrostatischer Druck gleich **osmotischem Druck** $\Delta p_{\text{osm}} = p_{\text{hydrostat}} = \rho gh$
- bei geringen Konzentrationen c_2 kann osmotischer Druck mit **van't Hoff'schem Gesetz** berechnet werden (entspricht formal der Zustandsgleichung für ideale Gase)

$$p_{\text{osm}} V = nRT \quad n \dots \text{Stoffmenge des in } V \text{ gelösten Stoffes}$$

- d.h. **osmotischer Druck** proportional zur **gelösten Menge** (bei kleiner Konzentration)
- nur die **Menge**, aber nicht die Art des gelösten Stoffes geht ein
- daher: dissoziiert ein Stoff, ist für n_i die Menge der gelösten Ionen einzusetzen
- osmotischer Druck wird nur durch solche Ionen vergrößert, die nicht durch Wand diffundieren (z.B. H_2SO_4 oder NaCl)
- sind **mehrere Stoffe** gelöst, so erhöhen sie den osmotischen Druck unabhängig voneinander (Summe der Partialdrücke = Gesamtdruck)

$$p_{\text{ges,osm}} V = \sum_i n_i RT$$

Versuch M215 osmotischer Druck einer Zuckerlösung

- im **Organismus** sind praktisch überall Ionen und Moleküle gelöst; Zellmembranen sind für Wasser durchlässig; auch für viele gelöste Stoffe
- osmotischer Druck beträgt ca. 7×10^5 Pa (ca. 7 bar); Summe der gelösten Stoffe führt zu diesem osmotischen Druck, der sich zum größten Teil überall aufhebt
- aber auch **Konzentrationsunterschiede**: in Intrazellularraum Konzentration von Kalium-Ionen 30 mal höher (für Na-Ionen umgekehrt)
- im **Körper** kann Wirkung des osmotischen Drucks kaum beobachtet werden

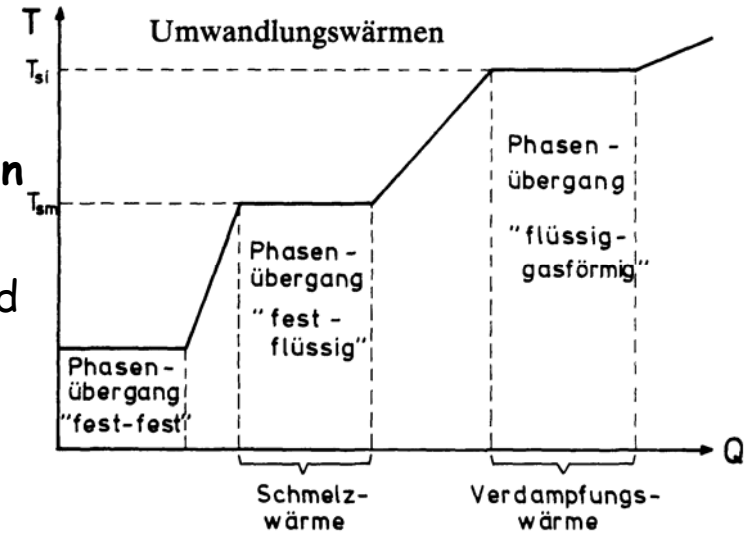
- bringt man dagegen Zellen in wässrige Lösung (z.B. Erythrozyten), so nehmen sie Wasser auf (Quellen; evtl. Platzen - **Hämolyse**)
- Lösung mit geringerem osmotischem Gesamtdruck: **hypotone Lösung**
- Lösung mit höherem osmotischem Gesamtdruck: **hypertone Lösung**
- wenn osmotischer Gesamtdruck gleich der in Blutzelle: **isotone Lösung**
- sollen Gewebeproben weiter untersucht werden: isotone Lösung verwenden
- bei Injektionen größerer Flüssigkeitsmengen: auf isotone Zusammensetzung achten
- **Niere** ist wichtigstes Organ zur Aufrechterhaltung des osmotischen Druckes, sie leistet **osmotische Arbeit**
- es erfolgt Ausscheidung von Abfallprodukten des Stoffwechsels, z.B. Harnstoff
- in 1 Liter Plasma sind 0,005 mol Harnstoff gelöst, im Urin 0,33 mol (Faktor 66)
- dafür ist Arbeit nötig: aus 100 l Plasma sind 98,5 l Wasser „abzupressen“
- Volumenarbeit:

$$W_{\text{osm}} = - \int_{100}^{1,5} p \, dV = -0,5RT \int_{100}^{1,5} \frac{dV}{V} = 0,5RT(\ln 100 - \ln 1,5) = 5,410 \text{ kJ}$$

