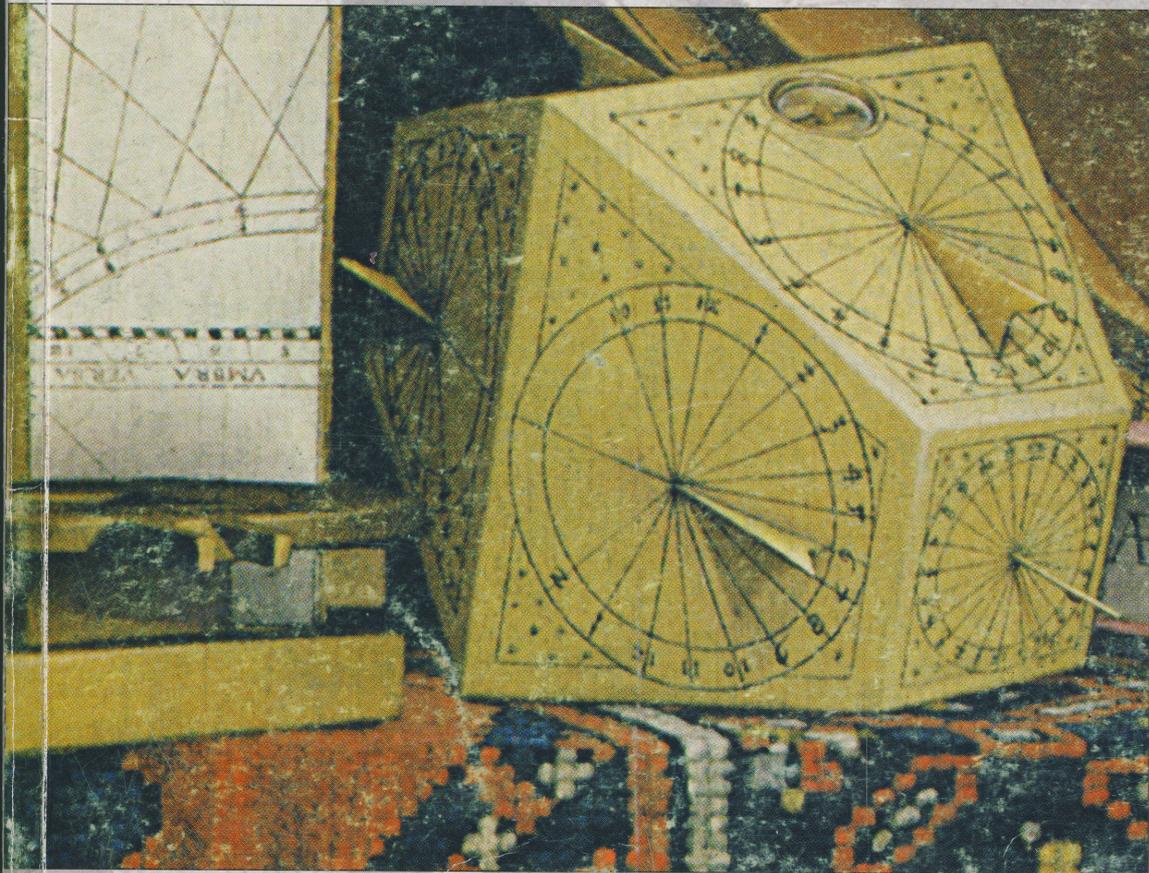


MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII

PHYSIK

Lehrbuch für die 10. Klasse

CONSTANTIN MANTEA / MIHAELA GARABET



liceu 2000

10

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII

PHYSIK

Lehrbuch für die 10. Klasse

CONSTANTIN MANTEA / MIHAELA GARABET

liceu 2000

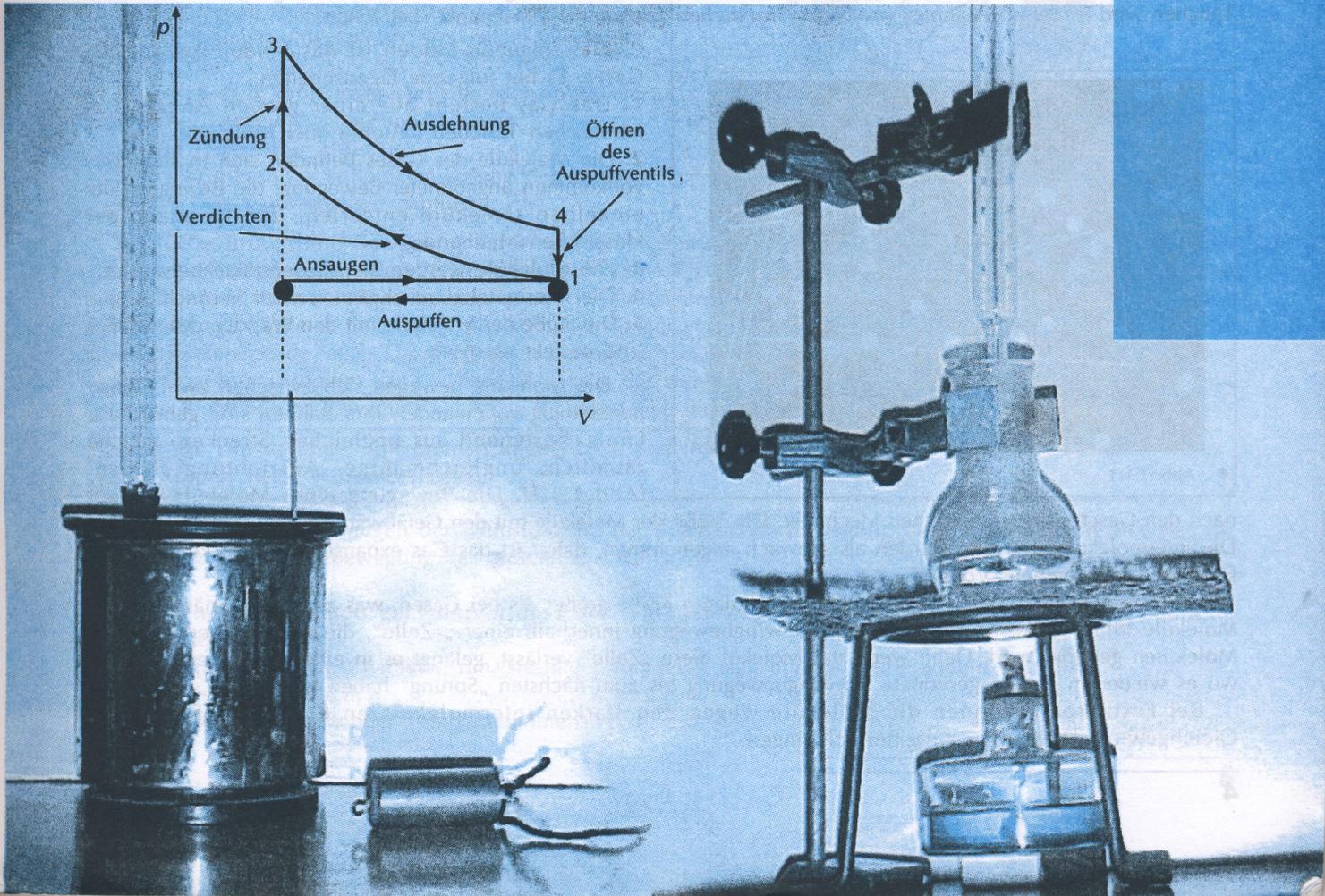
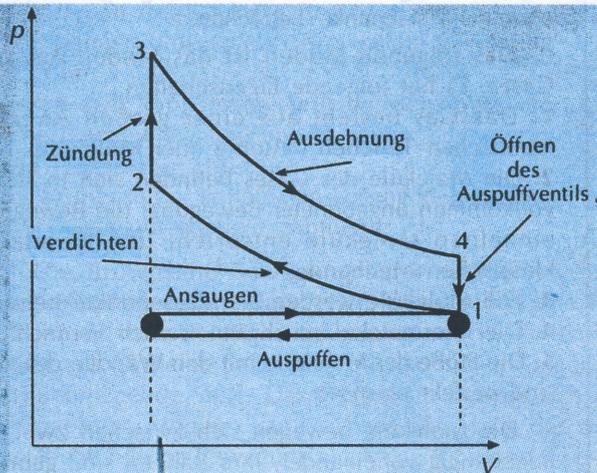
Titlu	Tip	Autori	Ediție	ISBN

Kapitel 1

Elemente der Thermodynamik

In diesem Kapitel werden folgende Themen behandelt:

- 1.1. Grundbegriffe der Thermodynamik
- 1.2. Kalorimetrie
- 1.3. Das erste Prinzip der Thermodynamik
- 1.4. Die Anwendung des ersten Prinzips der Thermodynamik bei den Zustandsänderungen des idealen Gases
- 1.5. Änderungen des Aggregatzustandes
- 1.6. Wärmekraftmotoren
- 1.7. Das zweite Prinzip der Thermodynamik



1.1. Grundbegriffe der Thermodynamik

1.1.1. Die Struktur der Stoffe

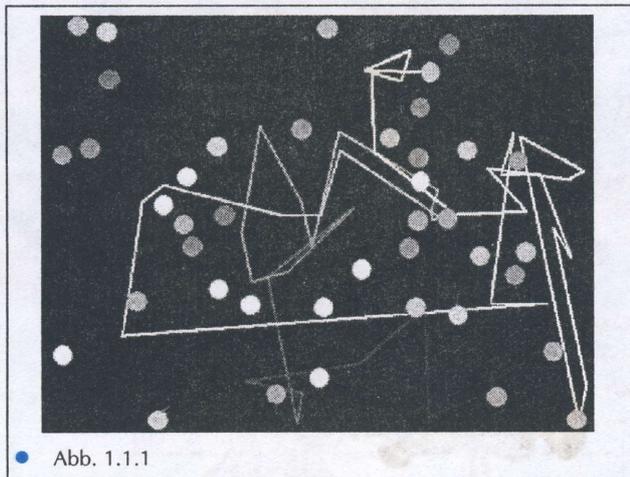
Wie ihr bereits wisst, bestehen die Stoffe aus Atomen und Molekülen, die sich in **ständiger und ungeordneter Bewegung** befinden. Atome können mit chemischen Methoden nicht zerlegt werden, sie können sich aber zu Molekülen zusammenschließen. Diese Auffassung über die Diskontinuität der Struktur der Stoffe hat ihre Wurzeln im Altertum und hat einen langen und beschwerlichen Weg bis zu ihrer endgültigen Bestätigung zurückgelegt. Vor etwa 2500 Jahren haben Leuzipp und Demokrit die Idee von der Existenz der unsichtbaren und unzerstörbaren Teilchen der Substanz geäußert. Im XVIII-ten Jahrhundert hat Dalton zur Verbreitung der **Auffassung über die atomare Struktur** beigetragen, indem er das Gesetz der multiplen Proportionen formulierte. Danach sind die Mengen der chemischen Elemente, welche chemische Verbindungen mit der gleichen Menge eines anderen Elements eingehen, stets ganze Vielfache einer kleinen Zahl. Einige Jahre danach hat Avogadro die Hypothese von der Existenz der Moleküle, gebildet aus identischen Atomen, aufgestellt und somit konnte die Entstehung aller chemischen Verbindungen erklärt werden.

Definition: Man nennt **thermische Erscheinung** (Phänomen) jede physikalische Erscheinung, die mit der ständigen, vollkommen ungeordneten und temperaturabhängigen Bewegung auf molekularer Ebene verbunden ist (thermische Bewegung).

Die Thermodynamik untersucht die thermischen Erscheinungen, ohne die mikroskopische (molekulare) Struktur der Körper zu berücksichtigen. Sie berücksichtigt nur die makroskopischen Eigenschaften der Körper.

Praktisch werden direkt physikalische Größen wie z.B. Druck und Volumen eines Gases aus einem Zylinder mit Kolben gemessen. Andere Größen, die nicht direkt gemessen werden können, werden daraus berechnet.

Bezüglich unserer Vorstellungen über die mikroskopische Struktur der Körper wurden **Strukturmodelle** für die verschiedenen Aggregatzustände entwickelt. Es wird angenommen, dass jeder Körper aus einer großen Anzahl von Teilchen (Atome oder Moleküle) gebildet ist, die sich in ständiger und ungeordneter Wärmebewegung befinden. Jedes Teilchen wird in der sogenannten **molekular-kinetischen Theorie** als Massepunkt betrachtet.



• Abb. 1.1.1

Das folgende Modell ist das Modell des idealen Gases. Es hat folgende Eigenschaften:

1. Das Gas besteht aus einer großen Anzahl von identischen Teilchen (Atome oder Moleküle).
2. Die Moleküle des Gases befinden sich in ständiger, vollkommen ungeordneter Bewegung; die Bewegung der einzelnen Moleküle entspricht den Gesetzen der klassischen Mechanik.
3. Die Moleküle werden als Massepunkte betrachtet.
4. Die intermolekularen Kräfte werden vernachlässigt.
5. Die Stöße der Moleküle mit den Wänden des Gefäßes sind perfekt elastisch.

Die Moleküle bewegen sich zwischen zwei Stößen unabhängig voneinander, ihre Bahnen sind gebrochene Linien bestehend aus ungleichen Strecken, welche räumlich ungleichmäßige Ausrichtung haben. (Abb. 1.1.1). Die Bewegung eines Moleküls verläuft

nach den Gesetzen der klassischen Mechanik. Die Stöße der Moleküle mit den Gefäßwänden sind perfekt elastisch. Die intermolekularen Kräfte werden als schwach angenommen, daher ist das Gas expansibel, es hat keine eigene Form und kein eigenes Volumen.

Im Falle der Flüssigkeiten sind die intermolekularen Kräfte größer als bei Gasen, was zu einer Annäherung der Moleküle führt. Jedes Molekül hat eine Schwingbewegung innerhalb einer „Zelle“, die aus den benachbarten Molekülen gebildet wird. Dann wenn das Molekül diese „Zelle“ verlässt, gelangt es in eine benachbarte „Zelle“, wo es wiederum eine ungeordnete Schwingbewegung bis zum nächsten „Sprung“ haben wird.

Bei Festkörpern können die Moleküle wegen den starken intermolekularen Kräften bloß um eine Gleichgewichtslage im Kristallgitter schwingen.

1.1.2. Die Wärmebewegung

Man kann praktisch beobachten, dass zwei Gase oder zwei Flüssigkeiten, die miteinander in Kontakt gebracht werden, sich von selbst vermischen. Diese Erscheinung der spontanen Durchmischung zweier Gase oder Flüssigkeiten heißt **Diffusion**.

Anmerkung: Die Erscheinung der Diffusion tritt auch an der Kontaktfläche von zwei Festkörpern auf (z.B. im Falle einer Goldschicht auf einem metallischen Träger). In diesem Fall ist die Diffusion allerdings sehr langsam: zwei Metallstücke (z.B. Kupfer und Silber) mit ebenen und glatt geschliffenen Kontaktflächen – um einen möglichst guten Kontakt zu erreichen – verschmelzen miteinander nach einigen Monaten, wenn sie aufeinander gelegt werden. An der Kontaktfläche entsteht eine Legierung der beiden Metalle.

Experimentell kann festgestellt werden:

- Die Diffusion findet bei höherer Temperatur schneller statt.**
- Die Gase diffundieren schneller als die Flüssigkeiten, diese schneller als die Festkörper.
- Die Stoffe mit kleineren Molekülen diffundieren schneller als diejenigen mit größeren Molekülen.

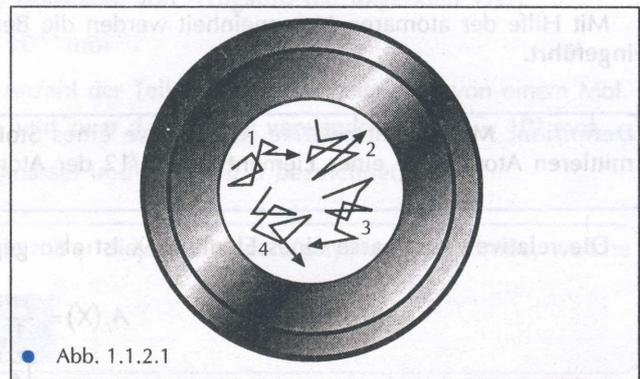
Die Diffusion der Gase (Flüssigkeiten und Metalle) kann damit erklärt werden, dass sich **die Moleküle aller Körper, unabhängig von ihrem Aggregatzustand, in ständiger und ungeordneter Bewegung** (ohne eine bevorzugte Richtung) befinden.

Anmerkung: Die Tatsache, dass Gase schneller diffundieren als Flüssigkeiten, wird mit den Eigenschaften der intermolekularen Kräfte erklärt, die bei Gasen viel schwächer sind als bei Flüssigkeiten. Deshalb haben die Moleküle der Flüssigkeiten eine viel kleinere Bewegungsfreiheit. Im Falle der Metalle ist diese „Migrationsfreiheit“ äußerst gering.

Der Botaniker Robert Brown (1773-1858) hat, während er unter dem Mikroskop eine kolloidale Lösung von Blütenstaub in Wasser untersuchte, beobachtet, dass die Pollenstaubkörner eine unaufhörliche und vollkommen ungeordnete Bewegung ausführen. Diese Bewegung wurde später Brownsche Bewegung genannt. (Abb. 1.1.2.1.)

Experimentell kann festgestellt werden, dass die Brownsche Bewegung intensiver ist, wenn:

- die Temperatur höher ist;**
- die Körner in der kolloidalen Lösung kleiner sind;
- die Flüssigkeit weniger zähflüssig ist.



Auch die Brownsche Bewegung kann mit der Hypothese der **ständigen, ungeordneten Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle** (nach allen Seiten, ohne bevorzugte Richtung) erklärt werden. Die Moleküle der Flüssigkeit stoßen während ihrer ständigen Bewegung auf die Pollenkörner. Die Stöße von verschiedenen Seiten heben sich dabei nicht auf. Die eine Seite des Pollenkorns wird nicht von der gleichen Anzahl von Molekülen getroffen wie die gegenüberliegende Seite. Das Pollenkorn bewegt sich in jedem Moment auf der Richtung der resultierenden Kraft. Im nächsten Moment kann sich die Richtung der resultierenden Kraft beliebig geändert haben und somit auch die Richtung der Bewegung. In Folge bewegen sich die Pollenkörner vollkommen unregelmäßig.

Definition: Die ständige, vollkommen ungeordnete und temperaturabhängige Bewegung der Moleküle eines jeden Körpers heißt **Wärmebewegung**.

Anmerkung: Die Erscheinungen der Diffusion und der Brownschen Bewegung sind experimentelle Beweise für die Existenz der Wärmebewegung der Moleküle.

Aus den Experimenten geht hervor, dass die Wärmebewegung der Moleküle folgende fundamentale Eigenschaften hat:

- 1) Sie hat spontanen Charakter, d.h. sie findet von selbst statt und hat keine äußere Ursache;
- 2) Sie ist unaufhörlich;
- 3) Sie wird mit steigender Temperatur intensiver.

Um die Bewegung eines Moleküls zu beschreiben benötigt man einige unabhängige Parameter, die man **Freiheitsgrade** nennt. Die Anzahl der Freiheitsgrade wird mit i bezeichnet. Im dreidimensionalen Raum gibt es bei normalen Temperaturen drei Bewegungsmöglichkeiten der Translation und drei der Rotation. Die einatomigen Moleküle (z.B. He, Ne, Ar) haben $i=3$, da sie nur eine Translation ausführen können. Die zweiatomigen Moleküle (z.B. H_2 , N_2 , O_2), vom Typ des „Hantelmodells“ haben $i=5$, drei Freiheitsgrade der Translation und zwei der Rotation. Die mehratomigen Moleküle (z.B. CH_4) haben $i=6$, also drei Freiheitsgrade für die Translation und drei für die Rotation.

1.1.3. Das Mol

Weil die Atome und Moleküle sehr kleine Massen haben ist die Maßeinheit der Masse aus dem IS, das kg, ungeeignet. Es wurde eine besondere Maßeinheit eingeführt, die atomare Masseneinheit. Wir erinnern uns an die Definition:

Definition: Man nennt **atomare Masseneinheit** und bezeichnet sie mit u diejenige Masse, die gleich ist mit $1/12$ der Masse eines Atoms des Isotops $^{12}_6C$:

$$1u = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}.$$

Mit Hilfe der atomaren Masseneinheit werden die Begriffe „relative Atommasse“ und „relative Molekülmasse“ eingeführt.

Definition: Man nennt **relative Atommasse** eines Stoffes und bezeichnet sie mit A_r das Verhältnis aus der mittleren Atommasse eines Elements und $1/12$ der Atommasse von $^{12}_6C$.

Die relative Atommasse eines Elements X ist also gegeben durch die Beziehung:

$$A_r(X) = \frac{m_X}{\frac{1}{12} m_C} = 12 \cdot \frac{m_X}{m_C}.$$

wobei:

- $A_r(X)$ ist die relative Atommasse des Elements X ;
- m_X ist die absolute Atommasse des Elements X;
- m_C ist die absolute Atommasse von $^{12}_6C$.

Aus Messungen geht hervor dass die Masse des Wasserstoffatoms ungefähr 12 Mal kleiner ist als die Masse des Kohlenstoffatoms. Das bedeutet, dass die relative Atommasse des Wasserstoffs $A_r(H)=1$ beträgt. Für Sauerstoff erhält man $A_r(O)=16$. Auf Grund der Definition ist die relative Atommasse des Kohlenstoffs $A_r(C)=12$.

Anmerkung: Gemäß seiner Definition ist die relative Atommasse eine adimensionale Größe; sie hat keine Maßeinheit, sie ist eine reine Zahl.

Definition: Man nennt **relative Molekülmasse** und bezeichnet sie mit M_r das Verhältnis aus der Molekülmasse der Moleküle des betreffenden Stoffes und $1/12$ der Atommasse von $^{12}_6C$.

Anmerkung: Die relative Molekülmasse eines Moleküls ist gleich mit der Summe der relativen Atommassen der Atome, die das Molekül bilden. Beispiel: für das Wasserstoffmolekül erhalten wir $M_r(H_2)=2$, für das Sauerstoffmolekül $M_r(O_2)=32$ und für das Wassermolekül $M_r(H_2O)=18$. $M_r(H_2O) = 18$.



Übung 1.1.3.1. Berechne die relative Molekülmasse für einige verbreitete zusammengesetzte Stoffe: Kohlendioxid, Schwefelsäure, Kochsalz, Kaliumpermanganat.

Definition: Man nennt **Mol** diejenige Substanzmenge, die so viele Teilchen enthält wie viele Atome in 0,012 kg Kohlenstoff 12 enthalten sind.

Anmerkung:

1. Wenn man das Mol verwendet, muss die Art der Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen, etc.) angegeben werden.
2. Die Substanzmenge ist eine Basisgröße des IS, sie wird mit v bezeichnet und in Mol gemessen.

Gemäß der Definition enthält **ein Mol von jedem Stoff die gleiche Anzahl von Teilchen**. Diese Zahl heißt Konstante von Avogadro.

Definition: Man **nennt Konstante von Avogadro (Avogadro'sche Zahl)** und bezeichnet sie mit N_A diejenige skalare physikalische Größe, welche durch folgende Beziehung definiert wird:

$$N_A = \frac{N}{v}$$

wobei v die Substanzmenge bedeutet, $[v]_{\text{IS}} = \text{mol}$, und N_A die Anzahl der Teilchen (Atome, Moleküle, etc.) aus dieser Substanzmenge.

Gemäß der obigen Definition gilt $[N_A]_{\text{SI}} = \text{mol}^{-1}$. Die Konstante von Avogadro hat folgenden Wert

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

Wir behalten: Die Konstante von Avogadro entspricht der Anzahl der Teilchen aus der Stoffmenge von einem Mol.

Anmerkung: In Aufgaben wird oft ein Vielfaches des Mols, und zwar das Kilomol verwendet: $1 \text{ kmol} = 10^3 \text{ mol}$.

Die Masse von einem Mol heißt molare Masse (Molmasse) und wird mit μ bezeichnet.

Definition: Man nennt **molare Masse** und bezeichnet sie mit μ diejenige skalare physikalische Größe, welche durch folgende Beziehung definiert ist:

$$\mu = \frac{m}{v}$$

wobei:

- m ist die Masse des Körpers, $[m]_{\text{IS}} = \text{kg}$;
- v ist die Substanzmenge, die im Körper enthalten ist, $[v]_{\text{IS}} = \text{mol}$.

Gemäß der Definition erhält man für die Maßeinheit der molaren Masse im IS: $[\mu]_{\text{IS}} = \text{kg/mol}$

Anmerkungen:

Anmerkung:

- 1) Man kann zeigen dass $\mu = M_r$ (g/mol). **Also ist die Molmasse zahlenmäßig gleich mit der relativen Molekülmasse in Gramm genommen**. In älteren Lehrbüchern wurde diese Eigenschaft als Definition des Mols angenommen.
- 2) Man darf die Molekülmasse (Masse eines Moleküls) nicht mit der molaren Masse (Masse von einem Mol), also der Gesamtmasse von $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ Molekülen, verwechseln.



Übung 1.1.3.2. Ausgehend von der Definition der molaren Masse und der relativen Molekülmasse beweise die Behauptung: „Die Masse eines Mols, in Gramm genommen, ist zahlenmäßig gleich mit der relativen Molekülmasse dieser Substanz“.

Das von einem Mol besetzte Volumen wird molares Volumen (Molvolumen) genannt und mit V_μ bezeichnet.

Definition: Man nennt **molares Volumen (Molvolumen)** jene skalare physikalische Größe V_μ welche durch folgende Beziehung definiert ist:

$$V_\mu = \frac{V}{v}$$

wobei:

- V ist das Körpervolumen, $[V]_{\text{IS}} = \text{m}^3$;
- v ist die Substanzmenge, $[v]_{\text{IS}} = \text{mol}$.

Die Messungen zeigen, dass das molare Volumen von jedem (idealen) Gas unter Normalbedingungen von Temperatur und Druck ($T_0 = 273,15 \text{ K}$, $p_{\text{an}} = 101,325 \text{ kPa}$) den folgenden Wert hat:

$$V_{\mu,0} = 22,414 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}.$$



Übung 1.1.3.3. In einem Gefäß befinden sich N_1 Stickstoffmoleküle und N_2 Sauerstoffmoleküle. Bestimme die mittlere (scheinbare) molare Masse μ des Gemisches.

Zahlenbeispiel: $N_1 = 12 \cdot 10^{23}$; $N_2 = 4 \cdot 10^{23}$.

Lösung: Gemäß der Definition ist die mittlere (scheinbare) molare Masse des Gemisches gegeben durch die Beziehung:

$$\mu = \frac{m_{\text{total}}}{v_{\text{total}}} = \frac{m_1 + m_2}{v_1 + v_2},$$

wobei m_1 und m_2 die Stickstoff-, bzw. die Sauerstoffmasse bedeuten; v_1 und v_2 ist die Stickstoff-, bzw. die Sauerstoffmenge aus dem Gemisch.

