Thermodynamik

1. Einführung in die Thermodynamik , Grundbegriffe

Bisher:
Wir haben die geordnete Bewegung von Teilchen betrachtet, die mit der Grundgleichung der Mechanik, d.h. der NEWTON`schen Bewegungsgleichung berechnet werden konnte:
→ Stoßvorgänge von zwei Teilchen
→ Bewegung eines starren Körpers
→ kollektive Bewegung von Mikroteilchen in der Hydrodynamik.

Jetzt:
Wir betrachten nun ein makroskopisches System, bestehend aus vielen Mikroteilchen (z.B. 10^{20} Gasmoleküle), die sich ungeordnet (chaotisch) bewegen.

Problem: Die Bahnkurven der einzelnen Teilchen können jedoch nicht berechnet werden, da insbesondere die Anfangsbedingungen (Anfangsort und Anfangsgeschwindigkeit) für jedes Teilchen nicht messbar sind!

⟹ **(1) Statistische Thermodynamik (statistische Mechanik)**
Ermittlung von Verteilungsfunktionen, z.B. für den Ort bzw. die Geschwindigkeit der Teilchen und Berechnung von gewichteten Mittelwerten.

⟹ **(2) Phänomenologische Thermodynamik (makroskopische Thermodynamik)**
Beschränkung auf messbare Eigenschaften des makroskopischen Systems wie z.B. Druck, Volumen, Temperatur, und eine Theorie über den Zusammenhang dieser physikalischen Größen.

Ziel: Wir wollen die Denkweise der makroskopischen Thermodynamik kennenlernen und dabei an geeigneten Stellen auf die Mikrophysik blicken, wobei wir Vorstellungen der Atom- und Molekülphysik einbeziehen.

Thermodynamische System:

Die Gesamtheit von makroskopischen Objekten wie Gase, Flüssigkeiten und auch Strahlung sowie Gefäßwände und eingesetzte Messgeräte wie z.B. Manometer und Thermometer in welchen die Temperatur eine zentrale Rolle spielt.
→ dabei ist die Zahl der enthaltenen mikroskopischen Objekte stets sehr groß (z.B. 10^{20} Teilchen).
→ die Stoffmenge oder Objektmenge, die sich auf die mikroskopischen Objekte bezieht, hat die Einheit Mol.

Die Anzahl der Teilchen pro Mol wird durch die **AVOGADRO-Konstante** N_A definiert**:**

$$N_A = 6{,}02214179 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen/mol} \sim 6{,}022 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen/mol}$$

Klassifizierung der Wechselwirkung eines thermodynamischen Systems mit der Umgebung:

offen → Sowohl ein Stoffaustausch als auch ein Energieaustausch ist möglich.

geschlossen → Kein Stoffaustausch, aber Energieaustausch ist möglich.

adiabatisch → Die Systemgrenzen sind für die Energieform Wärme undurchlässig.

abgeschlossen → Eine Wechselwirkung zwischen System und Umgebung ist unmöglich.

Temperaturbegriff:

Wärme ist ungeordnete Bewegung der Mikroteilchen (Atome/Moleküle).
Die **Intensität der Bewegung der Mikroteilchen** wird nach außen durch die **Temperatur** repräsentiert.
Da die Temperatur für einen Körper konstant ist, die einzelnen Atome/Moleküle jedoch völlig unterschiedliche Geschwindigkeiten haben, stellt die **Temperatur eine statistische Größe** dar!

Man kann erwarten, dass die **Temperatur** ein Maß für die **„mittlere kinetische Energie“** der Atome/Moleküle ist:

$$\boxed{\langle E_{kin} \rangle = \frac{m_T}{2} \cdot \langle \mathrm{v}^2 \rangle = \frac{f}{2} \cdot k_B \cdot T \sim T}$$

T : thermodynamische Temperatur (absolute Temperatur)
m_T : Masse eines Teilchens
f : Anzahl der Freiheitsgrade des Teilchens
k_B : Boltzmann Konstante
$\langle v^2 \rangle$: mittlere Geschwindigkeitsquadrat des Teilchens
$\langle E_{kin} \rangle$: mittlere kinetische Energie des Teilchens

f=3 Atom
f=6 gewinkeltes Molekül
f=5 lineares Molekül

k_B = 1,38·10^{-23} Ws/K

Luft:
$T = 300K$: $\sqrt{\langle \mathrm{v}^2 \rangle} = 500\, m/s$

$T = 3000K$: $\sqrt{\langle \mathrm{v}^2 \rangle} = 1600\, m/s$

Die thermodynamische Temperatur T besitzt die Maßeinheit Kelvin: $[T]$ = 1 K
Die Temperatur T ist eine Zustandsgröße! Die Änderung einer Zustandsgröße hängt nur vom Ausgangs- und Endzustand ab. Sie ist unabhängig von dem Weg der Prozessführung zwischen Ausgangs- und Endzustand!