13.3.7 Phasenübergänge

Umwandlungswärmen

- thermodynamische Prozesse führen u.U. zu **Änderungen des Aggregatzustandes**
- bei Wärmezufuhr: fester Zustand \Rightarrow flüssiger Zustand \Rightarrow Gas (sind **Phasen** desselben Stoffes)
- wenn man im festen Zustand Wärme zuführt, erhöht sich Temperatur bis zum Schmelzpunkt; bei weiterer Wärmezufuhr \Rightarrow Temperatur konstant bis alles Material geschmolzen ist
- dieselbe Wärme wird frei, wenn Flüssigkeit wieder in festen Zustand übergeht
- heißt **Umwandlungswärme** oder **latente Wärme**; werden auf Mengeneinheit bezogen (z.B. Mol oder Kilo) \Rightarrow **spezifische Schmelzwärme** und **spezifische Verdampfungswärme**
- Wärmemengen sind nötig, um Kräfte gegen Bindung zwischen Molekülen aufzubringen
- Phasenumwandlung fest-gasförmig ist ebenfalls möglich (**Sublimation**, z.B. CO_2 : Trockeneis \Rightarrow CO_2 -Gas)
- aber auch fest-fest-Übergänge erfordern Umwandlungswärme
- Kristallstruktur ändert sich, bspw. für Schwefel bei Luftdruck: fest (rhombisch) \Rightarrow fest (monoklin) \Rightarrow flüssig



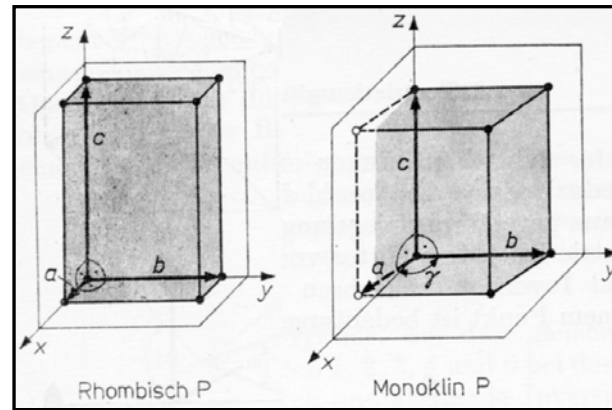
Versuch W42 Schmelzwärme

Spezifische Umwandlungswärme q_U in J kg^{-1} von Wasser

Phasenübergang	q_U
fest-flüssig (Schmelzen)	$3,35 \cdot 10^5$
fest-gasförmig (Sublimation bei 0°C)	$\approx 28 \cdot 10^5$
flüssig-gasförmig (Verdampfen)	$22,6 \cdot 10^5$

Wärme um H_2O von 0°C auf 100°C zu erwärmen: $4,2 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$

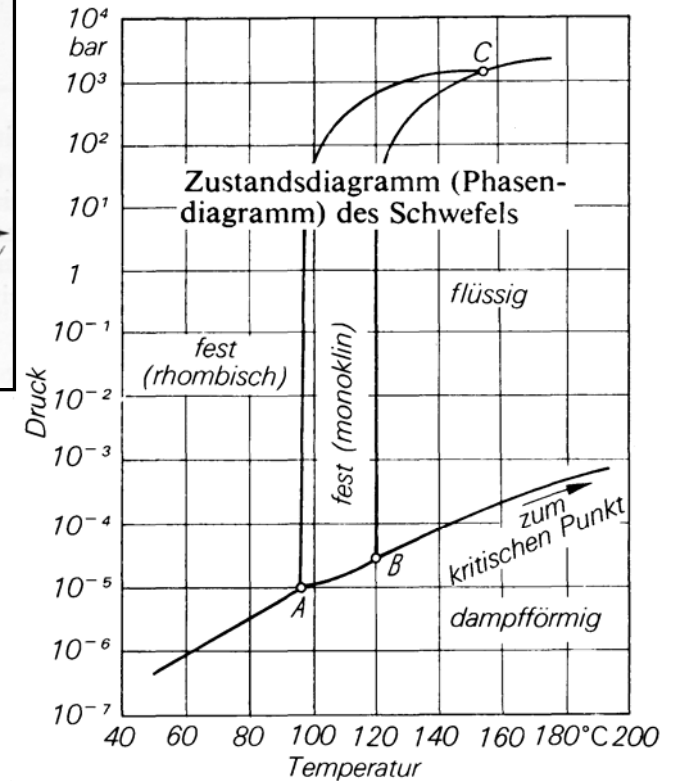
- falls mehrere feste Phasen: "Polymorphie", bei Elementen "Allotropie" (wie im Beispiel Schwefel)