Aber $m_1 = v_1 \cdot \mu_1$, $m_2 = v_2 \cdot \mu_2$, wo $\mu_1 = 28 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$ die molare Masse von Stickstoff darstellt und $\mu_2 = 32 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$ die molare Masse von Sauerstoff darstellt. Demnach kann der Ausdruck für μ in folgender Form geschrieben werden:

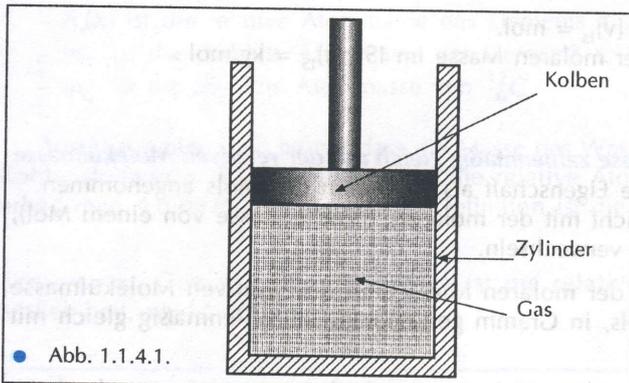
$$\mu = \frac{v_1 \cdot \mu_1 + v_2 \cdot \mu_2}{v_1 + v_2}.$$

Die Stoffmengen können mit Hilfe der Anzahl der Moleküle berechnet werden, und zwar $v_1 = \frac{N_1}{N_A}$, $v_2 = \frac{N_2}{N_A}$, wobei N_A die Konstante von Avogadro ist. Eingesetzt in die Formel von μ erhält man.

$$\mu = \frac{N_1 \cdot \mu_1 + N_2 \cdot \mu_2}{N_1 + N_2} = \frac{12 \cdot 10^{23} \cdot 28 \cdot 10^{-3} + 4 \cdot 10^{23} \cdot 32 \cdot 10^{-3}}{12 \cdot 10^{23} + 4 \cdot 10^{23}} = 29 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}.$$

1.1.4. Thermodynamische Systeme

Definition: Ein **thermodynamisches System** ist jeder makroskopische Körper oder jedes Körpersystem, das von seiner Umwelt genau abgegrenzt ist.



● Abb. 1.1.4.1.

Anmerkung:

1) Die Abgrenzung des thermodynamischen Systems von der Umwelt geschieht durch eine gedachte Hülle, also konventionell.

2) Ein thermodynamisches System hat eine solche räumliche Ausdehnung, dass sie mit normalen Messmethoden erfasst werden kann.

3) Ein Beispiel eines thermodynamischen Systems, auf das wir uns im Weiteren gewöhnlich beziehen, ist eine bestimmte Gasmenge, die in einem Zylinder mit beweglichem Kolben eingeschlossen ist. (Abb. 1.1.4.1.).

4) Die umgebenden Körper, die nicht zum thermodynamischen System gehören, werden als äußere Körper oder kurz Umwelt bezeichnet.

5) Andere Beispiele für thermodynamische Systeme sind: das Wasser aus einem Behälter, das Gasgemisch aus dem Zylinder eines Automotors.

Ein thermodynamische System kann mit seiner Umwelt folgende Arten von Wechselwirkungen haben:

- mechanische Wechselwirkung \Rightarrow Änderung der Energie des Systems
- thermische Wechselwirkung \Rightarrow Änderung der Energie des Systems
- Stoffaustausch \Rightarrow Änderung der Masse

Jeder dieser Wechselwirkungen entspricht ein bestimmter Typ von Isolation: mechanische, thermische oder gegen Stoffaustausch. Jede Art von Isolation kann unabhängig von den anderen auftreten.

Definition: Ein thermodynamisches System ist **nicht isoliert (nicht abgeschlossen)**, wenn es mit der Umwelt in Wechselwirkung steht.

Definition: Ein thermodynamisches System ist **ist isoliert (abgeschlossen)**, wenn es mit der Umwelt nicht in Wechselwirkung und nicht im Stoffaustausch steht.

Definition: Ein thermodynamisches System ist **offen**, wenn es mit der Umwelt sowohl Energie- als auch Stoffaustausch betreibt.

Definition: Ein thermodynamisches System ist **geschlossen**, wenn es mit der Umwelt nur Energieaustausch, aber keinen Stoffaustausch hat.

Anmerkungen:

- 1) Das isolierte thermodynamische System ist ein ideales physikalisches System. Es gibt in der Natur kein perfekt isoliertes System.
- 2) Der Stoffaustausch führt zu einer Änderung der Masse des Systems.

1.1.5. Der Zustand des thermodynamischen Systems

Die meisten Eigenschaften eines thermodynamischen Systems können durch messbare physikalische Größen ausgedrückt werden, welche in einem gegebenen Zustand des Systems bestimmte Zahlenwerte haben.

Definition: Diejenigen messbaren physikalischen Größen, welche die Eigenschaften des thermodynamischen Systems beschreiben, werden **Zustandsparameter** genannt.

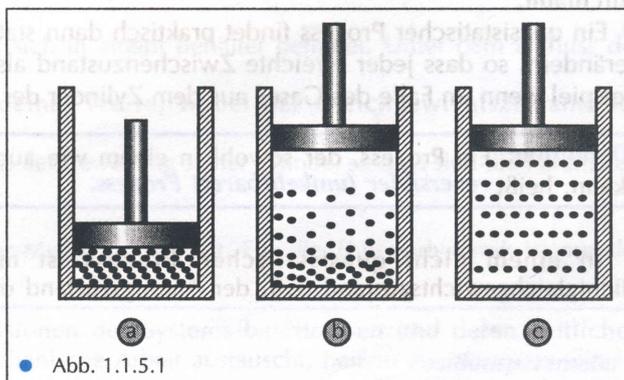
Beispiele: Volumen, Druck, Masse, etc.

Anmerkungen:

- 1) Die Menge der Werte aller Zustandsparameter beschreibt den Zustand eines Systems vollkommen.
- 2) Zwischen den Zustandsparametern gibt es eine Reihe von Beziehungen. Das bedeutet, dass einige dieser Parameter als unabhängige Parameter gewählt werden können, während die restlichen Parameter durch diese Beziehungen berechnet werden können. Wenn z.B. das Volumen und die Masse als unabhängige Parameter gewählt werden, dann ist die Dichte $\rho = m/V$ kein unabhängiger Parameter.
- 3) Die Zustandsparameter können eingeteilt werden in:
 - intensive Parameter, die in verschiedenen Punkten des Systems verschiedene Werte haben können. Beispiele: Druck, Temperatur, Dichte.
 - extensive Parameter, die das System als Ganzes beschreiben und nicht für einzelne Punkte definiert werden können. Beispiele: Masse, Volumen, Stoffmenge, innere Energie.
- 4) Eine weitere Einteilung der Zustandsparameter ist:
 - Positionsparameter. Beispiel: Volumen
 - Kraftparameter. Beispiel: Druck

Anmerkung: Das Studium eines thermodynamischen Systems beginnt immer mit der Bestimmung der Zustandsparameter, die seinen Zustand beschreiben.

Wir betrachten eine Gasmasse, die in einem Zylinder mit beweglichem Kolben eingeschlossen ist, wobei dieser anfangs fest gehalten wird (Abb.1.1.5.1-a). Dann wird der Kolben von außen plötzlich bewegt. Man bemerkt dass, sofort nach dieser Bewegung, das Gas im Zylinder nicht mehr gleichmäßig verteilt ist (Abb. 1.1.5.1-b). Wegen der Wärmebewegung der Moleküle wird sich das Gas auf den ganzen verfügbaren Raum ausdehnen.



● Abb. 1.1.5.1

Während dieser Ausdehnung haben einige Zustandsparameter, wie z.B. Druck und Dichte keinen eindeutigen Wert für das gesamte System. In dem Zustand aus der Abb. 1.1.5.1-b hat die Dichte des Gases in verschiedenen Punkten des Zylinders nicht denselben Wert. Noch mehr: Die Dichte hat in einem gegebenen Punkt zeitliche Schwankungen. Ein solcher Zustand, bei dem die Zustandsparameter sich von Punkt zu Punkt und von Moment zu Moment verändern, heißt **Nichtgleichgewichtszustand**.

Definition: Wenn sich die Zustandsparameter eines thermodynamischen Systems zeitlich verändern spricht man von einem **Nichtgleichgewichtszustand**.

Definition: Wenn sich die Zustandsparameter eines thermodynamischen Systems zeitlich nicht verändern, spricht man von einem **Gleichgewichtszustand**.

Der Anfangszustand des Gases aus dem Zylinder, wie in Abb. 1.1.5.1-a, war ein Gleichgewichtszustand. Sofort nach der Bewegung des Kolbens ist das Gas im Zylinder nicht mehr gleichmäßig verteilt (Abb. 1.1.5.1-b) und somit wurde ein Nichtgleichgewichtszustand erreicht. Das Gas dehnt sich aus, um den gesamten Raum zu besetzen. Man stellt fest, dass sich nach einiger Zeit wieder ein Gleichgewichtszustand einstellt, der den neuen Bedingungen angepasst ist (Abb. 1.1.5.1-c). Diese Feststellung wird als **Prinzip des thermodynamischen Gleichgewichts** formuliert.

Lehrsatz: Unabhängig vom Anfangszustand erreicht ein thermodynamisches System bei zeitlich konstanten äußeren Bedingungen immer einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand, den das System von selbst auch nicht verlassen kann, sondern nur durch Änderung der äußeren Bedingungen.

Anmerkung: Der Übergang aus dem Anfangszustand in den stabilen Endzustand geschieht nicht plötzlich, er benötigt eine gewisse Zeit, die man **Relaxationszeit** nennt.

1.1.6. Thermodynamischer Prozess

Definition: Der Übergang eines thermodynamischen Systems aus einem Zustand in einen anderen heißt **thermodynamischer Prozess** oder Zustandsänderung.

Definition: Ein Prozess, bei dem ein thermodynamisches System und auch seine Umwelt eine Folge von Gleichgewichtszuständen durchlaufen, heißt **quasistatischer Prozess**.

Anmerkungen:

- 1) Der quasistatische Prozess ist ein idealer Prozess.
- 2) Die Bezeichnung „quasistatischer Prozess“ weist darauf hin, dass das System nur Gleichgewichtszustände durchläuft.
- 3) Ein quasistatischer Prozess findet praktisch dann statt, wenn sich die Zustandsparameter genügend langsam verändern, so dass jeder erreichte Zwischenzustand als Gleichgewichtszustand angesehen werden kann. Zum Beispiel wenn im Falle des Gases aus dem Zylinder der Kolben sehr langsam bewegt wird.

Definition: Ein Prozess, der sowohl in einem wie auch im umgekehrten Richtungssinn durchlaufen werden kann, heißt **reversibler (umkehrbarer) Prozess**.

In einem nicht quasistatischen Prozess ist mindestens einer der durchlaufenen Zustände ein Nichtgleichgewichtszustand (z.B. der Anfangszustand oder einer/einige der Zwischenzustände).

Anmerkungen:

- 1) Ein Prozess, der nicht reversibel ist, heißt irreversibler Prozess.
- 2) Die gesamte menschliche Erfahrung lehrt uns, dass die natürlichen Prozesse alle irreversibel sind, also in einem bestimmten Richtungssinn und von selbst niemals umgekehrt verlaufen.

Die quasistatischen Prozesse, bei denen ein bestimmter Zustandsparameter konstant bleibt, sind besondere und fundamentale Prozesse beim Studium der Thermodynamik.

Davon erwähnen wir hier folgende:

- **isotherme** Prozesse, bei denen die Temperatur konstant bleibt;
- **isobare** Prozesse, bei denen der Druck konstant bleibt;
- **isochore** Prozesse, bei denen das Volumen konstant bleibt;
- **adiabatische** Prozesse, bei denen die Entropie konstant bleibt (der Energieaustausch mit der Umwelt geschieht nur durch mechanische Arbeit).

Anmerkung: Die Entropie ist, wie auch die innere Energie, eine Zustandsfunktion. Ihr Studium geht über den Rahmen dieses Lehrbuches hinaus, aber die innere Energie wird im Folgenden noch genauer behandelt werden.

Der thermodynamische Gleichgewichtszustand einer fixen Gasmenge ($V=\text{konstant}$) ist vollkommen beschrieben mit zwei Zustandsparametern, z.B. der Druck p und das Volumen V . In einem rechtwinkligen Koordinatensystem (p, V) entspricht dem Zustand, beschrieben durch die Parameter (p_0, V_0) , ein bestimmter Punkt, P . Umgekehrt entspricht jedem Punkt aus dem Koordinatensystem ein eindeutiger Gleichgewichtszustand (Abb. 1.1.6.1-a).

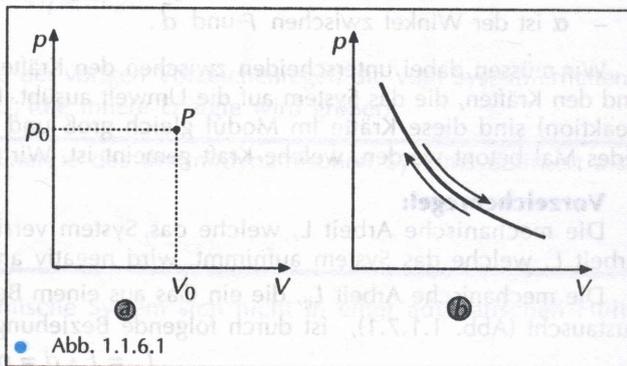


Abb. 1.1.6.1

Schlussfolgerungen:

- 1) Die Gleichgewichtszustände eines idealem Fluids können grafisch dargestellt werden.
- 2) Die Nichtgleichgewichtszustände können nicht grafisch dargestellt werden, weil in diesem Fall einige Zustandsparameter, wie z.B. der Druck, nicht einen einzigen definierten Wert haben (Abb. 1.1.5.1-b).

Folgen:

- 1) Die quasistatischen Prozesse können grafisch dargestellt werden, da sie eine stetige Aufeinanderfolge von Gleichgewichtszuständen sind (Abb. 1.1.6.1-b).
- 2) Die nicht quasistatischen Prozesse können nicht grafisch dargestellt werden.

Definition: Wenn der Endzustand eines thermodynamischen Prozesses mit dem Anfangszustand identisch ist, spricht man von einem **zyklischen** Prozess (Kreisprozess).

1.1.7. Die mechanische Arbeit, die Wärme und die innere Energie eines Gases in der Thermodynamik

Angenommen sei ein thermodynamisches System, das sich in einem Behälter befindet. Unter dem Einfluss der äußeren Kräfte sind folgende Wirkungen möglich:

1. Der Behälter bewegt sich als Ganzes in irgendeiner Weise, wobei der Gleichgewichtszustand des eingeschlossenen Systems unverändert bleibt, oder
2. Es ändern sich die Dimensionen des Behälters wegen der Bewegung seiner Wände, so dass sich die Parameter, z. B. das Volumen des eingeschlossenen Gases ändern.

Der erste dieser beiden Prozesse wird im Rahmen der Mechanik studiert. Für die Thermodynamik ist nur der zweite Prozess interessant und relevant.

Definition: Diejenigen Parameter, welche die Dimensionen des Systems beschreiben und deren zeitliche Änderung anzeigt, dass das System mit der Umwelt mechanische Arbeit austauscht, heißen **Positionsparameter**

Anmerkung: Die Änderung der Positionsparameter bedeutet eine Verschiebung der Angriffspunkte der Kräfte, die auf das thermodynamische System einwirken.

Wir erinnern uns an die Definition der mechanischen Arbeit aus der IX-ten Klasse:

Definition: Man nennt **mechanische Arbeit**, geleistet von der konstanten Kraft \vec{F} , bei der Bewegung ihres Angriffspunktes entlang der Strecke d , diejenige skalare physikalische Größe, welche durch folgende Formel gegeben ist:

$$L = \vec{F} \cdot \vec{d} = F \cdot d \cdot \cos \alpha,$$

wobei:

- \vec{d} ist der Vektor der Verschiebung des Angriffspunktes der Kraft \vec{F} ;
- α ist der Winkel zwischen \vec{F} und \vec{d} .

Wir müssen dabei unterscheiden zwischen den Kräften, welche die Umwelt auf das betrachtete System ausübt und den Kräften, die das System auf die Umwelt ausübt. Laut III-tem Prinzip der Mechanik (Prinzip der Aktion und Reaktion) sind diese Kräfte im Modul gleich groß und haben entgegengesetzten Richtungssinn. Deshalb muss jedes Mal betont werden, welche Kraft gemeint ist. Wir verwenden im Weiteren folgende Vorzeichenkonvention:

Vorzeichenregel:

Die mechanische Arbeit L , welche das System verrichtet, wird positiv angenommen und die mechanische Arbeit L , welche das System aufnimmt, wird negativ angenommen.

Die mechanische Arbeit L_{if} , die ein Gas aus einem Behälter bei einem isobaren Prozess $i \rightarrow f$ mit der Umwelt austauscht (Abb. 1.1.7.1), ist durch folgende Beziehung gegeben:

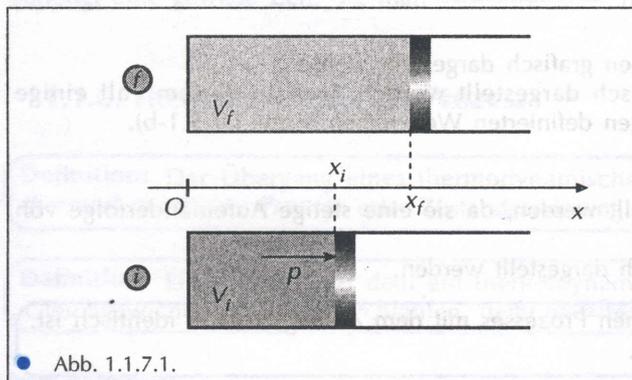
$$L_{if} = F \cdot d = p \cdot S \cdot (x_f - x_i).$$

Aber $S \cdot (x_f - x_i) = V_f - V_i,$

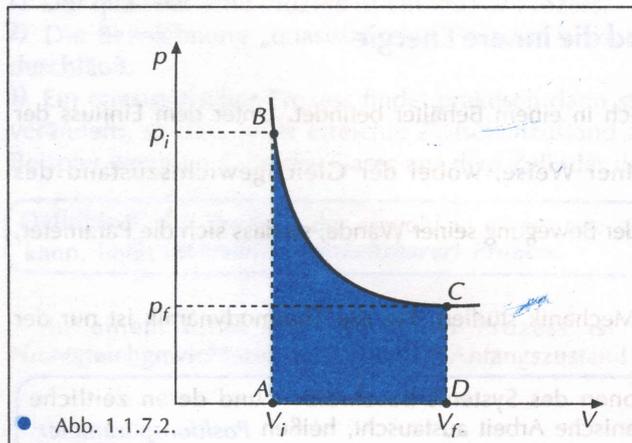
also $L_{if} = p \cdot (V_f - V_i),$

wobei:

- L_{if} ist die mechanische Arbeit, die das System mit der Umwelt beim isobaren Prozess $i \rightarrow f$, austauscht, $[L_{if}]_{IS} = J$;
- p ist der (konstante) Druck des Gases, $[p]_{IS} = Pa$;
- V_i ist das Volumen im Anfangszustand i , $[V]_{IS} = m^3$;
- V_f ist das Volumen im Endzustand f .



• Abb. 1.1.7.1.



• Abb. 1.1.7.2.

Anmerkungen:

- 1) Diese Formel der mechanischen Arbeit ist dann gültig, wenn mindestens eine der Wände des Behälters sich bewegt ($\Delta V \neq 0$). Wenn bei einer Zustandsänderung keine Bewegung der Wände des Behälters stattfindet (isochore Zustandsänderung), dann gilt $L_{if} = 0$ (weil $\Delta V = 0$).
- 2) Der Prozess $i \rightarrow f$ ist quasistatisch, also auch reversibel, weil der Gasdruck praktisch gleich ist mit dem äußeren Druck.

Die geometrische Deutung der mechanischen Arbeit:

Die mechanische Arbeit bei der quasistatischen Ausdehnung eines Gases vom Volumen V_i zum Volumen V_f während einer beliebigen Zustandsänderung ist gleich mit dem Flächeninhalt S_{ABCD} unterhalb des Schaubildes $p(V)$, zwischen den Werten V_i und V_f (farbig in Abb. 1.1.7.2).

Anmerkungen:

1) **Die mechanische Arbeit ist eine Prozessgröße.** Sie ist demnach eine Größe, die sich auf eine Zustandsänderung des Systems bezieht.

2) Aus der geometrischen Deutung ist ersichtlich, dass die mechanische Arbeit im Allgemeinen nicht nur vom Anfangszustand B und vom Endzustand C (Abb. 1.1.7.2) abhängt, sondern auch von der Art des Prozesses, der vom Anfangs- zum Endzustand führt.

Wir betrachten ein thermodynamisches System, das durch einen adiabatischen Prozess aus dem Anfangszustand i in den Endzustand f gelangt. Wir bezeichnen mit L_{if} die mechanische Arbeit, welche dabei mit der Umwelt ausgetauscht wird. In einem adiabatischen Prozess kann sich der thermodynamische Gleichgewichtszustand eines Systems nur durch Austausch von mechanischer Arbeit mit der Umwelt ändern.

In diesem Fall kann eine Zustandsgröße U , die man **innere Energie** nennt, durch folgende Beziehung definiert werden:

$$\Delta U = U_f - U_i = -L_{if}.$$

Anmerkung:

Das Vorzeichen „-“ vor der Bezeichnung L_{if} ist eine Folge der vorigen Vorzeichenregel: die vom System erhaltene mechanische Arbeit ist negativ, also $\Delta U > 0$, also $U_f > U_i$ (die innere Energie wird größer).

Definition: Aus mikroskopischer Sicht ist die innere Energie des thermodynamischen Systems definiert als

Summe von:

- kinetischer Energie aller Moleküle des Systems,
- potentieller Energie der intermolekularen Kräfte.

Wir betrachten jetzt den Fall, dass das thermodynamische System sich nicht in einer adiabatischen Hülle befindet.

Praktisch kann man feststellen:

1) Die mechanische Arbeit, welche vom System mit der Umwelt in einem beliebigen Prozess ausgetauscht wird, hängt nicht nur vom Anfangs- und Endzustand ab, sondern auch von allen Zwischenzuständen, die das System durchläuft;

2) Die Gleichheit $\Delta U = U_f - U_i = -L_{if}$ ist nicht mehr gültig.

Definition: Man nennt **Wärme**, die das System mit der Umwelt in einem (nichtadiabatischen) Prozess austauscht, und bezeichnet sie mit Q_{if} eine physikalische Größe definiert durch die Beziehung:

$$Q_{if} = \Delta U + L_{if}.$$

Anmerkungen:

1) In einem adiabatischen Prozess kann das thermodynamische System mit der Umwelt nur mechanische Arbeit austauschen. Das bedeutet $Q_{if} = 0$. Also: *der adiabatische Prozess findet ohne Wärmeaustausch mit der Umwelt statt.*

2) In einem Prozess, bei dem die Positionsparameter konstant bleiben, gilt $L_{if} = 0$, also $Q_{if} = \Delta U = U_f - U_i$. Das positive Vorzeichen der Wärme ($Q_{if} > 0$) bedeutet, dass das System Wärme von der Umwelt aufnimmt (seine innere Energie wird größer); das negative Vorzeichen der Wärme ($Q_{if} < 0$) bedeutet, dass das System diese Wärme an die Umwelt abgibt.

3) Aus der Definitionsgleichung folgt, dass die bei einem beliebigen Prozess ausgetauschte Wärme Q_{if} so wie auch die mechanische Arbeit, nicht nur vom Anfangs- und Endzustand abhängt, sondern auch von allen Zwischenzuständen.

4) In einem zyklischen Prozess gilt $\Delta U = 0$, also $Q = L$. Das bedeutet, dass das System nur dann mechanische Arbeit leisten kann ($L > 0$) wenn es von der Umwelt Wärme aufnimmt ($Q > 0$). Umgekehrt kann mechanische Arbeit nur dann aufgenommen werden ($L < 0$), wenn das System Wärme an die Umwelt abgibt ($Q < 0$).

5) Der Austausch von mechanischer Arbeit, bzw. von Wärme, mit der Umwelt sind Formen der Wechselwirkung des thermodynamischen Systems mit der Umwelt. Mechanische Arbeit und Wärme sind Formen des Energieaustausches zwischen einem thermodynamischen System und seiner Umwelt. Sie sind nicht „Energieformen“ des Systems.

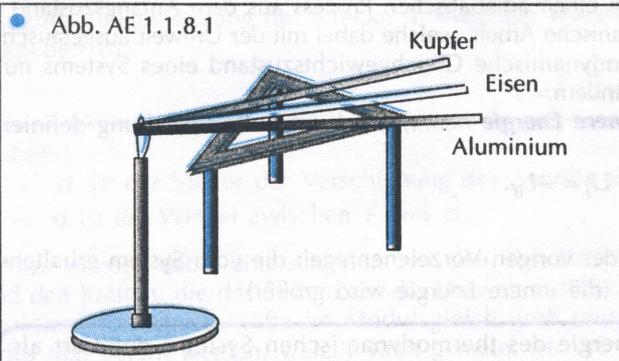
6) **Die Wärme ist eine Prozessgröße**, so wie auch die mechanische Arbeit bei der quasistatischen und nicht eine Zustandsgröße, wie die innere Energie.

1.1.8. Der Wärmetransfer

1

Der Wärmetransfer findet auf drei Wegen statt: durch Leitung, durch Strömung (Konvektion) und durch Strahlung.

EXPERIMENT



Nehmt drei gleiche Metallstäbe, die aber aus verschiedenen Metallen bestehen, wie z.B. Kupfer, Eisen und Aluminium. Legt sie auf einen Dreifuß wie in der Abb. AE 1.1.8.1. und klebt an das Ende von jedem Stab mit Wachs je eine Nadel. Erwärmt danach die Stäbe am anderen Ende mit Hilfe eines Spiritusbrenners. Was stellt ihr fest?

Man beobachtet, dass zuerst am Kupferstab das Wachs schmilzt und die Nadel abfällt, danach am Aluminiumstab und zuletzt am Eisenstab.

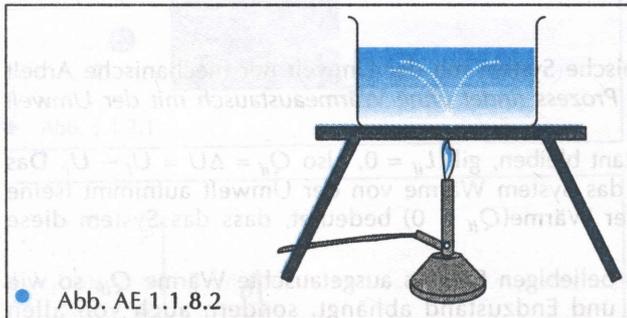
Dieses Experiment beweist, dass die Wärme durch **Leitung** sich entlang des Stabes von einem Ende zum anderen ausbreitet. Die Moleküle vom warmen Ende

des Stabes schwingen immer stärker mit steigender Temperatur. Sie stoßen auf die benachbarten Moleküle und übertragen diesen einen Teil ihrer kinetischen Energie. Diese übertragen einen Teil ihrer kinetischen Energie an weiter entfernte Moleküle. Somit wird die Energie der Wärmebewegung entlang des Stabes übertragen, ohne dass die Moleküle ihre Position verlassen. Auf diese Weise findet der Wärmetransfer durch Leitung statt.

