

An welche Stichwörter von der letzten Vorlesung können Sie sich noch erinnern?

Temperatur und Wärme

$1 \text{ Cal} = 1 \text{ kcal} = 4186,0 \text{ J}$

Die Wärmekapazität

Die spezifische Wärme

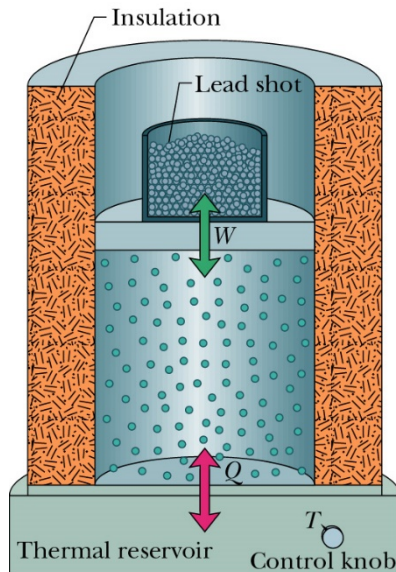
Drei Zustände der Materie

Umwandlungswärmen

Einige spezifische Umwandlungswärmen

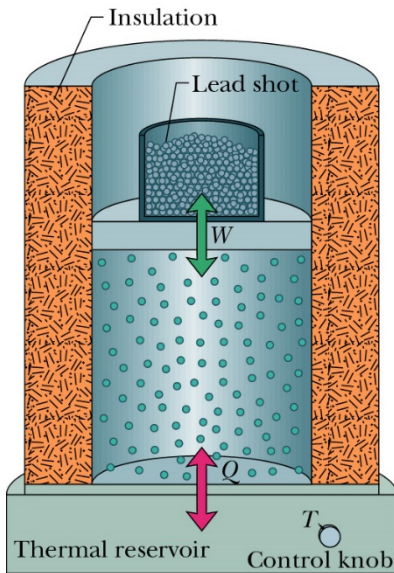
Material	Schmelzen		Verdampfen	
	Schmelzpunkt (K)	Schmelzwärme L_S (kJ/kg)	Siedepunkt (K)	Verdampfungswärme L_V (kJ/kg)
Wasserstoff	14,0	58,0	20,3	455
Sauerstoff	54,8	13,9	90,2	213
Quecksilber	234	11,4	630	296
Wasser	273	333	373	2256
Blei	601	23,2	2017	858
Silber	1235	105	2323	2336
Kupfer	1356	207	2868	4730

15.8 Wärme und Arbeit



Betrachten wir ein in einem Zylinder eingeschlossenes Gas. Das Volumen des Zylinders sei über einen beweglichen Kolben veränderbar. Die nach oben gerichtete Kraft auf den Kolben durch den Druck des eingeschlossenen Gases wird durch das Gewicht der Bleikugeln oben auf dem Kolben ausgeglichen.

Die Zylinderwände bestehen aus einem isolierenden, wärmeundurchlässigen Material. Der Zylinderboden befindet sich auf einem Reservoir für thermische Energie, einem Wärmereservoir oder auch Wärmebad, deren Temperatur T sich über einen Schalter regulieren lässt.

