

## Thermodynamik 1 Kapitel 1

### Kapitel 1: Grundlegende Begriffe

- 1.1 Einige Begriffe  
(Energie, Systeme und Zustandsgrößen, Prozess und Zustandsänderung)
- 1.2 Thermisches Gleichgewicht, Temperatur, Druck
- 1.3 Kinetische Gastheorie
- 1.4 Thermodynamische Temperatur
  - 1.4.1 Internationales Einheitensystem
- 1.5 Thermische Zustandsgleichung, Zustandsgleichung des idealen Gases
- 1.6 Kalorische Zustandsgleichung, Isochore Wärmekapazität

## 1.1 Einige Begriffe

### Kraft – Energie – Leistung

Kraft

$$N(\text{ewton}) = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2}$$

Energie

$$J(\text{oule}) = N \cdot m = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2}$$

Leistung

$$W(\text{att}) = \frac{J}{s} = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^3}$$

$$3600 \text{ kJ} = 3600 \text{ kW} \cdot \text{s} = 1 \text{ kWh}$$

$$1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1 \text{ eV}$$

## 1.1 Einige Begriffe

### Größenordnungen für Energie



von einem Streichholz abgegebene  
 Wärmemenge  $\approx 1000 \text{ J}$



73,5 J kinetische Energie eines Menschen  
 (75 kg) bei Schrittgeschwindigkeit (1,4 m/s)

Beispiele:

kinetische Energie einer Pistolenkugel  $\approx 100 \text{ J}$

38 kJ Energiegehalt von 1 g Fett

98,1 J potentielle Energie von 1 kg Masse auf 10 m Höhe

## 1.1 Einige Begriffe

### Größenordnungen für Energie



$$1 \text{ nJ} = 10^{-9} \text{ J}$$

Aufwand für eine FLOP



$$1,2 \text{ GJ} = 1,2 \cdot 10^9 \text{ J}$$

Energiegehalt eines Blitzes



386,4 kJ Bewegungsenergie  
 eines PKW (1 t) bei 100 km/h

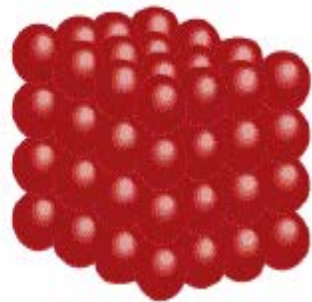


$$56 \text{ TJ} = 56 \cdot 10^{12} \text{ J}$$

Energiegehalt der Atombombe  
 über Hiroshima

## 1.1 Einige Begriffe

### Aggregatzustände



Solid

Festkörper



Liquid

Flüssigkeit



Gas

Gas



kondensiert



fluid

## 1.1 Einige Begriffe

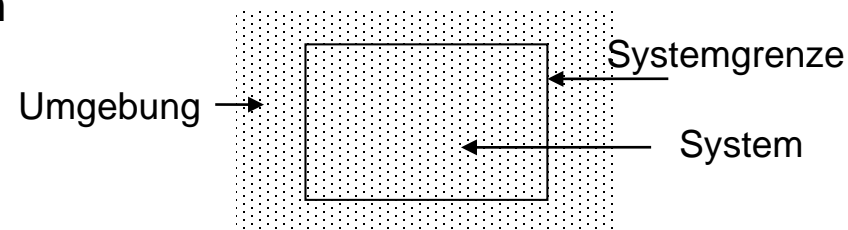
- Bei festen Körpern (z.B. in der Mechanik) ist der Betrachtungsraum meist leicht zu definieren
- Bei der Betrachtung von Fluiden (Gase und Flüssigkeiten) sind die Grenzen häufig nicht offensichtlich

=> Systemgrenzen müssen definiert werden

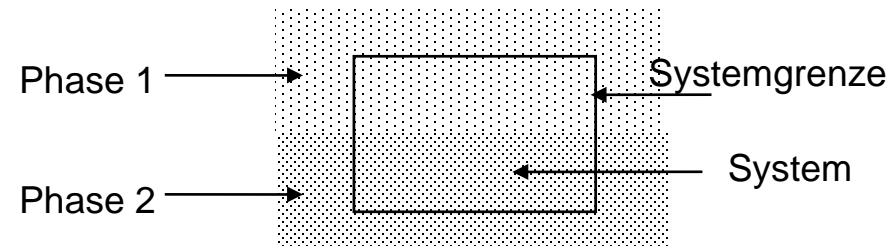
=> **Thermodynamisches System**

- Ein thermodynamisches System besteht aus den Molekülen der Stoffmenge innerhalb von **Systemgrenzen**
- Die Systemgrenze darf sich im zeitlichen Verlauf sowohl hinsichtlich ihrer Lage auch der Größe des eingeschlossene Volumens ändern

### Homogenes System

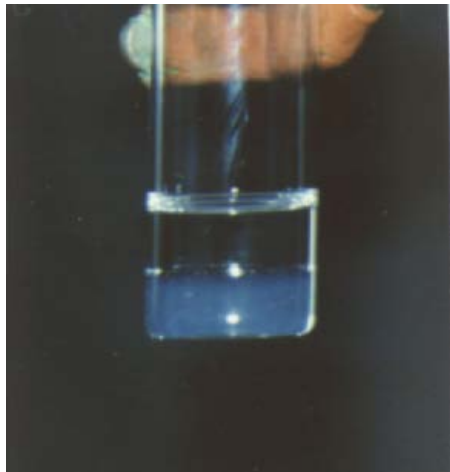


### Heterogenes System

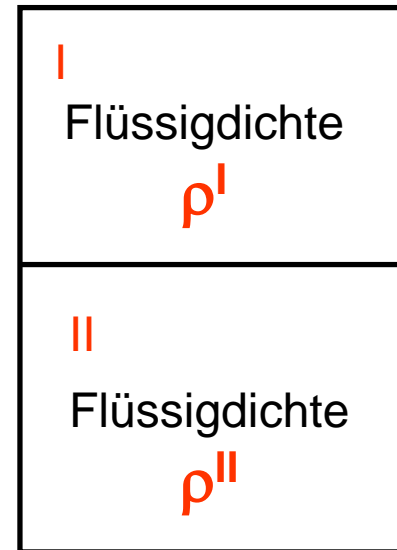
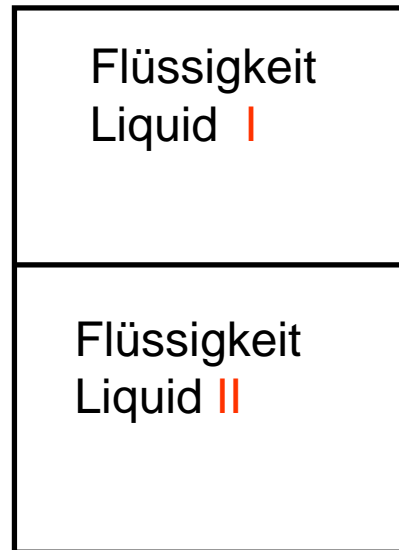


## 1.1 Einige Begriffe

**Phase:** Eine Phase ist ein Stoff (reine Phase) oder eine Mischung mehrerer Stoffe (Mischphase) mit **räumlich konstanten Eigenschaften**. Die Flächen, an denen sich die Eigenschaften ändern, stellen die Phasengrenzen dar.



z.B. Öl + Wasser

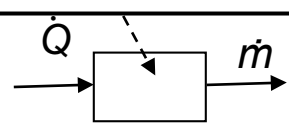
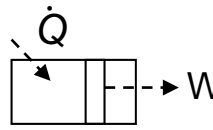
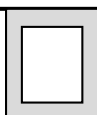


← Phasengrenze

## 1.1 Einige Begriffe

### Thermodynamisches System

Thermodynamische Systeme unterscheiden sich nach der Beschaffenheit ihrer Systemgrenzen.

System	Wirkung der Systemgrenze		Beispiel
	für Materie	für Energie	
<b>offen</b>	durchlässig	durchlässig	Heizungskessel 
<b>geschlossen</b>	undurchlässig	durchlässig	Zylinder mit Kolben 
<b>abgeschlossen</b>	undurchlässig	undurchlässig	Thermoskanne, ideal isolierter Behälter 



## 1.1 Einige Begriffe: Zustandsgrößen

### Zustand und Zustandsgrößen

- Der Zustand eines Systems wird von den unabhängigen Zustandsgrößen (Variablen, Koordinaten) des Systems eindeutig bestimmt.

<b>Zustandsgrößen</b>	
äußere (mechanische) Zustandsgrößen  ⇒ dienen der Lagebeschreibung	innere (thermodynamische) Zustandsgrößen  ⇒ beschreiben den inneren Zustand
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ortshöhe</li> <li>- Lagekoordinaten</li> <li>- Geschwindigkeit (relativ zum Bezugspunkt)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Masse <math>m</math></li> <li>- Volumen <math>V</math></li> <li>- Temperatur <math>T</math></li> <li>- Druck <math>p</math></li> <li>- innere Energie <math>U</math></li> <li>- Dichte <math>\rho</math></li> <li>- ....</li> </ul>

## 1.1 Einige Begriffe: Zustandsgrößen

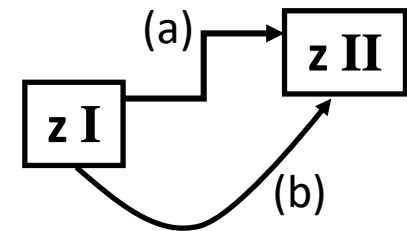
Mathematische Formulierung:  $z = z(x, y, \dots)$

$z$  : abhängige Variable

$x, y$  : unabhängige Variablen

Eigenschaften von Zustandsgrößen:

- Eine Zustandsgröße hängt nur vom Zustand des Systems ab, nicht vom Weg, auf dem dieser Zustand erreicht wurde.



- Mathematisch formuliert:

**Eine Zustandsgröße besitzt ein vollständiges Differential**

- Eine Zustandsgröße  $z$  mit den beiden unabhängigen Variablen  $x$  und  $y$  besitzt ein vollständiges Differential, wenn gilt

**Satz von Schwarz:**

$$dz = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

und

$$\left( \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \right) = \left( \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \right)$$

## 1.1 Einige Begriffe: Zustandsgrößen

### Intensive Zustandsgrößen

- Intensive Zustandsgrößen bleiben bei der Teilung eines Systems (Einfügen einer Trennwand) unverändert  
 → Beispiele: Temperatur  $T$ , Druck  $p$

### Extensive Zustandsgrößen

- Extensive Zustandsgrößen ändern sich bei der Teilung eines Systems; bei homogenen Systemen ändern sie sich im Verhältnis der Größe der Teilsysteme  
 → Beispiel: Masse  $m$ , Volumen  $V$ , innere Energie



Intensiv:

$$T_A = T_B$$

$$p_A = p_B$$

Extensiv:

$$m = m_A + m_B$$

$$U = U_A + U_B$$

- Der Umgang mit extensiven Zustandsgrößen ist unhandlich, da gewisse Koordinaten des Systems (i.d.R. Volumen, Substanzmenge oder Masse) zu unabhängigen Variablen aller extensiven Variablen werden  
 => **Einführung bezogener Zustandsgrößen**

## 1.1 Einige Begriffe: Zustandsgrößen

### Bezogene Zustandsgrößen:

#### Spezifische Zustandsgrößen

- Als spezifische Zustandsgrößen werden auf die **Masse  $m$**  bezogene extensive Zustandsgrößen bezeichnet

→ Beispiele:	spezifisches Volumen	$v = V / m$	[m <sup>3</sup> /kg]
	spezifische innere Energie	$u = U / m$	[J/kg]

#### Molare Zustandsgrößen:

- Als molare Zustandsgrößen werden auf die **Substanzmenge  $n$**  bezogene extensive Zustandsgrößen bezeichnet

→ Beispiele:	molares Volumen	$v_m = V / n$	[m <sup>3</sup> /mol]
	molare innere Energie	$u_m = U / n$	[J/mol]

- Der Index „m“ entfällt häufig; der Unterschied zwischen molaren und spezifischen Größen ergibt sich dann allein aus den Einheiten

## 1.1 Einige Begriffe: Zustandsgrößen

### Substanzmenge $n$

- Die Einheit der Substanzmenge ist das „Mol“, als Einheit „mol“ geschrieben
- 1 mol entspricht  $N_A$  Teilchen (Atome oder Moleküle; Avogadro-Konstante,  $N_A \approx 6,022 \cdot 10^{23}$  Stück)
- Ein Mol  $C^{12}$ -Atome wiegt sehr genau 12 g. Ein  $C^{12}$ -Atom besitzt 6 Protonen, 6 Neutronen und 6 Elektronen; natürlicher Kohlenstoff auf der Erde besteht zu 98,89 % aus  $C^{12}$ .