Anmerkungen:

- 1) In Metallen haben auch die freien Elektronen einen wichtigen Beitrag zur Wärmeleitung.
- 2) Die Wärmeleitung innerhalb eines Körpers findet nur dann statt, wenn verschiedene Teile des Körpers verschiedene Temperatur haben.
- 3) Der Wärmetransfer durch Leitung geschieht immer von der Zone mit höherer Temperatur eines Körpers zu Zonen mit kleinerer Temperatur.

EXPERIMENT



Gebt Wasser in ein durchsichtiges Gefäß und in das Wasser gebt einige (farbige) Kristalle von Kaliumpermanganat. Stellt das Gefäß auf einen Dreifuß und erwärmt es mit Hilfe eines Spiritusbrenners (Abb. 1.1.8.2). Was stellt ihr fest?

Man beobachtet, dass die Kristalle sich zu lösen beginnen und dabei das Wasser färben. Das erwärmte Wasser wird weniger dicht und steigt an die Oberfläche. Man beobachtet im Gefäß das Auftreten von aufsteigenden Strömungen der gefärbten Flüssigkeit, die man **Konvektionsströme** nennt.

Der Wärmetransfer durch Konvektion geschieht durch die reelle Bewegung der wärmeren Substanz zu Regionen mit kleinerer Temperatur. Dann wenn die wärmere Substanz sich nur auf Grund der Dichteunterschiede bewegt spricht man von **natürlicher Konvektion**. Wenn aber die wärmere Substanz z.B. mit Hilfe einer Pumpe bewegt wird, spricht man von **erzwungener Konvektion**.

Die dritte Art des Wärmetransfers ist die **Wärmestrahlung**. Auf diesem Weg erreicht uns die Wärme der Sonne übertragen durch elektromagnetische Wellen. Wenn diese Wellen die Oberfläche eines Körpers erreichen, werden sie zum Teil reflektiert und zum Teil absorbiert. Die Energie der absorbierten Wellen wird in (thermische) Schwingungsenergie der Moleküle umgewandelt.

Zur quantitativen Beschreibung des Wärmetransfers verwendet man einer Reihe von physikalischen Größen die man kalorische Koeffizienten nennt.

1.1.9. Das thermische Gleichgewicht. Die Temperatur.

Definition: Man nennt **adiabatische Hülle** diejenige Hülle, welche ein thermodynamisches System umgibt und von der Umwelt abgrenzt und welche die Änderung des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes nur durch Austausch von mechanischer Arbeit zulässt.

Anmerkung: Wenn sich ein thermodynamisches System in einer adiabatischen Hülle befindet, dann ist das System adiabatisch abgeschlossen (isoliert).

Definition: Eine **adiabatische Zustandsänderung** ist jede Zustandsänderung eines adiabatisch isolierten Systems.

Definition: Eine Hülle, die nicht adiabatisch ist, heißt **diatherme Hülle**.

Definition: Zwei thermodynamische Systeme sind in thermischem Kontakt, wenn zugleich folgende Bedingungen erfüllt sind:

- 1) Beide Systeme sind von der Umwelt isoliert;
- 2) Zwischen den Systemen ist Wärmeaustausch möglich,
- 3) Zwischen den Systemen gibt es keinen Austausch von mechanischer Arbeit.

Der thermische Kontakt kann praktisch auf folgende Art erreicht werden:

1. Die Systeme S_1 und S_2 befinden sich beide innerhalb einer adiabatischen Hülle mit unbeweglichen Wänden,
2. Innerhalb der adiabatischen Hülle sind die beiden Systeme durch eine diatherme Wand getrennt.

Definition: Zwei thermodynamische Systeme sind im **thermischen Gleichgewicht** dann wenn bei ihrem thermischen Kontakt kein Wärmeaustausch stattfindet.

Anmerkungen:

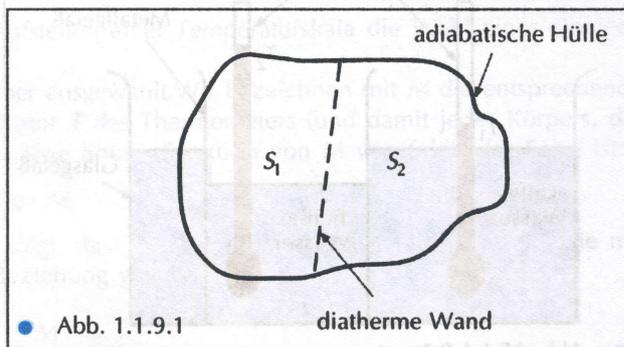
- 1) Im Allgemeinen findet beim thermischen Kontakt von zwei thermodynamischen Systemen Wärmeaustausch zwischen ihnen statt. Nach einiger Zeit hört der Wärmeaustausch auf und, gemäß dem Prinzip des thermodynamischen Gleichgewichts, erreichen beide Systeme einen neuen Gleichgewichtszustand. Somit wurde das thermische Gleichgewicht der beiden Systeme erreicht.
- 2) Wenn zwei thermodynamische Systeme im thermischen Gleichgewicht sind, bedeutet dass: sie befinden sich in solchen Gleichgewichtszuständen, dass bei ihrem thermischen Kontakt der Zustand des Gesamtsystems ebenfalls ein Gleichgewichtszustand ist.

Auf Grund der praktischen Erfahrung hat man das **Prinzip der Transitivität des thermischen Gleichgewichts** formuliert.

Lehrsatz: Wenn die thermodynamischen Systeme A und B miteinander im thermischen Gleichgewicht sind und wenn B im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten System C ist, dann sind auch die Systeme A und C miteinander im thermischen Gleichgewicht.

Anmerkungen:

- 1) Das bedeutet, dass beim thermischen Kontakt zwischen A und C kein Wärmeaustausch zwischen ihnen stattfindet;
- 2) Diese Eigenschaft des thermischen Gleichgewichts heißt **Transitivität**.
- 3) Die Transitivität des thermischen Gleichgewichts ist nicht eine Folge von dessen Definition. Es ist eine praktische Feststellung und wird in die Theorie in der Form des obigen Prinzips eingeführt.
- 4) Dieses Prinzip wird manchmal nulltes Prinzip der Thermodynamik genannt.
- 5) Die in diesem Prinzip enthaltene Idee (die Transitivität) ist zwar einfach, aber nicht offensichtlich. Zum Beispiel können zwei Eisenstücke jeweils einen Magneten anziehen, wobei sie sich gegenseitig aber nicht anziehen.



● Abb. 1.1.9.1

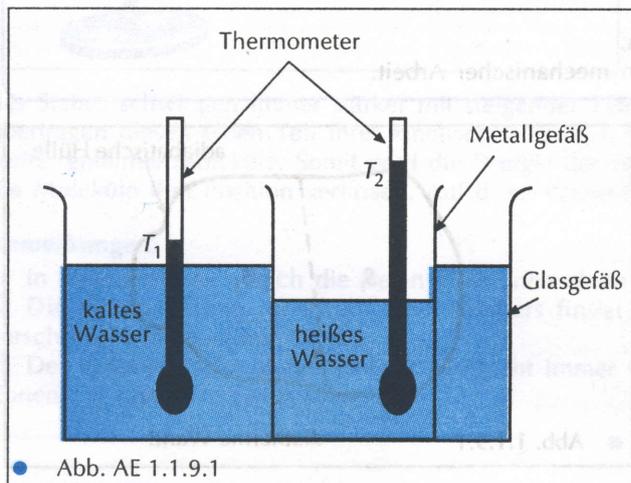
Um das thermische Gleichgewicht der thermodynamischen Systeme zu beschreiben wird eine neue physikalische Größe eingeführt, die **empirische Temperatur**. Die Definition der empirischen Temperatur als neuer Zustandsparameter geschieht auf der Grundlage des Prinzips der Transitivität des thermischen Gleichgewichts durch folgende Konvention:

Konvention: Alle thermodynamischen Systeme, die miteinander im thermischen Gleichgewicht sind, haben die gleiche Temperatur.

Dann wenn beim thermischen Kontakt zwischen zwei Systemen ein Wärmeaustausch stattfindet, muss angenommen werden dass sie anfangs verschiedene Temperatur hatten. Es wird folgende Konvention angenommen:

Konvention: Die Temperatur des thermodynamischen Systems, das Wärme abgibt, ist größer als die Temperatur desjenigen, das Wärme aufnimmt.

EXPERIMENT



● Abb. AE 1.1.9.1

Stellt ein Metallgefäß in ein größeres Glasgefäß (Abb. AE 1.1.9.1). Gebt in das Glasgefäß kaltes Wasser aus der Wasserleitung und in das Metallgefäß heißes Wasser. Lest und notiert von Minute zu Minute die Temperaturen T_1 , bzw. T_2 , die von den beiden Thermometern angezeigt werden. Was stellt ihr fest? Wie erklärt ihr euch, was ihr beobachtet? Zeichnet die Ergebnisse in ein Schaubild. Deutet das Schaubild.

Wir betrachten zwei thermodynamische Systeme A und B, die sich im thermischen Kontakt miteinander befinden. Sie tauschen Wärme aus und erreichen das thermische Gleichgewicht, also die gleiche Temperatur.

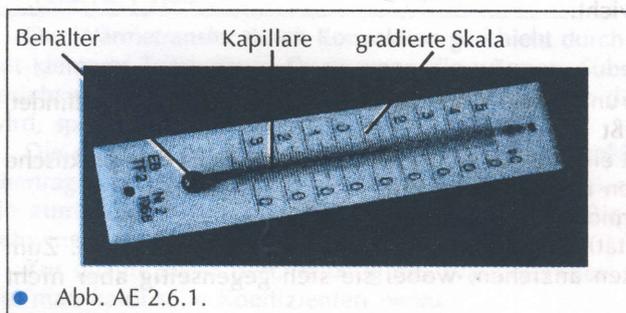
Es ist möglich dass nach dem thermischen Kontakt und dem Wärmeaustausch die Temperatur des einen der beiden Systeme, z.B. B, sich nicht verändert. Das bedeutet dass die Temperatur des Systems A sich verändert, so lange bis sie die Temperatur des Systems B erreicht. Man sagt, B sei ein Thermostat für A.

Definition: Man nennt **Thermostat (Wärmespeicher)** dasjenige thermodynamische System, welches seine Temperatur nicht verändert, wenn es in thermischen Kontakt mit einem anderen System gebracht wird.

Anmerkungen:

- 1) Das thermodynamische System A, dessen Temperatur sich verändert, um die Temperatur des Thermostats B zu erreichen, heißt **Thermometer**.
- 2) Damit das System B Thermostat sei für A und A Thermometer für B, ist notwendig dass Masse und Energie von B viel größer sind als Masse und Energie von A.

1.1.10. Die Messung der Temperatur. Die Celsiuskala. Die Kelvinskala



● Abb. AE 2.6.1.

Die Einführung der empirischen Temperatur beruht auf dem Prinzip der Transitivität des thermischen Gleichgewichts. Zur Messung der Temperatur eines Körpers verwendet man ein Gerät, genannt Thermometer (Abb. AE 2.6.1). Es besteht aus einem **thermometrischen Körper**, der eine von der Temperatur abhängige Eigenschaft besitzt. Diese Eigenschaft heißt **thermometrische Größe**. Es kann die Länge einer Flüssigkeitssäule (Quecksilber, Alkohol, etc.) sein, der elektrische Widerstand eines Leiters, das Volumen eines Gases bei konstantem Druck, etc.

Definition: Man nennt **Temperaturskala** die Korrespondenz zwischen dem Wert der thermometrischen Größe und der vom Thermometer angezeigten Temperatur.

Beim Aufstellen einer Temperaturskala werden zwei Schritte ausgeführt:

- 1) Man wählt zwei bestimmte und perfekt wiederholbare thermische Zustände eines thermodynamischen Systems und ordnet ihnen zwei Werte der Temperatur zu, die man **Bezugswerte oder Fixpunkte** nennt.
- 2) Man teilt das so erhaltene Intervall in eine ganze, konventionell bestimmte Anzahl von Teilen und erhält somit die entsprechende Temperatureinheit, die man **Grad** der betreffenden Skala nennt.

Beim Aufstellen der Celsiusskala wird folgendermaßen vorgegangen:

- 1) Man wählt als thermische Gleichgewichtszustände:
 - a) den Gleichgewichtszustand eines Gemisches aus Wasser und Eis bei normalem atmosphärischem Druck; diesem Zustand wird konventionell der Wert 0 (Null) der Temperatur zugeordnet.
 - b) den Siedezustand des reinen Wassers bei normalem atmosphärischem Druck; diesem Zustand wird konventionell der Wert 100 der Temperatur zugeordnet.
- 2) Das **Celsiusgrad**, bezeichnet mit $^{\circ}\text{C}$, ist der hundertste Teil des Temperaturintervalls, enthalten zwischen der Schmelztemperatur des Eises und der Siedetemperatur des Wassers bei normalem atmosphärischem Druck. Die Methode von Celsius benötigt also die Wahl von zwei thermischen Zuständen, denen konventionell zwei Temperaturwerte zugeordnet werden.

Wie wir im Weiteren zeigen werden genügt für das Aufstellen einer Temperaturskala die Wahl eines einzigen Bezugszustandes.

Angenommen, wir haben einen thermometrischen Körper ausgewählt. Wir bezeichnen mit M die entsprechende thermometrische Größe. Wir nehmen an, dass die Temperatur T des Thermometers (und damit jedes Körpers, der mit dem Thermometer im thermischen Gleichgewicht ist) eine lineare Funktion von M von folgender Form ist:

$$T(M) = c \cdot M,$$

wobei c eine noch unbestimmte Konstante ist. Von hier folgt, dass das Verhältnis zweier Temperaturen, die mit demselben Thermometer gemessen wurden, durch die Beziehung gegeben ist:

$$\frac{T(M)}{T(M')} = \frac{M}{M'}.$$

Um die Konstante c zu bestimmen ist es notwendig, einen **Standardfixpunkt** zu wählen, bei dem alle Thermometer den gleichen Wert anzeigen müssen.

Man wählt als Standardfixpunkt den **Tripelzustand** (auch **Tripelpunkt** genannt) des Wassers. Das ist derjenige thermodynamische Gleichgewichtszustand, bei dem Eis, Wasser(flüssig) und Wasserdämpfe im Gleichgewicht miteinander existieren. Dieser Zustand kann nur bei einem bestimmten Druck erreicht werden (4,85 Torr) und ist eindeutig festgelegt. Dem Tripelpunkt des Wassers wird konventionell ein bestimmter Temperaturwert zugeordnet.

Konvention: Beim Tripelpunkt des Wassers hat die Temperatur den Wert 273,16 K.

Die obige Temperatureinheit heißt Kelvin, abgekürzt K und ist durch obige Konvention festgelegt.

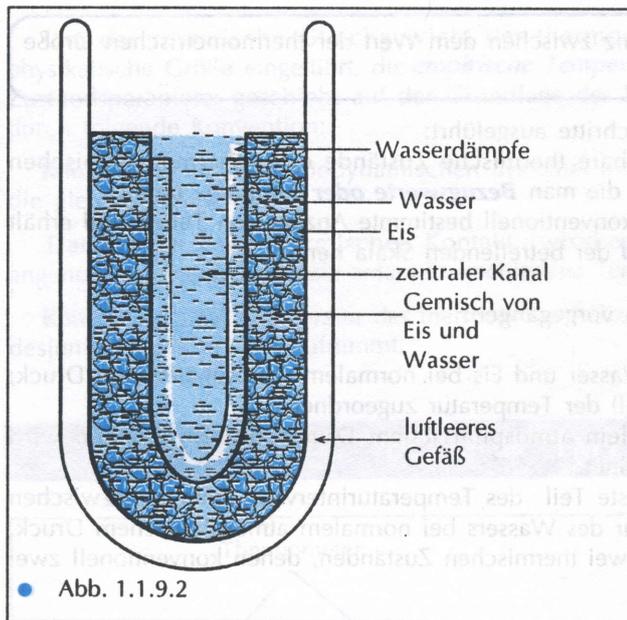
Definition: Man nennt **Kelvin** und bezeichnet es mit **K** den 273,16-ten Teil der Temperatur des Tripelpunktes des Wassers.

Wir bezeichnen die Werte entsprechend dem Tripelpunkt mit dem Index tr . Die vorige Beziehung kann dann wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{T(M)}{T(M_{tr})} = \frac{M}{M_{tr}}.$$

Also

$$T(M) = 273,16 \text{ K} \cdot \frac{M}{M_{tr}}$$



Wenn der Wert der thermometrischen Größe Tripelpunkt (M_{tr}) und in dem Zustand, in dem Temperatur bestimmt werden soll, gemessen wird, erhält man auf Grund der vorigen Beziehungen Temperatur in Kelvin.

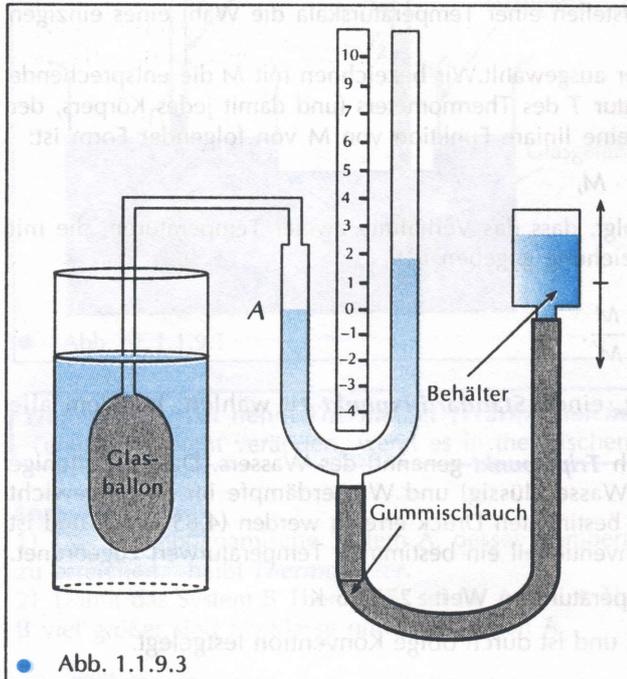
Um den Tripelzustand des Wassers praktisch erhalten wird sehr reines Wasser in ein Gefäß, dasjenige aus der Abb.1.1.9.2. gegeben. Nachdem Luft aus dem Gefäß mit Hilfe einer Vakuumpumpe entfernt wurde, wird das Gefäß verschlossen. Es wird dann in ein Gemisch aus Eis und Wasser getaucht. Ein Thermometer, das geeicht werden soll, wird in den zentralen Kanal eingeführt. Wenn im Gefäß das Eis, das Wasser und die Wasserdämpfe im Gleichgewicht verbleiben, dann befindet sich das System im Tripelzustand.

Praktisch stellt man fest, dass man bei Verwendung verschiedener Thermometer verschiedene Temperaturwerte erhält.

Anmerkung: Das bedeutet, dass man für jeden speziellen thermometrischen Körper eine besondere Temperaturskala erhält.

Die kleinsten Unterschiede ergeben sich bei Verwendung eines Gasthermometers bei konstantem Volumen (Abb.1.1.9.3.). Das Gas befindet sich in einem Ballon, der durch einen dünnen Schlauch mit einem Manometer verbunden ist. Der Ballon wird in dem Medium, dessen Temperatur gemessen werden soll, eingeführt. Wenn sich das Gas erwärmt, dehnt es sich aus und drückt das Quecksilber aus dem Schenkel des Manometers hinunter. Das U-Rohr des Manometers ist durch einen Gummischlauch mit einem Quecksilberbehälter verbunden. Durch Heben oder Senken des Behälters kann das Niveau des Quecksilbers in Schenkel A auf das ursprüngliche Bezugsniveau gebracht werden. Das Gas wurde somit bei konstantem Volumen gehalten. Die thermometrische Größe ist in diesem Fall der mit dem Manometer gemessene Druck. Man erhält:

$$T(p) = 273,16 \text{ K} \cdot \frac{p}{p_{tr}}$$



Übung 1.1.9.1. Bei kleinen Werten des Drucks hat das Gas aus einem Gasthermometer mit konstantem Volumen bei der Schmelztemperatur von Blei einen Druck, der 2,197 Mal größer ist als beim Tripelpunkt des Wassers. Bestimme die Schmelztemperatur des Bleis.

Lösung: Man verwendet die obige Beziehung und erhält $T = 273,16 \text{ K} \cdot \frac{p}{p_{tr}} = 273,16 \text{ K} \cdot 2,197 \approx 600 \text{ K}$

Experimentell konnte man feststellen (Abb.E..1.9.1.):

- Die von einem Gasthermometer mit konstantem Volumen angezeigte Temperatur hängt von der Art des Gases ab;
- Bei immer kleineren Druckwerten kommen sich die Messwerte immer näher, unabhängig von der Art des Gases.

In der Thermodynamik wird eine Temperaturskala eingeführt, die *Kelvinskala*, die unabhängig von den Eigenschaften irgendeiner konkreten Substanz ist. Analog hängt die Anzeige eines Gasthermometers bei konstantem Volumen um so weniger von der Art des verwendeten Gases ab, je kleiner der Druck genommen wird. Man stellt fest, dass im Bereich, wo das Gasthermometer verwendet werden kann, seine Anzeigen sich mit der Kelvinskala decken. Somit sprechen wir im Folgenden von der Kelvinskala und nicht mehr von der Skala des Gases.

In der Kelvinskala haben die Schmelztemperatur des Eises und die Siedetemperatur des Wassers bei normalem atmosphärischem Druck die Werte $T_0 = 273,15 \text{ K}$, $T_f = 373,15 \text{ K}$.

Das bedeutet, dass 1 K der hundertste Teil des Temperaturintervalls zwischen diesen beiden Temperaturen ist, also in der Größe gleich mit 1°C ist. Die Temperatur, in der Kelvinskala gemessen, heißt absolute Temperatur und ist mit der Celsiustemperatur durch folgende Beziehung verbunden:

$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + T_0$$

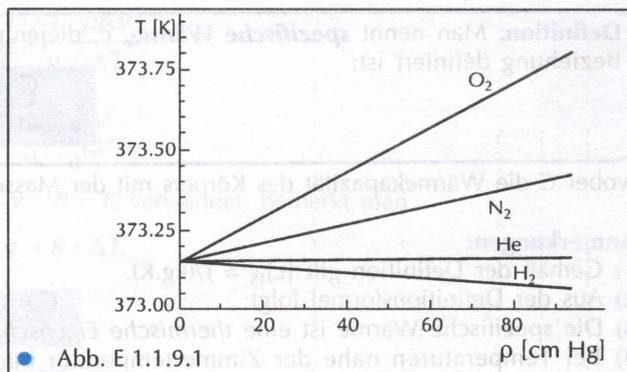


Abb. E 1.1.9.1



Übung 1.1.9.2. Ein falsch geeichtes Thermometer zeigt in einem Gemisch aus Eis und Wasser -6 Grad an und für kochendes Wasser $+109$ Grad. Die Messungen erfolgen bei normalem atmosphärischem Druck. Welches ist die wahre Temperatur, wenn das Thermometer $+40$ Grad anzeigt?

Lösung: Die wirkliche Temperaturdifferenz beträgt 100°C . Auf dem falsch geeichten Thermometer entsprechen ihr $\Delta n = 109 - (-6) = 115$ Teilstriche auf der Skala des Thermometers. Einem Teilstrich

entspricht also eine Temperaturänderung von $(\Delta t)_1 = \frac{100}{115}^\circ \text{C}$.

Der Temperatur $t_0 = 0^\circ \text{C}$ entspricht der Teilstrich -6 . Wenn das Thermometer $+40^\circ \text{C}$ anzeigt, dann werden auf der Skala in Bezug auf $t_0 = 0^\circ \text{C}$ auf der Skala $40 - (-6) = 46$ Teilstriche angezeigt. Die wirkliche Temperatur ist also:

$$t = 46 \cdot (\Delta t)_1 = 46 \cdot \frac{100}{115}^\circ \text{C} = 40^\circ \text{C}$$

Eine andere Temperaturskala ist die Fahrenheitskala. Die Beziehung zwischen den Temperaturwerten in der Fahrenheitskala und der Celsiusskala ist: $t(^{\circ}\text{F}) = \frac{9}{5} t(^{\circ}\text{C}) + 32$. Auf der Fahrenheitskala ist die Siedetemperatur des Wassers 212°F .

1.1.11. Kalorische Koeffizienten

Definition: Man nennt **Wärmekapazität** diejenige skalare physikalische Größe, welche durch folgende Formel definiert ist:

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

Wobei:

- Q ist die vom Körper mit der Umwelt ausgetauschte Wärme, $[Q]_{\text{IS}} = \text{J}$;
- ΔT ist die Temperaturänderung des Körpers, $[\Delta T]_{\text{IS}} = \text{K}$.

Anmerkungen:

- 1) Gemäß der Definition gilt $[C]_{\text{IS}} = \text{J/K}$.
- 2) Verschiedene Körper aus demselben Material haben im Allgemeinen verschiedene Wärmekapazitäten. Die Wärmekapazität ist also eine thermische Eigenschaft jedes Körpers.

Definition: Man nennt **spezifische Wärme**, c , diejenige skalare physikalische Größe, welche durch folgende Beziehung definiert ist:

$$c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \cdot \frac{Q}{\Delta T},$$

wobei C die Wärmekapazität des Körpers mit der Masse m ist, $[C]_{\text{IS}} = \text{J/K}$, $[m]_{\text{IS}} = \text{kg}$.

Anmerkungen:

- 1) Gemäß der Definition gilt $[c]_{\text{IS}} = \text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$.
- 2) Aus der Definitionsformel folgt: $C = m \cdot c$.
- 3) Die spezifische Wärme ist eine *thermische Eigenschaft des Materials*, aus dem der Körper besteht.
- 4) Bei Temperaturen nahe der Zimmertemperatur hängen die Werte der spezifischen Wärme nicht von der Temperatur ab. Bei tiefen Temperaturen aber nähern sich die Werte dem Wert Null, welcher bei 0 K erreicht wird.



Übung 1.1.11.1. Bestimme die Wärme Q , welche einer Wassermenge mit der Masse von 0,2 kg übertragen werden muss, damit die Temperatur von 10 °C auf 40 °C steigt. Die spezifische Wärme des Wassers beträgt 4 181 J/(kg·K).

Lösung: Aus der Definitionsformel der spezifischen Wärme erhalten wir

$$Q = m \cdot c \cdot (T_f - T_i).$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte erhält man nach Rechnungen $Q = 25,09 \text{ kJ}$.

Definition: Man nennt **molare Wärme (Molwärme)** diejenige skalare physikalische Größe, welche durch folgende Beziehung definiert ist:

$$C_\mu = \frac{C}{v} = \frac{1}{v} \cdot \frac{Q}{\Delta T},$$

wobei:

- C ist die Wärmekapazität des Körpers, $[C]_{\text{IS}} = \text{J/K}$;
- v ist die Substanzmenge, $[v]_{\text{IS}} = \text{mol}$.

Anmerkungen:

- 1) Gemäß der Definition gilt $[C_\mu]_{\text{IS}} = \text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$.
- 2) Aus der Definitionsformel folgt $C = v \cdot C_\mu$.
- 3) Aus der Definition der spezifischen Wärme und der molaren Wärme folgt $C_\mu = \mu \cdot c$.
- 4) Die molare Wärme, die spezifische Wärme und die Wärmekapazität nennt man zusammen **kalorische Koeffizienten**.

In der Praxis stellt man fest, dass die Werte der kalorischen Koeffizienten von der Art des Wärmeaustausches mit der Umwelt abhängen. Üblicher Weise verwendet man die Werte bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck.