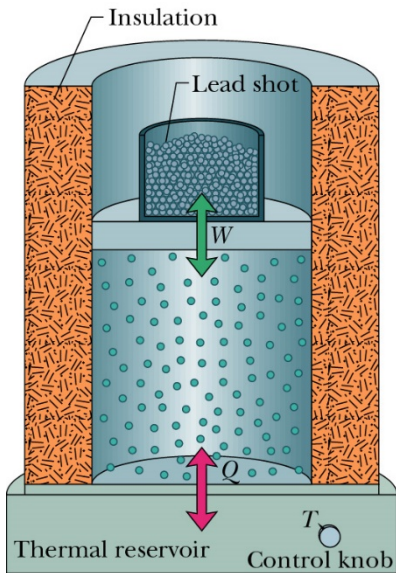


Das System (das Gas) befindet sich zunächst in einem Zustand i (Initialzustand), der durch den Druck p_i , das Volumen V_i und die Temperatur T_i beschrieben wird. Nun soll dieses System in einen zweiten Zustand (den finalen Zustand) f gebracht werden, charakterisiert durch Druck p_f , das Volumen V_f und die Temperatur T_f .
 Einen solchen Vorgang, bei dem ein System von einem Anfangs- in einen Endzustand überführt wird, bezeichnet man als thermodynamischen Prozess.

Im Verlauf eines solchen Prozesses

- 1) kann dem System vom Wärmereservoir Energie zugeführt werden (positive Wärme) oder es kann auch Energie an das Wärmereservoir abgegeben werden (negative Wärme).
- 2) kann das System Arbeit verrichten, indem es den mit einem Gewicht beladenen Kolben anhebt (positive Arbeit) oder ihn herabsinken lässt (negative Arbeit).

N.B.: wir nehmen an, dass all diese Veränderungen langsam ablaufen. In diesem Fall befindet sich das System zu jedem Zeitpunkt (annähernd) im thermischen Gleichgewicht (das bedeutet, jeder Teil des Systems befindet sich im thermischen Gleichgewicht mit jedem anderen Teil des Systems).



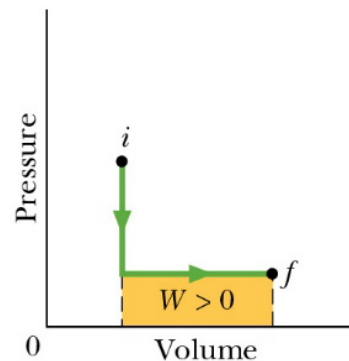
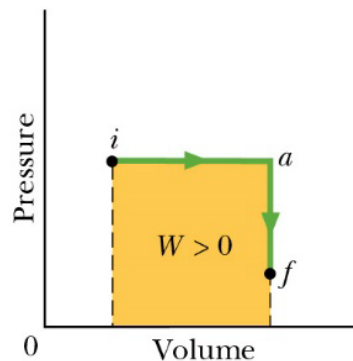
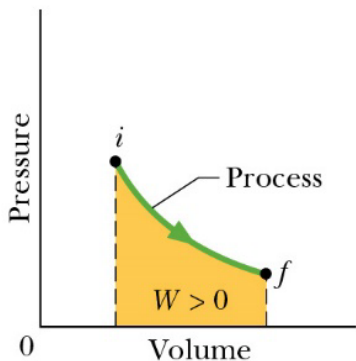
Bei dem Prozess drückt das Gas den Kolben mit der Kraft F um die differenzielle (sehr kleine!!!) Verschiebung ds nach oben. In diesem Fall ist der Betrag von F gleich pA , wobei p der Gasdruck in dem Behälter und A die Fläche des Kolbens sind. Die von dem Gas bei dieser Verschiebung geleistete Arbeit dW ist $dW = \vec{F} \cdot d\vec{s} = (pA) ds = p(Ads) = pdV$

$$dW = pdV$$

wobei dV die differenzielle Volumenänderung des Gases aufgrund der Bewegung des Kolbens ist.

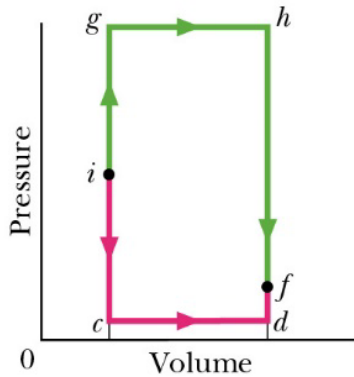
Für das Gesamtprozess $W = \int_{V_i}^{V_f} pdV$ $p=p(V)$, aber auch $T=T(V)$