### Dichten

- Bei der molaren und der spezifischen Dichte werden Masse bzw. Substanzmenge auf das Volumen bezogen
  - **(Spezifische) Dichte:**  $\rho = m / V = v^{-1}$  [kg/m<sup>3</sup>]
  - **Molare Dichte:**  $\rho_m = n / V = v_m^{-1}$  [mol/m<sup>3</sup>]
- Auch für andere Größen lassen sich „Dichten“ formulieren (z.B. Dichte der inneren Energie) – sind aber in der Thermodynamik unüblich
- Molare und spezifische Zustandsgrößen bleiben bei der Teilung homogener Systeme gleich; bei der Teilung inhomogener Systeme verändern sie sich aber i.d.R. doch

## 1.1 Einige Begriffe: Zustandsgrößen

- Mit der **Molmasse**  $M$  [kg/mol] gilt zwischen der Masse  $m$  und der Substanzmenge  $n$  die Beziehung

$$m = n \cdot M$$

- Die Molmasse entspricht der Masse von  $N_A$  Molekülen eines bestimmten Typs (bzw. bei Mischungen der durch die Zusammensetzung definierten molekularen Verteilung)
- Für die Umrechnung von Zustandsgrößen (extensiv, spezifisch, molar) folgt daraus:

$$Z = m \cdot z = n \cdot z_m \quad \Leftrightarrow \quad z_m = z \cdot M \quad \text{bzw.} \quad z = z_m / M$$

$$\text{aber: } \rho_m = \rho / M \quad \text{bzw.} \quad \rho = \rho_m \cdot M$$

- Wir beschränken die Betrachtungen hier auf **einfache Systeme**
  - ⇒ z.B. keine Feld- oder Oberflächeneffekte
  - ⇒ Zustandsgrößen der betrachteten Fluide reichen zur Beschreibung der Systeme

## 1.1 Einige Begriffe: Zustandsänderungen

### Prozess und Zustandsänderung

- Als **Zustandsänderung** wird ein Wechsel von einem Gleichgewichtszustand des Systems zum anderen bezeichnet
- Der Begriff **Prozess** bezeichnet die äußere Einwirkung auf ein System (oder die Folge äußerer Einwirkungen), die zu Zustandsänderungen führt

⇒ „Ein Fluid (Arbeitsmedium) durchläuft einen Prozess“

- **quasi-statische Zustandsänderung:**

Das System durchläuft eine Folge von Gleichgewichtszuständen, d.h. das System befindet sich während der Zustandsänderung zu jedem Zeitpunkt im thermodynamischen Gleichgewicht

- **nicht-statische Zustandsänderung:**

Das System durchläuft eine Folge von Nichtgleichgewichtszuständen

## 1.1 Einige Begriffe: Zustandsänderungen

Viele technische Prozesse können meist als quasi-statische Zustandsänderungen betrachtet werden; es gibt aber auch wichtige Gegenbeispiele (z.B. Kondensationsturbine eines Dampfkraftwerks)

Häufig auftretende Sonderfälle sind:

⇒ **isobare Zustandsänderung**: der Druck bleibt konstant:  $dp = 0$

⇒ **isochore Zustandsänderung**: das Volumen bleibt konstant:  $dv = 0$

⇒ **isotherme Zustandsänderung**: die Temperatur bleibt konstant:  $dT = 0$

⇒ **stationärer Prozess**

○ Bei einem stationären Prozess in einem offenen System bleibt die Masse bzw. die Substanzmenge im System zeitlich konstant:  $dm = dn = 0$

○ Zu jedem Zeitpunkt strömt genauso viel Masse in das System hinein, wie das System verlässt

○ Statt von einem offenen System wird oft auch von einem **Kontrollraum** gesprochen

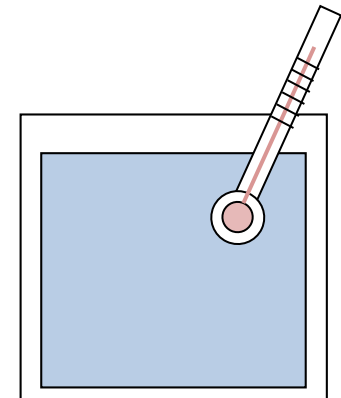


## 1.2 Thermisches Gleichgewicht

### Erfahrungstatsache:

Die Messung der Temperatur eines fluiden Systems ist durch Eintauchen eines Thermometers in das System möglich.

- ⇒ Zwischen Fluid und Thermometer stellt sich bei direktem Kontakt ein **thermisches Gleichgewicht** ein, beide Systeme nehmen die **gleiche Temperatur** an
- ⇒ Die empirische Größe **Temperatur** wird zunächst mit  $\vartheta$  bezeichnet, ihre Beziehung zur **thermodynamischen Temperatur**  $T$  bleibt zunächst offen



## 1.2 Thermisches Gleichgewicht

### Nullter Hauptsatz der Thermodynamik

- Es gibt eine Zustandsgröße Temperatur<sup>1</sup>, von der Art, dass zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht dieselbe Temperatur haben
- Zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten stehen auch untereinander im thermischen Gleichgewicht

System A	System B
-------------	-------------

Thermisches Gleichgewicht:  
 $T_A = T_B$

<sup>1</sup> die Temperatur eines Systems ist eine Zustandsgröße und damit unabhängig von dem Weg, auf dem sie erreicht wurde

Die Temperatur ist eine der wenigen thermodynamischen Zustandsgrößen, für die wir intuitiv ein Gefühl haben

- Leider hat unser subjektives Temperaturempfinden wenig mit der thermodynamischen Temperatur zu tun
- Unser Temperaturempfinden beruht auf der Oberflächentemperatur der Haut, die häufig mehr
  - ⇒ vom Wärmeübergang von Haut zu Umgebung
  - ⇒ von den Kühlmöglichkeiten des Körpers abhängt

## 1.2 Thermisches Gleichgewicht: Temperaturskalen

### Messung der Temperatur

- Schon früh wurden objektive Verfahren für die Temperaturmessung gesucht
- Die Grundidee ist stets die gleiche: Nutzung einer Eigenschaft  $E(\vartheta)$ , die sich in eindeutiger Form mit der Temperatur  $\vartheta$  verändert
- Ist die Variation von  $E$  mit  $\vartheta$  linear, so ergibt sich

$$E(\vartheta) = a + b \cdot \vartheta \quad \Leftrightarrow \quad \vartheta = \frac{E(\vartheta) - a}{b}$$

### Temperaturskalen

- Für die Bestimmung der Parameter  $a$  und  $b$  werden **zwei Fixpunkte** 1 und 2 mit definierter Temperatur  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_2$  benötigt
- Die Parameter  $a$  und  $b$  ergeben sich dann zu
 
$$b = \frac{E(\vartheta_1) - E(\vartheta_2)}{\vartheta_1 - \vartheta_2} \quad \text{und} \quad a = E(\vartheta_1) - \frac{E(\vartheta_1) - E(\vartheta_2)}{\vartheta_1 - \vartheta_2} \cdot \vartheta_1$$
- Die für die Messung der Temperatur benötigten Fixpunkte werden durch so genannte **Temperaturskalen** definiert
- Die historisch verwendeten Temperaturskalen sind rein empirischer Natur

## 1.2 Thermisches Gleichgewicht: Temperaturskalen

### Celsius-Skala (1742)

- **1. Fixpunkt:** Temperatur von Eis/Wasser-Mischung bei Umgebungsdruck (Schmelztemperatur von Eis, Eispunkt), definiert als  $\vartheta = 0 \text{ }^\circ\text{C}$
- **2. Fixpunkt:** Siedendes Wasser bei Umgebungsdruck, definiert als  $\vartheta = 100 \text{ }^\circ\text{C}$   
 (Celsius hat ursprünglich dem Eispunkt die  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  und dem Siedepunkt die  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  zugeordnet; die heute gebräuchliche Umkehrung erfolgte 1747 nach dem Tod von Celsius)

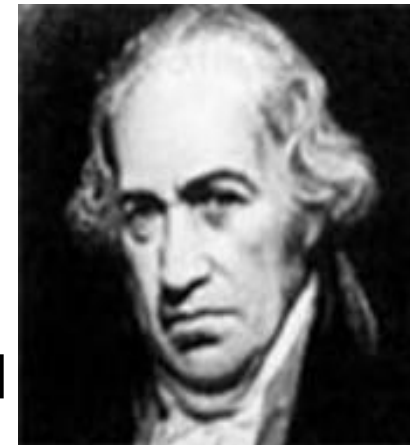


**Anders Celsius**  
(1701-1744)

### Fahrenheit-Skala (1714)

- **1. Fixpunkt:** Schmelztemperatur einer definierten Salzwassermischung, die Ostseewasser nachbilden sollte, definiert als  $\vartheta = 0 \text{ }^\circ\text{F}$
- **2. Fixpunkt:** Typische Körpertemperatur eines Menschen, definiert als  $\vartheta = 100 \text{ }^\circ\text{F}$
- Einheitsschritt wie bei der Rankine-Skala  $\Leftrightarrow \Delta\vartheta [^\circ\text{C}] = 5/9 \cdot \Delta\vartheta [^\circ\text{F}]$
- $0 \text{ }^\circ\text{C}$  entsprechen  $32 \text{ }^\circ\text{F}$   $\Leftrightarrow$  Umrechnungsvorschrift:  

$$\vartheta [^\circ\text{C}] = 5/9 \cdot (\vartheta [^\circ\text{F}] - 32 \text{ }^\circ\text{F})$$



**Daniel Gabriel Fahrenheit**  
(1686-1736)

## 1.2 Thermisches Gleichgewicht: Temperaturskalen

- Weitere Skalen:  
 Newton (~ 1700), Rømer (1701), Réaumur (1730), Delisle (1732), Kelvin (1848)

- **Kelvin-Skala**

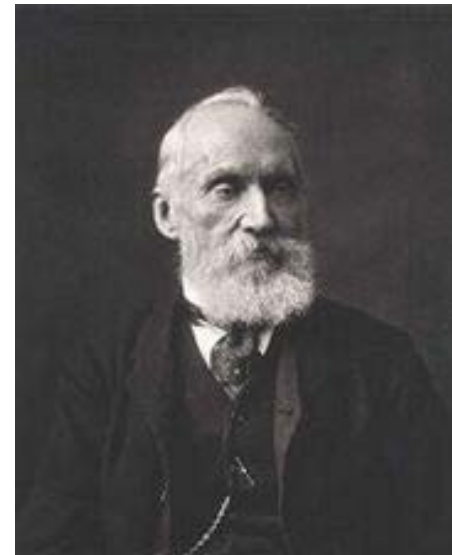
- Für die Thermodynamik ist die Kelvin-Skala (1848) von zentraler Bedeutung

- Die Schrittweite der Kelvin-Temperatur ist an die der Celsius-Skala angelehnt:  $\Delta T \text{ [K]} = \Delta \vartheta \text{ [}^\circ\text{C]}$

⇒ am absoluten Nullpunkt  $T = 0 \text{ K } (\vartheta = -273,15 \text{ }^\circ\text{C})$

⇒ am Eispunkt von Wasser  $T = 273,15 \text{ K } (\vartheta = 0 \text{ }^\circ\text{C})$

⇒ am (Normal-) Siedepunkt von Wasser  $T = 373,15 \text{ K } (\vartheta = 100 \text{ }^\circ\text{C})$



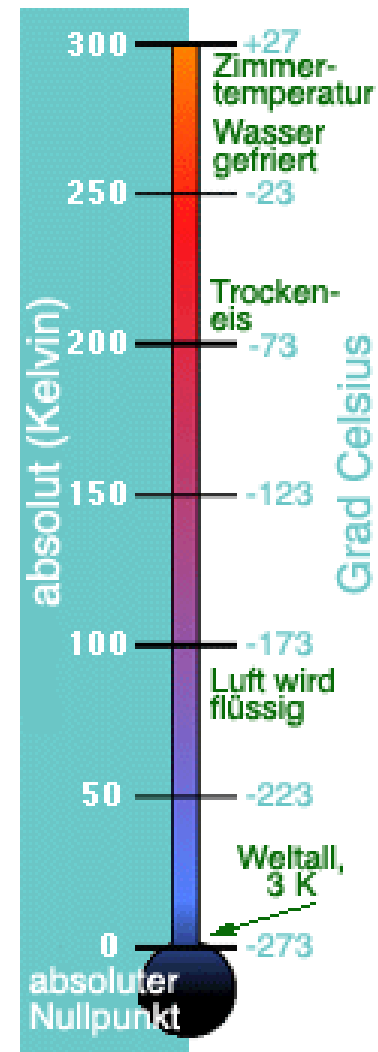
### Die Fixpunkte der Kelvin-Skala sind:

1. der absolute Nullpunkt bei dem alle Moleküle ruhen (0 K)
2. der Tripelpunkt von Wasser (273,16 K)

**William Thomson**

**1. Baron Kelvin  
(1824-1907)**

## 1.2 Thermisches Gleichgewicht: Temperaturmessung



- Neben den definierenden Fixpunkten benötigt die praktische Temperaturmessung noch geeignete, eindeutig von der Temperatur abhängige Materialeigenschaften
- Üblich sind heute Temperaturmessungen auf Basis der ...
  - ... **Volumenausdehnung** einer Flüssigkeit
  - ... Temperaturabhängigkeit der **Thermospannung**
  - ... Temperaturabhängigkeit des **elektrischen Widerstands**
- Bei sehr hohen Temperaturen: Messung der temperaturabhängigen Strahlungsfrequenz die von heißen Körpern bzw. Gasen emittiert wird

## 1.2 Thermisches Gleichgewicht: Temperaturmessung

### Flüssigkeitsthermometer

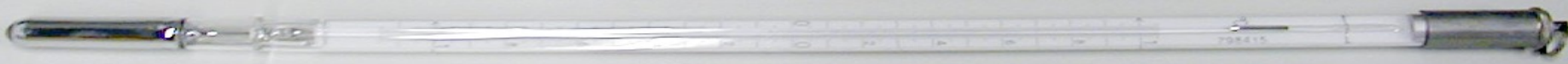
- Flüssigkeitsthermometer basieren auf der Temperaturabhängigkeit des Volumens einer im Thermometer eingeschlossenen Flüssigkeit
- Um die Volumenausdehnung sichtbar zu machen, wird an einer Kapillare abgelesen
  - ⇒ kleine Volumenausdehnung führt zu gut ablesbarem Ausschlag
- Übliche Füllungen sind Quecksilber (hauptsächlich im Laborbereich) oder Alkohol/Wasser-Mischungen
- Flüssigkeitsthermometer können sehr genau sein, können dann aber nur in einem engen Temperaturbereich abgelesen werden (Problem der Länge der Skala)