- **Phase:** unterschiedliche Anordnung der Atome/ Moleküle desselben Stoffes; räumlich abgegrenzt

- Beispiel: Wasser am Tripelpunkt hat 3 Phasen: Eis, Flüssigkeit und Dampf

- **Komponenten:** chemisch verschiedene Bestandteile eines Systems (z.B. Wasser, Kochsalz); dürfen nicht im chemischen Gleichgewicht stehen (sonst sind Konzentrationen nicht unabhängig voneinander)



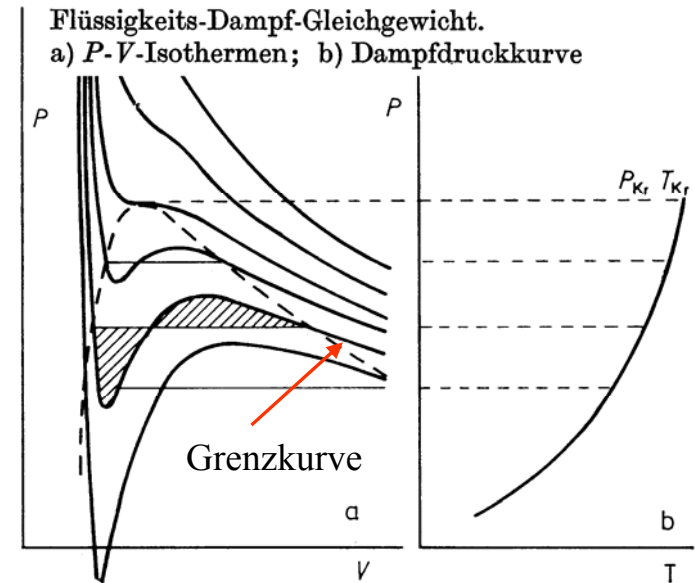
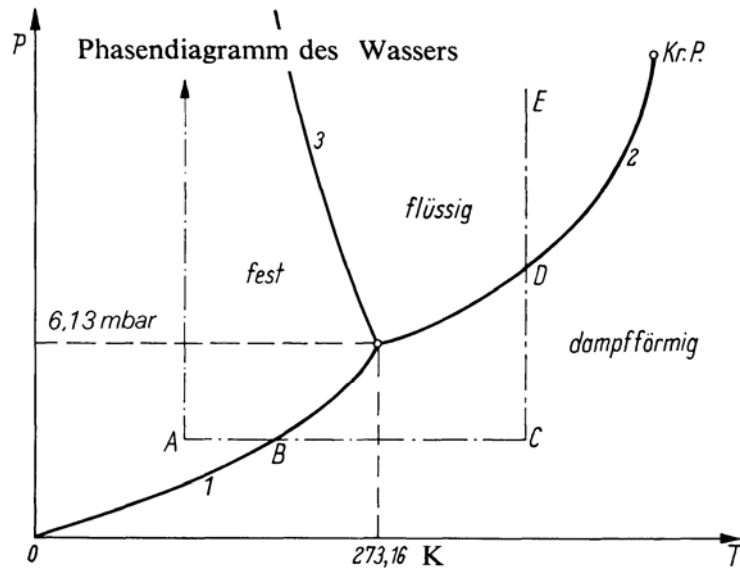
- allgemein: Zahl der Komponenten = chemisch voneinander verschiedene Substanzen minus Zahl der Reaktionsgleichungen, die im System ablaufen

- **Gibbs'sche Phasenregel:** Zahl der thermodynamischen Freiheitsgrade $F = K - P + 2$

- Beispiel: Schwefel am Tripelpunkt

$F = 1 \text{ Komponente} - 3 \text{ Phasen} + 2 = 0$ (kein Freiheitsgrad, d.h. genau definierter Punkt im Phasendiagramm)