Es gibt viele Möglichkeiten, das Gas vom Zustand i in den Zustand f zu überführen



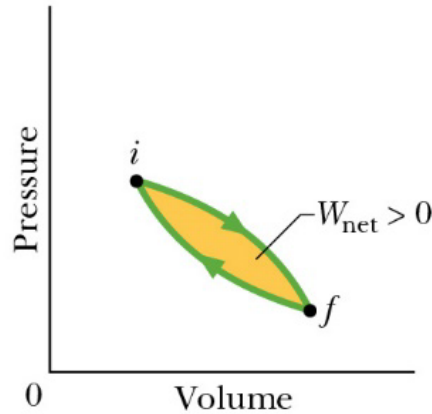
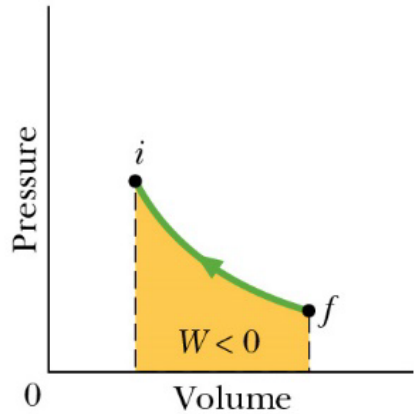
Die Arbeit W und die Wärme Q bei verschiedenen Prozessen auch verschiedene Werte.

Wärme und Arbeit sind daher *wegabhängige Größen*.



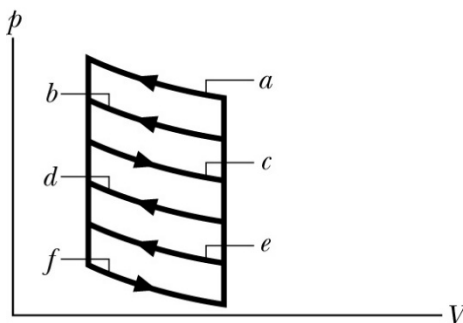
Die von dem Gas geleistete Arbeit kann beliebig klein (icdf) oder auch beliebig groß (ighf) sein.

Bei einem thermodynamischen Kreisprozess, wird das System von einem Anfangszustand i über einen Zwischenzustand f wieder zu i zurückgeführt.



Die von dem System bei dem Prozess geleistete Gesamtarbeit ist gleich der Summe aus der positiven Arbeit während der Ausdehnungsphase und der negativen Arbeit während der Kompressionsphase.

Die Gesamtarbeit einem thermodynamischen Kreisprozess kann positiv oder negativ sein!!!



Das p-V-Diagramm zeigt sechs „gebogene“ Wege (verbunden durch vertikale Wege), die von einem Gas durchlaufen werden können. Welche zwei Wege sollten Teil eines geschlossenen Kreisprozesses sein, wenn die von dem Gas geleistete Gesamtarbeit einen maximalen positiven Wert haben soll?

15.9 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

Die Arbeit W beim Übergang eines Systems von einem Anfangs- zu einem Endzustand hängt von der Art des Prozesses ab.

Experimentell findet man jedoch etwas Überraschendes: Die Größe $Q - W$ ist bei allen Prozessen dieselbe. Sie hängt nur vom Anfangs- und Endzustand ab, nicht jedoch davon, wie das System von einem zum anderen gelangt ist.

Die Größe $Q - W$ muss daher der Änderung einer intrinsischen Eigenschaft des Systems entsprechen (WS14/15). Die Eigenschaft ist die innere Energie E_{int} (manchmal auch interne Energie) des Systems:

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{int},f} - E_{\text{int},i} = Q - W$$

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik:

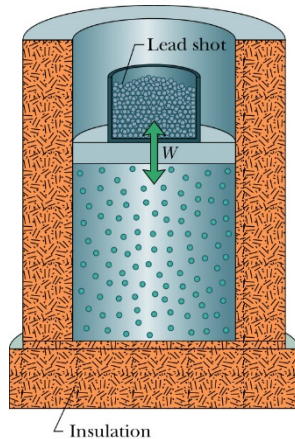
$$dE_{\text{int}} = dQ - dW$$

Die innere Energie E_{int} eines Systems nimmt zu, wenn dem System Energie in Form von Wärme Q zugeführt wird, und sie nimmt ab, wenn dem System durch die geleistete Arbeit W Energie entzogen wurde.