1.1.12. Die Beziehung von Robert Mayer*

Wir betrachten ein ideales Gas. Wenn man die Definitionsformel der Wärme, $Q = \Delta U + L$, in die Definitionsformel der molaren Wärme einsetzt, erhält man

$$C_\mu = \frac{1}{v} \cdot \frac{Q}{\Delta T} = \frac{1}{v} \cdot \frac{\Delta U}{\Delta T} + \frac{1}{v} \cdot \frac{L}{\Delta T}.$$

Im Falle eines isochoren Prozesses $L = p \cdot \Delta V = 0$, also bei konstantem Volumen, erhalten wir:

$$C_V = \frac{1}{v} \cdot \frac{\Delta U}{\Delta T}.$$

Im Falle eines isobaren Prozesses, $L = p \cdot \Delta V \neq 0$, also bei konstantem Druck, erhalten wir:



Übung 1.2.1. In einem Kalorimeter aus Messing mit der Masse m_1 befindet sich eine Ölmasse m_2 der Temperatur T_1 . In das Kalorimeter wird noch eine Ölmasse m_3 mit der Temperatur $T_3 (> T_1)$ eingefügt. Die Gleichgewichtstemperatur ist T . Gegeben ist die spezifische Wärme c_1 von Messing. Bestimme die spezifische Wärme c_2 von Öl.

Zahlenbeispiel: $m_1 = 2 \text{ kg}$; $m_2 = 0,4 \text{ kg}$; $T_1 = 283 \text{ K}$; $m_3 = 0,4 \text{ kg}$; $T_3 = 303 \text{ K}$; $T = 293 \text{ K}$; $c_1 = 380 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$.

Lösung: Das Öl mit der Temperatur T_3 gibt die folgende Wärme ab

$$Q_c = m_3 \cdot c_2 (T - T_3) < 0.$$

Die vom warmen Öl abgegebene Wärme erhält das Kalorimeter und das Öl aus dem Kalorimeter:

$$Q_p = m_1 \cdot c_1 (T - T_1) + m_2 \cdot c_2 (T - T_1).$$

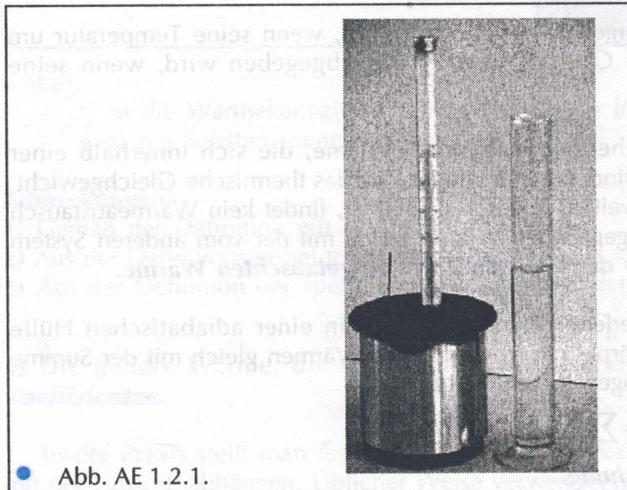
Indem wir diese beiden Gleichungen in der kalorimetrischen Gleichung verwenden

$$Q_p = |Q_c|$$

erhalten wir
$$c_2 = c_1 \cdot \frac{m_1 \cdot (T - T_1)}{m_3 \cdot (T_3 - T) - m_2 \cdot (T - T_1)} = 1900 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}.$$

EXPERIMENT

1. Kalorimetrie – das Studium eines Gemisches von zwei Flüssigkeiten von verschiedener Temperatur



• Abb. AE 1.2.1.

Wir verwenden die in der vorigen Lektion erworbenen Kenntnisse, um zu beobachten, wie sich das thermische Gleichgewicht einstellt, wenn in einem Kalorimeter zwei (gleiche oder verschiedene) Wassermengen von verschiedener Temperatur gemischt werden.

Benötigte Materialien

Ein Kalorimeter mit Zusatzgeräten (Thermometer von besonderer Konstruktion, Mixer), Wasser, Thermometer, Wärmequelle (Heizplatte), Messzylinder (Abb. AE 1.2.1).

Durchführung

Gebt der Reihe nach in den Messzylinder 250 ml kaltes Wasser aus der Leitung, danach 250 ml warmes (erwärmtes) Wasser.

Bestimmt die Masse des Wassers aus dem Messzylinder, wenn die Dichte des Wassers ($\rho_a = 1000 \text{ kg/m}^3$) bekannt ist:

$$m_a = \rho_a \cdot V_a$$

Messe die Anfangstemperatur des kalten Wassers, t_1 , und des warmen Wassers, t_2 , mit Hilfe eines Thermometers, das in den Messzylinder eingeführt wird.

Schüttet das kalte Wasser in das Kalorimeter und beobachtet die Anzeige seines Thermometers. Nachdem sich diese stabilisiert hat, schüttet auch das warme Wasser dazu und beobachtet weiterhin die Anzeige des Thermometers. Was meint ihr, dass sich in dieser Zeit auf mikroskopischer Ebene abspielt? Wenn angenommen werden kann, dass das thermische Gleichgewicht erreicht wurde, lest die Anzeige des Thermometers für die Temperatur des Gemisches.

Schreibt die Werte für die Masse des Wassers m_1 und m_2 , die Anfangstemperaturen des Wassers t_1 und t_2 , wie die gemessene Gleichgewichtstemperatur t_{gemessen} in die folgende Tabelle:

Nr.	m_1 (kg)	m_2 (kg)	t_1 (K)	t_2 (°C)	m_{Total} (kg)	t_{gemessen} (°C)	$t_{\text{berechnet}}$ (°C)

Wiederholt die vorigen Messungen für verschiedene Wassermassen ($m_1 \neq m_2$). Versucht 4-5 Messreihen zu erhalten.

Die vom warmen Wasser abgegebene Wärme ist gleich mit der vom kalten Wasser aufgenommenen Wärme (wenn man die Wärme vernachlässigt, die vom Kalorimetergefäß und seinen Zusatzgeräten aufgenommen wird).

Die kalorimetrische Gleichung ergibt:

$$m_2 c_a (t_2 - t) = m_1 c_a (t - t_1)$$

Von hier berechnet ihr die Gleichgewichtstemperatur t , die ihr als $t_{\text{berechnet}}$ in die Tabelle einschreibt. Wenn die verwendeten Wassermassen gleich waren, dann folgt:

$$t_{\text{berechnet}} = \frac{t_1 + t_2}{2}$$

Wenn die verwendeten Wassermassen verschieden waren, dann folgt:

$$t_{\text{berechnet}} = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2}$$

Die Werte t_{gemessen} und $t_{\text{berechnet}}$ stimmen in den Grenzen der Messfehler überein. Findet die Faktoren, welche die Genauigkeit der Ergebnisse beeinflussen.

2. Kalorimetrie – Die Bestimmung der spezifischen Wärme eines Festkörpers

Wir verwenden die in der vorigen Lektion erworbenen Kenntnisse, um die Art eines Metalls zu bestimmen, indem wir seine spezifische Wärme messen.

Benötigte Materialien

Kalorimeter (Abb. AE 1.2.2.) mit Zusatzgeräten (Thermometer von besonderer Konstruktion, Mixer), Wasser, Thermometer, Wärmequelle (Heizplatte), Metallkörper mit bekannter Masse, Fadenstücke, Messzylinder, Gefäß mit Wasser zum Erwärmen der Metallkörper.

Durchführung

Bestimmt die Wassermasse, die ihr in das Kalorimeter einführt, mit Hilfe des Messzylinders. Wenn das Volumen V_a ist und die Dichte des Wassers bekannt ist ($\rho_a = 1000 \text{ kg/m}^3$), verwendet die Formel: $m_a = \rho_a \cdot V_a$.

Gebt das Wasser in das Kalorimeter und messt die Anfangstemperatur des Wassers und des Kalorimeters, t_a , nach dem Erreichen des thermischen Gleichgewichts.

Messt die Temperatur t_x der Metallkörper, welche mit Hilfe der Fäden in das kochende Wasser (ungefähr 100°C) eingeführt wurden.

Bringt den erwärmten Metallkörper so schnell wie möglich in das Kalorimeter, gebt den Deckel drauf und verwendet den Mixer, um das thermische Gleichgewicht des Metallkörpers mit dem Wasser möglichst schnell zu erreichen. (Die Wärmekapazität des Kalorimeters und seiner Zusatzgeräte wird vernachlässigt.)

Nach dem Erreichen des neuen thermischen Gleichgewichts messt die Temperatur t mit dem Thermometer des Kalorimeters.

Die kalorimetrische Gleichung ist:

$$m_x c_x (t_x - t) = m_a c_a (t - t_a)$$



• Abb. AE 1.2.2

Schreibt die Werte für die spezifische Wärme des Wassers c_a , die Masse des Metallkörpers m_x , die Masse des Wassers aus dem Kalorimeter m_a , die Anfangstemperatur des Wassers t_a und des Metallkörpers t_x , sowie die Gleichgewichtstemperatur t in die folgende Tabelle:

Nr.	V_a (cm^3)	m_a (kg)	c_a ($\text{J}/(\text{kg K})$)	t_a ($^\circ\text{C}$)	m_x (kg)	t_x ($^\circ\text{C}$)	t ($^\circ\text{C}$)	c_x ($\text{J}/(\text{kg K})$)

Berechnet die spezifische Wärme des Metallkörpers mit folgender Formel:

$$c_x = m_a c_a (t - t_a) / m_x (t_x - t)$$

Nachdem ihr die spezifische Wärme der verschiedenen Metallkörper bestimmt habt, versucht ihre Art zu erkennen, auf Grund der folgenden Tabelle.

Tabelle mit den Werten der spezifischen Wärme einiger Metalle in $\text{J}/(\text{kg K})$, bei 0°C .

Messing	Stahl	Aluminium	Blei	Zinn	Kupfer	Gusseisen	Nickel
368	448...470	895	125	230	730	540..550	460

Findet die wichtigsten Fehlerquellen, welche die Ergebnisse beeinflussen.

1.3. Das erste Prinzip der Thermodynamik

Wir kehren zurück zur inneren Energie U eines thermodynamischen Systems und zu den Formen des Energieaustausches zwischen diesem und seiner Umwelt: Wärme und mechanische Arbeit. Wenn ein thermodynamisches System nicht isoliert ist und mit der Umwelt sowohl mechanische Arbeit als auch Wärme austauscht, dann erhält man:

$$\Delta U = Q_{if} - L_{if}$$

wo i und f der Anfangszustand, bzw. der Endzustand des Prozesses $i \rightarrow f$ sind.

Dieses ist der **mathematische Ausdruck des ersten Prinzips der Thermodynamik**, welchem folgender Wortlaut entspricht:

Lehrsatz: Für jedes geschlossene thermodynamische System gibt es eine Zustandsgröße, die **innere Energie**, deren Änderung während eines Prozesses $i \rightarrow f$ gleich ist mit:

$$\Delta U \equiv U_f - U_i = Q_{if} - L_{if}$$

Anmerkungen:

1. Da die innere Energie als Zustandsgröße definiert wurde, ist ihre Änderung ΔU nicht von den Zwischenzuständen des Prozesses $i \rightarrow f$ abhängig.
2. Wie jede thermodynamische Zustandsgröße ist die innere Energie nur für Gleichgewichtszustände definiert.
3. Wenn das thermodynamische System isoliert ist ($L_{if} = 0$, $Q_{if} = 0$) dann ist $U_f = U_i$ die **innere Energie eines isolierten Systems bleibt erhalten**.

1.3.1. Das Gesetz der allgemeinen Zustandsänderung

Ein thermodynamisches System, bestehend aus einer konstanten Gasmenge, kann thermodynamische Prozesse durchlaufen, bei denen einer der Zustandsparameter konstant bleibt. Wenn die Temperatur konstant bleibt, spricht man von einem isothermen Prozess; wenn der Druck konstant bleibt, ist der Prozess isobar; wenn das Volumen konstant bleibt ist der Prozess isochor. Die Gesetze dieser Zustandsänderungen wurden experimentell gewonnen. Wenn sich alle Zustandsparameter des Gases ändern handelt es sich um eine allgemeine Zustandsänderung.

Definition: Jede Zustandsänderung einer konstanten Gasmenge ($v = \text{konstant}$), bei der sich alle Zustandsparameter (p, V, T) ändern heißt **allgemeine Zustandsänderung**:

Man kann zeigen, dass: $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \text{konstant}$, welches das Gesetz der allgemeinen Zustandsänderung ist.

1.3.2. Das Gesetz von Boyle-Mariotte

Definition: Jeder Prozess eines geschlossenen thermodynamischen Systems ($v = \text{konstant}$), bei dem die Temperatur konstant bleibt, heißt **isothermer Prozess**.

Anmerkung: Wir beziehen uns hier, wie auch im Folgenden, nur auf quasistatische Prozesse.

Das Gesetz von Boyle-Mariotte ist das Gesetz der isothermen Zustandsänderung ($t = \text{konstant}$) einer konstanten Gasmenge ($v = \text{konstant}$).

EXPERIMENT

Untersucht die Abhängigkeit des Gasdrucks aus einem Zylinder mit beweglichem Kolben von seinem Volumen, $p = p(V)$, wenn die Temperatur konstant bleibt!

Verwendet dafür das entsprechende Gerät aus der physikalischen Gerätesammlung und ein Flüssigkeitsmanometer, wie in Abb. AE 1.3.2.1. Wenn ihr ein entsprechendes Gerät nicht zur Verfügung habt, könnt ihr eine Spritze von 20 ml verwenden, die an ein Manometer mit Hilfe eines dünnen Schlauchs angeschlossen wird. Ändert das Volumen des Gases durch Verdichten und und lest die entsprechenden Werte ab (Abb. AE 1.3.2.2.). Berechnet die Werte des Gasdrucks, wobei bekannt ist, dass die Höhendifferenz der Flüssigkeit im Manometer der Differenz aus dem atmosphärischen Druck (101325 N/m^2) und dem Druck des Gases aus dem Zylinder entspricht.

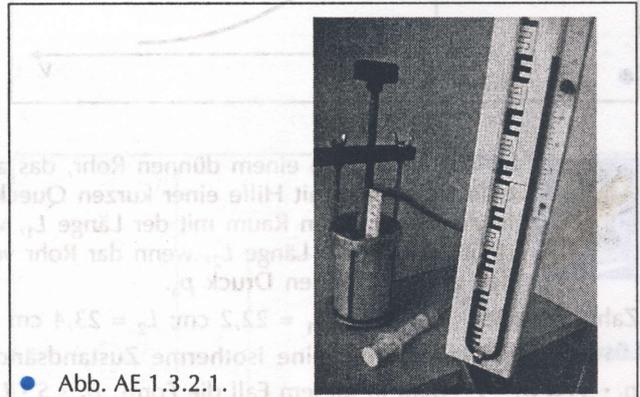
Schreibt die Werte des Drucks und des Volumens in eine Tabelle wie unten:

V(ml)	Δp (cm H ₂ O)	p (N/m ²)	pV (N·m)
1,2	22	103481	0,12

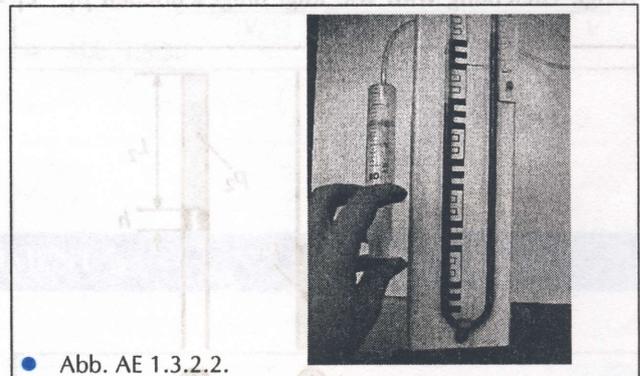
Ihr werdet feststellen, dass in den Grenzen der Messfehler das Produkt $p \cdot V$ ungefähr konstant ist.

Die Abhängigkeit $p=p(V)$, die ihr mit der Versuchsvorrichtung erhalten habt, ist grafisch im Schaubild aus der Abb. AE 1.3.2.3. dargestellt.

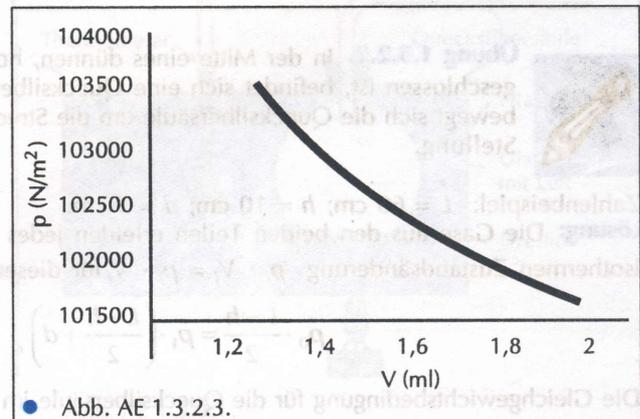
Nennt die Fehlerquellen, welche im obigen Experiment vorkommen.



● Abb. AE 1.3.2.1.



● Abb. AE 1.3.2.2.



● Abb. AE 1.3.2.3.

Definition: Jede Zustandsänderung einer konstanten Gasmenge ($v = \text{konstant}$), bei der sich alle Zustandsparameter (p, V, T) ändern heißt **allgemeine Zustandsänderung**:

Man kann zeigen, dass: $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \text{konstant}$, welches das Gesetz der allgemeinen Zustandsänderung ist.

1.3.2. Das Gesetz von Boyle-Mariotte

Definition: Jeder Prozess eines geschlossenen thermodynamischen Systems ($v = \text{konstant}$), bei dem die Temperatur konstant bleibt, heißt **isothermer Prozess**.

Anmerkung: Wir beziehen uns hier, wie auch im Folgenden, nur auf quasistatische Prozesse.

Das Gesetz von Boyle-Mariotte ist das Gesetz der isothermen Zustandsänderung ($t = \text{konstant}$) einer konstanten Gasmenge ($v = \text{konstant}$).

EXPERIMENT

Untersucht die Abhängigkeit des Gasdrucks aus einem Zylinder mit beweglichem Kolben von seinem Volumen, $p = p(V)$, wenn die Temperatur konstant bleibt!

Verwendet dafür das entsprechende Gerät aus der physikalischen Gerätesammlung und ein Flüssigkeitsmanometer, wie in Abb. AE 1.3.2.1. Wenn ihr ein entsprechendes Gerät nicht zur Verfügung habt, könnt ihr eine Spritze von 20 ml verwenden, die an ein Manometer mit Hilfe eines dünnen Schlauchs angeschlossen wird. Ändert das Volumen des Gases durch Verdichten und und lest die entsprechenden Werte ab (Abb. AE 1.3.2.2.). Berechnet die Werte des Gasdrucks, wobei bekannt ist, dass die Höhendifferenz der Flüssigkeit im Manometer der Differenz aus dem atmosphärischen Druck (101325 N/m^2) und dem Druck des Gases aus dem Zylinder entspricht.

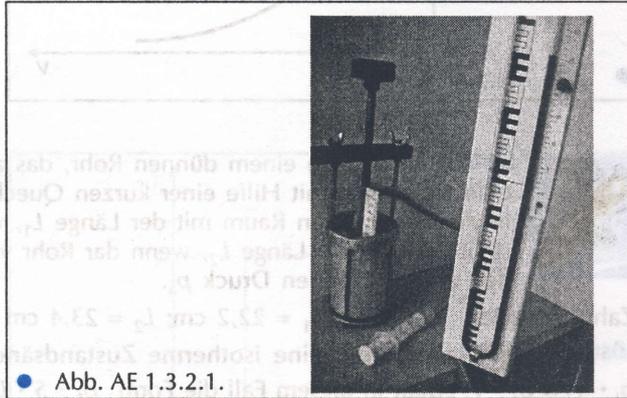
Schreibt die Werte des Drucks und des Volumens in eine Tabelle wie unten:

V(ml)	Δp (cm H ₂ O)	p (N/m ²)	pV (N·m)
1,2	22	103481	0,12

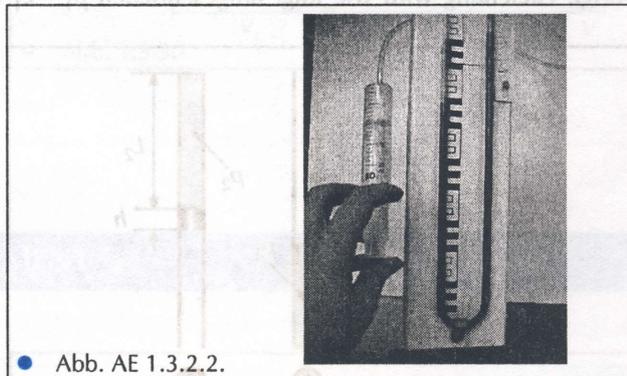
Ihr werdet feststellen, dass in den Grenzen der Messfehler das Produkt $p \cdot V$ ungefähr konstant ist.

Die Abhängigkeit $p=p(V)$, die ihr mit der Versuchsvorrichtung erhalten habt, ist grafisch im Schaubild aus der Abb. AE 1.3.2.3. dargestellt.

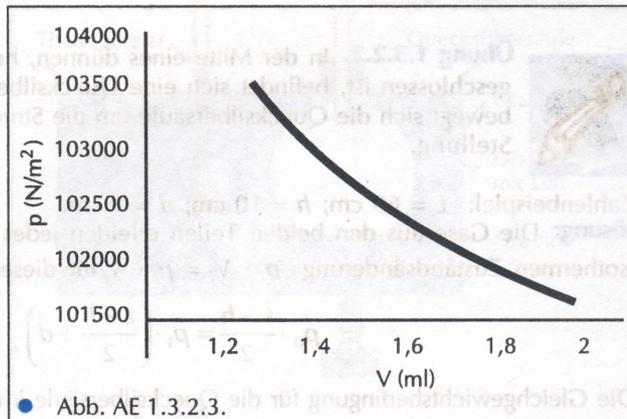
Nennt die Fehlerquellen, welche im obigen Experiment vorkommen.



• Abb. AE 1.3.2.1.



• Abb. AE 1.3.2.2.



• Abb. AE 1.3.2.3.

Definition: Jede Zustandsänderung einer konstanten Gasmenge ($v = \text{konstant}$), bei der sich alle Zustandsparameter (p, V, T) ändern heißt **allgemeine Zustandsänderung**:

Man kann zeigen, dass: $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \text{konstant}$, welches das Gesetz der allgemeinen Zustandsänderung ist.

1.3.2. Das Gesetz von Boyle-Mariotte

Definition: Jeder Prozess eines geschlossenen thermodynamischen Systems ($v = \text{konstant}$), bei dem die Temperatur konstant bleibt, heißt **isothermer Prozess**.

Anmerkung: Wir beziehen uns hier, wie auch im Folgenden, nur auf quasistatische Prozesse.

Das Gesetz von Boyle-Mariotte ist das Gesetz der isothermen Zustandsänderung ($t = \text{konstant}$) einer konstanten Gasmenge ($v = \text{konstant}$).

EXPERIMENT

Untersucht die Abhängigkeit des Gasdrucks aus einem Zylinder mit beweglichem Kolben von seinem Volumen, $p = p(V)$, wenn die Temperatur konstant bleibt!

Verwendet dafür das entsprechende Gerät aus der physikalischen Gerätesammlung und ein Flüssigkeitsmanometer, wie in Abb. AE 1.3.2.1. Wenn ihr ein entsprechendes Gerät nicht zur Verfügung habt, könnt ihr eine Spritze von 20 ml verwenden, die an ein Manometer mit Hilfe eines dünnen Schlauchs angeschlossen wird. Ändert das Volumen des Gases durch Verdichten und und lest die entsprechenden Werte ab (Abb. AE 1.3.2.2.). Berechnet die Werte des Gasdrucks, wobei bekannt ist, dass die Höhendifferenz der Flüssigkeit im Manometer der Differenz aus dem atmosphärischen Druck (101325 N/m^2) und dem Druck des Gases aus dem Zylinder entspricht.

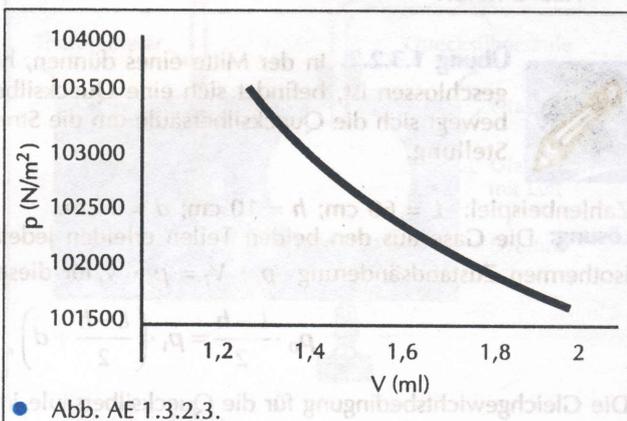
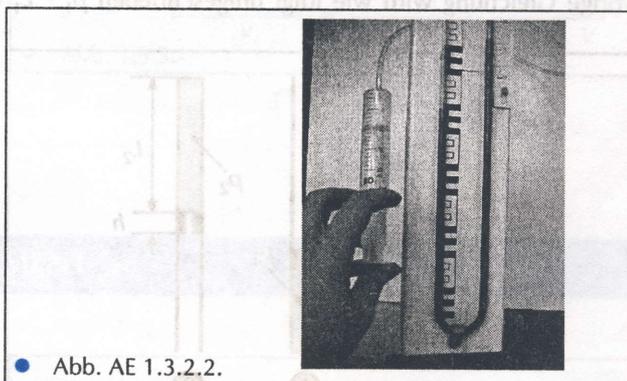
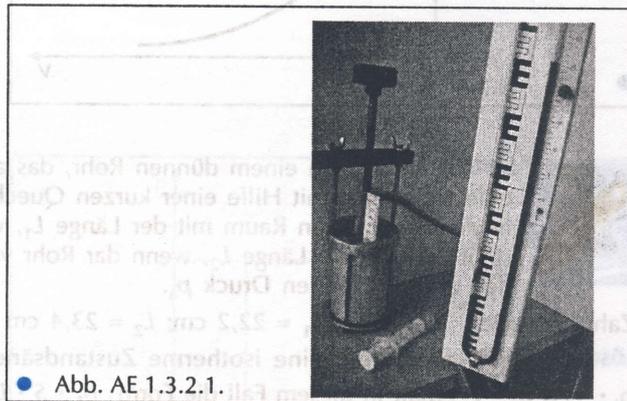
Schreibt die Werte des Drucks und des Volumens in eine Tabelle wie unten:

V(ml)	Δp (cm H ₂ O)	p (N/m ²)	pV (N·m)
1,2	22	103481	0,12

Ihr werdet feststellen, dass in den Grenzen der Messfehler das Produkt $p \cdot V$ ungefähr konstant ist.