K ... Zahl der Komponenten
P ... Zahl der Phasen

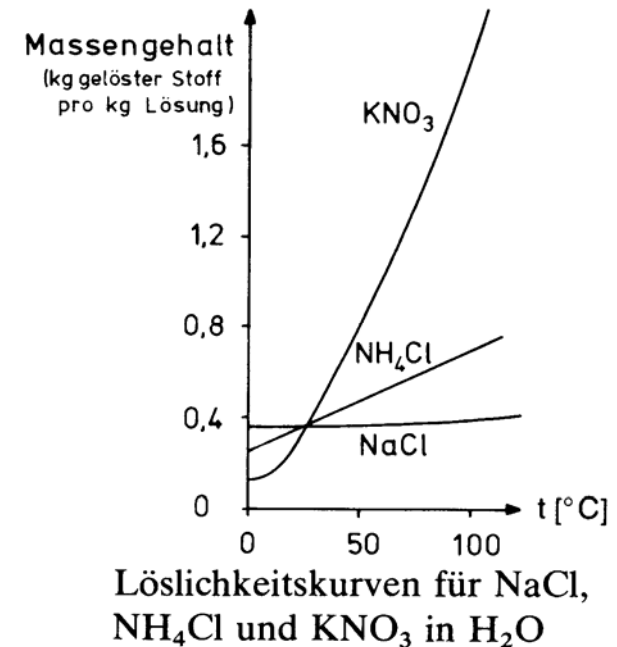


- kritischer Punkt: aus van-der-Waals-Gleichung zu verstehen (Kap. 11)
- bei Polymorphie: mehrere Tripelpunkte möglich
- analog zur Schmelz- und Verdampfungswärme: **Erstarrungs- und Kondensationswärme**

Lösungswärmen

- beim **Lösen eines festen Stoffes** in Lösungsmittel geht Festkörper in flüssigen Aggregatzustand über \Rightarrow es muss Wärme aufgewandt werden, um Kohäsionskräfte zu überwinden \Rightarrow Lösung kühlt sich ab
- besonders starker Effekt: Lösen von Ammoniumnitrat
- aber auch **exothermer Prozess** möglich, wenn Wechselwirkung zwischen gelösten Ionen und Lösungsmittel Wärme erzeugt; kann größer als Überwindung der Kohäsion sein (Ätznatron und Calciumchlorid)

- verläuft Auflösung endotherm (unter Abkühlung) löst sich besonders viel bei erhöhter Temperatur \Rightarrow **Sättigungskonzentration steigt**, z.B. KNO_3
- für exotherme Reaktion: **Löslichkeit sinkt** mit steigender Temperatur umso stärker, je größer Lösungswärme
- entweder auf Stoffmenge oder Masse beziehen: **spezifische oder molare Lösungswärme**

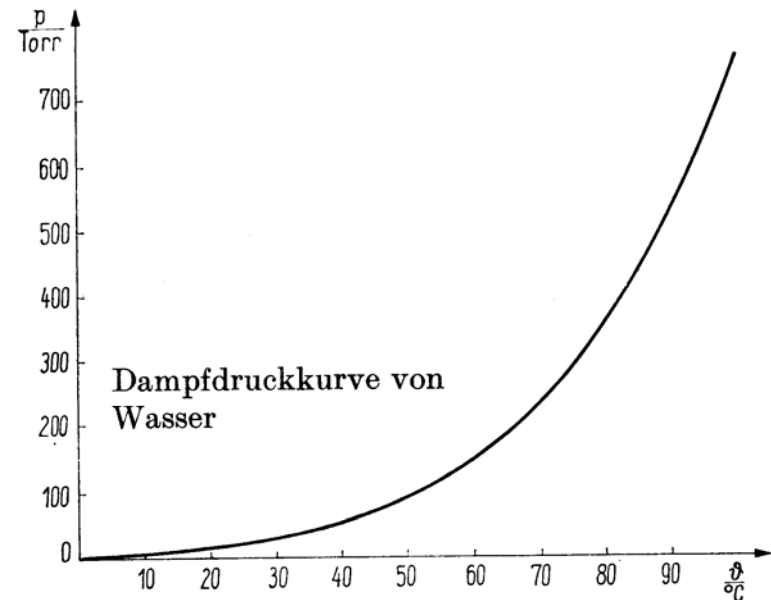


Dampfdruck

- oberhalb der Flüssigkeit sind auch **Moleküle**, da wegen **Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung** einige Moleküle genügend große Energie zum Verlassen der Flüssigkeit haben; Zahl nimmt mit steigender Temperatur zu
- da die schnellen Moleküle die Flüssigkeit verlassen, bleiben nur langsame zurück: **Abkühlung durch Verdampfen**
- bei abgeschlossenem Gasvolumen: Moleküle aus Gasphase kondensieren auch wieder, d.h. es stellt sich dynamisches Gleichgewicht ein