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik ist eine Erweiterung des Erhaltungsgesetzes der mechanischen Energie nicht thermisch isoliert sind. In solchen Fällen kann dem System Energie entweder zugeführt oder entnommen werden, und zwar in Form von Arbeit W oder Wärme Q . Wir gehen davon aus, dass $dK = dU = 0$.

N.B. : hier betrachten wir die Arbeit, die *von* einem System verrichtet wurde

15.10 Beispiele für den ersten Hauptsatz der Thermodynamik



1. *Adiabatische Prozesse.* Ein adiabatischer Prozess erfolgt entweder so schnell oder findet in einem so gut isolierten System statt, dass keine Energieübertragung in Form von Wärme zwischen dem System und seiner Umgebung stattfindet. Mit $Q=0$ wird aus dem ersten Hauptsatz:

$$\Delta E_{int} = -W$$

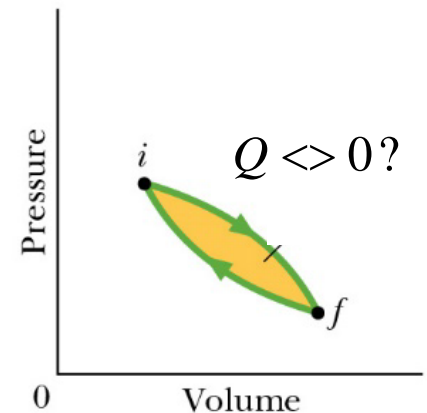
2. *Prozess bei konstantem Volumen.* Wird das Volumen eines Systems (beispielsweise eines Gases) konstant gehalten, kann das System keine Arbeit verrichten.

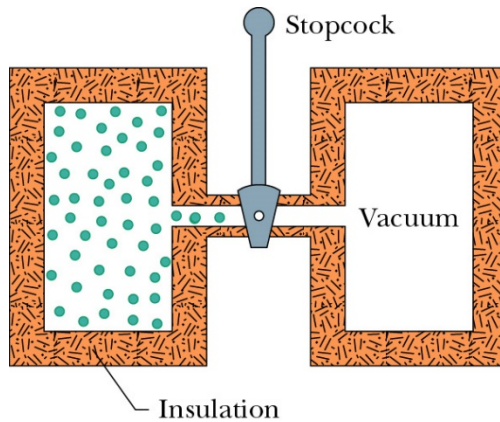
Nimmt ein System Wärme auf (Q positiv), so nimmt die innere Energie des Systems zu. Wird umgekehrt bei einem Prozess Wärme abgegeben (Q negativ), muss die innere Energie des Systems abnehmen.

$$\Delta E_{int} = Q$$

3. *Kreisprozess.* Es gibt Prozesse, bei denen nach einem Austausch von Wärme und Arbeit das System wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt. In einem solchen Fall kann sich keine intrinsische Eigenschaft des Systems - einschließlich seiner inneren Energie - ändern.

$$\Delta E_{int} = Q - W = 0 \Rightarrow Q = W$$





4. *Freie Ausdehnung.* In diesem Fall handelt es sich um adiabatische Prozesse (es wird keine Wärme zwischen dem System und seiner Umgebung ausgetauscht), bei denen zusätzlich auch keine Arbeit von oder an dem System verrichtet wird.

$$\Delta E_{int} = W = Q = 0$$

Hier befindet sich das Gas nicht im thermischen Gleichgewicht und sein Druck ist nicht überall derselbe. Aus diesem Grund können wir zwar den Anfangs- und Endzustand in ein - Diagramm eintragen, nicht aber den Weg während der Ausdehnung.