## 1.2 Thermisches Gleichgewicht: Temperaturmessung

Messkoffer für  $-50$  bis  $105$  °C



Quecksilber-Thermometer für  $-1$  °C bis  $+1$  °C



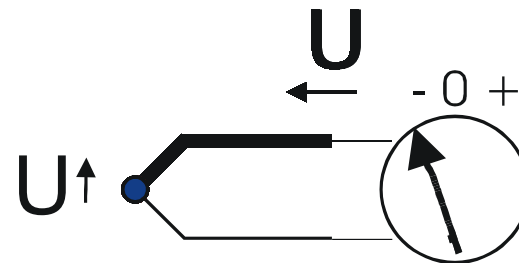
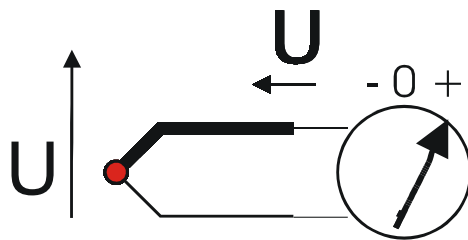
- Technische bzw. wissenschaftliche Bedeutung lässt wegen schlechter Automatisierbarkeit der Messung stark nach



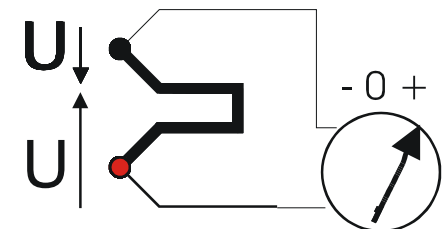
## 1.2 Thermisches Gleichgewicht: Temperaturmessung

### Thermoelemente

- **Thermoelemente** machen sich die Tatsache zunutze, dass an einer Verbindungsstelle zwischen zwei Drähten aus unterschiedlichem Material temperaturabhängige Spannungen auftreten
- Grundsätzlich ist die Thermospannung für absolute Temperaturmessungen geeignet, aber wegen Problemen beim Anschluss an ein Voltmeter (immer ein zweiter Materialwechsel) werden praktisch immer Differenzmessungen durchgeführt



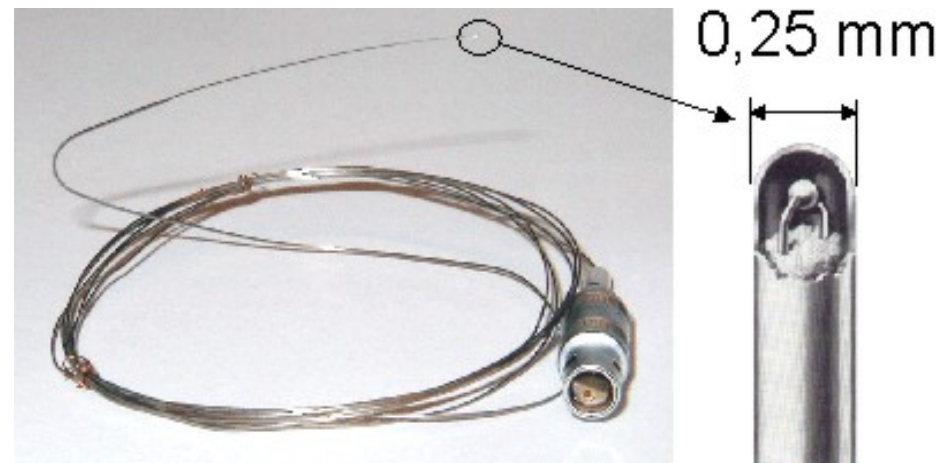
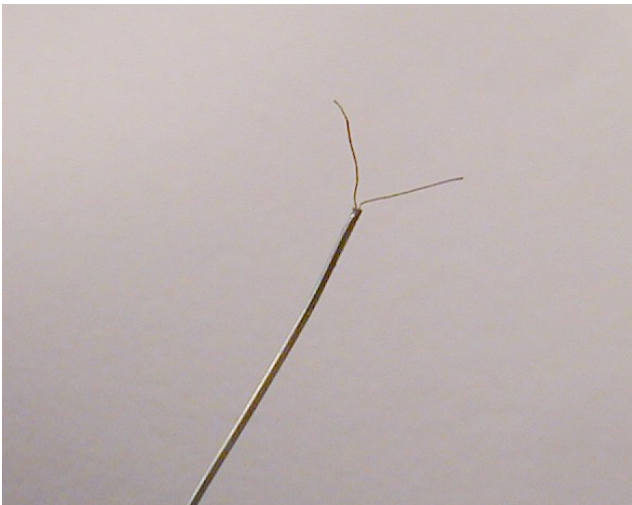
- Die Umgebungstemperatur ist für genaue Messungen kein geeigneter Referenzzustand



⇒ Verwendung einer genau thermostatisierten zweiten Lötstelle (z.B. im Eisbad)

## 1.2 Thermisches Gleichgewicht: Temperaturmessung

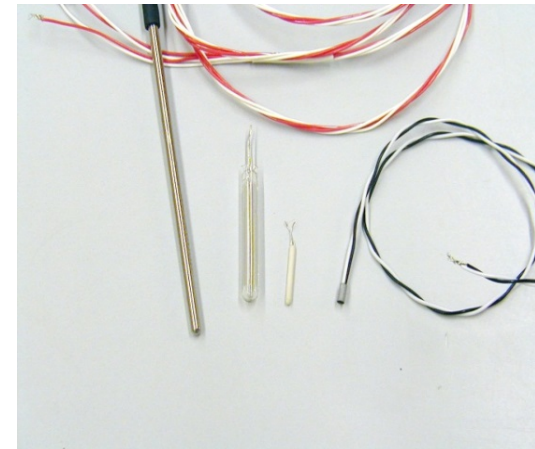
- Thermoelemente können sehr klein gebaut werden, haben kurze Ansprechzeiten, sind robust und lassen sich leicht automatisch auslesen
- Ideal für technische und wissenschaftliche Anwendungen, wenn die Genauigkeitsanforderungen nicht zu hoch sind und die Thermostatisierung der Referenzlötstelle unproblematisch ist



## 1.2 Thermisches Gleichgewicht: Temperaturmessung

### (Platin-) Widerstandsthermometer

- Der Widerstand von Metallen ändert sich ebenfalls in eindeutiger Weise mit der Temperatur
- Für eine genaue Temperaturmessung muss der Widerstand sehr genau gemessen werden (teure Messbrücken) und die Platinwiderstände müssen aufwendig vorbehandelt werden um Alterungseffekte etc. zu vermeiden (teure Thermometer)
- Wird der nötige Aufwand betrieben, ermöglichen Platinwiderstandsthermometer von allen alltagstauglichen genaueste Temperaturmessung
- Die Temperaturmessung lässt sich leicht automatisieren
- Große wissenschaftliche Bedeutung bei hohen Genauigkeitsanforderungen; für technischen Einsatz meist zu teuer

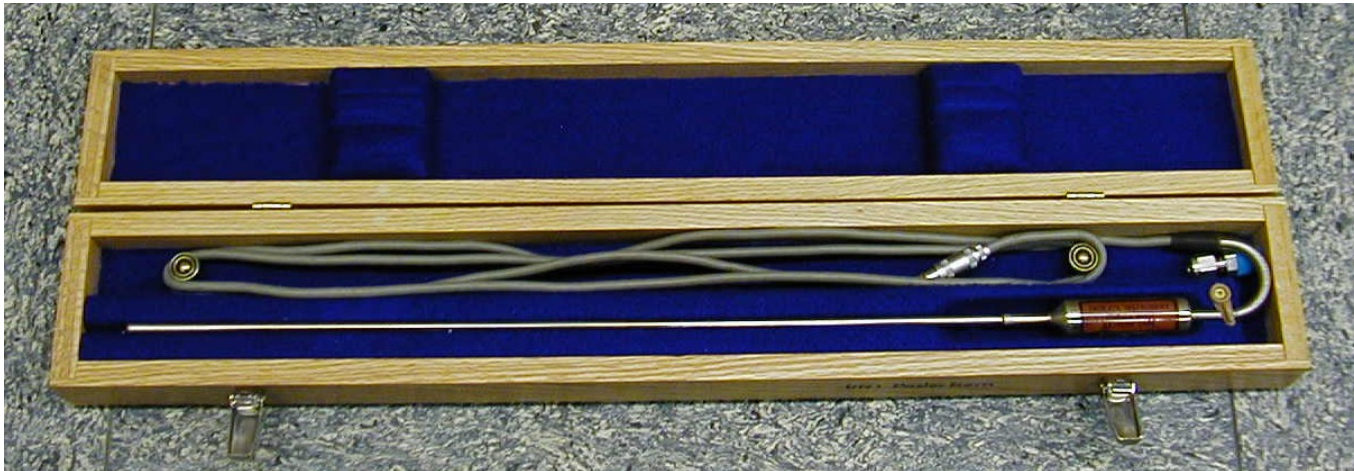


Platin-Widerstandsthermometer in verschiedenen Ausführungen

## 1.2 Thermisches Gleichgewicht: Temperaturmessung

- Die üblichen Klassen von Platin-Widerstandsthermometern sind **PT 100** (etwa 100 Ohm Widerstand) für normale Anwendungen und **PT 25** (etwa 25 Ohm Widerstand) als Referenzthermometer

PT 25-Referenzthermometer



- Es bleibt die Frage: „Wie hängen die verschiedenen empirischen Temperaturskalen mit der wahren thermodynamischen Temperatur zusammen?“

## 1.2 Thermisches Gleichgewicht: Druck

Einheiten

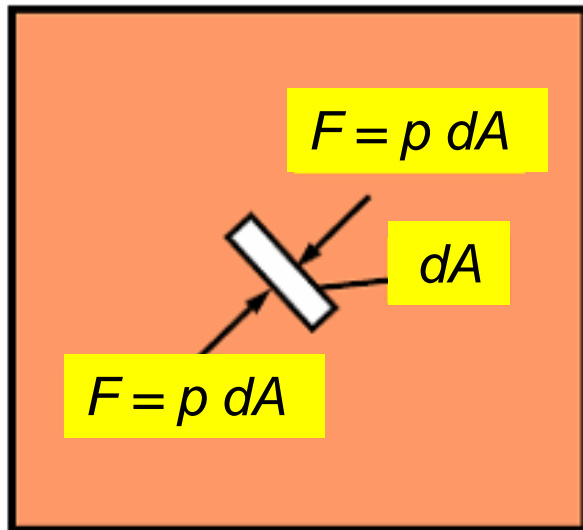
1 Pascal (Pa) = 1 N/m<sup>2</sup> = kg/(ms<sup>2</sup>)

1 atm = 760 mm Hg = 760 Torr

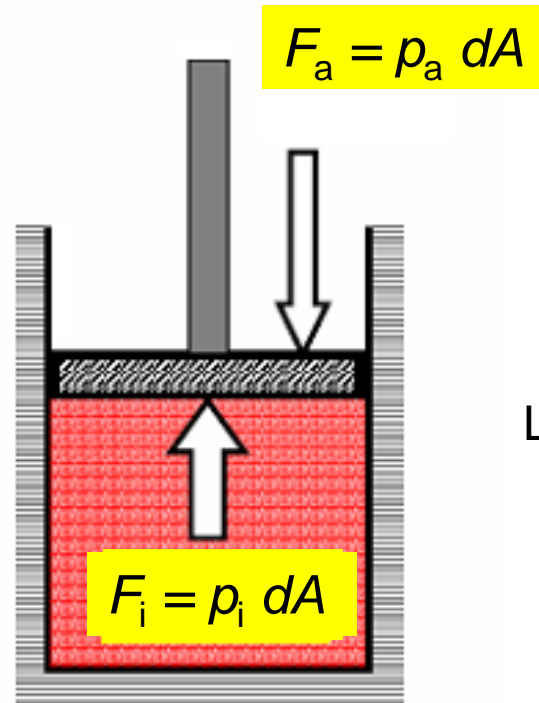
1 atm = 101325 Pa

1 bar = 10<sup>5</sup> Pa = 0,1 MPa

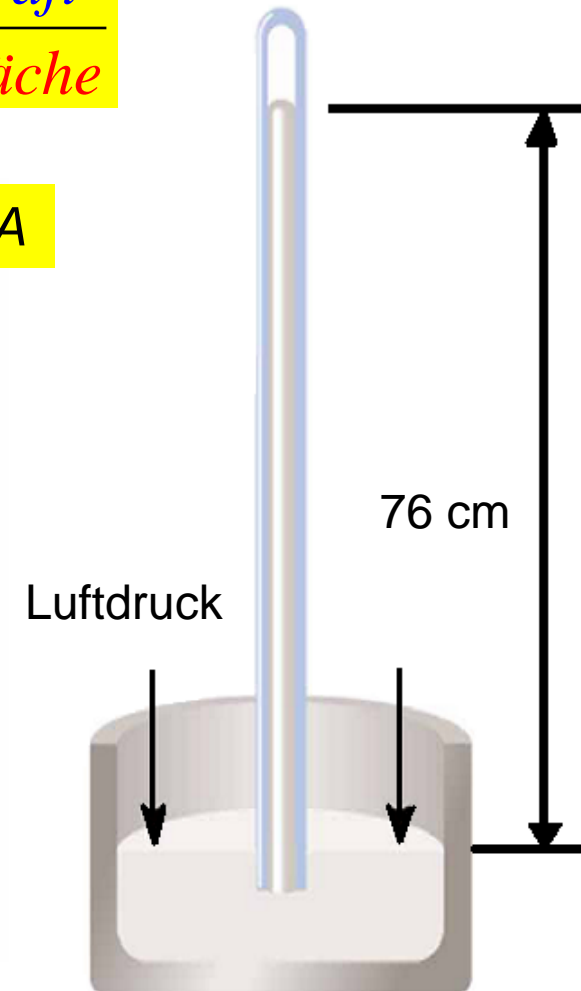
$$\text{Druck} = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}}$$



isotroper Druck  
in Fluiden



Druckkräfte auf  
einen Kolben



Barometer

## 1.2 Thermisches Gleichgewicht: Druck

Bezeichnung	Bereich (mbar)	Anwendungen, Bedeutung
<b>Ultrahochvakuum</b>	$< 10^{-7}$	Wissenschaftliche Forschung, Weltraumsimulation
<b>Hochvakuum</b>	$10^{-7} - 10^{-4}$	Molekulardestillation, Hochvakuumsublimation, Hochvakuum-Schmelzen und Gießen
<b>Feinvakuum</b>	$10^{-4} - 1$	Gefriertrocknung, Sublimative Reinigung, Glühlampenherstellung
<b>Grobovakuum</b>	$1 - 10^3$	Konservierung („Einkochen“), Vakuumverpackung, Destillation unter vermind. Druck Himalaja (8,85 km $\Rightarrow$ 320 mbar)
<b>Normaldruck</b>	um $10^3$	Luftdruck auf Meereshöhe, Sprühtrocknung
<b>Hochdruck</b>	$10^4 - 10^6$	Synthesen (z.B. $\text{NH}_3$ ), Hochdruckgasextraktion (z.B. Entkoffeinierung, Aromen), Untertagespeicherung von Gasen
<b>Höchstdruck</b>	$10^6 - 10^9$	Geologische Prozesse, Diamantsynthese