Versuch W51
Abkühlung durch Verdunsten

- für Wasser bei RT ist **Dampfdruck** 18 Torr (237 Pa); pro Sekunde und pro m^2 verlassen 10^{26} Moleküle die Oberfläche; OF besteht aber nur aus 10^{19} Molekülen
 - wenn gesamte Flüssigkeit verdampft wurde entsteht **überhitzter** oder **ungesättigter** Dampf
 - Sättigungsdampfdruck entsteht in **geschlossenem Gefäß**; hängt nur von Temperatur, aber nicht vom Druck anderer Gase ab (vgl. Daltonsches Gesetz Kap. 9.4)
 - wenn **Gefäß offen**: gesamte Flüssigkeit wird verdunsten, da "Rückreaktion gestört"
 - wenn Temperatur soweit erhöht, dass **Dampfdruck = äußerem Luftdruck**, dann Druck im Inneren so groß, dass sich Gasblasen bilden: Sieden
 - bei normalem Luftdruck (760 Torr $\approx 10^5$ Pa): alle Flüssigkeiten sieden, wenn Dampfdruck = Luftdruck
- jede Flüssigkeit siedet, wenn äußerer Druck auf Dampfdruck bei der jeweiligen Temperatur verringert wird (Wasser bei RT: ca. 18 Torr)

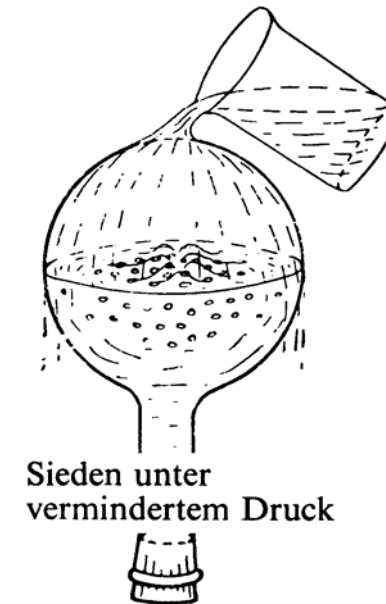


Dampfdrücke einiger Flüssigkeiten

Stoff	$\frac{p}{\text{Torr}}$	$\frac{\theta}{^\circ\text{C}}$
Äthylalkohol	40	18
Brom	66	0
Chloroform	146	18
Quecksilber	$13 \cdot 10^{-4}$	20
Schwefelkohlenstoff	127	0
Silikonöle	10^{-9} bis 10^{-8}	25
Tetrachlorkohlenstoff	33	0
Wasser	4,581	0
Wasser	17,53	20

- Luftdruck nimmt mit Höhe ab (z.B. misst man Höhe barometrisch: „Barometrische Höhenformel“)
- d.h. in großer Höhe siedet Wasser bei kleinerer Temperatur; alle 300m siedet Wasser bei 1K weniger (auf Zugspitze $T_s=90^\circ\text{C}$)

Versuch W53
 Sieden bei Unterdruck



- im **Schnellkochtopf** ist Siedetemperatur unter Druck höher
- in **Atmosphäre** ist Partialdruck des Wassers i.A. kleiner als Sättigungsdampfdruck
- **absolute Luftfeuchte** ist Wassergehalt in kg/m^3
- **relative Luftfeuchte**: absolute Luftfeuchte / Sättigungswert (in %)
- technische Anwendung: Salzgewinnung aus Meerwasser
- **Lyophilisation** (Gefriertrocknung) nutzt Sublimation: z.B. Kaffee wird gefroren und das Wasser im Vakuum vollständig abgepumpt
- benutzt man für **biologische Präparate** (Gewebeschnitte), da Zellstruktur gut erhalten bleibt, oder zur schonenden Konzentrierung von Proteinlösungen (bis zur Trockene)

Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung, Gefrierpunktserniedrigung