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik für vier verschiedene Fälle

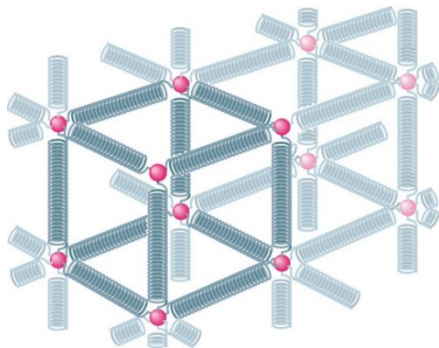
Das Gesetz: $\Delta E_{int} = Q - W$

Prozess	Einschränkung	Folgerung
Adiabatisch	$Q = 0$	$\Delta E_{int} = -W$
Konstantes Volumen	$W = 0$	$\Delta E_{int} = Q$
Kreisprozess	$\Delta E_{int} = 0$	$Q = W$
Freie Ausdehnung	$Q = W = 0$	$\Delta E_{int} = 0$

15.11 Möglichkeiten der Wärmeübertragung

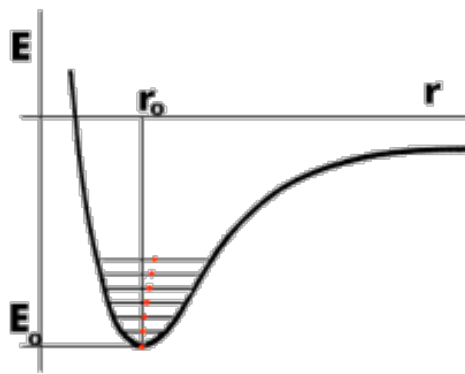
Die Wärmeübertragung zwischen einem System und seiner Umgebung. Mechanismen?
Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung.

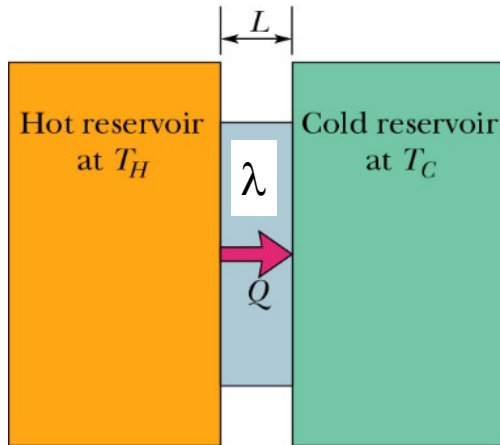
Wärmeleitung



Liegt das Ende eines metallischen Gegenstandes für längere Zeit im Feuer, werden auch die anderen Teile heiß. Entlang des Gegenstandes wird Energie durch Wärmeleitung übertragen.

Die Schwingungsamplituden der Atome und Elektronen des Metalls werden an dem im Feuer befindlichen Ende des Gegenstandes aufgrund der hohen Umgebungstemperatur ziemlich groß. Diese erhöhten Schwingungsamplituden und die damit verbundenen Energien werden durch Stöße zwischen benachbarten Atomen von Atom zu Atom übertragen und breiten sich so entlang des Schürhakens aus. Der Bereich erhöhter Temperatur erstreckt sich im Verlauf der Zeit





Wir betrachten eine Platte der Fläche A und der Dicke L , deren Seitenflächen durch ein heißes und ein kaltes Wärmereservoir auf den Temperaturen T_H und T_C gehalten werden.