## 1.2 Thermisches Gleichgewicht: Ideales Gas

- Das Modell des **idealen Gases** ist die einfachste Modellvorstellung von einem gasförmigen Stoff

### Ideale Gase ...

... bestehen aus Atomen / Molekülen ohne räumliche Ausdehnung (Massepunkte)

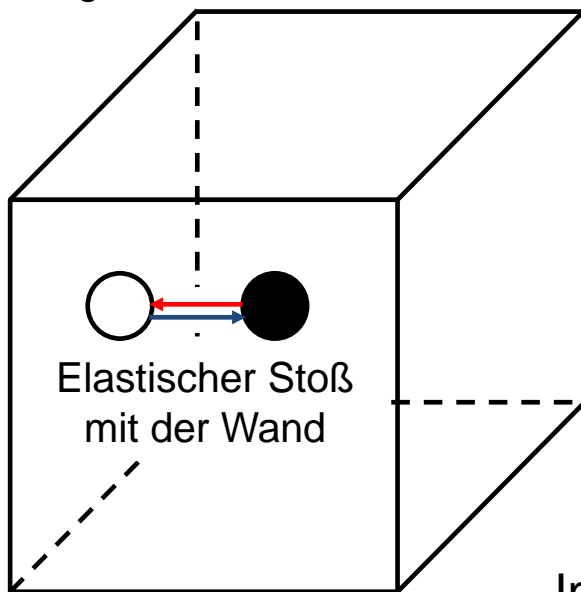
... bestehen aus Atomen / Molekülen die nicht untereinander (keine intermolekularen Kräfte) und mit der Wand nur durch elastischen Stoß wechselwirken

- Das Modell des idealen Gases beschreibt reale Gase nur rudimentär; bei niedrigen Drücken (z.B. Umgebungsdruck) verhalten sich viele reale Gase (z.B. Luft, Stickstoff, Argon, Helium, ...) aber in sehr guter Näherung wie ideale Gase
- Für **einatomige ideale Gase** (Edelgase wie Helium oder Argon) liefert die **kinetische Gastheorie** interessante Aussagen

## 1.3 Kinetische Gastheorie für ideale Gase

Zunächst Betrachtung eines einatomigen idealen Gases (z.B. Argon):

Durch Wände begrenztes Volumenelement



Kinetische Energie des Moleküls:

$$E^*_{kin} = \left( \frac{m^*}{2} c^2 \right)_{\text{vor Stoß}} = \left( \frac{m^*}{2} c^2 \right)_{\text{nach Stoß}}$$

- $c$  = Geschwindigkeit des Moleküls vor dem Stoß
- $-c$  = Geschwindigkeit des Moleküls nach dem Stoß
- $m^*$  = Masse des Moleküls
- $t$  = Zeit

Impulsänderung beim Stoß:  $\Delta I_{1\text{Stoß}} = m^* \Delta c = 2 m^* c$

Kraft = Masse \* Beschleunigung = Impulsänderung / Zeit

⇒ Kraft  $K$  durch Stöße eines Moleküls:  $K_{1\text{Stoß}} = \frac{\Delta I_{1\text{Stoß}}}{\Delta \tau} = \frac{2 m^* c}{\Delta \tau}$



## 1.3 Kinetische Gastheorie für ideale Gase

Betrachtung von  $N$  Molekülen im Volumen  $V$

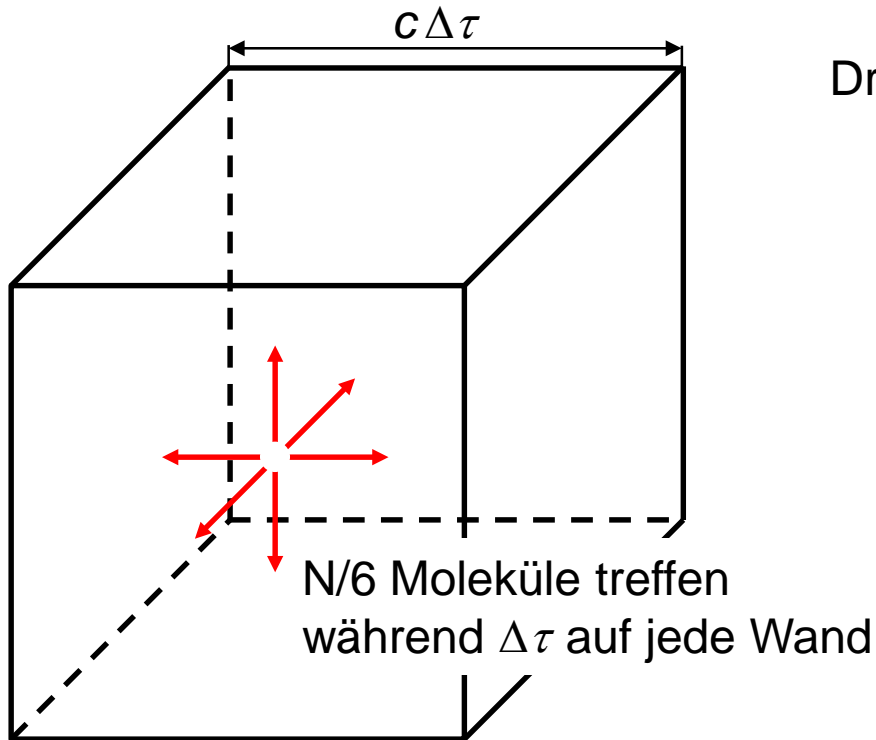
### Annahmen:

- Die Flugrichtungen der Moleküle sind statistisch verteilt, d.h. im Mittel bewegen sich  $N/6$  Moleküle in jede Raumrichtung
- Alle  $N$  Moleküle sind gleich schnell und haben eine mittlere Geschwindigkeit

$$c = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N c_i^2}$$

- Betrachtet wird ein Volumenelement der Kantenlänge  $c \cdot \Delta\tau$

## 1.3 Kinetische Gastheorie für ideale Gase



Druck: 
$$p = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \frac{K_{1\text{Sto\ss}} \cdot N/6}{A}$$

$$\Rightarrow p = \frac{1}{6} \frac{N \cdot c \Delta \tau}{V} K_{1\text{Sto\ss}}$$

$$\Rightarrow p = \frac{1}{6} \frac{N \cdot c \Delta \tau}{V} \frac{2m^* c}{\Delta \tau}$$

$$\Rightarrow p = \frac{2}{3} \underbrace{\left( \frac{m^*}{2} c^2 \right)}_{\text{mittlere kin. Energie}} \cdot \underbrace{\frac{N}{V}}_{\text{Stückzahl-dichte}}$$

⇒ Mikroskopisch kann der Druck also kinetisch gedeutet werden!

## 1.3 Kinetische Gastheorie für ideale Gase

### Übertragung auf makroskopische Größen

- Einatomige ideale Gase können Energie nur in Form von kinetischer Energie speichern
- Erfahrungstatsache: Bei Zufuhr von Energie steigt die Temperatur einatomiger idealer Gase linear an

$$\Rightarrow E^*_{kin} = \frac{m^*}{2} c^2 = \text{const.} \cdot T = \frac{3}{2} k T$$

mit der **Boltzmann-Konstante**  $k = 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

- Erweiterung der Beziehung für  $p$  mit  $N_A$  und Einführung der Substanzmenge

$$n [\text{mol}] = N / N_A,$$

mit der **Avogadro-Konstante**  $N_A = 6,022141 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen/mol}$

$$\Rightarrow p = \frac{2}{3} \left( \frac{3}{2} k T \right) \frac{N}{V} = k \cdot N_A T \frac{n}{V} = R_m \cdot T \cdot \rho_m$$

und mit der **allgemeinen Gaskonstante**  $R_m = k \cdot N_A = 8,314472 \text{ J/(mol K)}$

## 1.3 Kinetische Gastheorie für ideale Gase

⇒ **Mittlere Geschwindigkeit** eines Moleküls, wobei  $M = N_A \cdot m^*$

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{3kT}{m^*}} \cdot \sqrt{\frac{N_A}{N_A}} = \sqrt{\frac{3R_m T}{M}}$$

Dieser Zusammenhang gilt generell und nicht nur für ideale Gase

Beispiele: Wasser bei 300 K:  $\bar{c} = 644$  m/s

Stickstoff bei 300 K:  $\bar{c} = 731$  m/s

Stickstoff bei 100 K:  $\bar{c} = 422$  m/s

Helium bei 300 K:  $\bar{c} = 1367$  m/s

**Die Temperatur ist also ein Maß für die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle**

⇒ **Innere Energie** eines einatomigen idealen Gases

$$U_{\text{Transl}} = N \cdot \frac{3}{2} kT = n \cdot \frac{3}{2} R_m T \quad \text{molar: } u_{\text{m,Transl}} = \frac{3}{2} R_m T$$

## 1.4 Thermodynamische Temperatur

Und was bedeutet das für die **thermodynamische Temperatur**?

$$p = R_m \cdot T \cdot \rho_m = \frac{2}{3} \left( \frac{m^*}{2} \bar{c}^2 \right) \frac{N}{V}$$

⇒ Es gibt einen **absoluten Nullpunkt** der Temperatur, bei dem

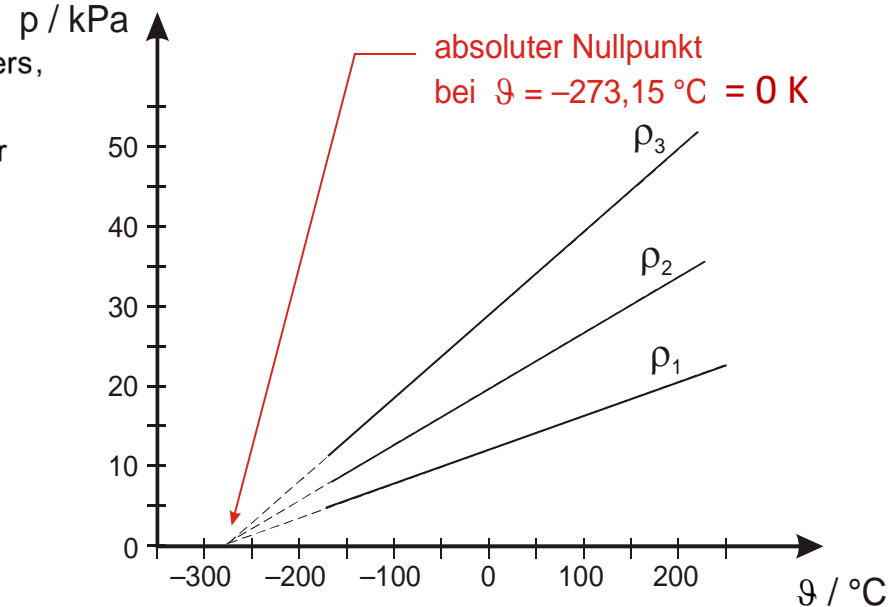
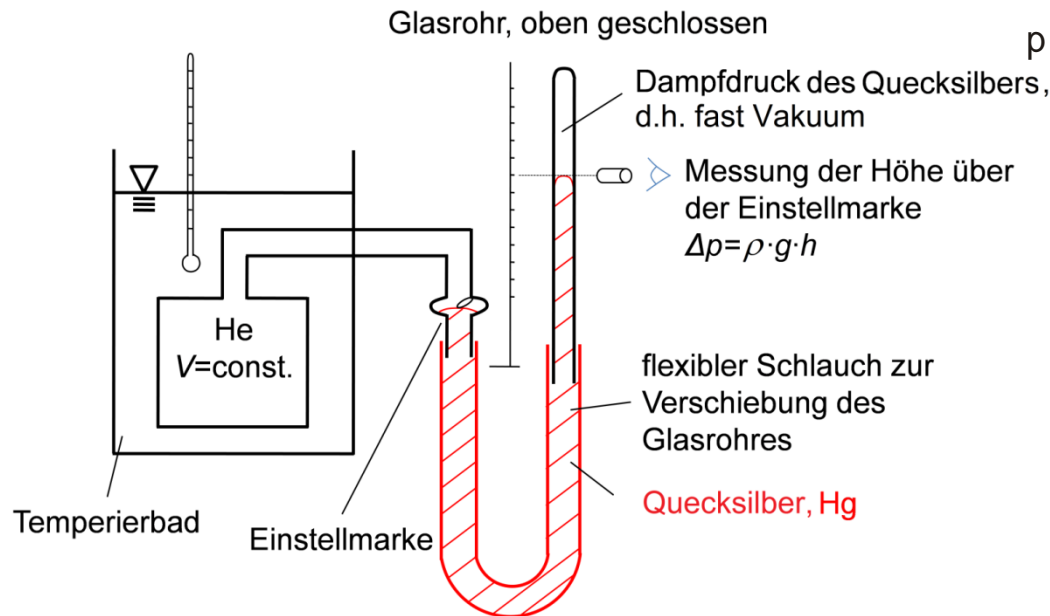
... die Geschwindigkeit aller Atome zu Null wird

... der Druck des idealen Gases bei beliebiger vorgegebener Dichte zu Null wird

... das Volumen des idealen Gases bei beliebigem vorgegebenem Druck zu Null wird

## 1.4 Thermodynamische Temperatur

Die thermodynamische Temperatur lässt sich mit einem idealen (z.B. Helium) Gasthermometer messen:



Die Druckmessung ist heute moderner, aber das Prinzip ist identisch geblieben.