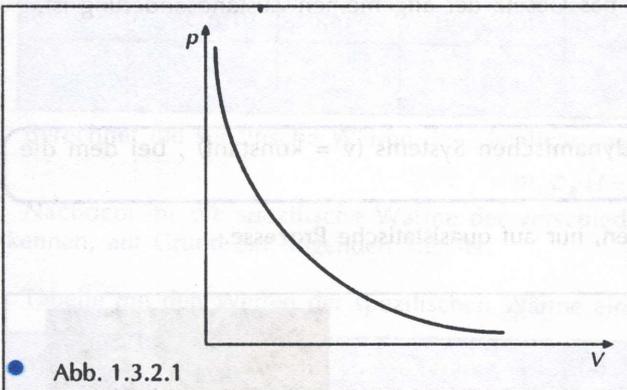
Die Abhängigkeit $p=p(V)$, die ihr mit der Versuchsvorrichtung erhalten habt, ist grafisch im Schaubild aus der Abb. AE 1.3.2.3. dargestellt.

Nennt die Fehlerquellen, welche im obigen Experiment vorkommen.



Lehrsatz: Der Druck einer konstanten Menge eines idealen Gases, das bei konstanter Temperatur gehalten wird, hängt umgekehrt proportional vom Gasvolumen ab.

$$p \cdot V = \text{konstant.}$$



Die Gleichung $p \cdot V = \text{konstant}$ heißt Gleichung der **isothermen Zustandsänderung**. Im Koordinatensystem p, V wird sie durch eine gleichseitige Hyperbel dargestellt, die man **Isotherme** nennt. Abb. 1.3.2.1.

Wenn zwei Zustände, Anfangszustand i und Endzustand f , betrachtet werden, kann das Gesetz von Boyle-Mariotte in folgender Form geschrieben werden:

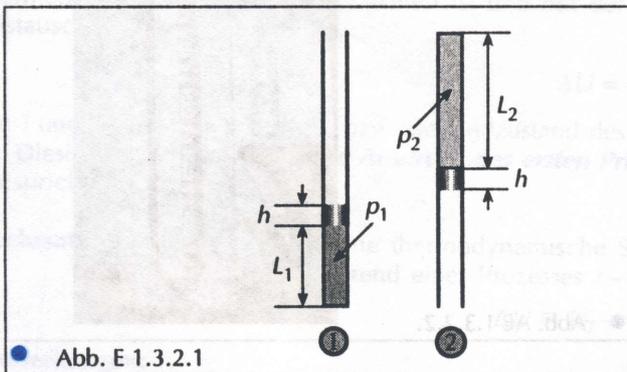
$$p_i \cdot V_i = p_f \cdot V_f.$$



Übung 1.3.2.1. In einem dünnen Rohr, das an einem Ende geschlossen und am anderen offen ist, ist eine Gasmenge mit Hilfe einer kurzen Quecksilbersäule der Länge h eingeschlossen. Das Gas besetzt in dem Rohr einen Raum mit der Länge L_1 , wenn das Rohr vertikal mit dem offenen Ende nach oben steht und mit der Länge L_2 , wenn das Rohr vertikal mit dem offenen Ende nach unten steht. Bestimme den atmosphärischen Druck p_a .

Zahlenbeispiel: $h = 2 \text{ cm}$; $L_1 = 22,2 \text{ cm}$; $L_2 = 23,4 \text{ cm}$

Lösung: Das Gas erleidet eine isotherme Zustandsänderung. Das Gesetz der isothermen Zustandsänderung $p_i \cdot V_i = p_f \cdot V_f$ erhält in diesem Fall die Form $p_1 \cdot S \cdot L_1 = p_2 \cdot S \cdot L_2$, wo S der Querschnitt des Rohres ist. Die vorige Gleichung wird wie folgt umgeschrieben $p_1 \cdot L_1 = p_2 \cdot L_2$.



Die Gleichgewichtsbedingung für die Quecksilbersäule für die beiden Fälle ist:

$$1) p_1 = p_a + \rho \cdot g \cdot h,$$

$$2) p_a = p_2 + \rho \cdot g \cdot h.$$

Aus diesen beiden Gleichungen erhält man p_1 und p_2 , welche in die Gleichung der Zustandsänderung eingeführt werden:

$$(p_a + \rho \cdot g \cdot h) \cdot L_1 = (p_a - \rho \cdot g \cdot h) \cdot L_2.$$

Daraus erhält man für den atmosphärischen Druck

$$p_a = \rho \cdot g \cdot h \cdot \frac{L_2 + L_1}{L_2 - L_1} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa.}$$



Übung 1.3.2.2. In der Mitte eines dünnen, horizontalen Rohres mit der Länge L , das an beiden Enden geschlossen ist, befindet sich eine Quecksilbersäule der Länge h . Wenn das Rohr vertikal gestellt wird, bewegt sich die Quecksilbersäule um die Strecke d . Bestimme den Druck p im Rohr in der horizontalen Stellung.

Zahlenbeispiel: $L = 60 \text{ cm}$; $h = 10 \text{ cm}$; $d = 5 \text{ cm}$.

Lösung: Die Gase aus den beiden Teilen erleiden jedes eine isotherme Zustandsänderung. Wenn das Gesetz der isothermen Zustandsänderung $p_i \cdot V_i = p_f \cdot V_f$ für diesen Fall verwendet wird, erhält man die Gleichungen

$$p_0 \cdot \frac{L-h}{2} = p_1 \cdot \left(\frac{L-h}{2} + d \right), \quad p_0 \cdot \frac{L-h}{2} = p_2 \cdot \left(\frac{L-h}{2} - d \right).$$

Die Gleichgewichtsbedingung für die Quecksilbersäule im Endzustand f führt zu der Gleichung $p_1 + \rho \cdot g \cdot h = p_2$.

Aus den beiden Gleichungen der isothermen Zustandsänderungen erhält man die Werte p_1 und p_2 und führt sie in die vorhergehende Bedingung ein:

$$p_1 = p_0 \cdot \frac{L-h}{L-h+2d}, p_2 = p_0 \cdot \frac{L-h}{L-h-2d}$$

$$p_0 \cdot \frac{L-h}{L-h+2d} + \rho \cdot g \cdot h = p_0 \cdot \frac{L-h}{L-h-2d}$$

Aus der letzten Gleichung erhält man

$$p_0 = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot g \cdot h \cdot \left(\frac{L-h}{2d} - \frac{2d}{L-h} \right) = 3,2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

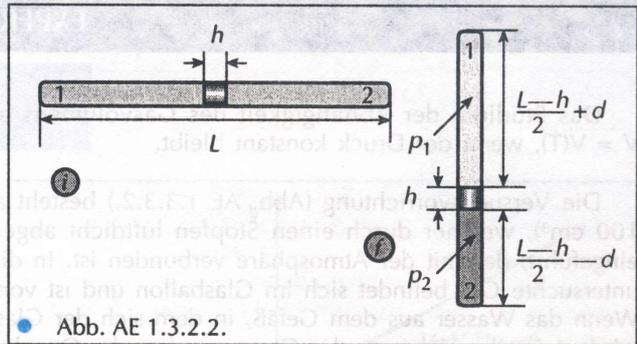


Abb. AE 1.3.2.2.

1.3.3. Das Gesetz von Gay-Lussac

Definition: Jede Zustandsänderung eines geschlossenen thermodynamischen Systems ($v = \text{konstant}$), bei welcher der Druck konstant bleibt, heißt **isobare Zustandsänderung** (isobarer Prozess).

Das Gesetz von Gay-Lussac ist das *Gesetz der isobaren Zustandsänderung* ($p = \text{konstant}$) einer konstanten Gasmenge ($v = \text{konstant}$). Abb. 1.3.3.1.

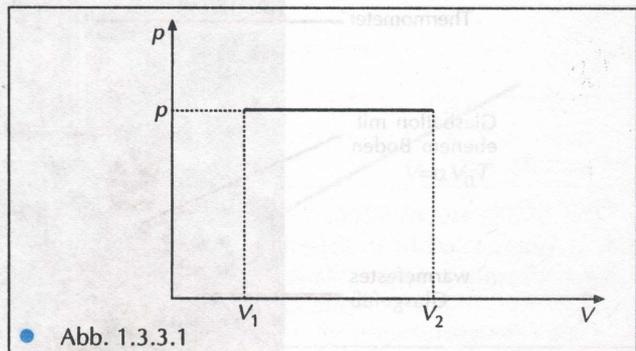


Abb. 1.3.3.1

EXPERIMENT

Es wird die Versuchsvorrichtung aus Abb. AE 1.3.3.1 aufgebaut. Man erwärmt den Glasballon mit der Luft. Man beobachtet, dass während des Anstiegs der vom Thermometer angezeigten Temperatur sich die Quecksilbersäule nach rechts verschiebt, sich also die Luft aus dem Glasballon ausdehnt. Bei einer gewissen Temperatur stabilisiert sich die Quecksilbersäule in einer bestimmten Position. In dieser Gleichgewichtssituation ist der Druck der Luft aus dem Ballon stets gleich mit dem atmosphärischen Druck von außen.

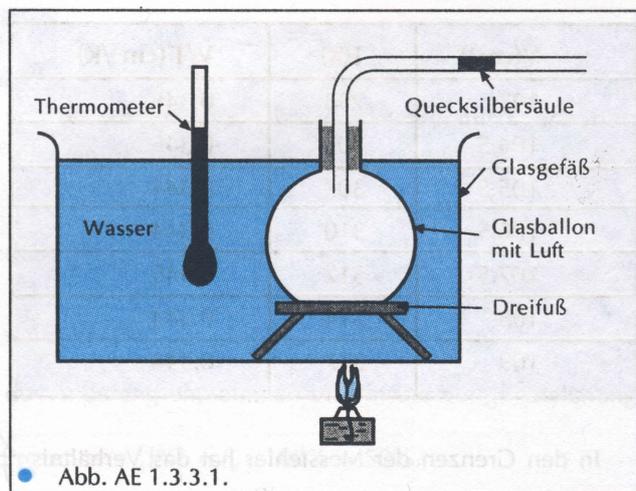


Abb. AE 1.3.3.1.

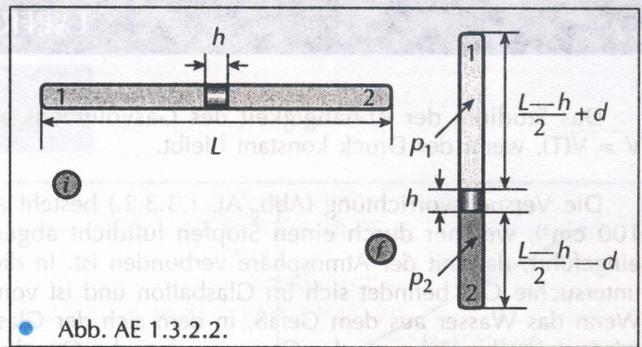
Aus den beiden Gleichungen der isothermen Zustandsänderungen erhält man die Werte p_1 und p_2 und führt sie in die vorhergehende Bedingung ein:

$$p_1 = p_0 \cdot \frac{L-h}{L-h+2d}, p_2 = p_0 \cdot \frac{L-h}{L-h-2d},$$

$$p_0 \cdot \frac{L-h}{L-h+2d} + \rho \cdot g \cdot h = p_0 \cdot \frac{L-h}{L-h-2d}.$$

Aus der letzten Gleichung erhält man

$$p_0 = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot g \cdot h \cdot \left(\frac{L-h}{2d} - \frac{2d}{L-h} \right) = 3,2 \cdot 10^4 \text{ Pa}.$$

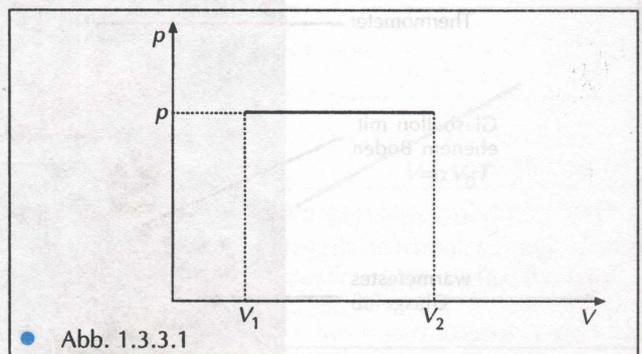


• Abb. AE 1.3.2.2.

1.3.3. Das Gesetz von Gay-Lussac

Definition: Jede Zustandsänderung eines geschlossenen thermodynamischen Systems ($v = \text{konstant}$), bei welcher der Druck konstant bleibt, heißt **isobare Zustandsänderung** (isobarer Prozess).

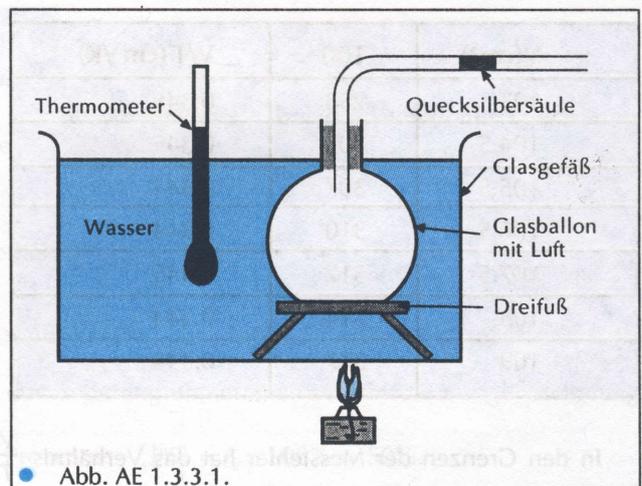
Das Gesetz von Gay-Lussac ist das *Gesetz der isobaren Zustandsänderung* ($p = \text{konstant}$) einer konstanten Gasmenge ($v = \text{konstant}$). Abb. 1.3.3.1.



• Abb. 1.3.3.1

EXPERIMENT

Es wird die Versuchsvorrichtung aus Abb. AE 1.3.3.1 aufgebaut. Man erwärmt den Glasballon mit der Luft. Man beobachtet, dass während des Anstiegs der vom Thermometer angezeigten Temperatur sich die Quecksilbersäule nach rechts verschiebt, sich also die Luft aus dem Glasballon ausdehnt. Bei einer gewissen Temperatur stabilisiert sich die Quecksilbersäule in einer bestimmten Position. In dieser Gleichgewichtssituation ist der Druck der Luft aus dem Ballon stets gleich mit dem atmosphärischen Druck von außen.



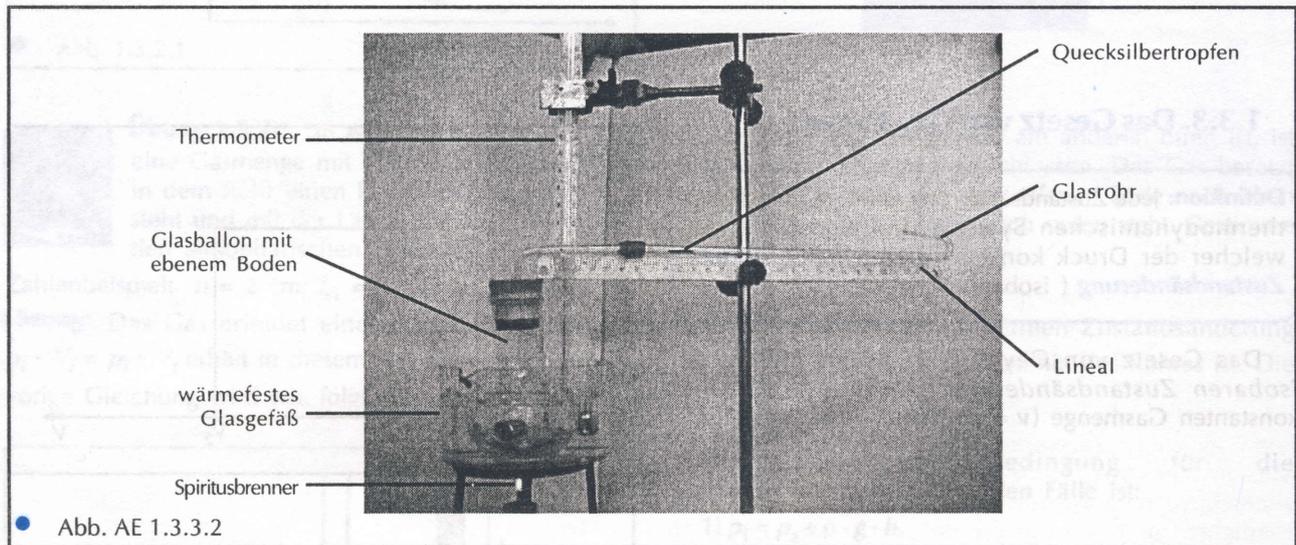
• Abb. AE 1.3.3.1.

EXPERIMENT

1

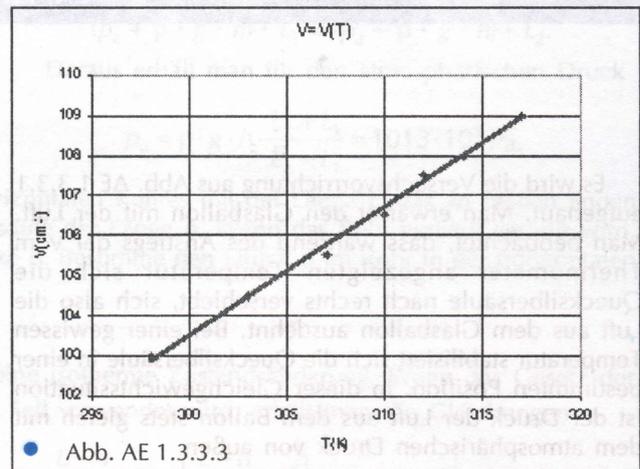
Das Studium der Abhängigkeit des Gasvolumens aus einem Zylinder mit Kolben von seiner Temperatur, $V = V(T)$, wenn der Druck konstant bleibt.

Die Versuchsvorrichtung (Abb. AE 1.3.3.2.) besteht aus einem Glasballon mit ebenem Boden (vom Volumen 100 cm^3), welcher durch einen Stopfen luftdicht abgeschlossen ist. In den Stopfen wird ein dünnes Glasrohr eingeführt, das mit der Atmosphäre verbunden ist. In diesem Glasrohr befindet sich ein Quecksilbertropfen. Das untersuchte Gas befindet sich im Glasballon und ist von der Atmosphäre durch den Quecksilbertropfen getrennt. Wenn das Wasser aus dem Gefäß, in dem sich der Glasballon befindet, mit Hilfe eines Spiritusbrenners erwärmt wird, steigt das Volumen des Gases, so dass der Quecksilbertropfen nach außen verschoben wird. Die Werte des Volumens erhält man durch Addition des Volumens der Röhre mit dem Volumen des Ballons. Das Gas hat ständig einen Druck, der gleich ist mit dem atmosphärischen Druck ($101\,325 \text{ N/m}^2$).



Die gemessenen Werte für Volumen und Temperatur befinden sich in der folgenden Tabelle und die Schaubilder für $V = V(T)$ und $V_1 = V_1(T)$ sind im Diagramm aus Abb. AE. 1.3.3.3. dargestellt.

$V(\text{cm}^3)$	$T(\text{K})$	$V/T (\text{cm}^3/\text{K})$
103	298	0.346
104.5	303	0.345
105.5	307	0.344
106.5	310	0.344
107.5	312	0.345
108	314	0.344
109	317	0.344



In den Grenzen der Messfehler hat das Verhältnis $\frac{V}{T}$ einen ungefähr konstanten Wert.

Lehrsatz: Die relative Änderung des Volumens einer konstanten Menge eines idealen Gases, das bei konstantem Druck gehalten wird, ist direkt proportional mit der Temperatur.

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \alpha \cdot t,$$

wobei:

- V_0 ist das Gasvolumen bei $t_0 = 0^\circ\text{C}$;
- V ist das Gasvolumen bei der Temperatur t .

Anmerkungen:

- 1) Der Proportionalitätsfaktor α heißt **isobarer Ausdehnungskoeffizient**.
- 2) Der isobare Ausdehnungskoeffizient hat für alle Gase den gleichen Wert.

$$\alpha = \frac{1}{273,15} \text{ grad}^{-1}.$$

Die obige Gleichung kann in folgender Form geschrieben werden:

$$V(t) = V_0(1 + \alpha \cdot t).$$

Diese Gleichung zeigt: **Bei konstantem Druck steigt das Volumen eines idealen Gases linear mit der Temperatur.**

Die Gleichung der isobaren Zustandsänderung, $V(t) = V_0(1 + \alpha \cdot t)$, wird grafisch durch eine Gerade wie in der Abb. 1.3.3.2. dargestellt, die man Isobare nennt.

In der Gleichung der isobaren Zustandsänderung kann man von der Celsiusskala zur Kelvinskala übergehen, unter Verwendung der Formel

$$T[\text{K}] = t[^\circ\text{C}] + T_0.$$

Dann kann die Gleichung der isobaren Zustandsänderung wie folgt umgeschrieben werden:

$$\frac{V}{T} = \text{konstant}$$

Sie kann grafisch wie in der Abb. 1.3.3.3. dargestellt werden.

Wenn zwei Zustände, ein Anfangszustand i und ein Endzustand f , betrachtet werden, und der isobare Übergang $i \rightarrow f$, kann das Gesetz von Gay-Lussac in folgender Form geschrieben werden:

$$\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f}.$$

Übung 1.3.3.3. Ein ideales Gas wird isobar von der Temperatur t_1 bis zur Temperatur t_2 erwärmt. Berechne um wieviel Prozent das Volumen des Gases steigt.

Zahlenbeispiel: $t_1 = 17^\circ\text{C}$; $t_2 = 162^\circ\text{C}$.

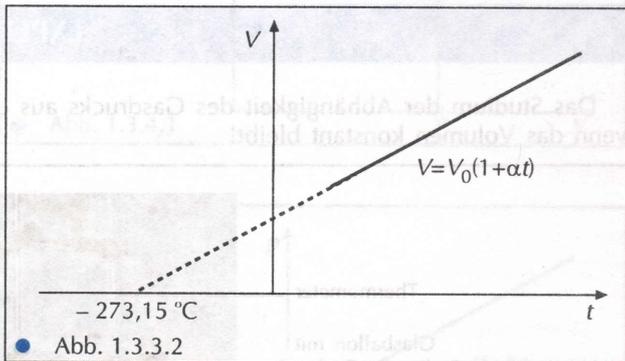
Lösung:

Das Gesetz der isobaren Zustandsänderung $\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f}$ erhält in diesem Fall die Form: $\frac{V_1}{t_1 + T_0} = \frac{V_2}{t_2 + T_0}$.

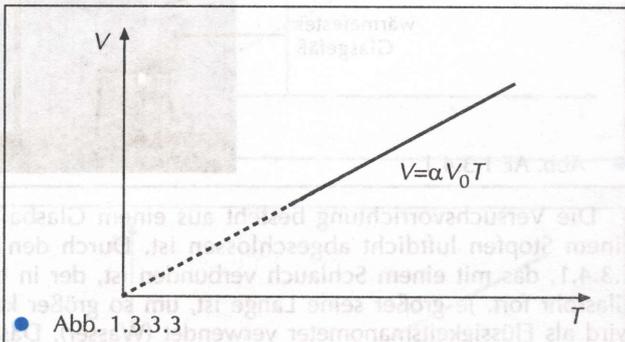
Die relative Änderung des Volumens ist $f_v = \frac{V_2 - V_1}{V_1} = \frac{V_2}{V_1} - 1$.

Das Verhältnis der Volumina wird aus der Gleichung der Änderung entnommen und in die vorige Gleichung eingeführt.

Es folgt $f_v = \frac{t_2 + T_0}{t_1 + T_0} - 1 = \frac{t_2 - t_1}{t_1 + T_0} = 0,5$. Das heißt in Prozenten $f_v[\%] = f_v \cdot 100\% = 50\%$.



● Abb. 1.3.3.2



● Abb. 1.3.3.3

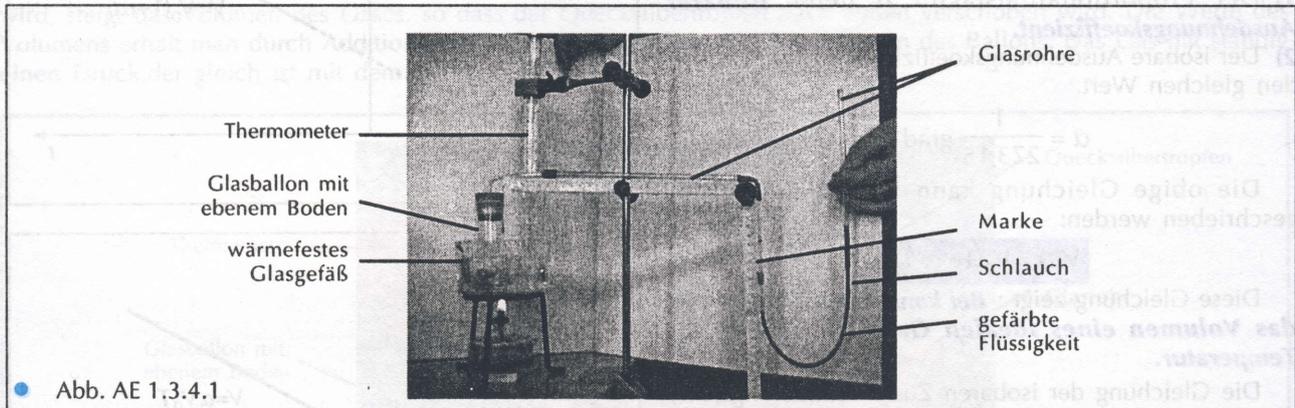


1.3.4. Das Gesetz von Charles

Definition: Jede Zustandsänderung eines geschlossenen thermodynamischen Systems ($v = \text{konstant}$), bei der das Volumen konstant bleibt, heißt *isochore Zustandsänderung (isochorer Prozess)*.

EXPERIMENT

Das Studium der Abhängigkeit des Gasdrucks aus einem Zylinder mit Kolben von der Temperatur, $p = p(T)$, wenn das Volumen konstant bleibt!



• Abb. AE 1.3.4.1

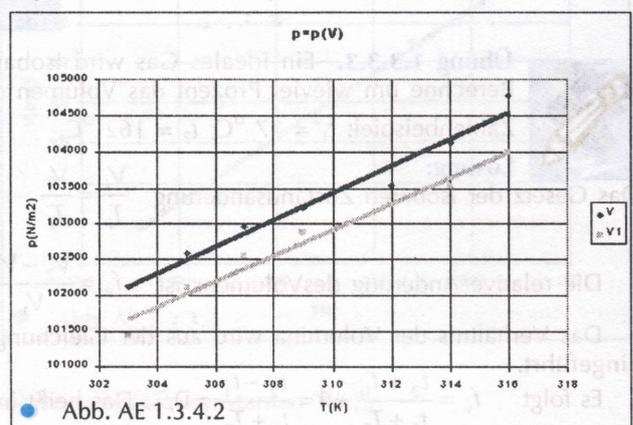
Die Versuchsvorrichtung besteht aus einem Glasballon mit ebenem Boden (vom Volumen 100cm^3), der mit einem Stopfen luftdicht abgeschlossen ist. Durch den Stopfen führt ein dünnes Glasrohr, wie in der Abb. AE 1.3.4.1, das mit einem Schlauch verbunden ist, der in U-Form gebogen werden kann. Dieser setzt sich in einem Glasrohr fort. Je größer seine Länge ist, um so größer kann das untersuchte Temperaturintervall sein. Das U-Rohr wird als Flüssigkeitsmanometer verwendet (Wasser). Das untersuchte Gas befindet sich in dem Glasballon und ist von der Atmosphäre durch die gefärbte Flüssigkeit getrennt. Wenn man das Wasser aus dem Gefäß, in dem sich der Glasballon befindet, mit Hilfe eines Spiritusbrenners erwärmt, kann der Druck des Gases erhöht werden, was sich durch eine Verschiebung der gefärbten Flüssigkeit nach außen bemerkbar macht. Um das Gasvolumen konstant zu halten wird eine Marke festgelegt und der rechte Teil des U-Rohres solange bewegt, bis die Flüssigkeit wieder die Höhe der Marke erreicht. Der Druck wird jedesmal durch Addition des Drucks der Flüssigkeit über der Marke und des atmosphärischen Drucks, 101325 N/m^2 , berechnet.