Q sei die von der Platte in der Zeit t von der heißen zur kalten Seite übertragene Wärmeenergie. Experimentell findet man, dass der Wärmestrom P_L

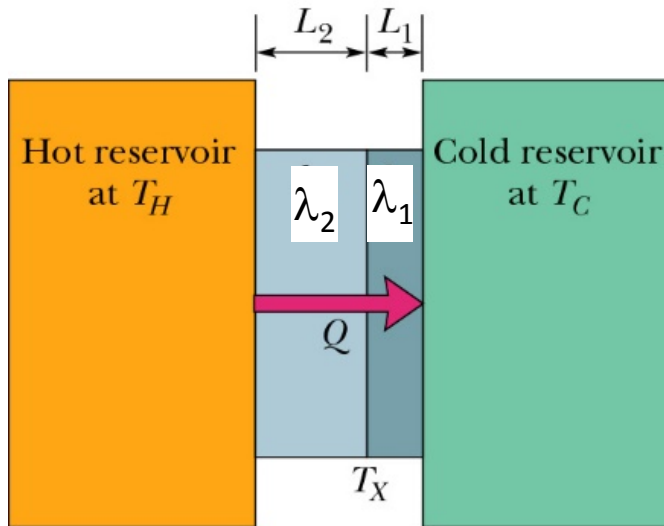
$$P_L = \frac{Q}{t} = \lambda A \frac{T_H - T_C}{L}$$

Material	λ (W/m · K)
<i>Metalle</i>	
Rostfreier Stahl	14
Blei	35
Aluminium	235
Kupfer	401
Silber	428
<i>Gase</i>	
Luft (trocken)	0,026
Helium	0,15
Wasserstoff	0,18
<i>Baumaterialien</i>	
Polyurethan Hartschaum	0,024
Steinwolle	0,043
Glasfaser	0,048
Fichtenholz	0,13
Fensterglas	1,0

Die Konstante λ (Einheiten!), die Wärmeleitfähigkeit (auch thermische Leitfähigkeit oder Wärmeleitzahl), ist eine Eigenschaft des Materials, aus dem die Platte besteht.

Besitzt ein Material eine hohe Wärmeleitfähigkeit, so bezeichnet man es als guten Wärmeleiter. Ein kleiner Wert von λ bedeutet schlechter Wärmeleiter oder guter Wärmeisulator.

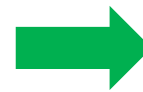
Man kann die Wärmeleitung als Wärmeübertragung durch (quasi-)Teilchen des Materials (Elektronen, Phononen) betrachten



Betrachten wir eine Verbundplatte aus zwei Materialien unterschiedlicher Dicken L_1 und L_2 und verschiedener Wärmeleitfähigkeiten λ_1 und λ_2 . Die Temperaturen auf den Außenflächen der Platte seien T_H und T_C . Beide Plattenseiten haben die Fläche A . Wir wollen nun einen Ausdruck für den Wärmestrom durch die Platte herleiten.

In einem Zustand des Fließgleichgewichts (d.h., die Temperaturen innerhalb der Platte und der Wärmestrom ändern sich zeitlich nicht) muss der Wärmestrom durch die beiden Materialien gleich sein. Sei T_X die Temperatur auf der Grenzfläche zwischen den beiden Materialien

$$P_{L1} = \lambda_1 A \frac{T_X - T_C}{L_1} = P_{L2} = \lambda_2 A \frac{T_H - T_X}{L_2}$$



$$T_X = \frac{\lambda_1 L_2 T_C + \lambda_2 L_1 T_H}{\lambda_1 L_2 + \lambda_2 L_1}$$