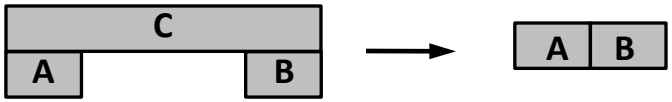
Das Kelvin ist der 273,16-te Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes von Wasser.
Im Tripelpunkt befinden sich alle drei Phasen im Gleichgewicht, d.h. die feste, flüssige und gasförmige Phase werden gleichzeitig beobachtet. Tripelpunkt von Wasser (H_2O): T=273,16 K, p=6,105 $mbar$

Celsius-Skala:
Eispunkt von Wasser T_E = 273,15 K (0°C) und Siedepunkt T_S = 273,15 K (100°C) bei p = 1,01325 *bar.*

$$T[°C] = T[K] - 273{,}15 \qquad \Delta T[K] = 1K = \Delta T[°C] = 1°C$$

Es gibt einen nicht zu unterschreitenden Nullpunkt der thermodynamischen Temperatur:
T = 0 K = -273,15 °C (**NERNST‘sche Wärmesatz – 3. Hauptsatz der Thermodynamik**).
Der 3. Hauptsatz ist kein Erfahrungssatz, sondern ein Ergebnis der Quantenphysik!

Für die Zustandsgröße Temperatur lässt sich ein **0. Hauptsatz der Thermodynamik** formulieren:
„Befinden sich zwei Körper *A* und *B* im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten Körper *C*, so stehen sie auch untereinander im Gleichgewicht."



<u>Thermodynamisches Gleichgewicht</u>:

Ein thermodynamisches System ist dann im Gleichgewicht, wenn sich makroskopische physikalische Größen, z.B. Druck, Temperatur, …, zeitlich nicht mehr ändern und dabei keine äußeren Hemmnisse im Wege stehen.

Extremalprinzip in der Natur

<u>Mechanisches System</u>:
potentielle Energie erreicht im Gleichgewicht ein Minimum (es wirkt keine Kraft): $E_{pot} \rightarrow$ Min

<u>Thermodynamisches System</u>:
Die freie Enthalpie G erreicht im Gleichgewicht ein Minimum: $G \rightarrow$ Min
Die Entropie S erreicht im Gleichgewicht ein Maximum: $S \rightarrow$ Max

Beispiel: Temperaturausgleich $T_1(\vec{r}_1,t) > T_2(\vec{r}_2,t) \rightarrow \langle T \rangle = T_0 = T(\vec{r}_1) = T(\vec{r}_2) = const.$

Die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes dauert theoretisch unendlich lange ($t \rightarrow \infty$) und ist grundsätzlich irreversibel, d.h. der Prozess ist ohne äußere Einwirkung nicht umkehrbar.

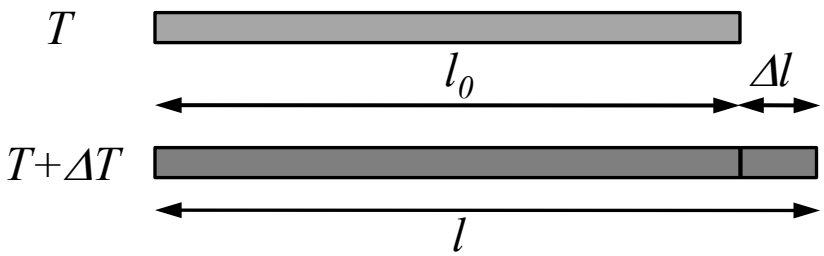
Der thermodynamische Gleichgewichtszustand wird durch Zustandsgrößen (z.B. Druck p, Volumen V, Temperatur T, …) charakterisiert.

Die mathematische Beziehung zwischen den Zustandsgrößen nennt man Zustandsgleichung.

1.1 Wärmeausdehnung und Temperaturmessung

Wie legt man eine Temperaturskala fest?
Man nutzt physikalische Vorgänge , die einfach und reproduzierbar von der Temperatur abhängen.