Es wurden zwei Messreihen für verschiedene Werte des Gasvolumens, $V_1 > V_2$, aufgenommen.

Die für Druck und Temperatur gemessenen Werte sind in der Tabelle enthalten, die Schaubilder der Abhängigkeiten $p = p(T)$ und $p_1 = p_1(T)$ sind im Diagramm aus der Abb. AE 1.3.4.2. dargestellt.

In den Grenzen der Messfehler haben die Verhältnisse $\frac{p_1}{T}$ und $\frac{p}{T}$ einen ungefähr konstanten Wert.

$p(\text{N/m}^2)$	$p_1(\text{N/m}^2)$	$T(\text{K})$	$p/T(\text{N/m}^2\cdot\text{K})$	$p_1/T(\text{N/m}^2\cdot\text{K})$
102134	101434	303	337.08	334.77
102587	102111	305	336.35	334.79
102945	102554	307	335.33	334.05
103223	102885	309	334.06	332.96
103532	103268	312	331.83	330.99
104125	103525	314	331.61	329.70
104783	103983	316	331.59	329.06



• Abb. AE 1.3.4.2

Das Gesetz von Charles ist das *Gesetz der isochoren Zustandsänderung* ($V = \text{konstant}$) einer konstanten Gasmenge ($v = \text{konstant}$). Abb. 1.3.4.1.

Lehrsatz: Die relative Änderung des Drucks einer konstanten Menge eines idealen Gases, das bei konstantem Volumen gehalten wird, ist direkt proportional mit der Temperatur:

$$\frac{p - p_0}{p_0} = \beta \cdot t,$$

wobei:

- p_0 ist der Druck des Gases bei $t_0 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$;
- p ist der Druck des Gases bei der Temperatur t .

Anmerkungen:

- 1) Der Proportionalitätsfaktor β heißt **thermischer Koeffizient des Drucks**.
- 2) Der thermische Koeffizient des Drucks hat für alle Gase den gleichen Wert

$$\beta = \frac{1}{273,15} \text{ grad}^{-1} = \alpha.$$

Die vorige Gleichung kann nun in der folgenden Form geschrieben werden:

$$p(t) = p_0(1 + \beta \cdot t).$$

Diese Gleichung zeigt, dass **der Druck eines idealen Gases, das bei konstantem Volumen gehalten wird, linear mit der Temperatur steigt**.

Die Gleichung der isochoren Zustandsänderung $p(t) = p_0(1 + \beta \cdot t)$, wird wie im Schaubild der Abb. 1.3.4.2. durch eine Gerade dargestellt, die man *Isochore* nennt.

Wenn wir die Formel der Umrechnung in die Kelvinskala verwenden

$$T(\text{K}) = t(\text{ }^\circ\text{C}) + T_0,$$

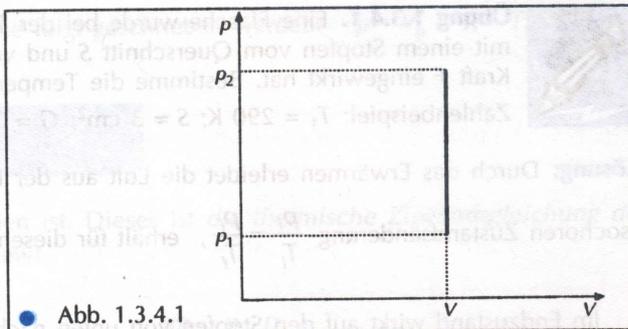
kann die Gleichung der Isochoren wie folgt umgeschrieben werden:

$$\frac{p}{T} = \text{konstant}$$

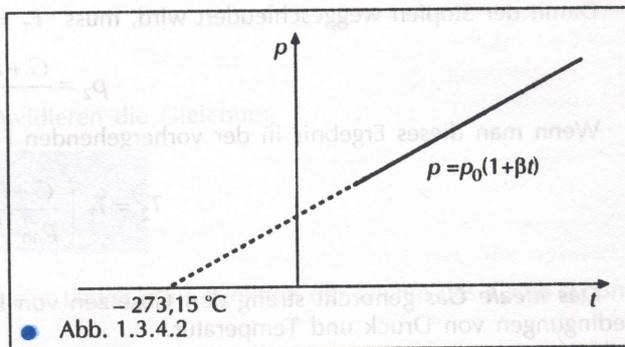
und grafisch wie in Abb.1.3.4.3. dargestellt werden.

Wenn zwei Zustände, ein Anfangszustand i und ein Endzustand f , betrachtet werden, sowie der isochore Prozess $i \rightarrow f$, kann das Gesetz von Charles folgendermaßen geschrieben werden:

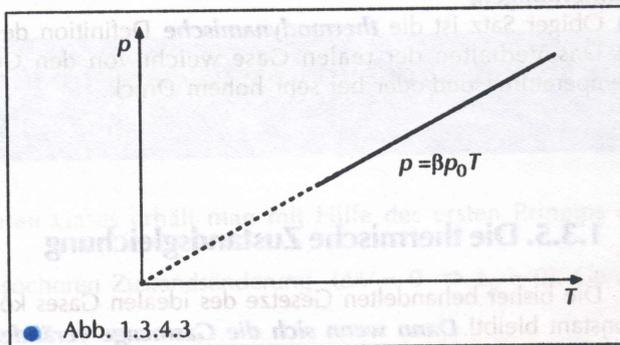
$$\frac{p_i}{T_i} = \frac{p_f}{T_f}.$$



● Abb. 1.3.4.1



● Abb. 1.3.4.2



● Abb. 1.3.4.3



Übung 1.3.4.1. Eine Flasche wurde bei der Temperatur T_1 und bei normalem atmosphärischem Druck mit einem Stopfen vom Querschnitt S und vom Gewicht G verschlossen, wobei auf den Stopfen eine Kraft F eingewirkt hat. Bestimme die Temperatur T_2 , bei welcher der Stopfen weggeschleudert wird. Zahlenbeispiel: $T_1 = 290 \text{ K}$; $S = 3 \text{ cm}^2$; $G = 3,16 \text{ N}$; $F = 9 \text{ N}$.

Lösung: Durch das Erwärmen erleidet die Luft aus der Flasche eine isochore Zustandsänderung. Das Gesetz der isochoren Zustandsänderung $\frac{p_i}{T_i} = \frac{p_f}{T_f}$, erhält für diesen Fall die Form $\frac{p_{an}}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$, so dass $T_2 = T_1 \cdot \frac{p_2}{p_{an}}$.

Im Endzustand wirkt auf den Stopfen von unten nach oben eine Kraft $F_{\uparrow} = p_2 \cdot S$ und von oben nach unten $F_{\downarrow} = G + F + p_{an} \cdot S$.

Damit der Stopfen weggeschleudert wird, muss $F_{\uparrow} = F_{\downarrow}$. Daraus erhält man für p_2 :

$$p_2 = \frac{G + F + p_{an} \cdot S}{S}$$

Wenn man dieses Ergebnis in der vorhergehenden Formel verwendet, findet man, dass

$$T_2 = T_1 \cdot \left(\frac{G + F}{p_{an} \cdot S} + 1 \right) = 406 \text{ K}.$$

Das ideale Gas gehorcht streng den Gesetzen von Boyle-Mariotte, Gay-Lussac und Charles bei jedwelchen Bedingungen von Druck und Temperatur.

Anmerkungen:

- 1) Obiger Satz ist die **thermodynamische** Definition des idealen Gases.
- 2) Das Verhalten der realen Gase weicht von den Gesetzen des idealen Gases ab, insbesondere bei tiefen Temperaturen und/oder bei sehr hohem Druck.

1.3.5. Die thermische Zustandsgleichung

Die bisher behandelten Gesetze des idealen Gases können nur dann angewendet werden, wenn die Gasmenge konstant bleibt! **Dann wenn sich die Gasmenge verändert können diese Gesetze nicht angewendet werden.** Das ist z.B. dann der Fall, wenn aus dem Behälter Gas entweicht oder wenn noch Gas eingeführt wird.

Die **Gleichung von Clapeyron-Mendelejew** beschreibt eine Verbindung zwischen den Zustandsparametern des idealen Gases: p , V , T und ν . Sie wird auch **thermische Zustandsgleichung** des idealen Gases genannt.

Wir betrachten ein Mol ideales Gas bei Normalbedingungen: $p_0 = 101,325 \text{ kPa}$, $T_0 = 273,15 \text{ K}$, $V_{\mu,0} = 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$. Angenommen, das Gas erleidet eine allgemeine Zustandsänderung und erreicht den Zustand mit den Parametern p , V_{μ} und T . Die Gleichung der allgemeinen Zustandsänderung hat dann die Form

$$\frac{p_0 \cdot V_{\mu,0}}{T_0} = \frac{p \cdot V_{\mu}}{T}$$

Der Ausdruck von der linken Seite der Gleichung ist eine Konstante (die nicht von der Art des Gases abhängt). Sie wird mit R bezeichnet und heißt **allgemeine Gaskonstante**:

$$R \equiv \frac{p_0 \cdot V_{\mu,0}}{T_0} = (8,314510 \pm 0,000070) \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \approx 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}).$$

Mit dieser Bezeichnung kann die vorige Beziehung wie folgt geschrieben werden: $p \cdot V_\mu = R \cdot T$.
Für eine Gasmenge v gilt

$$p \cdot V = v \cdot R \cdot T,$$

wobei $V = v \cdot V_\mu$ das vom Gas eingenommene Volumen ist. Dieses ist die *thermische Zustandsgleichung des idealen Gases* (die Gleichung von Clapeyron-Mendeleejew).

Weil $v = m/\mu$, folgt aus der thermischen Zustandsgleichung $\rho = \frac{m}{V} = \frac{\mu}{R} \cdot \frac{p}{T}$, oder, für Normalbedingungen

$$\rho_0 = \frac{\mu}{R} \cdot \frac{p_0}{T_0}.$$

Aus diesen beiden Beziehungen erhält man durch Dividieren die Gleichung

$$\rho = \rho_0 \cdot \frac{p}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T},$$

womit die Dichte des Gases bei der Temperatur T und beim Druck p als Funktion der Dichte des Gases ρ_0 unter Normalbedingungen gegeben ist.

1.4. Die Anwendung des ersten Prinzips der Thermodynamik bei den Zustandsänderungen des idealen Gases

Aus den kalorischen Zustandsgleichungen des idealen Gases erhält man mit Hilfe des ersten Prinzips der Thermodynamik die Formeln der molaren Wärmen.

Wir betrachten ein einatomiges Gas während einer isochoren Zustandsänderung ($\Delta V = 0 \Rightarrow L_{if} = 0$). Gemäß dem ersten Prinzip gilt

$$\Delta U = Q_{if}$$

und somit kann die Formel der molaren Wärme bei konstantem Volumen wie folgt geschrieben werden

$$C_V = \frac{1}{v} \cdot \frac{\Delta U}{\Delta T}.$$

Aber aus der kalorischen Zustandsgleichung folgt

$$\Delta U = \frac{3}{2} \cdot v \cdot R \cdot \Delta T$$

und aus den beiden letzten Beziehungen erhält man

$$C_V = \frac{3}{2} \cdot R = 12,471 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}).$$

Von hier folgt laut Beziehung von Robert Mayer

$$C_p = \frac{5}{2} \cdot R = 20,785 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}).$$

Das Verhältnis $\gamma = C_p/C_V$ heißt **Adiabatexponent**, aus Gründen, die am Ende dieses Abschnittes klar werden.

Wir erhalten:

$$\text{für einatomiges Gas: } \gamma = \frac{5}{3} = 1,667.$$

Analog erhält man :

$$\text{für zweiatomige Gase: } C_V = \frac{5}{2} \cdot R = 20,785 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$C_p = \frac{7}{2} \cdot R = 29,099 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$\gamma = \frac{7}{5} = 1,400.$$

Diese theoretischen Werte müssen mit den experimentell bestimmten Werten verglichen werden, um die verwendeten kalorischen Zustandsgleichungen zu bestätigen oder zu widerlegen.

Wenn wir die theoretischen Werte mit den experimentellen Werten vergleichen, stellen wir fest, dass die für einatomige und zweiatomige ideale Gase abgeleiteten kalorischen Zustandsgleichungen mit guter Genauigkeit auch für reale Gase gültig sind.

Im Weiteren werden wir das erste Prinzip der Thermodynamik für die einfachen Zustandsänderungen des idealen Gases anwenden.

Bei einer *isochoren Zustandsänderung* ist das Volumen konstant, $\Delta V = 0$, also

$$L_{if} = 0.$$

Dann gilt laut erstem Prinzip der Thermodynamik

$$\Delta U = Q_{if}.$$

Wenn wir diese Beziehung, sowie die Definitionen der molaren und der spezifischen Wärme verwenden, erhalten wir

$$\Delta U = Q_{if} = \nu \cdot C_V(T_f - T_i) = m \cdot c_V(T_f - T_i).$$



Übung 1.4.1. Um eine Sauerstoffmasse $m = 2 \text{ kg}$ mit $\Delta T = 5 \text{ K}$ isobar zu erwärmen, muss dem Gas eine Wärme $Q = 9,16 \text{ kJ}$ übertragen werden.

Bestimme: a) die isobare spezifische Wärme für Sauerstoff; b) die vom Gas bei der isobaren Ausdehnung geleistete mechanische Arbeit L ; c) die beim betrachteten Prozess erfolgte Änderung der inneren Energie ΔU .

Lösung:

a) Aus der Definition der spezifischen Wärme erhält man:

$$c_p = \frac{1}{m} \cdot \frac{Q}{\Delta T} = \frac{1}{2 \text{ kg}} \cdot \frac{9160 \text{ J}}{5 \text{ K}} = 916 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K}).$$

b) Für die mechanische Arbeit verwenden wir die Beziehung

$$L = \nu \cdot R \cdot (T_f - T_i) = \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot \Delta T = \frac{2 \text{ kg}}{32 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 5 \text{ K} = \frac{41570}{16} \text{ J} = 2,598 \text{ kJ} \approx 2,6 \text{ kJ}.$$

c) Laut erstem Prinzip $\Delta U = Q - L = 9,16 \text{ kJ} - 2,598 \text{ kJ} = 6,562 \text{ kJ} \approx 6,56 \text{ kJ}$.

Bei einer isothermen Zustandsänderung ist die Temperatur konstant, also

$$\Delta U = 0.$$



Übung 1.4.2. In einem Gefäß mit konstantem Volumen befindet sich eine Sauerstoffmasse $m = 1 \text{ g}$ mit der spezifischen Wärme $c_v = 700 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ bei der Temperatur $t = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ und beim Druck $p_1 = 100 \text{ kPa}$. Bestimme die Wärme, die benötigt wird, um durch Erwärmen den Druck des Gases auf $p_2 = 200 \text{ kPa}$ zu erhöhen.

Lösung: Wir verwenden die Formel der Wärme

$$Q = m \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1).$$

Da es sich um eine isochore Zustandsänderung handelt, schreiben wir

$$T_2 = T_1 \cdot \frac{p_2}{p_1}.$$

Aus diesen beiden Beziehungen folgt, dass $Q = m \cdot c_v \cdot T_1 \cdot \left(\frac{p_2}{p_1} - 1\right)$.

Aber $T_1 = t_1 + T_0 = 300,15 \text{ K}$. Deshalb

$$Q = 10^{-3} \text{ kg} \cdot 700 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}} \cdot 300,15 \text{ K} \cdot \left(\frac{200 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} - 1\right) = 0,7 \cdot 300,15 \cdot 2 \text{ J} = 420,2 \text{ J}.$$

Bei der isobaren Zustandsänderung ist der Druck konstant, also:

$$L_{if} = p \cdot (V_f - V_i).$$

Wenn man die thermische Zustandsgleichung, $p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T$, für den Anfangszustand i und für den Endzustand f verwendet erhält man die Beziehung

$$L_{if} = \nu \cdot R \cdot (T_f - T_i).$$

Laut Definition der kalorischen Koeffizienten ist

$$Q_{if} = \nu \cdot C_p \cdot (T_f - T_i) = m \cdot c_p \cdot (T_f - T_i).$$

Wenn wir diese beiden letzten Beziehungen in der Gleichung des ersten Prinzips verwenden, erhält man:

$$\Delta U = Q_{if} - L_{if} = \nu \cdot (C_p - R)(T_f - T_i).$$

Von hier folgt laut Beziehung von Robert Mayer

$$\Delta U = \nu \cdot C_v \cdot (T_f - T_i) = m \cdot c_v \cdot (T_f - T_i).$$

Aus dem ersten Prinzip folgt dann

$$L_{if} = Q_{if}.$$

Wenn man dann die thermische Zustandsgleichung und die Beziehung $\ln x = 2,3 \lg x$ verwendet, erhält man

$$L_{if} = Q_{if} = \nu \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_f}{V_i} = 2,3 \cdot \nu \cdot R \cdot T \cdot \lg \frac{V_f}{V_i}.$$

Bei der adiabatischen Zustandsänderung haben wir laut Definition

$$Q_{if} = 0.$$

Die Gleichung der adiabatischen Zustandsänderung hat die Form

$$p \cdot V^\gamma = \text{konstant},$$

wo das Verhältnis $\gamma = C_p/C_v$ **Adiabatexponent** heißt.



Übung 1.4.2. In einem Gefäß mit konstantem Volumen befindet sich eine Sauerstoffmasse $m = 1 \text{ g}$ mit der spezifischen Wärme $c_v = 700 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ bei der Temperatur $t = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ und beim Druck $p_1 = 100 \text{ kPa}$. Bestimme die Wärme, die benötigt wird, um durch Erwärmen den Druck des Gases auf $p_2 = 200 \text{ kPa}$ zu erhöhen.

Lösung: Wir verwenden die Formel der Wärme

$$Q = m \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1).$$

Da es sich um eine isochore Zustandsänderung handelt, schreiben wir

$$T_2 = T_1 \cdot \frac{p_2}{p_1}.$$

Aus diesen beiden Beziehungen folgt, dass $Q = m \cdot c_v \cdot T_1 \cdot \left(\frac{p_2}{p_1} - 1 \right)$.

Aber $T_1 = t_1 + T_0 = 300,15 \text{ K}$. Deshalb

$$Q = 10^{-3} \text{ kg} \cdot 700 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}} \cdot 300,15 \text{ K} \cdot \left(\frac{200 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} - 1 \right) = 0,7 \cdot 300,15 \cdot 2 \text{ J} = 420,2 \text{ J}.$$

Bei der isobaren Zustandsänderung ist der Druck konstant, also:

$$L_{if} = p \cdot (V_f - V_i).$$

Wenn man die thermische Zustandsgleichung, $p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T$, für den Anfangszustand i und für den Endzustand f verwendet erhält man die Beziehung

$$L_{if} = \nu \cdot R \cdot (T_f - T_i).$$

Laut Definition der kalorischen Koeffizienten ist

$$Q_{if} = \nu \cdot C_p \cdot (T_f - T_i) = m \cdot c_p \cdot (T_f - T_i).$$

Wenn wir diese beiden letzten Beziehungen in der Gleichung des ersten Prinzips verwenden, erhält man:

$$\Delta U = Q_{if} - L_{if} = \nu \cdot (C_p - R) \cdot (T_f - T_i).$$

Von hier folgt laut Beziehung von Robert Mayer

$$\Delta U = \nu \cdot C_v \cdot (T_f - T_i) = m \cdot c_v \cdot (T_f - T_i).$$

Aus dem ersten Prinzip folgt dann

$$L_{if} = Q_{if}.$$

Wenn man dann die thermische Zustandsgleichung und die Beziehung $\ln x = 2,3 \lg x$ verwendet, erhält man

$$L_{if} = Q_{if} = \nu \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_f}{V_i} = 2,3 \cdot \nu \cdot R \cdot T \cdot \lg \frac{V_f}{V_i}.$$

Bei der adiabatischen Zustandsänderung haben wir laut Definition

$$Q_{if} = 0.$$

Die Gleichung der adiabatischen Zustandsänderung hat die Form

$$p \cdot V^\gamma = \text{konstant},$$

wo das Verhältnis $\gamma = C_p/C_v$ **Adiabatexponent** heißt.

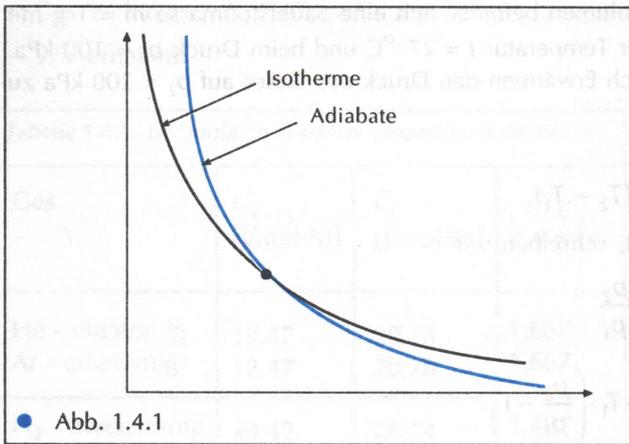


Abb. 1.4.1

Anmerkungen:

- 1) Die Gleichung der adiabatischen Zustandsänderung wurde im Jahr 1823 von Siméon-Denis Poisson gefunden.
- 2) Der Adiabatenexponent ist größer als Eins, für einatomige Gase $\gamma = 5/3$, für zweiatomige Gase $\gamma = 7/5$.
- 3) Weil $\gamma > 1$ ändert sich der Druck im adiabatischen Prozess mit dem Volumen V schneller als im isothermen Prozess. Deshalb ist das Schaubild der adiabatischen Zustandsänderung, **Adiabate** genannt, steiler als die Isotherme (Abb. 1.4.1). Als Folge **schnneiden sich eine Adiabate und eine Isotherme nur in einem Punkt**.

Mit Verwendung der thermischen Zustandsgleichung kann die Gleichung der adiabatischen Zustandsänderung folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{konstant},$$

Oder

$$T \cdot p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{konstant}.$$

Übung 1.4.3. Leitet die beiden obigen Beziehungen ab.



Wenn man die Gleichung der adiabatischen Zustandsänderung verwendet, kann abgeleitet werden

$$L_{if} = -\frac{p_f \cdot V_f - p_i \cdot V_i}{\gamma - 1}.$$

Wenn man dann die thermische Zustandsgleichung für den Anfangszustand i und für den Endzustand f verwendet, kann die vorige Beziehung in folgender Form geschrieben werden:

$$L_{if} = -\frac{\nu \cdot R}{\gamma - 1} \cdot (T_f - T_i).$$

Aber laut Beziehung von Robert Mayer, $\frac{R}{\gamma - 1} = C_V$, also $L_{if} = -\nu \cdot C_V \cdot (T_f - T_i).$

Dann ist laut erstem Prinzip der Thermodynamik $\Delta U = \nu \cdot C_V \cdot (T_f - T_i) = m \cdot c_V \cdot (T_f - T_i).$

Die oben erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 1.4.2. zusammengefasst.

Tabelle 1.4.2			
Größe / Prozess	L_{if}	Q_{if}	$\Delta U \equiv U_f - U_i$
Isochor	0	$\nu \cdot C_V \cdot (T_f - T_i)$	$\nu \cdot C_V \cdot (T_f - T_i)$
Isobar	$\nu \cdot R \cdot (T_f - T_i)$	$\nu \cdot C_p \cdot (T_f - T_i)$	$\nu \cdot C_V \cdot (T_f - T_i)$
Isotherm	$\nu \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_f}{V_i}$	$\nu \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{V_f}{V_i}$	0
Adiabatisch	$-\nu \cdot C_V \cdot (T_f - T_i)$	0	$\nu \cdot C_V \cdot (T_f - T_i)$



Übung 1.4.4. Bestimme die mechanische Arbeit L , welche 1 kmol eines idealen Gases in einer adiabatischen Zustandsänderung, ausgehend vom Druck p_1 , zwischen den Volumina V_1 und V_2 verrichtet. Gegeben ist der Adiabatenexponent γ .

Zahlenbeispiel: $p_1 = 1 \text{ bar}$; $V_1 = 10 \text{ cm}^3$; $V_2 = 20 \text{ cm}^3$; $\gamma = 1,4$.

Lösung: Bei der adiabatischen Zustandsänderung kann die mechanische Arbeit in folgender Form geschrieben werden

$$L_{if} = -\frac{p_f \cdot V_f - p_i \cdot V_i}{\gamma - 1}$$

In unserem Fall erhalten wir $L = -\frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$.

Aus der Gleichung der adiabatischen Zustandsänderung $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ folgt $p_2 = p_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma$.

Danach ergibt sich für die mechanische Arbeit die Formel

$$L = p_1 \cdot V_1 \cdot \frac{1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}}{\gamma - 1} = 0,6 \text{ J.}$$

In der Rechnung benötigen wir die Gleichheit $2^{0,4} = 1,3195$.



Übung 1.4.5. Ein vertikaler Zylinder mit dem Querschnitt S , der mit einem beweglichen Kolben der Masse M versehen ist, enthält die Stickstoffmasse m bei der Temperatur t_1 . Der atmosphärische Druck ist p_a . Das Gas wird isobar erwärmt bis zur Temperatur T_2 , wonach der Kolben festgehalten wird und der Zylinder mit einem Gefäß vom Volumen V_2 verbunden wird, das Stickstoff beim Druck p_2 und bei der Temperatur T_2 enthält. Bestimme: a) die Höhe in Bezug auf den Boden, in der sich der Kolben anfangs befindet, b) den Druck, nachdem die Verbindung mit dem Gefäß hergestellt wurde.

Zahlenbeispiel: $S = 0,01 \text{ m}^2$; $M = 50 \text{ kg}$; $m = 14 \text{ g}$; $t_1 = 27 \text{ }^\circ\text{C}$; $p_a = 1 \text{ bar}$; $T_2 = 400 \text{ K}$; $V_2 = 3 \text{ dm}^3$; $p_2 = 4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $g = 10 \text{ m/s}^2$.

Lösung: Im Zustand 1 (Abb. E 1.4.5.) wird die Zustandsgleichung in folgender Form geschrieben

$$p_1 \cdot S \cdot h = \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot (t_1 + T_0),$$

Daraus erhält man für h die Formel $h = \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot \frac{t_1 + T_0}{p_1 \cdot S}$.

Die Gleichgewichtsbedingung für den Kolben (im Zustand 1) $p_a \cdot S + M \cdot g = p_1 \cdot S$ führt für h zur Formel

$$h = \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot \frac{t_1 + T_0}{p_a \cdot S + M \cdot g} = 0,831 \text{ m.}$$

Die Formel der mechanischen Arbeit, die bei der isobaren Zustandsänderung $1 \rightarrow 2$ verrichtet wurde, ist:

$$L = \frac{m}{\mu} \cdot R \cdot [T_2 - (t_1 + T_0)] = 415,7 \text{ J.}$$

Im Zustand 2 hat das Gas den gleichen Druck wie im Zustand 1 $p_1 = p_a + \frac{M \cdot g}{S} = 1,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ und besetzt das

Volumen $V_2' = S \cdot h \cdot \frac{T_2}{t_1 + T_0} = 11,08 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$.