$$P_L = A \frac{T_H - T_C}{L_1/\lambda_1 + L_2/\lambda_2}$$



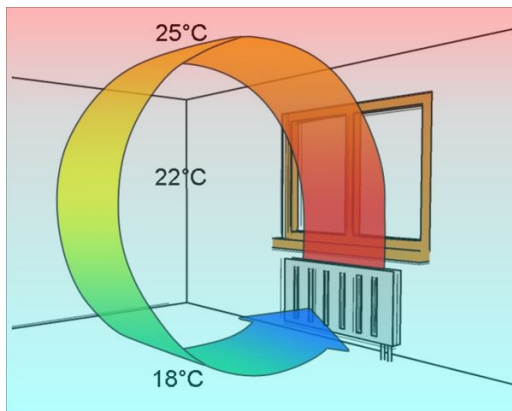
$$P_L = A \frac{T_H - T_C}{R_1 + R_2}$$

Der thermische Widerstand $R=L/\lambda$

Konvektion



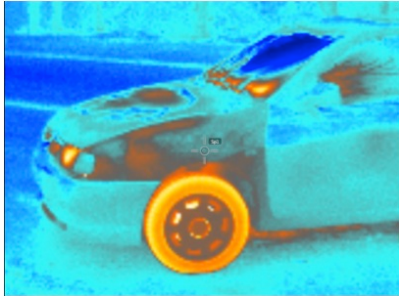
Konvektion ist ein Energietransportprozess, das mit einer Bewegung der Materie verbunden ist (Flamme einer Kerze). Ein solcher Energietransport tritt auf, wenn ein Fluid (z. B. Wasser oder Luft) in Kontakt mit einem Gegenstand kommt, der heißer als das Fluid selber ist. An der Kontaktstelle erwärmt sich das Fluid, es dehnt sich an dieser Stelle aus und seine Dichte nimmt ab. Da dieses expandierte Fluid nun leichter als das kühlere Fluid der Umgebung ist, beginnt es aufgrund *des Auftriebs* (Gravitation!) nach oben zu steigen. Ein Teil des kälteren Fluids aus der Umgebung fließt nach unten und nimmt den Raum des aufsteigenden wärmeren Fluids ein. So bleibt der Prozess in Gang.



Konvektionsphänomene spielen bei vielen natürlichen Prozessen eine Rolle. Die atmosphärische Konvektion bestimmt sowohl das globale Klima wie auch die täglichen Wetteränderungen. Auch in der Sonne wird auf diese Weise Energie aus dem nuklearen Brennofen im Zentrum zur Oberfläche transportiert.

In der Mikro- bzw. Nanowelt spielen Konvektionsphänomene *keine* Rolle.

Wärmestrahlung

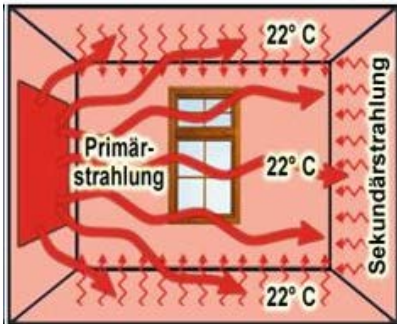


Hier dienen elektromagnetische Wellen (sichtbares Licht ist eine spezielle Art von elektromagnetischer Welle) als Vermittler. Die auf diese Weise übertragene Energie wird als Wärmestrahlung (oder thermische Strahlung) bezeichnet.

Die Rate P_s , mit der ein Gegenstand Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung emittiert, hängt von der Oberfläche A des Körpers und der Temperatur T dieser Fläche (in Kelvin!!!) ab:

$$P_s = \sigma \varepsilon A T^4$$

$\sigma = 5,6704 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$ ist die Stefan-Boltzmann-Konstante.
 ε – steht für den Emissionsgrad der Oberfläche des Gegenstands und hat je nach Art der Oberfläche einen Wert zwischen 0 und 1. Eine Oberfläche mit maximalem Emissionsgrad 1,0 bezeichnet man als schwarzen Körper oder auch schwarzen Strahler.



Da ein Gegenstand einerseits Strahlung an die Umgebung abgibt und andererseits gleichzeitig von der Umgebung Strahlung aufnimmt, ist die Gesamtrate P_{ges} des Energieaustauschs über Wärmestrahlung

$$P_s = \sigma \varepsilon A (T^4 - T_U^4)$$