(a) Längenausdehnung eines Stabes



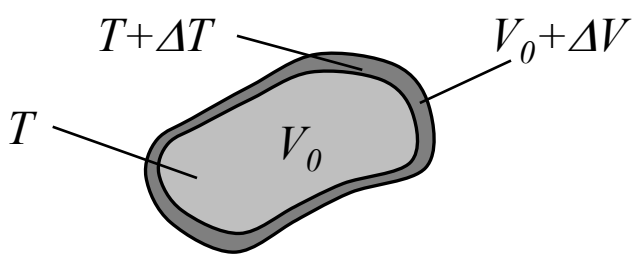
$$\left.\begin{array}{l}\Delta l \sim \Delta T \\ \Delta l \sim l_0\end{array}\right\} \quad \Delta l = \beta \cdot l_0 \cdot \Delta T$$

β: lineare thermische Ausdehnungskoeffizient

$$\boxed{l = l_0 + \Delta l = l_0 \cdot (1 + \beta \cdot \Delta T)}$$

$$[\beta] = 1\,K^{-1} \qquad \beta = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{dl}{dT}$$

(b) Volumenausdehnung



$$l^3 = l_0^3 \cdot (1 + \beta \cdot \Delta T)^3 \qquad l_0^3 = V_0$$

$$V = V_0 \cdot \left(1 + 3\beta \cdot \Delta T + 3\beta^2 \cdot \Delta T^2 + \beta^3 \cdot \Delta T^3\right)$$

$\beta\Delta T$<<1 → nur linearer Term wird berücksichtigt!

$$\boxed{V = V_0 \cdot (1 + 3\beta \cdot \Delta T) = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T)}$$

$\alpha=3\beta$: kubische thermische Ausdehnungskoeffizient

$$[\alpha] = 1\,K^{-1} \qquad \alpha = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{dV}{dT}$$

<u>Mangel der Temperaturskala</u>:

(1) Linearer Ansatz ist einen Näherung
(2) β und α sind selbst temperaturabhängig
(3) β und α sind materialabhängig

Ziel: materialunabhängige Temperaturskala

1.2 Das ideale Gase - Gasthermometer

Modell ideales Gas: (1) kein Eigenvolumen der Gasteilchen, d.h.
die Gasteilchen werden als Punktmassen betrachtet.

(2) keine Wechselwirkungskräfte zwischen den Gasteilchen, d.h.
der mittlere Abstand der Teilchen ist hinreichend groß (Druck ist klein!).

$$V = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T) \quad \rightarrow \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0 \cdot \Delta T} = \frac{V - V_0}{V_0 \cdot (T - T_0)} \qquad V = V(T)?$$

Ideales Gas, d.h. $p \rightarrow 0$ und p = const. :

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} = const. \rightarrow V(T) = V_0 \cdot \frac{T}{T_0}$$

$$\alpha\,(p \rightarrow 0) = \frac{V_0 \cdot \frac{T}{T_0} - V_0}{V_0 \cdot (T - T_0)} = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273{,}16K} = 0{,}003660858K^{-1}$$

T_0: Temperatur des Tripelpunktes von Wasser

$$\boxed{V = V_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T) = V_0 \cdot [(1 + \frac{1}{T_0} \cdot (T - T_0)] = \frac{V_0}{T_0} \cdot T = V_0 \cdot 0{,}003660858K^{-1} \cdot T \sim T}$$

Ein ideales Gas ergibt eine materialunabhängige und lineare Beziehung zwischen V und T.
→ Anwendung zur Eichung von Flüssigkeitsthermometern und Thermoelementen.

Beispiele:

Material	$\beta \cdot 10^6$ ***in*** K^{-1} ***(100 °C)***
Quarzglas	0,510
Pyrexglas	3,0
„Jenaer Glas“	8,08
Eisen	12,0
Kupfer	16,7
Aluminium	23

Material	α ***in*** K^{-1} ***(18°C)***
Ethylalkohol	0,00141
Hg	0,000181

Material	α ***in*** K^{-1} ***(0°C und 100 °C)***
Luft	0,003675
H_2	0,003662
He	0,003660
Ar	0,003676
CO_2	0,003726

ideales Gas:

$$\alpha = 0{,}003660858\ K^{-1}$$

Temperaturskalen

Celsius-Skala

Fixpunkte:
Eispunkt (0°C) und Siedepunkt (100°C) von Wasser bei Normaldruck.