- löst man z.B. **Salz in Wasser**, so ist WW zwischen Salz-Ionen und Molekülen des Lösungsmittels stärker, als WW im Lösungsmittel selbst \Rightarrow **größere Arbeit, um Molekül aus Lösung zu entfernen**
- bei gleicher Temperatur, weniger Moleküle im Gas: **Dampfdruckerniedrigung** \Rightarrow daher **Siedepunktserhöhung** (Sieden, wenn Dampfdruck gleich äußerem Druck P_a)
- für verdünnte Lösungen gilt **Raoult'sches Gesetz** der Dampfdruckerniedrigung:

$$\frac{p - p_0}{p_0} = -\frac{v_1}{v_0 + v_1} = -X_1$$

v_1 ... Molzahl der gelösten Substanz
 v_0 ... Molzahl des Lösungsmittels
 X_1 ... Molenbruch

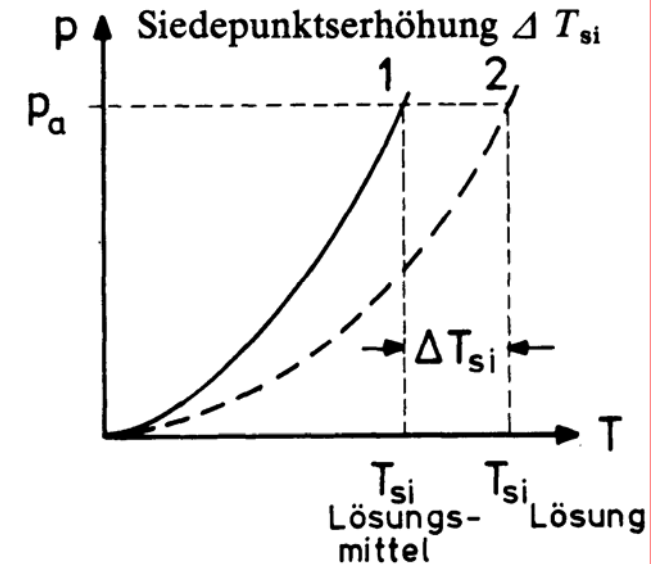
- daraus ergibt sich **Raoult'sches Gesetz der Siedepunktserhöhung**:

$$\Delta T_{si} = T_{si}^{\text{Lösung}} - T_{si}^{\text{Lösungsmittel}} = \text{const} \cdot X_1$$

Versuch W63
Siedepunktserhöhung

- außerdem: **Gefrierpunktserniedrigung**, da gelöste Moleküle als Fremdkörper die Ausbildung des regelmäßigen Kristallgitters behindern; zusätzliche Abkühlung nötig

$$\Delta T_{GP} = T_{GP}^{\text{Lösungsmittel}} - T_{GP}^{\text{Lösung}} = \text{Const} \cdot X_1$$



- aus Messung der Gefrierpunktserniedrigung (**Kryoskopie**) kann auf die Menge der gelösten Substanz oder deren Molekulargewicht geschlossen werden (steckt in Konstante)

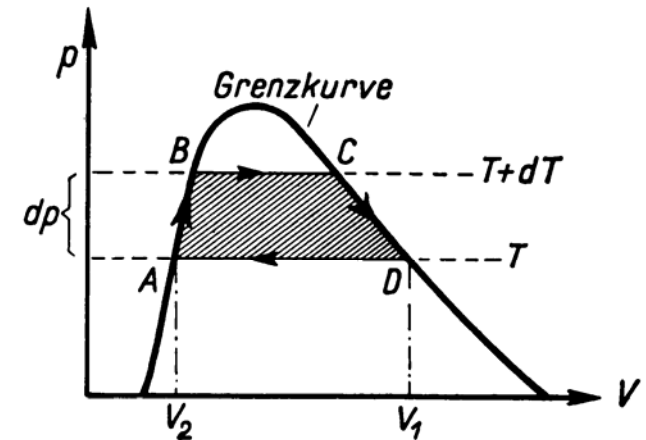
Phasenumwandlungen, Clausius-Clapeyronsche Gleichung

- Clausius und Clapeyron haben Zusammenhang von **Dampfdruck** und **Temperatur** abgeleitet; beschreibt Änderung des **Aggregatzustandes flüssig/gasförmig**
- ist aber allgemeingültig und kann für alle Phasenumwandlungen Verwendung finden
- wird durch Betrachtung eines Kreisprozesses hergeleitet
- beschreibt molare Umwandlungswärme q_u als Funktion der Verdampfungstemperatur T , des Temperaturgradienten des Dampfdrucks dp/dT , und der Differenz der Molvolumina in den beiden Phasen a und b , V_a und V_b