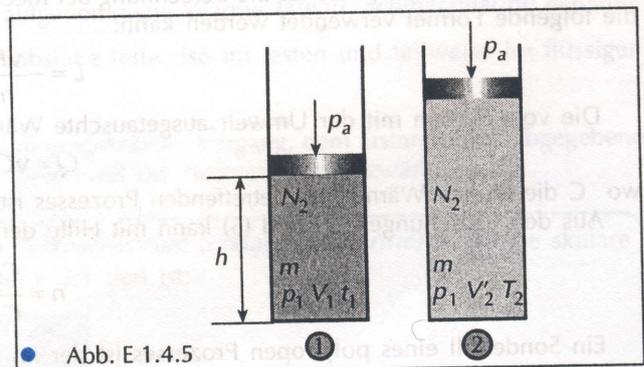


Abb. E 1.4.5

1.4.1. Polytrope Prozesse

Definition: Ein thermodynamischer Prozess, bei dem die molare Wärme konstant bleibt, heißt **polytroper Prozess (polytrophe Zustandsänderung)**.

Das Gesetz eines polytropen Prozesses ist: $pV^n = \text{konstant}$ (1), wobei n der Polytropenindex ist, eine Konstante mit Werten im Intervall $(-\infty, \infty)$.

Wenn man die Abhängigkeit des Gasvolumens von seiner Temperatur in einem polytropen Prozess ausdrücken will, kann der Druck aus der Gleichung (1) mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung eliminiert werden und man erhält die Formel:

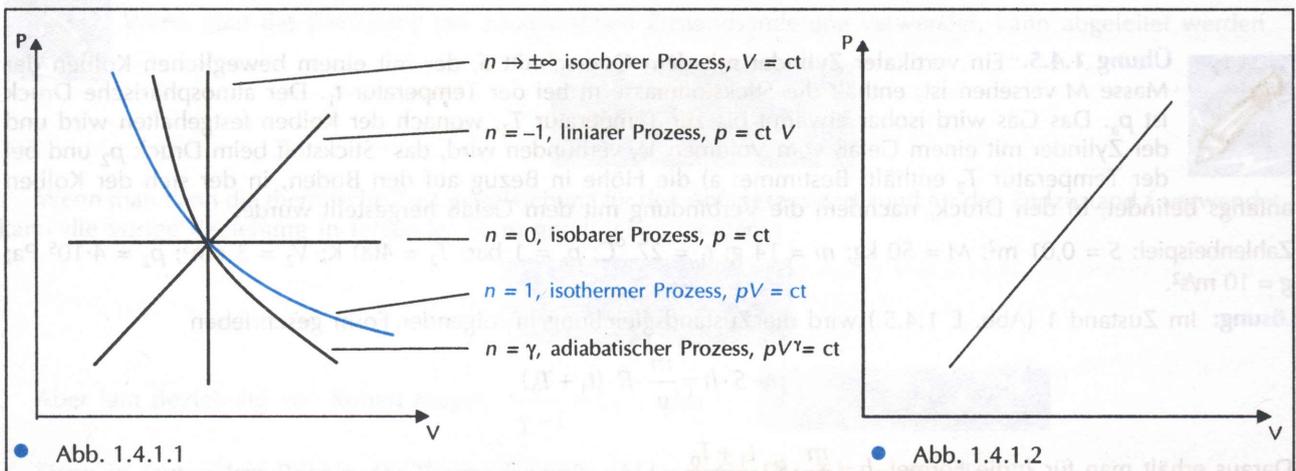
$$TV^{n-1} = \text{konstant} \quad (2)$$

Wenn man die Abhängigkeit des Gasdrucks von seiner Temperatur in einem polytropen Prozess ausdrücken will, kann das Volumen aus der Gleichung (1) mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung eliminiert werden und man erhält die Formel:

$$p^{1-n}T^n = \text{konstant} \quad (3)$$

Für die entsprechenden Werte von n kann man aus der Gleichung (1) die Gesetze der einfachen Zustandsänderungen des idealen Gases erhalten. Die grafische Darstellung der Gleichung (1) im Koordinatensystem (p, V) für verschiedene Werte von n findet man in der Abb. 1.4.1.1.

Die Änderung der inneren Energie bei einem polytropen Prozess berechnet man mit der Beziehung: $\Delta U = \nu C_V \Delta T$ (4).



Man kann beweisen, dass für die Berechnung der mechanischen Arbeit (mit Ausnahme des isothermen Prozesses) die folgende Formel verwendet werden kann:

$$L = -\frac{\nu R \Delta T}{n-1} \quad (5)$$

Die vom System mit der Umwelt ausgetauschte Wärme wird wie folgt berechnet:

$$Q = \nu C \Delta T \quad (6)$$

wo C die molare Wärme des betreffenden Prozesses ist.

Aus den Beziehungen (4) und (5) kann mit Hilfe der Beziehung von Robert Mayer abgeleitet werden:

$$n = \frac{C - C_p}{C - C_v}$$

Ein Sonderfall eines polytropen Prozesses ist der im p - V -Koordinatensystem lineare Prozess, dargestellt in der Abb. 1.4.1.2., welcher die Gleichung $p = \text{konst.} \cdot V$ hat.



Übung 1.4.1.1. Findet die Formeln für L , Q und ΔU entsprechend einem linearen Prozess im Koordinatensystem (p, V) , mit Hilfe der Beziehungen (4), (5) und (6).

1.5. Änderungen des Aggregatzustandes

1.5.1. Das Schmelzen und das Erstarren

Die Körper können drei Aggregatzustände haben: fest, flüssig und gasförmig.

Definition: Man nennt **Schmelzen** den Übergang eines Stoffes aus dem festen in den flüssigen Zustand.

Definition: Man nennt **Erstarren** (oder **Kristallisieren**) den Übergang eines Stoffes aus dem flüssigen in den festen Zustand.

Experimentell kann man feststellen:

- 1) Das Schmelzen findet mit Wärmeaufnahme, das Erstarren mit Wärmeabgabe statt.
- 2) Während dem Schmelzen der kristallinen Stoffe bleibt die Temperatur konstant, bei einem Wert genannt **Schmelztemperatur**; diese Stoffe erstarren auch bei einer konstanten Temperatur, welche **Erstarrungstemperatur** heißt und gleich ist mit der Schmelztemperatur.;
- 3) Die amorphen Stoffe (wie z.B. Pech) haben keine bestimmte Schmelztemperatur: durch Erwärmen werden sie immer weicher und immer flüssiger, in dem Maße wie ihre Temperatur steigt.

Anmerkung: Die Erstarrungstemperatur wird auch durch die Lösung in Wasser beeinflusst. So z.B. gefriert eine gesättigte Lösung von Kochsalz in Wasser bei ungefähr $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

In der Abb. 1.5.1.1 ist das Verhalten eines kristallinen Stoffes (Schaubild a) und eines amorphen Stoffes (Schaubild b) während dem Erwärmen (Schmelzen) dargestellt.

Beim Schmelzen eines kristallinen Stoffes bleibt seine Temperatur konstant (Segment AB aus der Abb. 1.5.1.1). Das bedeutet, dass die mittlere kinetische Energie der Moleküle dieser Substanz konstant bleibt. Die von außen zugeführte Wärme wird zur Gänze „verbraucht“, um die Bindungen der Moleküle im Kristallgitter zu zerstören

, für das Ansteigen des intermolekularen Abstands, also für die Zunahme ausschließlich der potentiellen Energie des Molekülsystems. Deshalb wird die beim Schmelzen aufgenommene Wärme **latente Schmelzwärme** genannt.

Anmerkung: In den Punkten des Segmentes AB ist die Substanz teilweise im festen und teilweise im flüssigen Zustand.

Das Schmelzen ist ein reversibler Vorgang. Deshalb ist im umgekehrten Vorgang, dem Erstarren, die abgegebene Wärme- **latente Erstarrungswärme** genannt – im Modul gleich mit der latenten Schmelzwärme.

Definition: Mann nennt **spezifische latente isotherme Schmelzwärme (Erstarrungswärme)** diejenige skalare physikalische Größe λ_v , welche durch folgende Beziehung definiert ist:

$$\lambda_v = \frac{Q}{m},$$

wobei:

- λ_v ist die spezifische latente Schmelzwärme (Erstarrungswärme), $[\lambda_v]_{\text{IS}} = \text{J/kg}$;
- Q ist die latente Schmelzwärme (Erstarrungswärme) für die Stoffmasse m , $[Q]_{\text{IS}} = \text{J}$, $[m]_{\text{IS}} = \text{kg}$.

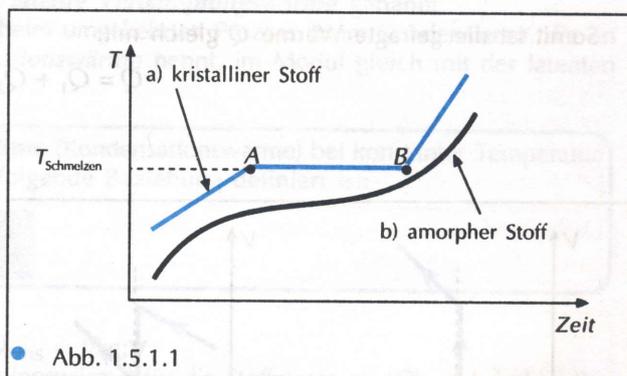


Abb. 1.5.1.1

Anmerkung: Die spezifische latente Schmelzwärme (bzw. Erstarrungswärme) und die Schmelztemperatur sind für jeden Stoff charakteristisch.

1

Aus der vorigen Definitionsformel erhält man den Ausdruck für die latente Wärme, die beim Schmelzen, bzw. beim Erstarren mit der Umwelt ausgetauscht wird:

$$Q = \lambda_t \cdot m.$$



Übung 1.5.1.1. Bestimme die Wärme Q , welche benötigt wird, um eine Eismasse $m = 100 \text{ g}$ bei der Anfangstemperatur $t_0 = -10 \text{ °C}$ in Wasser mit der Temperatur von 100 °C umzuwandeln. Gegeben sind: die spezifische Wärme von Eis $c_g = 2090 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$, die spezifische latente Schmelzwärme für Eis $\lambda_t = 3,35 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$ und die spezifische Wärme von Wasser $c_a = 4181 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$.

Lösung: Durch Wärmeaufnahme erwärmt sich das Eis von der Anfangstemperatur bis auf 0 °C , danach schmilzt es bei 0 °C und das Wasser, das beim Schmelzen entstanden ist, erwärmt sich bis auf 100 °C . Die vom System in diesen drei Etappen aufgenommene Wärme ist:

$$Q_1 = m \cdot c_g \cdot (0 - t_0) = 0,1 \text{ kg} \cdot 2090 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}} \cdot 10 \text{ K} = 2090 \text{ J},$$

$$Q_2 = \lambda_t \cdot m = 3,35 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{kg}} \cdot 0,1 \text{ kg} = 33500 \text{ J},$$

$$Q_3 = m \cdot c_a \cdot (100 - 0) = 0,1 \text{ kg} \cdot 4181 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}} \cdot 100 \text{ K} = 41810 \text{ J}.$$

Somit ist die gefragte Wärme Q gleich mit:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 77400 \text{ J}.$$

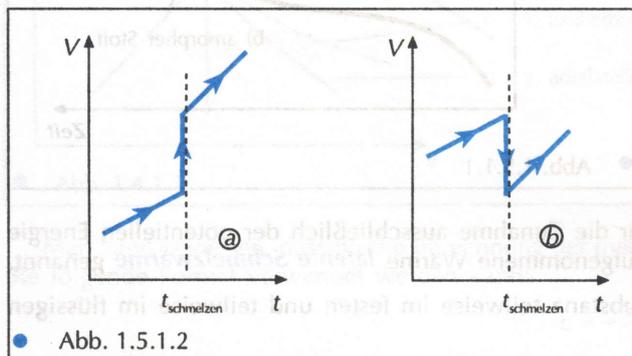


Abb. 1.5.1.2

Im Allgemeinen wird beim Schmelzen wegen der Zunahme der intermolekularen Abstände das Volumen eines Körpers größer (Abb. 1.5.1.2-a) und demnach die Dichte kleiner.

In diesem Fall wird praktisch festgestellt: wenn das Schmelzen bei höherem Druck stattfindet, dann ist die Schmelztemperatur höher.

Es gibt aber auch Ausnahmen: Eis, Bismut, Legierungen von Blei mit Stibium. Für diese Stoffe stellt man praktisch fest:

- Beim Schmelzen wird ihr Volumen kleiner (Abb. 1.5.1.2-b) und demnach die Dichte größer ($\rho_{\text{Eis}} = 950 \text{ kg/m}^3$, $\rho_{\text{Wasser}} = 1000 \text{ kg/m}^3$);
- Wenn das Schmelzen bei höherem Druck stattfindet, ist die Schmelztemperatur kleiner.

Daraus folgt, dass die Angabe der Schmelztemperatur eines Stoffes begleitet werden muss von der Angabe des Drucks, bei dem das Schmelzen stattfindet.

Schlussfolgerung: Das Schmelzen und das Erstarren der kristallinen Stoffe geschieht bei konstanter Temperatur, wenn der Druck konstant bleibt.

In der Tabelle 1.5.1.1 werden einige Schmelztemperaturen bei normalem atmosphärischem Druck angeführt, in der Tabelle 1.5.1.2 sind die Werte für die spezifische latente Schmelzwärme für einige Stoffe angegeben.

Tabelle 1.5.1.1	
Stoff	Schmelztemperatur (°C)
Quecksilber	-39
Eis	0
Blei	327
Silber	960
Eisen	1530

Tabelle 1.5.1.2	
Stoff	λ_t (kJ/kg)
Quecksilber	11
Blei	23,1
Kupfer	214
Eisen	270
Eis	334

1.5.2. Das Verdampfen und das Kondensieren

Definition: Man nennt **Verdampfen** den Übergang eines Stoffes aus dem flüssigen Zustand in den Dampfzustand.

Definition: Man nennt **Kondensieren** den Übergang eines Stoffes aus dem Dampfzustand in den flüssigen Zustand.

Experimentell kann man feststellen:

- 1) Das Verdampfen geschieht mit Wärmeaufnahme aus der Umwelt, das Kondensieren findet mit Wärmeabgabe statt;
- 2) Während dem Verdampfen bleibt die Temperatur konstant, bei einem Wert, den man **Verdampfungstemperatur** nennt; Die Dämpfe einer Substanz kondensieren ebenfalls bei einer konstanten Temperatur, genannt **Kondensationstemperatur**, die gleich ist mit der Verdampfungstemperatur.

Während dem Verdampfen bleibt die Temperatur eines Stoffes konstant. Bei der Verdampfungstemperatur haben die Moleküle der Flüssigkeit eine bestimmte mittlere kinetische Energie. Einige der Moleküle haben aber eine genügend große kinetische Energie, um die Kohäsionskräfte zu überwinden und aus der Flüssigkeit in den Raum darüber zu entweichen. Weil aber die Moleküle mit hoher kinetischer Energie die Flüssigkeit verlassen, wird die mittlere kinetische Energie der Moleküle kleiner; es müsste also die Temperatur der Flüssigkeit abnehmen. Die von außen aufgenommene Wärme wird zur Gänze für die Erhaltung der Temperatur „verbraucht“, also zur Erhaltung der mittleren kinetischen Energie der Moleküle der Flüssigkeit. Das aber hält den Vorgang des Verdampfens am Laufen. Weil die Temperatur konstant bleibt, wird demnach die beim Verdampfen aufgenommene Wärme nur zum Überwinden der Kohäsionskräfte verwendet und wird **latente Verdampfungswärme** genannt.

Das Verdampfen ist ein reversibler Prozess. Deshalb ist beim umgekehrten Prozess, beim Kondensieren, die an die Umwelt abgegebene Wärme, die man **latente Kondensationswärme** nennt, im Modul gleich mit der latenten Verdampfungswärme.

Definition: Man nennt **spezifische latente Verdampfungswärme** (Kondensationswärme) bei konstanter Temperatur diejenige skalare physikalische Größe λ_v , welche durch folgende Beziehung definiert ist:

$$\lambda_v = \frac{Q}{m}$$

wobei:

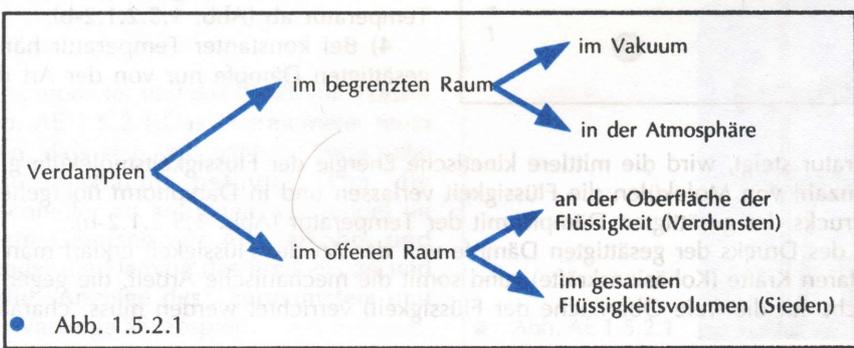
- λ_v ist die spezifische latente Verdampfungswärme, $[\lambda_v]_{IS} = J/kg$;
- Q ist die latente Verdampfungswärme (bzw. Kondensationswärme) für die Stoffmasse m , $[Q]_{IS} = J$, $[m]_{IS} = kg$.

Anmerkung: Die spezifische latente Verdampfungswärme und die Verdampfungstemperatur sind für jeden Stoff charakteristisch.

Aus der obigen Definitionsgleichung erhält man die Formel für die (latente) Wärme, die beim Verdampfen, bzw. beim Kondensieren, mit der Umwelt ausgetauscht wird:

$$Q = \lambda_v \cdot m.$$

Nach den Bedingungen, unter denen das Verdampfen stattfindet, kann man folgende Fälle unterscheiden:



● Abb. 1.5.2.1

1.5.2.1. Das Verdampfen im Vakuum

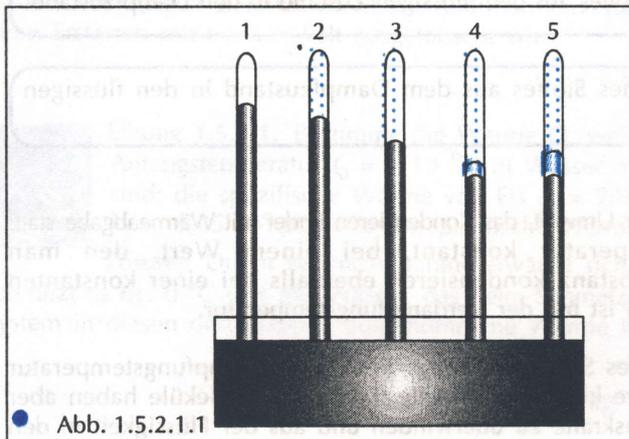


Abb. 1.5.2.1.1

In ein Gefäß mit Quecksilber werden mehrere Barometerrohre eingeführt (Abb. 1.5.2.1.1). In das Rohr 2 wird mit Hilfe einer gekrümmten Pipette eine kleine Menge Äther eingeführt. Da er eine kleinere Dichte hat, steigt der Äther an die Oberfläche des Quecksilbers aus dem Rohr. Man beobachtet, dass der Äther (im Vakuum) momentan verdunstet und dass sich der Quecksilberspiegel im Rohr 2 absenkt. In das Rohr 3 wird eine etwas größere Menge Äther eingeführt. Man bemerkt, dass der Quecksilberspiegel etwas tiefer sinkt. In das Rohr 4 wird eine noch größere Menge Äther eingeführt. Man beobachtet, dass nicht mehr die gesamte Menge des Äthers verdunstet und dass der Quecksilberspiegel weiter absinkt. In das Rohr 5 wird eine noch größere Menge Äther eingeführt. Man stellt fest, dass eine noch größere Menge Äther unverdunstet bleibt und dass der Quecksilberspiegel so hoch wie im Rohr 4 bleibt.

Schlussfolgerungen:

- Das Verdampfen im Vakuum geschieht momentan;
- Das Verdampfen im Vakuum findet so lange statt, bis der Dampfdruck einen maximalen Wert p_m erreicht.

Wenn der Druck der Dämpfe gleich mit p_m ist, werden die Dämpfe **gesättigte Dämpfe** genannt. In diesem Fall sind die Dämpfe im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit, aus der sie entstanden sind; die Höhe der Quecksilbersäule aus den Röhren 4 und 5 ändert sich zeitlich nicht (Abb. 1.5.2.1.1). Das bedeutet, dass in jeder Sekunde die Anzahl der Moleküle, welche die Flüssigkeit verlassen, gleich ist mit der Anzahl der Moleküle, welche wieder in die Flüssigkeit eintauchen. Auf mikroskopischer Ebene ist also das Gleichgewicht Flüssigkeit – gesättigte Dämpfe ein dynamisches Gleichgewicht.

Definition: Man nennt **gesättigte Dämpfe** diejenigen Dämpfe, welche im dynamischen Gleichgewicht mit ihrer Flüssigkeit sind.

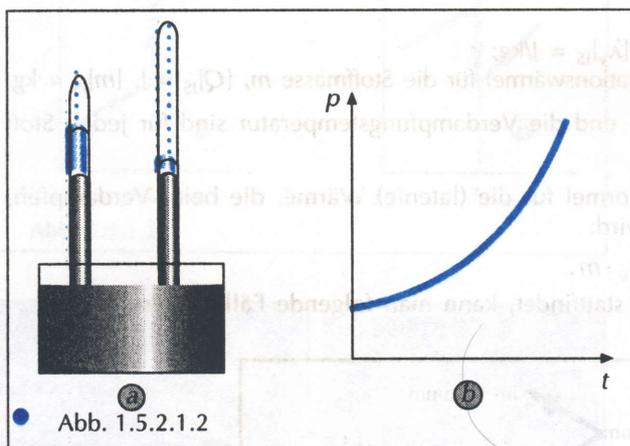


Abb. 1.5.2.1.2

Experimentell stellt man fest:

- 1) Der Druck der gesättigten Dämpfe hängt nicht von der Masse der Flüssigkeit und auch nicht von der Masse der Dämpfe ab, die mit der Flüssigkeit im Kontakt sind;
- 2) Bei konstanter Temperatur hängt der Druck der gesättigten Dämpfe nicht vom Volumen ab (Abb. 1.5.2.1.2-a); die Zunahme des Volumens führt zum Verdampfen einer zusätzlichen Menge der Flüssigkeit, die Abnahme des Volumens zum Kondensieren einer gewissen Dampfmenge, wobei die Höhe des Quecksilberspiegels unverändert bleibt;
- 3) Der Druck der gesättigten Dämpfe hängt von der Temperatur ab (Abb. 1.5.2.1.2-b);
- 4) Bei konstanter Temperatur hängt der Druck der gesättigten Dämpfe nur von der Art der Flüssigkeit ab.

Anmerkungen:

- 1) Wenn die Temperatur steigt, wird die mittlere kinetische Energie der Flüssigkeitsmoleküle größer und deshalb kann eine größere Anzahl von Molekülen die Flüssigkeit verlassen und in Dampfform übergehen. So erklärt man das Ansteigen des Drucks der gesättigten Dämpfe mit der Temperatur (Abb. 1.5.2.1.2-b).
- 2) Die Abhängigkeit des Drucks der gesättigten Dämpfe von der Art der Flüssigkeit erklärt man mit der Tatsache, dass die intermolekularen Kräfte (Kohäsionskräfte) und somit die mechanische Arbeit, die gegen die Resultierende dieser Kräfte (senkrecht auf die freie Oberfläche der Flüssigkeit) verrichtet werden muss, charakteristisch für jede Flüssigkeit sind.

Das Verdampfen in der Atmosphäre geschieht, im Gegensatz zum Verdampfen im Vakuum, nur langsam.

Experimentell stellt man fest, dass der Druck der gesättigten Dämpfe nicht von der Anwesenheit anderer Dämpfe oder Gase in dem gleichen Raum abhängt.

Anmerkung: Diese Feststellung hat zum erstenmal John Dalton (1766 – 1844) gemacht.

EXPERIMENT – DAS VERDUNSTEN

Gebt gleiche Mengen Aceton in mehrere offene Gefäße, welche verschieden große Bodenfläche haben. Beobachtet wie das Verdunsten stattfindet. Was stellt ihr fest?

Experimentell stellt man fest, dass das Verdampfen (in der freien Luft) um so schneller stattfindet, je größer die freie Oberfläche der Flüssigkeit ist.

Diese Feststellung zeigt, dass das Verdampfen (in der freien Luft) an der Oberfläche der Flüssigkeit geschieht. Diese Art des Verdampfens heißt **Verdunsten**.

Experimentell kann man feststellen:

- Das Verdunsten geschieht bei jedwelcher Temperatur;
- Die Geschwindigkeit des Verdunstens ist größer, wenn die Temperatur größer ist;
- Während dem Verdunsten nimmt die Temperatur der Flüssigkeit ab.

Anmerkungen:

1) Die mittlere kinetische Energie der Moleküle hängt von der Temperatur ab. Bei höherer Temperatur ist die mittlere kinetische Energie größer. Somit ist die Anzahl derjenigen Moleküle größer, die eine genügend hohe kinetische Energie besitzen, um die Oberflächenschicht der Flüssigkeit zu durchdringen, indem sie mechanische Arbeit gegen die Resultierende der intermolekularen Kräfte verrichten; d.h. die Geschwindigkeit des Verdunstens ist größer. Aber auch bei kleinen Temperaturen, wenn die mittlere kinetische Energie kleiner ist, gibt es (allerdings weniger) Moleküle, deren kinetische Energie ausreicht, um die Flüssigkeit zu verlassen. Das bedeutet, dass das Verdunsten bei jeder Temperatur stattfindet und bei höherer Temperatur schneller ist.

2) Diejenigen Moleküle, welche die Flüssigkeit verlassen, haben eine größere kinetische Energie als die mittlere. Deshalb wird beim Verdunsten der Wert der mittleren kinetischen Energie kleiner und dementsprechend auch die Temperatur der Flüssigkeit.

EXPERIMENT – DAS SIEDEN

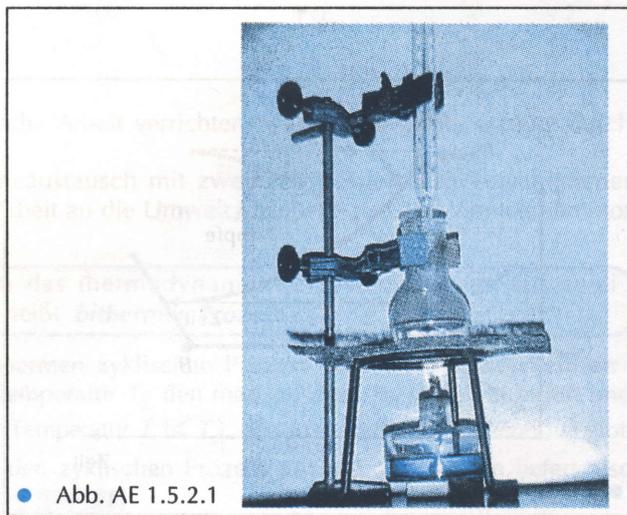
Ihr werdet eine Wassermenge beobachten, die ihr bis zum Sieden erwärmt.