Fahrenheit-Skala (USA)

Fixpunkte:
Salmiak-Schnee-Mischung (0°F) und leicht erhöhte Körpertemperatur des Menschen (100°F).
T [°C] ~ 5/9 · (T [°F] - 32)

1.3 Die Wärmemenge Q und spezifische Wärmekapazität c

Helmholtz, Mayer → **Wärme ist eine Energieform**

$$dQ \sim dT$$

$$dQ \sim m$$

$$\boxed{\begin{aligned} dQ &= m \cdot c(T) \cdot dT \\ \Delta Q &= \int_{T_1}^{T_2} m \cdot c(T) \cdot dT \end{aligned}}$$

Q : Wärmemenge
[Q] = 1 $Joule$=1J=1 $kg{\cdot}m^2/s^2$=1Nm=1Ws=0,2338 cal

c : spezifische Wärmekapazität (spezifische Wärme)
[c] = 1 $Joule/(kg{\cdot}K)$

Bei kleinen Temperaturdifferenzen ΔT kann man die spezifische Wärme c als konstant annehmen.

$$\boxed{\Delta Q = \int_{T_0}^{T} m \cdot c \cdot dT = m \cdot c \cdot \Delta T = m \cdot c \cdot (T - T_0)}$$

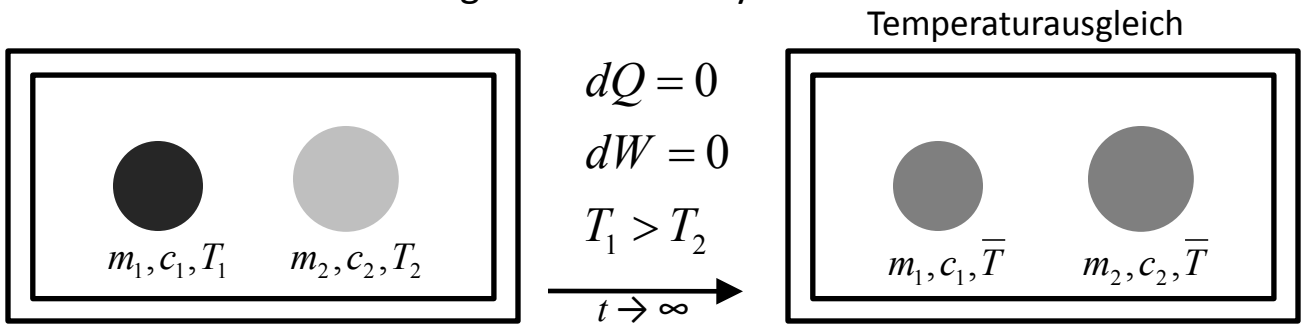
1.4 Temperaturausgleich und Kalorimetrie

Körper unterschiedlicher Temperatur, die durch einen Wärmeübertragungsmechanismus miteinander in Kontakt stehen, gleichen ihre Temperaturen (Mischungstemperatur $\overline{T}$) an → .

$$\boxed{T_{heiß} > \overline{T} > T_{kalt}}$$

Wir betrachten ein ideales Kalorimeter, d.h. ein abgeschlossenes System, wobei die eingebrachte Masse und Wärmemenge der Körper erhalten bleibt.

abgeschlossenes System



Bilanz der Wärmemenge

$$\underbrace{m_1 \cdot \int_{T_0}^{T_1} c_1 \cdot dT + m_2 \cdot \int_{T_0}^{T_2} c_2 \cdot dT}_{\sum Q_{vorher}} = \underbrace{m_1 \cdot \int_{T_0}^{\overline{T}} c_1 \cdot dT + m_2 \cdot \int_{T_0}^{\overline{T}} c_2 \cdot dT}_{\sum Q_{nachher}}$$

$$\equiv$$

$$\underbrace{m_1 \cdot \int_{\overline{T}}^{T_0} c_1 \cdot dT + m_1 \cdot \int_{T_0}^{T_1} c_1 \cdot dT}_{m_1 \cdot \int_{\overline{T}}^{T_1} c_1 \cdot dT} = \underbrace{m_2 \cdot \int_{T_2}^{T_0} c_2 \cdot dT + m_2 \cdot \int_{T_0}^{\overline{T}} c_2 \cdot dT}_{m_2 \cdot \int_{T_2}^{\overline{T}} c_2 \cdot dT}$$

abgegebene Wärmemenge ΔQ_1 von m_1 mit der höheren Anfangstemperatur. = aufgenommene Wärmemenge ΔQ_2 von m_2 mit der geringeren Anfangstemperatur.