## 1.4 Thermodynamische Temperatur

### Internationale Temperaturskala von 1990 (ITS-90)

- Die Realisierung der thermodynamischen Temperatur  $T$  wird seit 1948 in international verbindlicher Form festgeschrieben
- Die Einheit der thermodynamischen Temperatur ist das Kelvin K

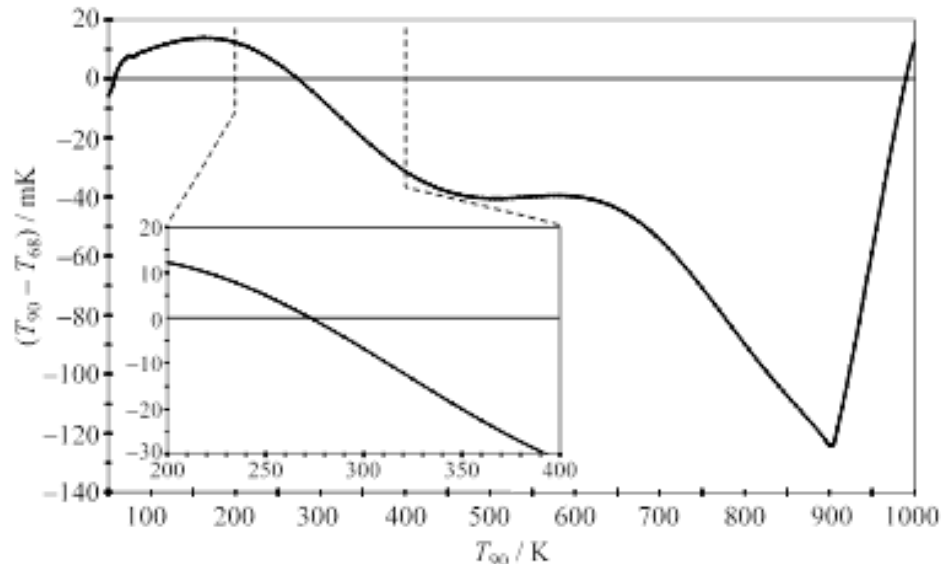
Die für die Kalibrierung von Thermometern benötigten Fixpunkte und die für genaue Messungen zu verwendenden Referenzthermometer sind in den jeweils gültigen Temperaturskalen zu finden (derzeit die **International Temperature Scale, ITS-90**)

Temperaturbereich	Normalgerät	Rechenvorschrift
0,65 K – 13,8 K	Dampfdruck- bzw. Gasthermometer	$T_{90} = f(p)$
13,8 K – 961,78 K	Pt-Widerstandstherm.	$T_{90} = f(R_{Pt})$
> 961,78 K	Strahlungspyrometer	$T_{90} = f(\lambda)$

- Informationen siehe **PTB-Mitteilungen 99 (1989) 411-418**
- Häufig finden sich in der Literatur auch noch Angaben nach der seit 1990 **veralteten** Temperaturskala, der **International Practical Temperatur Scale 1968 (IPTS-68)**

## 1.4 Thermodynamische Temperatur

The formulations which are used today are usually based either on the *International Practical Temperature Scale of 1968 (IPTS-68)* which was defined by Barber (1969) and Preston-Thomas (1976) or on the current *International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)* which was defined by Preston-Thomas (1990). When using equations which are valid on IPTS-68, recent values for the temperature  $T$  have to be converted to this temperature scale before using them in Eq. 3.1. Simple correlations for this conversion were given by Preston-Thomas (1990) and explained later by Rusby (1990); Rusby et al. (1994) gave a revised relation for the conversion of temperatures above 903 K. To give an impression of whether this conversion is relevant for a certain application or not, Fig. 3.1 shows a plot of the temperature shift ( $T_{90} - T_{68}$ ).



**Fig. 3.1.** Illustration of the temperature shift caused by conversions between the ITS-90 temperature scale and the IPTS-68 temperature scale.

- Barber CR (1969) The International Temperature Scale of 1968. *Metrologia* 5: 35–44.  
 Preston-Thomas H (1976) The International Practical Temperature Scale of 1968; amended edition of 1975. *Metrologia* 12: 7–17.  
 Preston-Thomas H (1990) The International Temperature Scale of 1990. *Metrologia* 27: 3–10.  
 Rusby RL (1990) The conversion of thermal reference values to the ITS-90. *J. Chem. Thermodynamics* 23: 1153–1161.  
 Rusby RL, Hudson RP, Durieux M (1994) Revised values for  $(t_{90} - t_{68})$  from 630° C to 1064° C. *Metrologia* 31: 149–153.



## 1.4.1 Internationales Einheitensystem

Internationales Einheitensystem oder SI (frz. Système international d'unités)

Länge	Zeit	Masse	Temperatur	Stoffmenge	Stromstärke
Meter	Sekunde	Kilogramm	Kelvin	Mol	Ampere
m	s	kg	K	mol	A

Abgeleitete SI-Einheiten

Kraft	Druck	Energie	Leistung
Newton	Pascal	Joule	Watt
$N = m \cdot kg/s^2$	$Pa = N/m^2$	$J = N \cdot m$	$W = J/s$

Je nach Region und Fachgebiet werden jedoch auch häufig nicht SI-Einheiten verwendet,

z.B:

- Energie in cal
- Temperatur in °C oder °F
- Länge in inch
- Druck in bar, atm

## 1.5 Thermische Zustandsgleichung

- **Zustandsgrößen**

... werden benötigt, um die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik für konkrete Anwendungen zu formulieren z.B. Druck, Temperatur, Dichte, innere Energie

- **Zustandsgleichungen**

... stellen den Zusammenhang zwischen den Zustandsgrößen eines Systems in Gleichgewichtszuständen dar

... beschreiben die thermodynamischen Eigenschaften von Reinstoffen bzw. Mischungen

... werden benötigt, um mit den allgemeingültigen Hauptsätzen der Thermodynamik konkret rechnen zu können

- Als **thermische Zustandsgrößen** bezeichnet man zunächst die Temperatur  $T$ , den Druck  $p$ , das Volumen  $V$  und die Dichte  $\rho$

## 1.5 Thermische Zustandsgleichung

- Um eine Systemgrößenabhängigkeit der thermischen Zustandsgrößen auszublenden, werden an Stelle des Volumens die bezogenen Größen  $v$ ,  $v_m$  und  $\rho$ ,  $\rho_m$  verwendet
- Auch andere Zustandsgrößen, die sich allein aus Kombinationen von  $T$ ,  $p$ ,  $v$  und  $\rho$  bzw. aus deren Ableitungen berechnen lassen, sind thermische Zustandsgrößen
- Die thermische Zustandsgleichung eines Reinstoffs lautet dann in allgemeiner Schreibweise

$$f(T, p, v) = 0$$

- Mit dem „Zusammensetzungvektor“  $\mathbf{x}$  gilt für Mischungen

$$f(T, p, v, \mathbf{x}) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \text{nächstes Semester}$$

- Die allgemeine Schreibweise der thermischen Zustandsgleichung ist unüblich; üblich sind die Schreibweisen

$$p = p(T, v)$$

$$v = v(T, p)$$

- Für reale Fluide sind diese Beziehungen kompliziert

## 1.5 Thermische Zustandsgleichung

- Aktuelle Forschungsgebiete sind
  - ... die genaue Beschreibung relativ einfacher, technisch relevanter Stoffe (z.B. Luft, Kältemittel, Erdgase ...)
  - ... die ungefähre Beschreibung komplexer Stoffsysteme, wie sie in der chemischen Industrie, der Biologie oder der Medizin vorkommen (z.B. Kunststoffe, Enzyme, ...)
- Die Möglichkeiten zur genauen Beschreibung einfacher, technisch relevanter Stoffsysteme werden später diskutiert
- Stoffdaten komplexer Stoffsysteme werden im Hauptstudium als Wahlfach angeboten
- Hier wird zunächst ein einfacher Ansatz diskutiert um Grundlagen für Überlegungen zu den Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik zu schaffen
- **Ausgangspunkt:**  $p$  und  $v$  sind Zustandsgrößen
  - ⇒ für  $p(T,v)$  und  $v(T,p)$  lassen sich vollständige Differentiale schreiben

$$p = p(T,v) \quad \Rightarrow \quad dp = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv$$

$$p = p(T,v) \quad \Rightarrow \quad dv = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp$$

## 1.5 Thermische Zustandsgleichung

Die partiellen Ableitungen in den vollständigen Differentialen werden durch geeignet definierte Koeffizienten beschrieben:

- **isobarer** ( $p = \text{const.}$ ) **Volumenausdehnungskoeffizient**  $\alpha$

$$\alpha \equiv \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

- **isochorer** ( $v = \text{const.}$ ) **Spannungskoeffizient**  $\beta$

$$\beta \equiv \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

- **isothermer** ( $T = \text{const.}$ ) **Kompressibilitätskoeffizient**  $\gamma$

$$\gamma \equiv -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \Rightarrow -\frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = \frac{1}{pv\gamma}$$

Letzterer ist negativ definiert, um positive Zahlenwerte zu erhalten

## 1.5 Thermische Zustandsgleichung

- Es ist zu beachten, dass  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  zustandsabhängig sind, denn es handelt sich dabei ebenfalls um thermische Zustandsgrößen
- Mit diesen Koeffizienten lässt sich die thermische Zustandsgleichung wie folgt schreiben

Volumenexplizit

$$v(T, p) = v_o \cdot [1 + \bar{\alpha}(T - T_o) - \bar{\gamma}(p - p_o)]$$

Druckexplizit

$$p(T, v) = p_o \cdot \left[ 1 + \bar{\beta}(T - T_o) - \frac{1}{\overline{pv\gamma}}(v - v_o) \right]$$

- Diese Schreibweise der thermischen Zustandsgleichung ist formal korrekt, aber zunächst ziemlich wertlos, weil jetzt eine Zustandsgleichung benötigt wird, um die Mittelwerte  $\bar{\alpha}$ ,  $\bar{\beta}$ ,  $\bar{\gamma}$  und  $\overline{pv\gamma}$  zu berechnen

## 1.5 Thermische Zustandsgleichung

- Sie ist sinnvoll, wenn die Mittelwerte der Koeffizienten (Sekantensteigungen) durch die Werte am Bezugspunkt (Tangentensteigungen) ersetzt werden können

$$v(T, p) \approx v_o \cdot [1 + \alpha_o(T - T_o) - \gamma_o(p - p_o)]$$

$$p(T, v) \approx p_o \cdot \left[ 1 + \beta_o(T - T_o) - \frac{1}{p_o v_o \gamma_o} (v - v_o) \right]$$

⇒ Typische Form für die Beschreibung von Feststoffen und Flüssigkeiten über nicht zu große  $\Delta p$ ,  $\Delta T$ ,  $\Delta v$

- Die drei definierten Koeffizienten sind voneinander abhängig

Allgemein gilt:

$$dv = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp$$

$$v = \text{const.} \Rightarrow \underbrace{- \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}_{-v\alpha} = \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} = \underbrace{\left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T}_{-v\gamma} \cdot \underbrace{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v}_{p\beta} \Rightarrow \alpha = p\beta\gamma$$

## 1.5 Thermische Zustandsgleichung

- Sie ist sinnvoll, wenn die Mittelwerte der Koeffizienten (Sekantensteigungen) durch die Werte am Bezugspunkt (Tangentensteigungen) ersetzt werden können

$$v(T, p) \approx v_o \cdot [1 + \alpha_o(T - T_o) - \gamma_o(p - p_o)]$$

$$p(T, v) \approx p_o \cdot \left[ 1 + \beta_o(T - T_o) - \frac{1}{p_o v_o \gamma_o} (v - v_o) \right]$$

- ↳ Typische Form für die Beschreibung von Feststoffen und Flüssigkeiten über nicht zu große  $\Delta p$ ,  $\Delta T$ ,  $\Delta v$

- Die drei definierten Koeffizienten sind voneinander abhängig

Allgemein gilt:

$$dv = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp$$



## 1.5 Thermische Zustandsgleichung

$$v = \text{const.} \quad \Rightarrow \quad \underbrace{-\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}_{-v\alpha} = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} = \underbrace{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}_{-v\gamma} \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}_{p\beta} \quad \Rightarrow \quad \alpha = p\beta\gamma$$