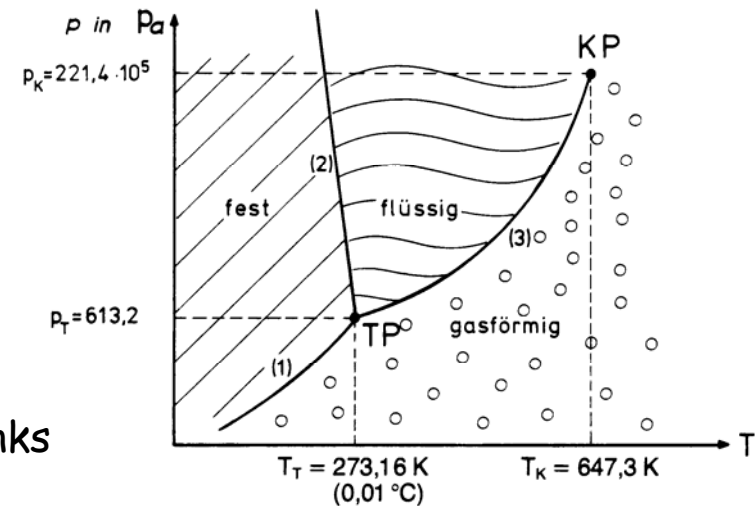
$$\frac{dp}{dT} = \frac{q_u}{T(V_a - V_b)}$$

p ist Partialdruck der entsprechenden Komponente

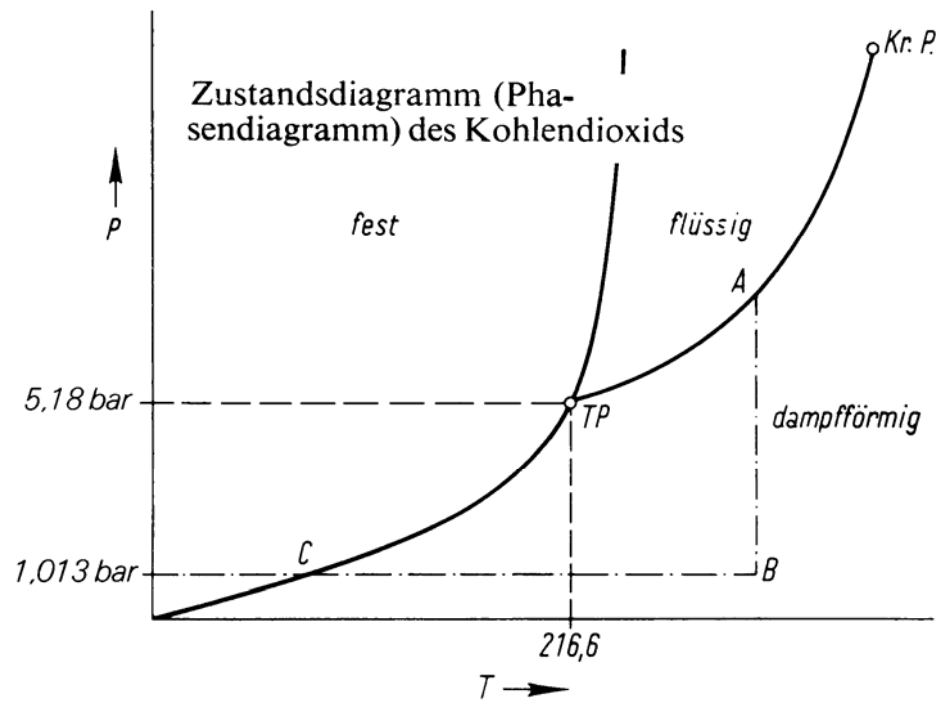
- Gleichung beschreibt Anstieg der Kurven im p - T -Diagramm als Funktion der Umwandlungswärme
- fest-flüssig-Übergang von Wasser ist leicht nach links geneigt, d.h. wenn Eis nahe (2) und Druck steigt: Verflüssigung (z.B. wandernde Gletscher) auch bei konstanter Temperatur $< 0^\circ\text{C}$



Kreisprozeß zur Ableitung der Clausius - Clapeyronschen Gleichung



p - T -Zustandsdiagramm (Phasendiagramm) von Wasser



- zum Vergleich: Phasendiagramm von CO_2