Bei kleinen Temperaturdifferenzen können wir eine konstante spezifische Wärme annehmen:

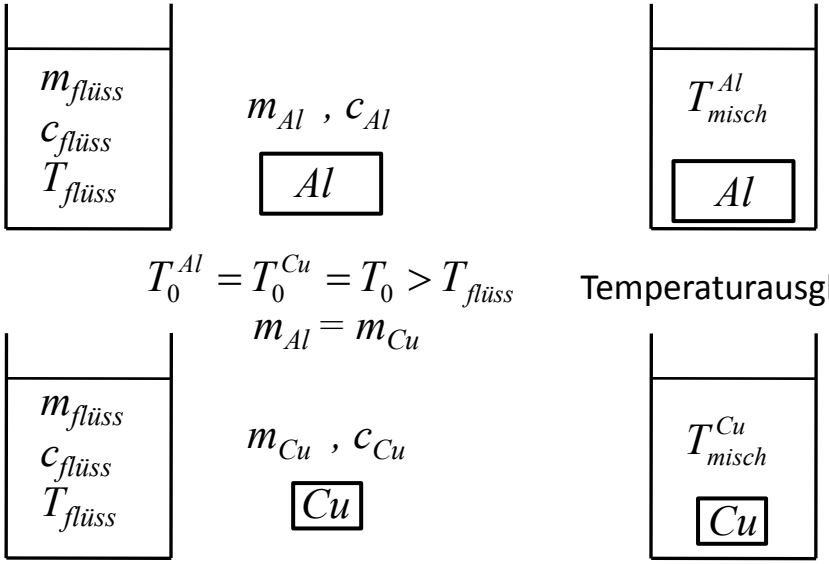
$$c \sim \bar{c} = const.$$

$$\boxed{m_1 \cdot \bar{c}_1 \cdot \left(T_1 - \bar{T}\right) = m_2 \cdot \bar{c}_2 \cdot \left(\bar{T} - T_2\right)}$$

Diese Beziehung kann zur experimentellen Bestimmung der spezifischen Wärme von Stoffen verwendet werden. Bei einem realen Kalorimeter müssen zusätzlich die Wärmeverluste durch die Wände des Kalorimeters und eingesetzte Thermometer berücksichtigt werden!

Experiment zur spezifischen Wärme:

Zwei identische, ideale Kalorimeter sind jeweils mit einer Flüssigkeit der Masse $m_{flüss}$ mit der Temperatur $T_{flüss}$ gefüllt. Zwei Metallstücke aus Kupfer und Aluminium mit der gleichen Masse, $m_{Cu} = m_{Al}$, haben die gleiche Anfangstemperatur $T_0 > T_{flüss}$ und werden jeweils in ein Kalorimeter gebracht. Nach dem Temperaturausgleich wird jeweils die Mischungstemperatur T_{misch} gemessen.



$$\boxed{\begin{array}{l} T_{misch}^{Al} > T_{misch}^{Cu} \\ \rightarrow \quad c_{Al} > c_{Cu} \end{array}}$$

$$c_{Al} = 0{,}921\, J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$c_{Cu} = 0{,}386\, J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$$

Bei gleicher Temperatur
und gleicher Masse
ist eine größere Wärmemenge
in Aluminium gespeichert!

$$\boxed{m_1 \cdot \bar{c}_1 \cdot \left(T_1 - \bar{T}\right) = m_2 \cdot \bar{c}_2 \cdot \left(\bar{T} - T_2\right)}$$

$$m_{Al} \cdot c_{Al} \cdot \left(T_0 - T_{misch}^{Al}\right) = m_{flüss} \cdot c_{flüss} \cdot \left(T_{misch}^{Al} - T_{flüss}\right)$$

$$m_{Cu} \cdot c_{Cu} \cdot \left(T_0 - T_{misch}^{Cu}\right) = m_{flüss} \cdot c_{flüss} \cdot \left(T_{misch}^{Cu} - T_{flüss}\right)$$

$$\frac{c_{Al} \cdot \left(T_0 - T_{misch}^{Al}\right)}{c_{Cu} \cdot \left(T_0 - T_{misch}^{Cu}\right)} = \frac{\left(T_{misch}^{Al} - T_{flüss}\right)}{\left(T_{misch}^{Cu} - T_{flüss}\right)}$$

$$\frac{c_{Al}}{c_{Cu}} = \frac{\left(T_{misch}^{Al} - T_{flüss}\right) \cdot \left(T_0 - T_{misch}^{Cu}\right)}{\left(T_{misch}^{Cu} - T_{flüss}\right) \cdot \left(T_0 - T_{misch}^{Al}\right)} > 1 \qquad T_{misch}^{Al} > T_{misch}^{Cu}$$

$$\rightarrow \qquad c_{Al} > c_{Cu}$$