- Werte für  $\alpha$  finden sich in Tabellenwerken relativ leicht,  $\beta$  und  $\gamma$  sind schon schwieriger zu finden
- **Nomenklatur beachten:** Im **VDI-Wärmeatlas** heißt der isobare Volumenausdehnungskoeffizient z.B.  $\beta$  (statt  $\alpha$ )

# 1.5 Thermische Zustandsgleichung

VDI-Wärmeatlas 8. Auflage 1997	<b>Stoffwerte bei Sättigung</b>	<b>Dc 43</b>
-----------------------------------	---------------------------------	--------------

 n-Butan C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>

 ( $T_c = 425,16 \text{ K}$ ,  $p_c = 3,796 \text{ MPa}$ ,  $\rho_c = 224,36 \text{ kg/m}^3$ )

$T_{\text{Sätt.}}$ , K	134,86	180	225	272,63	295	320	345	370	395	416,66	Unsicherheit
$p_{\text{Sätt.}}$ , kPa	0,0007	0,3367	10,566	101,32	220,80	457,59	846,21	1435,7	2283,5	3296,3	b <sup>1)</sup>
$\rho'$ , kg/m <sup>3</sup>	735,27	692,86	649,71	601,08	576,28	546,17	512,31	472,4	420,90	347,82	a <sup>1)</sup>
$\rho''$ , kg/m <sup>3</sup>		0,0131	0,3312	2,7077	5,6251	11,310	20,844	36,717	64,387	116,88	b <sup>1)</sup>
$h'$ , kJ/kg	-388,90	-299,02	-206,73	-101,56	-48,439	14,370	81,421	153,82	234,09	318,64	b <sup>1)</sup>
$h''$ , kJ/kg	105,83	159,09	217,72	284,24	316,17	351,64	385,96	417,56	442,62	446,43	c <sup>1)</sup>
$\Delta h_v$ , kJ/kg	494,73	458,11	424,45	385,79	364,61	337,27	304,54	263,74	208,53	127,79	c <sup>1)</sup>
$c'_p$ , kJ/(kg K)	1,850	2,012	2,110	2,313	2,431	2,586	2,778	3,057	3,623	6,343	d <sup>1)</sup>
$c''_p$ , kJ/(kg K)	1,109	1,250	1,411	1,643	1,780	1,962	2,195	2,539	3,259	6,685	d <sup>1)</sup>
$\eta'$ , 10 <sup>-6</sup> kg/(m s)	2280,0	686,17	344,21	203,45	164,02	129,92	102,58	79,466	58,585	39,257	e <sup>1)</sup>
$\eta''$ , 10 <sup>-6</sup> kg/(m s)	3,665	4,666	5,701	6,898	7,520	8,289	9,117	10,263	11,777	14,400	e <sup>1)</sup>
$\lambda'$ , 10 <sup>-3</sup> W/(m K)	208,09	165,46	138,41	117,03	108,14	98,608	89,411	80,615	72,118	66,535	e <sup>1)</sup>
$\lambda''$ , 10 <sup>-3</sup> W/(m K)	4,282	6,721	9,680	13,721	16,041	19,045	22,591	26,875	32,446	44,433	e <sup>1)</sup>
Pr'	20,54	8,345	5,247	4,021	3,688	3,407	3,188	3,014	2,943	3,742	f <sup>3)</sup>
Pr''	0,949	0,868	0,831	0,826	0,834	0,854	0,891	0,969	1,182	2,166	f <sup>3)</sup>
$\sigma$ , 10 <sup>-3</sup> N/m	32,04	26,32	20,70	14,91	12,29	9,46	6,77	4,26	2,01	0,41	d <sup>2)</sup>
$\beta'$ , 10 <sup>-3</sup> /K		1,142	1,383	1,803	2,104	2,525	3,426	5,229	10,098	39,250	d <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Younglove, Ely (1987); <sup>2)</sup> Somayajulu (1988); <sup>3)</sup> aus anderen Größen ber.

## 1.5 Thermische Zustandsgleichung des idealen Gases

Für ideale Gase gilt:

$$p = kT \cdot \frac{N}{V} = R_m \cdot T \cdot \rho_m$$

mit der **Boltzmann-Konstante**  $k = 1,380658 \cdot 10^{-23}$  J/K

und der **allgemeinen Gaskonstante**  $R_m = N_A \cdot k = 8,314472$  J/(mol K)

- Üblicher sind folgende Schreibweisen

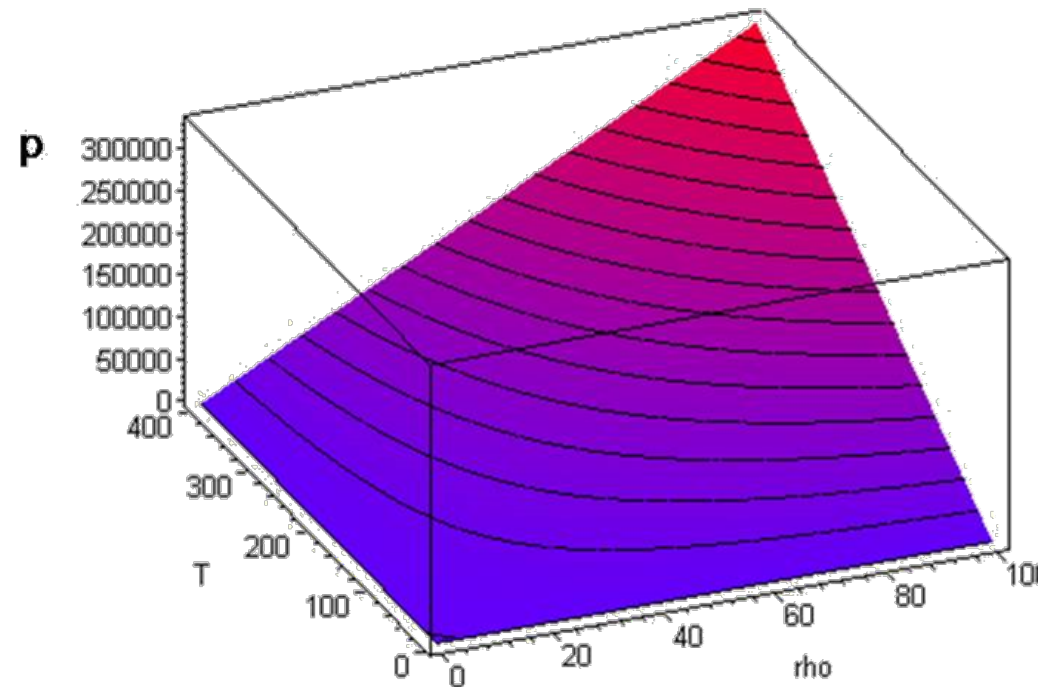
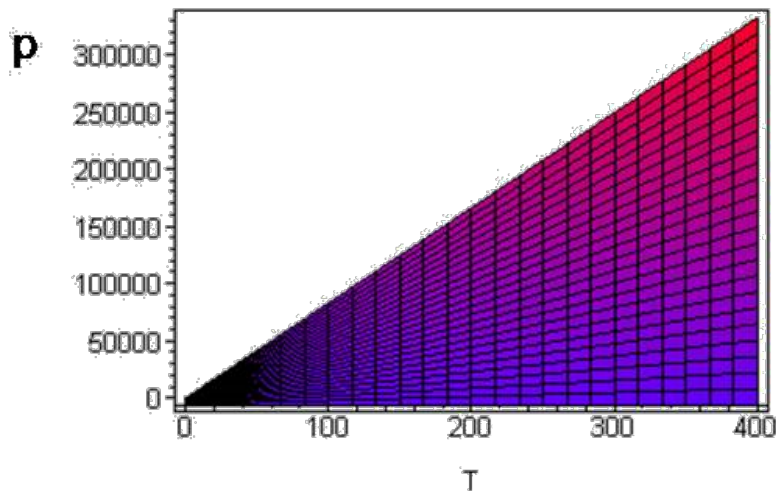
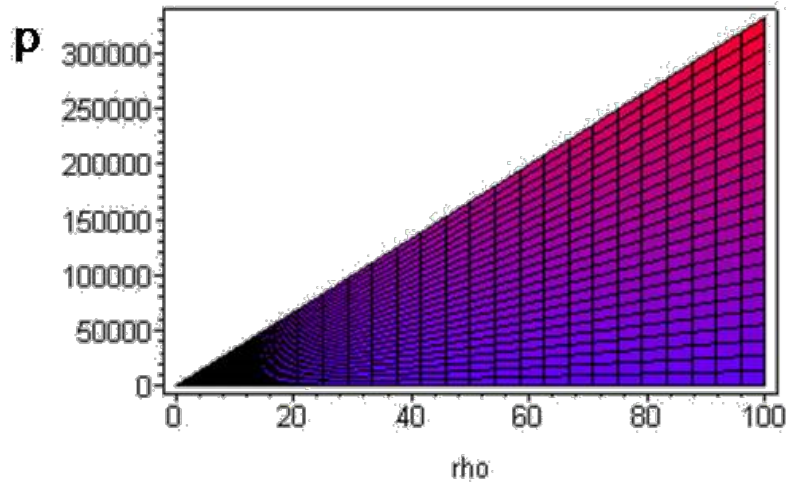
$$p \cdot v = R \cdot T \quad \left| \cdot \frac{m}{m} \right. \Rightarrow p \cdot V = m \cdot R \cdot T$$

$$p \cdot v_m = R_m \cdot T \quad \left| \cdot \frac{n}{n} \right. \Rightarrow p \cdot V = n \cdot R_m \cdot T$$

$$p \cdot v_m = R_m \cdot T \quad \left| \cdot \frac{M}{M} \right. \Rightarrow p \cdot v = R \cdot T$$

## 1.5 Thermische Zustandsgleichung des idealen Gases

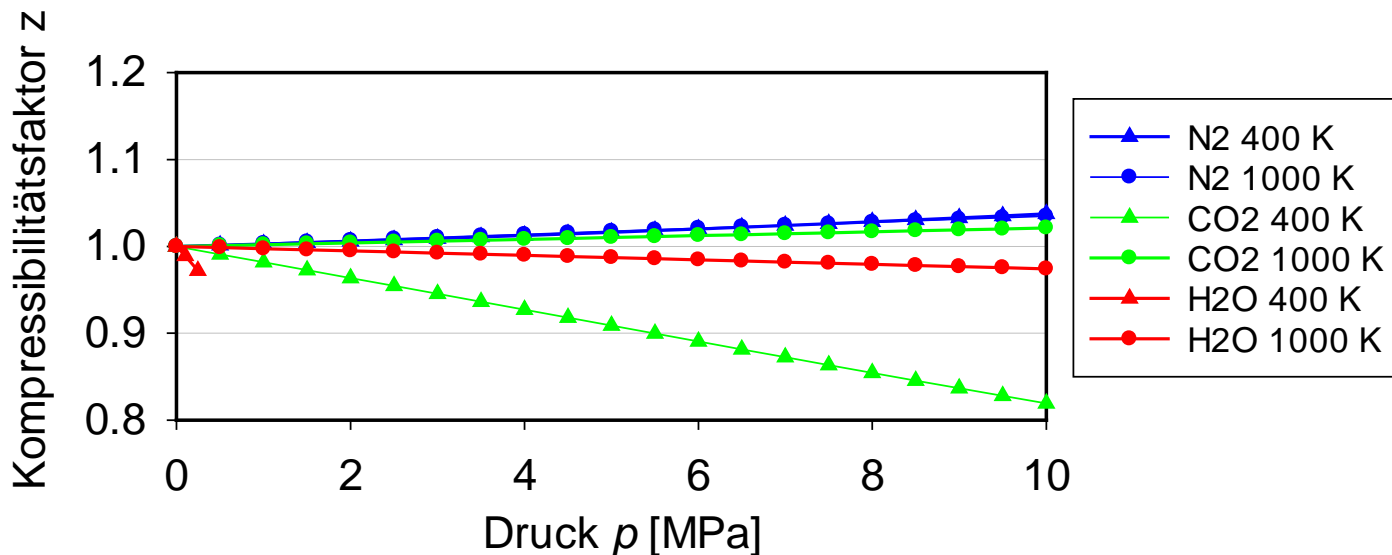
### Grafische Darstellung



## 1.5 Thermische Zustandsgleichung

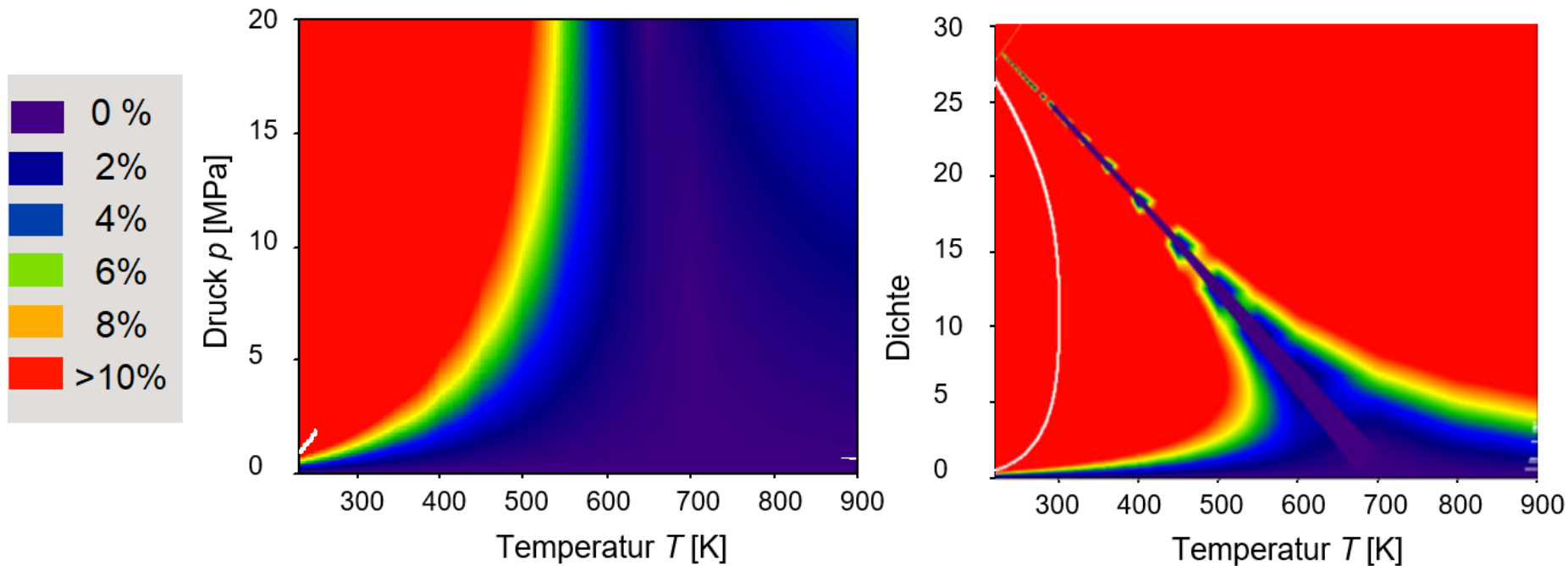
- Reale Gase lassen sich bei niedrigen Dichten häufig mit ausreichender Genauigkeit als ideale Gase betrachten
- Abweichungen lassen sich anhand des **Realgasfaktors  $z$  (compressibility factor)** beurteilen