Benötigte Materialien

Wärmefestes Gefäß, Wasser, Wärmequelle (Spiritusbrenner, Heizplatte), Asbestsieb, Dreifuß mit Stab und Klemme zur Halterung des Wassergefäßes und des Thermometers.

Durchführung

Befestigt das Thermometer und das Gefäß mit Wasser so wie in der Abb. AE 1.5.2.1. Das Thermometer muss so befestigt werden, dass sich sein unteres Ende nahe über der Wasseroberfläche befindet. Um die Siedetemperatur schneller zu erreichen, verwendet im Spiritusbrenner ein Gemisch aus Äthylalkohol und Sanitärspiritus. Zündet die Flamme des Brenners an und verfolgt danach die Anzeige des Thermometers und das, was sich im Wassergefäß abspielt.



● Abb. AE 1.5.2.1

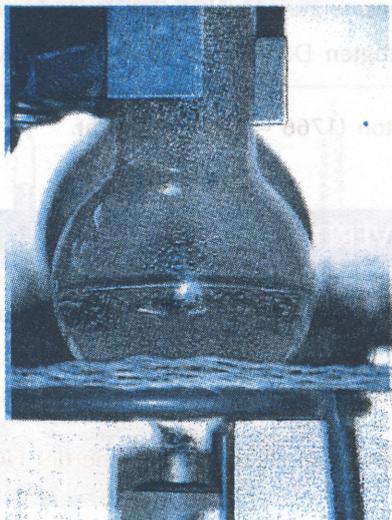


Abb. AE 1.5.2.2

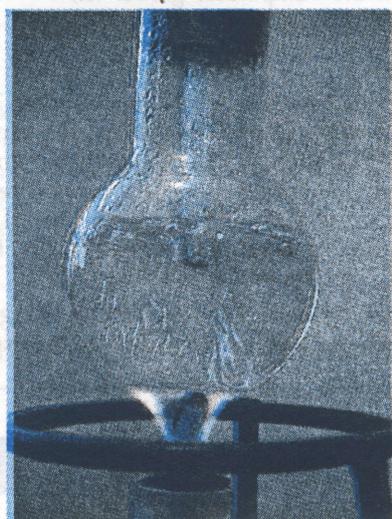


Abb. AE 1.5.2.3

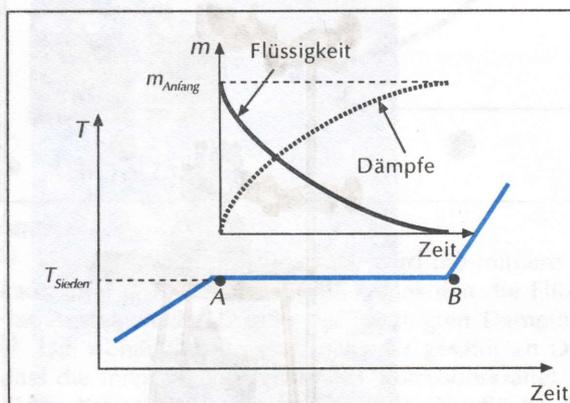


Abb. AE 1.5.2.4

Achtung: Um euch nicht zu verletzen, dürft ihr den Spiritusbrenner und das Gefäß mit dem heißen Wasser nicht berühren!

Während die Temperatur des Wassers steigt, werdet ihr das Auftreten von Blasen, die Luft und Wasserdämpfe enthalten, an den Wänden des Gefäßes beobachten, wie in der Abb. AE 1.5.2.2. Sie werden immer größer, weil an ihrer Oberfläche ständig neuer Dampf gebildet wird. Die Blasen lösen sich dann von den Gefäßwänden und steigen zur Oberfläche der Flüssigkeit hoch. Auf diesem Weg gelangen sie in kältere Flüssigkeitsschichten, wo die Dämpfe kondensieren und somit zur Ausbreitung der Wärme in der gesamten Flüssigkeit beitragen.

Wenn die Temperatur etwa $93 - 94 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht (für Leitungswasser), gelangen die Blasen an die freie Oberfläche des Wassers, wo sie beim Zerplatzen das typische Geräusch erzeugen und den Dampf freisetzen (Abb. AE 1.5.2.3). Praktisch beginnt erst in diesem Moment das Verdampfen in der gesamten Masse der Flüssigkeit. Gleichzeitig könnt ihr die Kondensatspuren am oberen Teil der Gefäßwände beobachten, da diese kälter sind.

- Was geschieht mit der Temperatur während des Siedens? Notiert in eine Tabelle die Werte von Temperatur und Zeit, um diese nachher zu kommentieren.
- Wie denkt ihr, dass die Siedetemperatur vom äußeren Druck beeinflusst wird? Um auf diese Frage zu antworten, könnt ihr folgenden Versuch machen: Verwendet eine Spritze von 20 ml und zieht 3-4 ml Leitungswasser hinein, so dass 1-2ml Luft in der Spritze verbleiben. Verschließt mit dem Finger oder mit einem kleinen Stopfen die Öffnung der Spritze und zieht den Kolben nach außen. Die Luft aus der Spritze wird ihr Volumen vergrößern, wodurch ihr Druck abnimmt. Die Folge wird eine Absenkung der Siedetemperatur des Wassers bis zur Zimmertemperatur sein und ihr werdet bald das Auftreten der Gasblasen bemerken, die das Verdampfen anzeigen. Das Wasser kann also auch bei Zimmertemperatur sieden, wenn der Druck genügend abgesenkt wird!

Experimentell stellt man fest:

- Bei einem gegebenen Druck hat jede Flüssigkeit eine charakteristische Siedetemperatur, die während dem Sieden konstant bleibt (Abb. 1.5.2.4);
- Die Siedetemperatur steigt mit steigendem äußerem Druck;
- Das Sieden einer Flüssigkeit beginnt dann, wenn durch Erwärmen der Druck ihrer gesättigten Dämpfe gleich wird mit dem äußeren Druck auf die freie Oberfläche der Flüssigkeit.

Anmerkung: Das reine Wasser siedet bei normalem atmosphärischem Druck bei einer Temperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei einem Druck von 10 atm siedet es bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei einem Druck von 4,5 Torr siedet es bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$.



Übung 1.5.2.1. In ein luftleeres Gefäß wird ein Wassertropfen von 0°C eingeführt. Welcher Bruchteil des Tropfens wird gefrieren? Gegeben sind: die spezifische latente Erstarrungswärme γ_g und Verdampfungswärme γ_v , sowie die spezifische Wärme c .

Lösung: Das Wasser des Tropfens wird anfangs verdampfen. Der Vorgang findet mit Wärmeaufnahme statt, was zu einem gleichzeitigen Gefrieren des Wassers führen wird. Diese beiden Vorgänge verlaufen bis zur vollständigen Umwandlung des Wassers: ein Bruchteil f des Wassers wird gefrieren, während der Bruchteil $1 - f$ verdampft. Die beim Verdampfen aufgenommene Wärme ist $Q_p = (1 - f) \cdot m \cdot \lambda_v$

wo m die Masse des Wassertropfens ist, während die beim Gefrieren abgegebene Wärme $Q_c = -f \cdot m \cdot \lambda_g$ ist.

Gemäß der kalorimetrischen Gleichung $|Q_c| = Q_p$, erhält man $f \cdot m \cdot \lambda_g = (1 - f) \cdot m \cdot \lambda_v$, $f = \frac{\lambda_v}{\lambda_g + \lambda_v}$.

1.5.3. Das Sublimieren und das Desublimieren. Der Tripelpunkt.

Definition: Man nennt **Sublimieren** den Übergang eines Stoffes aus dem festen Zustand direkt in den Dampfzustand.

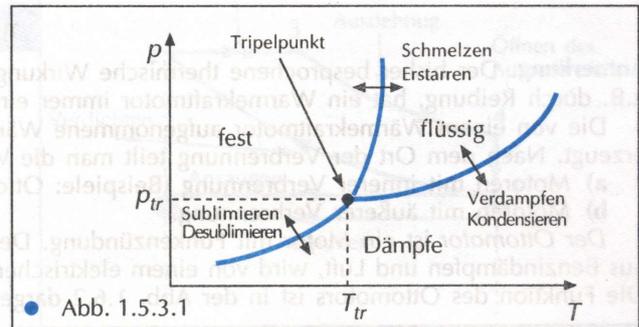
Definition: Man nennt **Desublimieren** den Übergang eines Stoffes aus dem Dampfzustand direkt in den festen Zustand.

Anmerkungen:

1) Schnee und Eis sublimieren, indem sie direkt in den Dampfzustand übergehen. So erklärt man das Trocknen der gefrorenen Wäsche im Winter.

2) Das Sublimieren erklärt auch den Geruch einiger fester Körper (Seife, Waschmittel, etc.).

Die Schmelztemperatur T_r , die Verdampfungstemperatur T_v und die Sublimierungstemperatur T_s hängen alle vom äußeren Druck p ab. Die grafische Darstellung dieser drei Abhängigkeiten ergibt ein Schaubild wie in der Abb. 1.5.3.1. Die Punkte einer Kurve stellen Zustände dar, in denen jeweils zwei Aggregatzustände miteinander existieren (z.B. fest – flüssig). Die drei Kurven treffen sich in einem Punkt, wo der Stoff in allen drei Aggregatzuständen zugleich existieren kann. Daher wird dieser Punkt **Tripelpunkt** genannt und der besondere Zustand, den er darstellt, heißt **Tripelzustand**. Dieser Zustand wurde für das System Eis- Wasser- Wasserdampf als Bezugspunkt für die absolute Temperatur gewählt und es wurde ihm konventionell die Temperatur 273,16 K zugeordnet.



1.6. Wärmekraftmotoren

Wärmekraftmotoren sind Maschinen, welche mechanische Arbeit verrichten, wenn sie Wärme, erzeugt durch Verbrennung eines Kraftstoffs, erhalten.

Wenn sich ein thermodynamisches System im Wärmeaustausch mit zwei Wärmespeichern verschiedener Temperatur befindet, dann kann das System mechanische Arbeit an die Umwelt abgeben, also als Wärmekraftmotor funktionieren.

Definition: Ein thermodynamischer Prozess, bei dem das thermodynamische System Wärme mit zwei Wärmespeichern verschiedener Temperatur austauscht, heißt **bithermer Prozess**.

Wir betrachten einen Wärmekraftmotor, der einen bithermen zyklischen Prozess verrichtet, in welchem er:

- a) die Wärme Q_p von einem Wärmespeicher mit der Temperatur T_c , den man **warme Quelle** nennt, erhält und
- b) die Wärme $Q_c (< 0)$ an einen Wärmespeicher mit der Temperatur $T_r (< T_c)$, den man **kalte Quelle** nennt, abgibt.

Gemäß dem ersten Prinzip der Thermodynamik ist für den zyklischen Prozess $\Delta U = 0$, das System liefert also an die Umwelt die mechanische Arbeit: $L = Q_p + Q_c = Q_p - |Q_c|$.

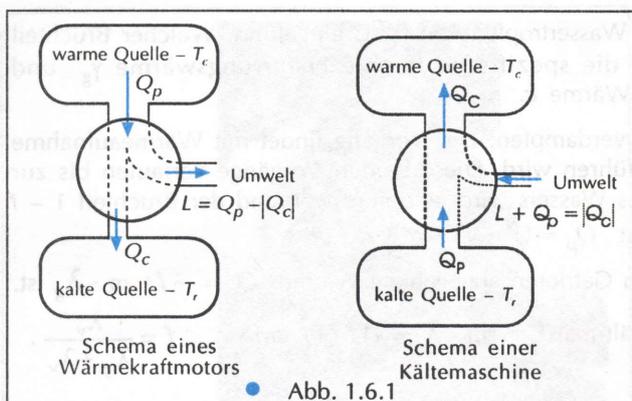


Abb. 1.6.1

Die Energietransfers während eines Zyklus sind in der Abb. 1.6.1 dargestellt, wo der eigentliche Motor durch einen Kreis dargestellt wird.

Um die Effizienz, mit der ein Wärmekraftmotor in einem zyklischen bithermen Prozess Wärme in mechanische Arbeit umwandelt, zu beschreiben, definiert man den Wirkungsgrad η des Motors mit der Beziehung:

$$\eta = \frac{L}{Q_p}$$

Anmerkungen:

1) Der Wirkungsgrad wurde definiert als Verhältnis von „dem, was man erhält“ (die nützliche mechanische Arbeit L) und „dem, was man verbraucht“ (die Wärme Q_p , die man z. B. durch Verbrennen eines Treibstoffs erzeugt).

2) Der Wirkungsgrad ist eine adimensionale Größe und wird oft in Prozenten ausgedrückt. Aus den beiden obigen Gleichungen folgt:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_c|}{Q_p}$$

Immer gilt $|Q_c| \neq 0$. Tatsächlich wäre im gegenteiligen Fall der Zyklus ein monothermer Prozess und das System könnte, laut zweitem Prinzip der Thermodynamik, keine mechanische Arbeit an die Umwelt abgeben. Weil $|Q_c| \neq 0$, folgt, dass **der Wirkungsgrad eines Wärmekraftmotors immer kleiner ist als Eins.**

$$\eta < 1.$$

Anmerkung: Der bisher besprochene thermische Wirkungsgrad η ist ein rein theoretischer. Wegen den Verlusten, z.B. durch Reibung, hat ein Wärmekraftmotor immer einen realen Wirkungsgrad, der kleiner ist als η .

Die von einem Wärmekraftmotor aufgenommene Wärme wird gewöhnlich durch Verbrennen eines Treibstoffs erzeugt. Nach dem Ort der Verbrennung teilt man die Wärmekraftmotoren in zwei Kategorien ein :

- a) Motoren mit innerer Verbrennung (Beispiele: Ottomotor, Dieselmotor);
- b) Motoren mit äußerer Verbrennung.

Der *Ottomotor* ist ein Motor mit Funkenzündung. Der von diesem Motor verwendete Treibstoff, ein Gemisch aus Benzindämpfen und Luft, wird von einem elektrischen Funken gezündet, der von der Zündkerze erzeugt wird. Die Funktion des Ottomotors ist in der Abb. 1.6.2 dargestellt.

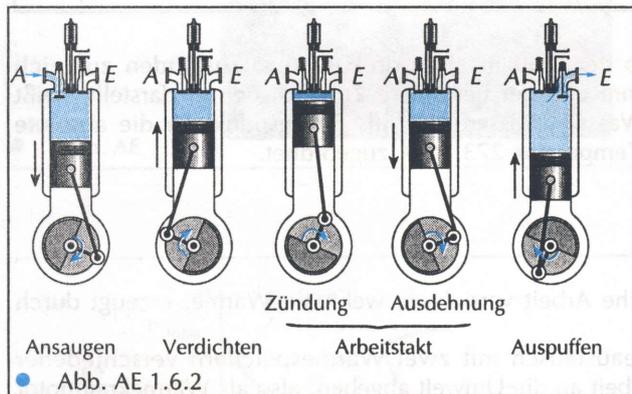


Abb. AE 1.6.2

Ausgehend vom oberen Ende seines Weges bewegt sich der Kolben im Zylinder nach unten. Das Einlassventil ist offen, das Auspuffventil ist geschlossen. Somit dringt in den Zylinder das Treibstoffgemisch aus Benzindämpfen und Luft ein. Diese Etappe heißt **Ansaugtakt**. Wenn der Kolben am unteren Ende seines Weges angekommen ist, schließt sich das Einlassventil und der Kolben bewegt sich im Zylinder nach oben, wobei eine ungefähr adiabatische Verdichtung der Arbeitssubstanz stattfindet. Diese Etappe heißt **Verdichtungstakt**.

Wenn der Kolben sich dem oberen Ende seines Weges nähert, erzeugt die Zündkerze einen Funken, welcher das Treibstoffgemisch zündet, das dann sehr schnell verbrennt. Aus diesem Grund und wegen der Trägheit des Kolbens steigen Temperatur und Druck der Gase sehr schnell an, praktisch bei konstantem Volumen. Der Kolben wird im Zylinder nach unten gestoßen, wobei sich die Verbrennungsgase ungefähr adiabatisch ausdehnen. Diese Etappe heißt **Arbeitstakt**. Wenn der Kolben am unteren Ende seines Weges angekommen ist, öffnet sich das Auspuffventil. Der Druck im Zylinder fällt rapide, praktisch bei konstantem Volumen, bis zum Wert des atmosphärischen Drucks. Der Kolben beginnt danach die Bewegung nach oben und stößt die Verbrennungsgase aus dem Zylinder hinaus. Diese Etappe heißt **Auspuffen**.

Wenn der Kolben am oberen Ende seines Weges ankommt, schließt sich das Auspuffventil, während sich das Einlassventil öffnet und der Zyklus wiederholt sich.

Aus dem Vorigen geht hervor, dass der Ottomotor ein Viertaktmotor ist. Sein Zyklus wird mit Hilfe eines idealen Zyklus, den man **Otto-Zyklus** nennt, angenähert beschrieben. Dieser besteht aus zwei Adiabaten und zwei Isochoren (Abb.1.6.3).

Ein anderer Viertaktmotor ist der Dieselmotor. Für die Erklärung seiner Funktion kann ebenfalls die Abb.1.6.2 verwendet werden mit dem Hinweis, dass an Stelle der Zündkerze eine Einspritzpumpe eingebaut ist.

In den Zylinder wird Luft bei atmosphärischem Druck angesaugt; diese wird dann ungefähr adiabatisch verdichtet. Wenn der Kolben das obere Ende seines Weges erreicht, hat die Luft einen Druck von etwa 50 atm erreicht und die Temperatur ist auf etwa 800°C angestiegen. Beginnend mit diesem Moment wird Treibstoff (Dieselöl = Motorin) in den Zylinder eingespritzt, und zwar bei so hohem Druck, dass er sehr fein versprüht wird. Der Dieselmotor hat keine Zündkerzen. Die Verbrennung des Treibstoffs erfolgt durch Selbstzündung beim Kontakt mit der heißen Luft aus dem Zylinder. Der reale Funktionszyklus wird mit einem idealen Zyklus, dem **Diesel-Zyklus**, gebildet aus zwei Adiabaten, einer Isobaren und einer Isochoren, angenähert beschrieben (Abb.1.6.4).

Kältemaschinen

Die Kältemaschinen übernehmen die Wärme Q_p von einer kalten Quelle und übertragen sie einer warmen Quelle, wobei die mechanische Arbeit L verbraucht wird. Diese wird ebenfalls in Wärme Q_c umgewandelt und der warmen Quelle übertragen. Im Fall der Wärmepumpe definiert man ihre Effizienz wie folgt:

$\epsilon = \frac{|Q_c|}{L}$. Die Wärmepumpe wird zum Erwärmen der warmen Quelle verwendet. Im Falle des Kühlschranks besteht das Interesse darin, eine möglichst große Wärmemenge aus seinem Inneren zu entfernen. Also

definiert man seine Effizienz wie folgt: $\epsilon = \frac{Q_p}{L}$..

1.6.1. Der Zyklus von Carnot*

Verbunden mit dem Thema der Wärmekraftmotoren stellt sich die Frage: Wenn zwei Wärmespeicher von verschiedener Temperatur gegeben sind, welches ist dann der größtmögliche Wirkungsgrad und unter welchen Bedingungen wird er erreicht?

Die Antwort auf diese Frage wurde von Sadi Carnot formuliert, welcher im Jahr 1824 den idealen Wärmekraftmotor, mit maximalem Wirkungsgrad, erdacht hat. Dieser funktioniert entsprechend einem Zyklus, den man heute **Carnot-Zyklus** nennt, der aus vier reversiblen Prozessen besteht: zwei Isothermen und zwei Adiabaten (Abb.1.6.1.1).

Während einem Zyklus tauscht die Arbeitssubstanz - ν mol eines idealen Gases - Wärme nur mit zwei Wärmespeichern aus. Die Wärme Q_p , die von der warmen Quelle an das Gas abgegeben wird, ist:

$$Q_p = \nu \cdot R \cdot T_c \cdot \ln \frac{V_2}{V_1},$$

und die Wärme Q_c , die vom Gas an die kalte Quelle abgegeben wird, ist:

$$Q_c = \nu \cdot R \cdot T_r \cdot \ln \frac{V_4}{V_3}.$$

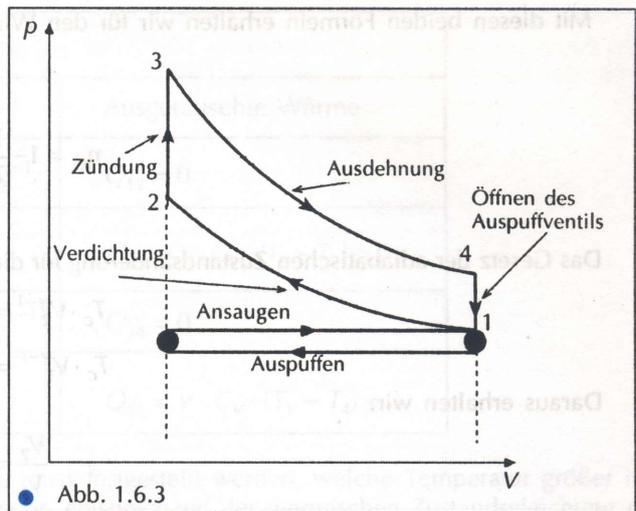


Abb. 1.6.3

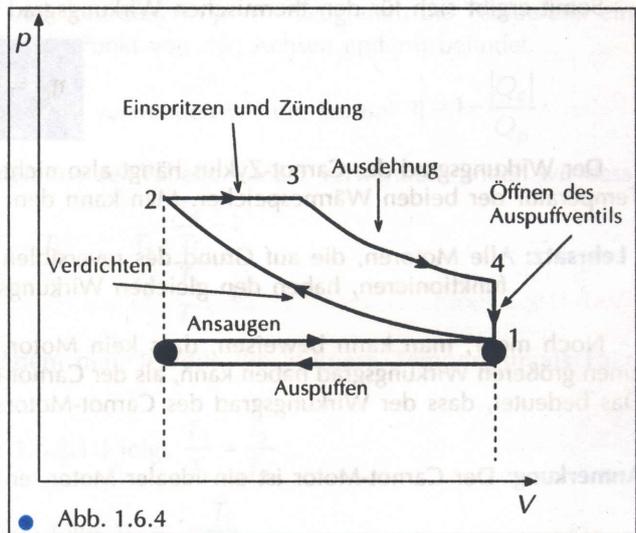


Abb. 1.6.4

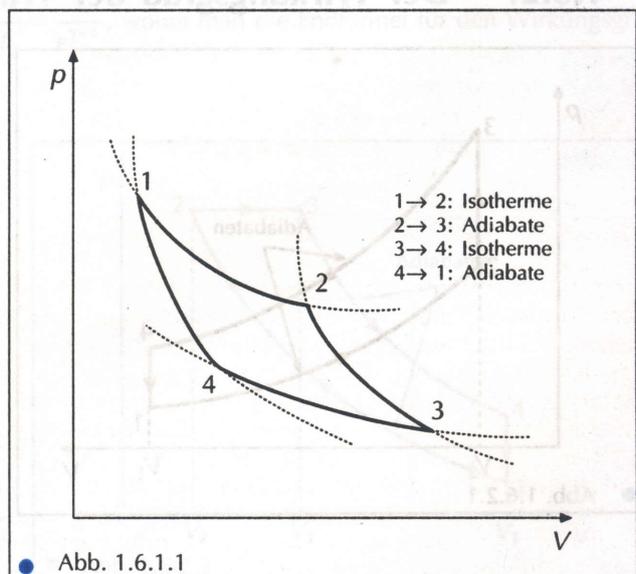


Abb. 1.6.1.1

Mit diesen beiden Formeln erhalten wir für den Wirkungsgrad des Carnot-Zyklus:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_r}{T_c} \cdot \frac{\ln \frac{V_3}{V_4}}{\ln \frac{V_2}{V_1}}$$

Das Gesetz der adiabatischen Zustandsänderung für die Prozesse $2 \rightarrow 3$, bzw. $4 \rightarrow 1$, wird wie folgt geschrieben:

$$T_c \cdot V_2^{\gamma-1} = T_r \cdot V_3^{\gamma-1},$$

$$T_c \cdot V_1^{\gamma-1} = T_r \cdot V_4^{\gamma-1}.$$

Daraus erhalten wir:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

Somit ergibt sich für den thermischen Wirkungsgrad des Carnot-Zyklus die Formel:

$$\eta_C = 1 - \frac{T_r}{T_c}$$

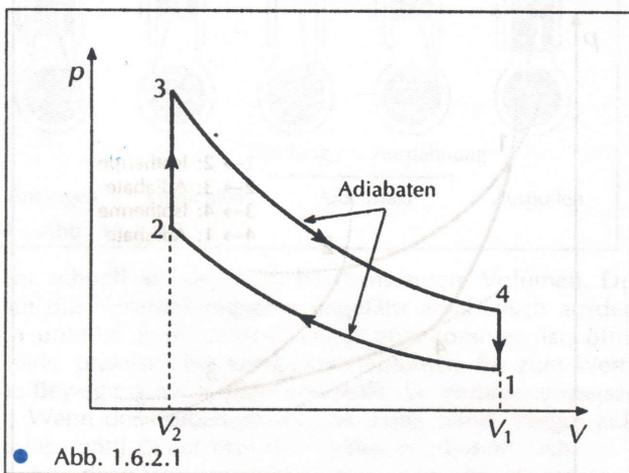
Der Wirkungsgrad des Carnot-Zyklus hängt also nicht von der Art der Arbeitssubstanz ab, sondern nur von der Temperatur der beiden Wärmespeicher. Man kann den **Lehrsatz von Carnot** formulieren:

Lehrsatz: Alle Motoren, die auf Grund des reversiblen Carnot-Zyklus zwischen zwei gegebenen Temperaturen funktionieren, haben den gleichen Wirkungsgrad, unabhängig von der Art der Arbeitssubstanz.

Noch mehr, man kann beweisen, dass kein Motor, der zwischen zwei gegebenen Temperaturen arbeitet einen größeren Wirkungsgrad haben kann, als der Carnot-Motor, der zwischen diesen beiden Temperaturen arbeitet. Das bedeutet, dass der Wirkungsgrad des Carnot-Motors, unter gegebenen Bedingungen, maximal ist.

Anmerkung: Der Carnot-Motor ist ein idealer Motor, er kann nicht **praktisch** realisiert werden.

1.6.2. Der Wirkungsgrad der Wärmekraftmotoren



Wir berechnen im Weiteren den Wirkungsgrad von idealen Zyklen, die den realen Motoren zugeordnet werden und vergleichen ihn mit dem Wirkungsgrad des Carnot-Zyklus. Wir betrachten: a) den Otto-Zyklus; den Diesel-Zyklus; c) den Zyklus von Rankine (Dampfturbine).

Nehmen wir den Otto-Zyklus (Abb. 1.6.2.1). D. Verdichtungsverhältnis sei $\epsilon = V_1/V_2$. Für die Berechnung des Wirkungsgrades verwenden wir die allgemeine Methode, und zwar wird eine Tabelle wie hier in Tabelle 1.6.2.1. aufgestellt.