$$z \equiv \frac{pV}{RT} \quad (= 1 \text{ für ideale Gase})$$



## 1.5 Thermische Zustandsgleichung des idealen Gases

### Druck- und Dichtefehler des idealen Gasgesetzes für CO<sub>2</sub>



- Bei **sehr niedrigen Dichten** gilt die Idealgleichung fast immer
- Bei **höheren Temperaturen** gilt die Idealgleichung auch bis zu höheren Drücken

## 1.6 Kalorische Zustandsgleichung des idealen Gases

- Die thermische Zustandsgleichung liefert nicht alle notwendigen Informationen. Prozesse die mit Veränderungen der im Inneren von Materie gespeicherten, d.h. der inneren, Energie  $U$  (bzw.  $u$ ,  $u_m$  als bezogene Größen) einhergehen, lassen sich nicht allein mit der thermischen Zustandsgleichung beschreiben
- Die kinetische Gastheorie gibt Aufschluss über die innere Energie eines **einatomigen idealen Gases**
- Einatomige ideale Gase können innere Energie nur in Form von kinetischer Energie speichern

$$\Rightarrow U^* = E^*_{kin} = \frac{m^*}{2} c^2 = \text{const.} \cdot T = \frac{3}{2} k T$$

- Die **innere Energie** eines einatomigen idealen Gases ist

$$\Rightarrow \text{extensiv: } U_{\text{Transl}} = N \cdot \frac{3}{2} k T = n \cdot \frac{3}{2} R_m T$$

$$\Rightarrow \text{molar: } u_{m,\text{Transl}} = \frac{3}{2} R_m T$$

## 1.6 Kalorische Zustandsgleichung des idealen Gases

$$\hookrightarrow \text{spezifisch : } u_{\text{Transl}} = \frac{3}{2} RT$$

- Die innere Energie idealer Gase hängt nicht vom Druck oder von der Dichte ab, sondern allein von der Temperatur

$$\text{Ideales Gas: } u = u(T)$$

$\Rightarrow$  **Dies gilt nicht für reale Gase**

- Bei der Herleitung der Beziehung für  $u(T)$  wurde angenommen, dass sich je 1/3 der Moleküle in jede Raumrichtung bewegt

$\hookrightarrow$  **Drei Freiheitsgrade** (voneinander unabhängig)

- Die innere Energie pro Freiheitsgrad (FG) beträgt damit

$$u_{m,FG} = \frac{1}{2} R_m T \quad \text{bzw.} \quad u_{FG} = \frac{1}{2} RT \quad \text{d.h.} \quad u = \frac{FG}{2} RT$$

- Mehratomige ideale Gase** können zusätzlich durch **Rotation** und **intramolekulare Schwingungen** innere Energie speichern

$\hookrightarrow$  zusätzliche Freiheitsgrade, die jeweils mit  $1/2 RT$  zur inneren Energie beitragen

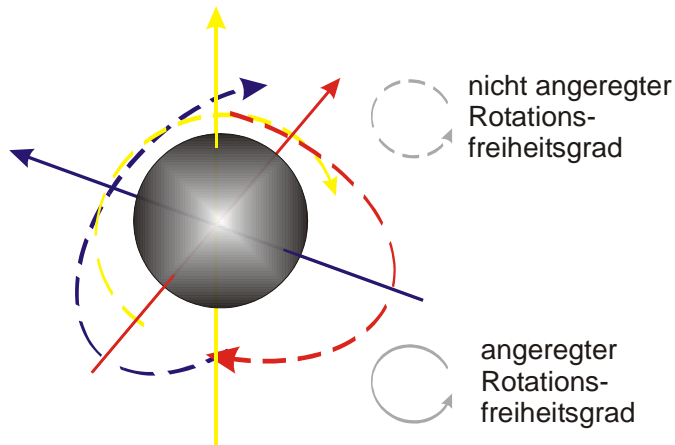


## 1.6 Kalorische Zustandsgleichung des idealen Gases

- **Atomare Gase**

z.B. Argon

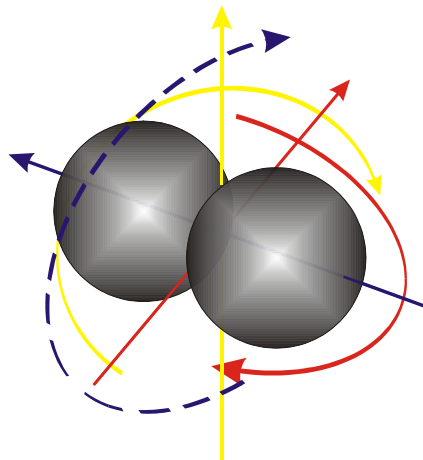
Keine (anregbaren)  
 Rotationsfreiheitsgrade



- **Zweiatomige Gase**

z.B. Stickstoff

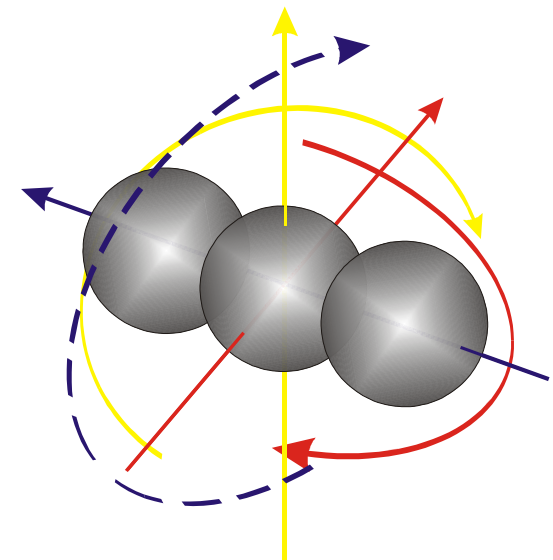
Zwei (anregbare)  
 Rotationsfreiheitsgrade



- **Lineare dreiatomige Gase**

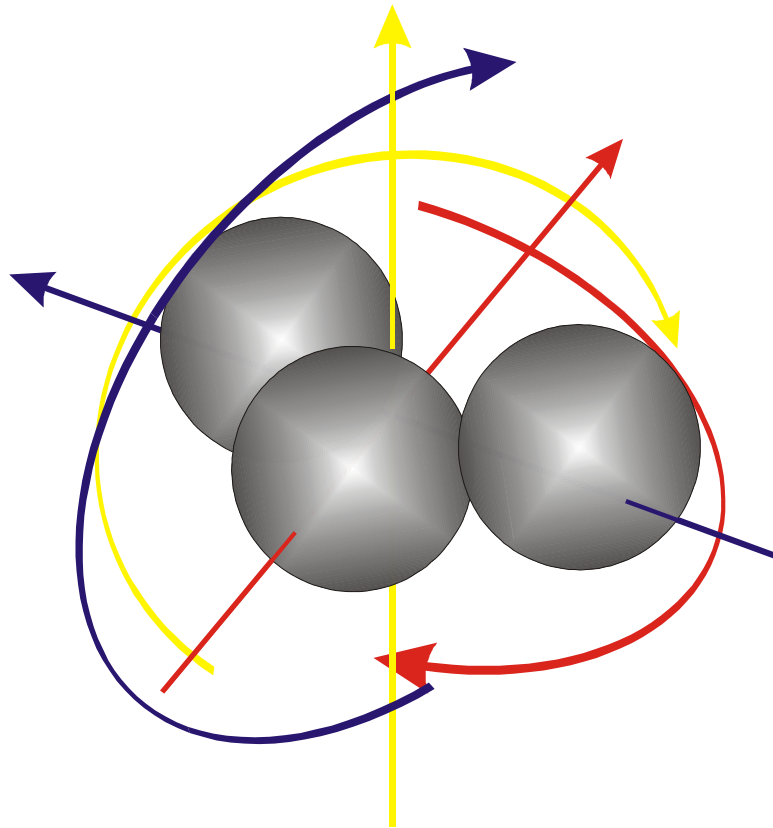
z.B. Kohlendioxid

Zwei anregbare  
 Rotationsfreiheitsgrade



Mit der einfachen Vorstellung, dass Atome durch Massenpunkte charakterisiert werden können, wird der Rotationsbeitrag zur inneren Energie (für nicht zu niedrige Temperaturen) klar

## 1.6 Kalorische Zustandsgleichung des idealen Gases



Atomare Gase:

$$u_{\text{Rot}} = 0$$

Zweiatomige Gase:

$$u_{\text{Rot}} = \frac{2}{2} RT$$

Lineare dreiatomige Gase:

$$u_{\text{Rot}} = \frac{2}{2} RT$$

**Andere drei- und mehratomige Gase:**

Drei anregbare Rotationsfreiheitsgrade

$$u_{\text{Rot}} = \frac{3}{2} RT$$

## 1.6 Kalorische Zustandsgleichung: Isochore Wärmekapazität

In einem geschlossenen System:  $T$  und  $V$  (bzw.  $v$ ,  $\rho$ ) sind die charakteristischen Größen

Für die innere Energie folgt:

$$u = u(T, v)$$

und

vollständiges Differential

$$du = \underbrace{\left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v}_{c_v} dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

- Die **isochore Wärmekapazität**  $c_v$  ist eine Zustandsgröße, die die Temperaturabhängigkeit der inneren Energie bei konstantem Volumen beschreibt
- Für reale Gase gilt:  $c_v = c_v(T, v)$ 
  - ⇒ für die Berechnung der isochoren Wärmekapazität ist eine kalorische Zustandsgleichung notwendig
  - ⇒ für die Berechnung der inneren Energie reicht  $c_v$  alleine nicht aus (aus  $c_v$  nur  $du$  entlang einer Isochore)

## 1.6 Kalorische Zustandsgleichung: Isochore Wärmekapazität

Für die **isochore Wärmekapazität idealer Gase**  $c_v^0$  gilt

$$u^0 = u^0(T) \quad \Rightarrow \quad \left( \frac{\partial u^0}{\partial v} \right)_T = 0$$
$$\Rightarrow \quad c_v^0 = c_v^0(T)$$

- Die Beiträge von Translation, Rotation und Schwingung lassen sich für die isochore Wärmekapazität idealer Gase ebenso isolieren wie für die innere Energie
- Innere Energie pro Freiheitsgrad

$$u_{\text{FG}}^0 = \frac{1}{2} RT$$

- Isochore Wärmekapazität pro Freiheitsgrad

$$c_{v,\text{FG}}^0 = \frac{du_{\text{FG}}^0}{dT} = \frac{1}{2} R$$

## 1.6 Kalorische Zustandsgleichung: Isochore Wärmekapazität

Isochore Wärmekapazität aus Translation:

$$c_{v,\text{Trans}}^{\circ} = \frac{3}{2} R$$

Isochore Wärmekapazität aus Rotation für einatomige Moleküle (Edelgase):

$$c_{v,\text{Rot}}^{\circ} = 0$$

zweiatomige Moleküle (z.B.  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ):

$$c_{v,\text{Rot}}^{\circ} = \frac{2}{2} R$$

dreiatomige lineare Moleküle (z.B.  $\text{CO}_2$ ):

$$c_{v,\text{Rot}}^{\circ} = \frac{2}{2} R$$

drei- und mehratomige Moleküle (z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ ):

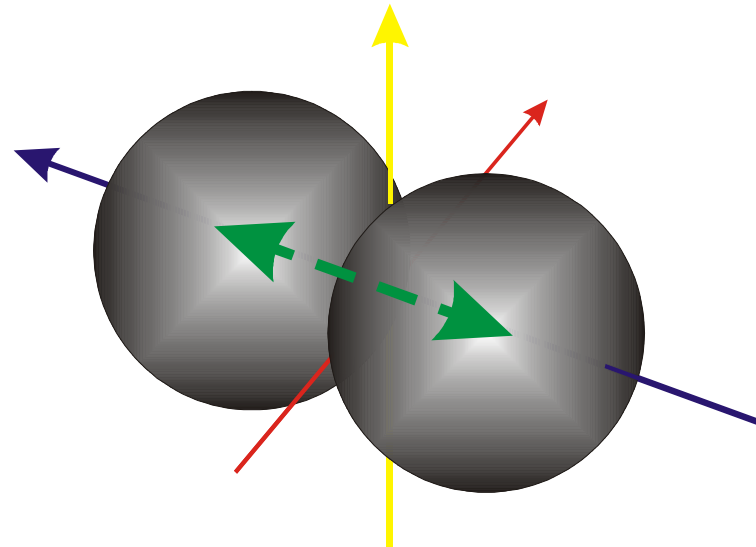
$$c_{v,\text{Rot}}^{\circ} = \frac{3}{2} R$$

- Wie für die innere Energie gilt dies auch für die isochore Wärmekapazität **nur bei nicht zu niedrigen Temperaturen** (i.d.R. für  $T > 20 - 100 \text{ K}$ )

## 1.6 Kalorische Zustandsgleichung: Isochore Wärmekapazität

- Für einatomige ideale Gase liefert allein die Translation einen Beitrag zur inneren Energie,  $c_v^o$  ist daher konstant (abgesehen von sehr hohen Temperaturen,  $T > 2000$  K)
- Bei sehr hohen Temperaturen kann zusätzlich auch durch die Elektronenanregung Energie gespeichert werden
- Für mehratomige Moleküle tragen **intramolekulare Freiheitsgrade** zur inneren Energie bei

### Zweiatomige Moleküle



## 1.6 Kalorische Zustandsgleichung: Isochore Wärmekapazität

- Zweiatomigen Molekülen steht genau ein Schwingungsmodus zur Verfügung - beide Atome gegeneinander
- Steht ein Atom still während das andere schwingt, so verschiebt sich der Schwerpunkt des Moleküls
  - ↳ Bezogen auf den gemeinsamen Schwerpunkt schwingen immer beide Atome
- Jede Schwingung bedient zwei Energieformen: potentielle und kinetische Energie
  - ↳ Zwei Freiheitsgrade pro Schwingungsmodus

### Zweiatomige ideale Gase:

Freiheitsgrade = 3 \* Translation + 2 \* Rotation + 1 \* 2 \* Schwingung = 7

$$c_v^0 = \left( \frac{3}{2} + \frac{2}{2} + \frac{2}{2} \right) R = \frac{7}{2} R$$

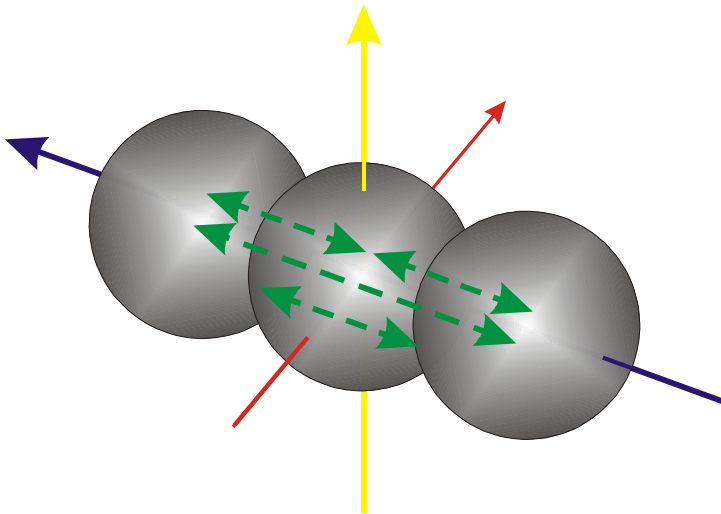
$$u^0 = \left( \frac{3}{2} + \frac{2}{2} + \frac{2}{2} \right) RT = \frac{7}{2} RT$$

## 1.6 Kalorische Zustandsgleichung: Isochore Wärmekapazität

- Dieser Ansatz wird als **Gleichverteilungssatz** bezeichnet: Die innere Energie ist gleichmäßig auf alle zur Verfügung stehenden Freiheitsgrade verteilt

### Dreiatomige lineare Moleküle

- Dreiatomigen linearen Molekülen stehen vier Schwingungsmodi zur Verfügung



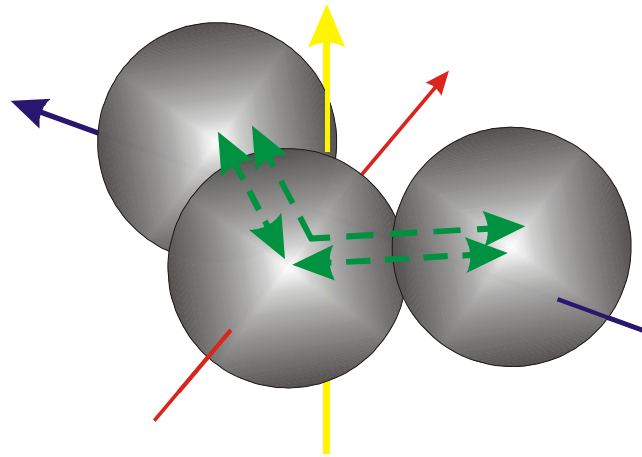
$$c_v^o = \left( \frac{3}{2} + \frac{2}{2} + \frac{8}{2} \right) R = \frac{13}{2} R$$

$$u^o = \left( \frac{3}{2} + \frac{2}{2} + \frac{8}{2} \right) RT = \frac{13}{2} RT$$



## 1.6 Kalorische Zustandsgleichung: Isochore Wärmekapazität

### Dreiatomige, gewinkelte Moleküle



- Dreiatomigen, nicht linearen Moleküle stehen drei Schwingungsmodi zur Verfügung

$$c_v^0 = \left( \frac{3}{2} + \frac{3}{2} + \frac{6}{2} \right) R = \frac{12}{2} R$$

$$u^0 = \left( \frac{3}{2} + \frac{3}{2} + \frac{6}{2} \right) RT = \frac{12}{2} RT$$

## 1.6 Kalorische Zustandsgleichung: Isochore Wärmekapazität

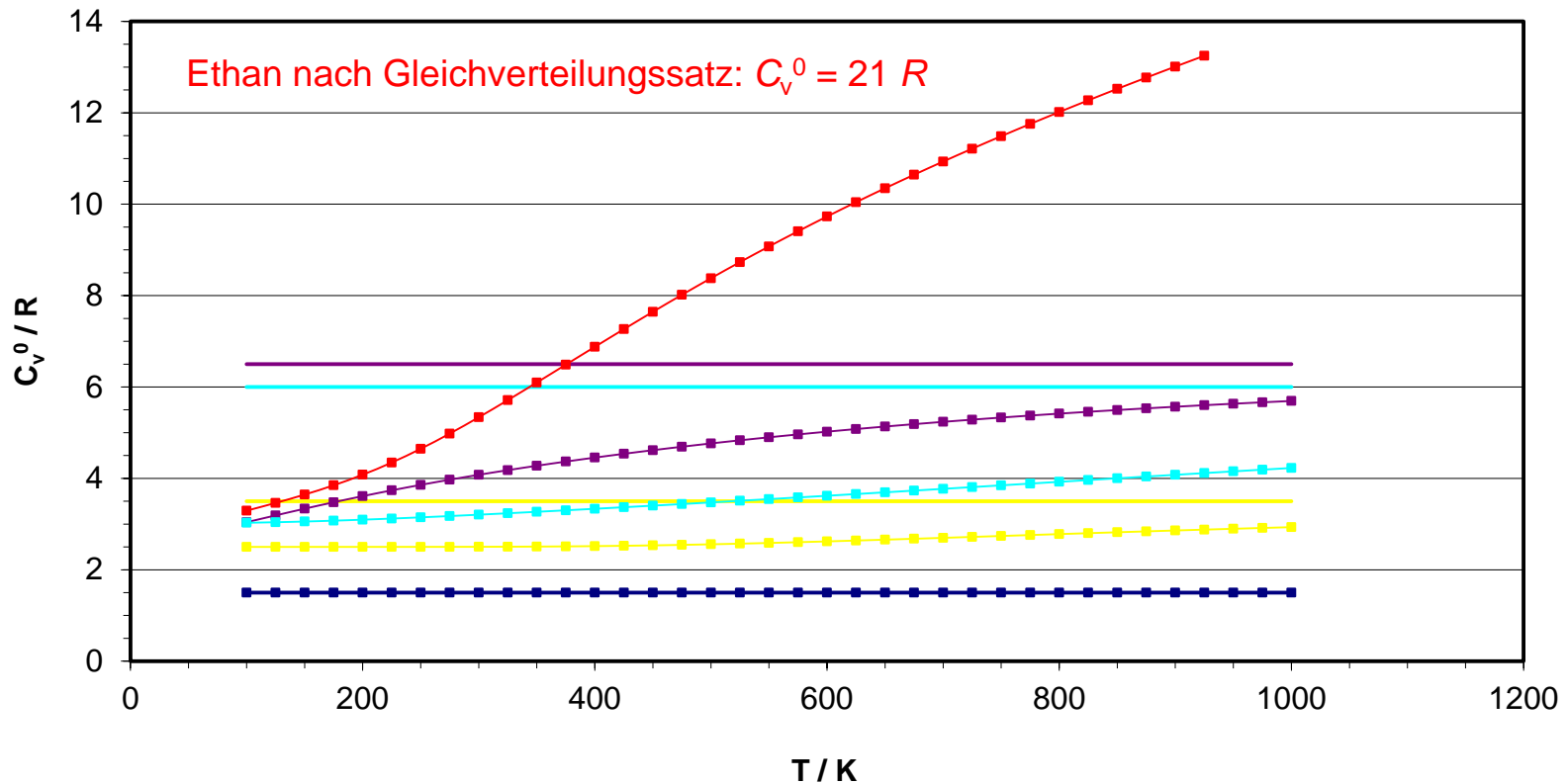
- Bei mehr als dreiatomigen Molekülen versagt die Anschauung
- Allgemeiner Ansatz: In jedem Molekül lässt sich die Bewegung jedes Atoms durch drei Bewegungs-Koordinaten beschreiben (Translation, Rotation, Schwingung)
  - ⇒ Ein  $n$ -atomiges Molekül hat  $3n$  Bewegungsmoden
- Für lineare Moleküle entfallen 5 Moden auf Translation und Rotation des Moleküls als Ganzes, für nicht lineare Moleküle 6
  - ⇒ Lineare Moleküle haben  $3n - 5$  Schwingungsmoden und damit  $FG_{\text{Schw}} = 2 \cdot (3n - 5)$  Schwingungsfreiheitsgrade
  - ⇒ Nicht lineare Moleküle haben  $3n - 6$  Schwingungsmoden und damit  $FG_{\text{Schw}} = 2 \cdot (3n - 6)$  Schwingungsfreiheitsgrade

$$c_{v,\text{linear}}^{\circ} = \left(3n - \frac{5}{2}\right) \cdot R \quad \text{und} \quad c_{v,\text{n.linear}}^{\circ} = \left(3n - \frac{6}{2}\right) \cdot R \quad \text{für } n \geq 2$$

- Leider gilt der Gleichverteilungssatz für die Schwingungsmoden realer Gase nur im Grenzfall sehr hoher Temperaturen

## 1.6 Kalorische Zustandsgleichung: Isochore Wärmekapazität

### Isochore Wärmekapazität realer Fluide



— Argon, Gleichvert.

— Argon

— Stickstoff, Gleichvert.

— Stickstoff

— CO2, Gleichvert.

— CO2

— H2O, Gleichvert.

— H2O

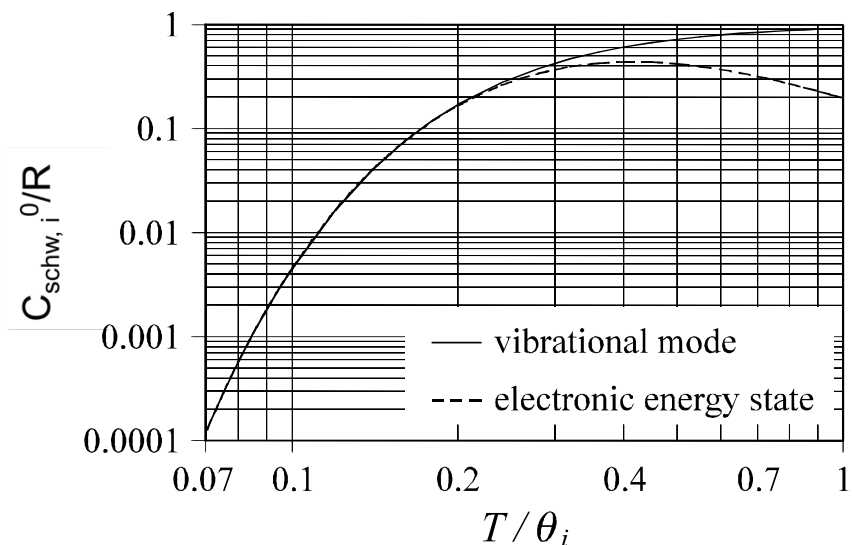
— Ethan, Gleichvert.

— Ethan

## 1.6 Kalorische Zustandsgleichung: Isochore Wärmekapazität

- Tatsächlich ist die isochore Wärmekapazität eine unterschiedlich stark ausgeprägte Temperaturfunktion
- Schwingungsfreiheitsgrade sind im technisch relevanten Temperaturbereich oft nicht vollständig angeregt
- Jeder Schwingungsmodus ist in realen Gasen durch eine charakteristische **Schwingungstemperatur**  $\theta_i$  gekennzeichnet
- Ist dieser Parameter bekannt, so gilt für den Beitrag des  $i$ -ten Schwingungsmodus die Planck-Einstein-Beziehung

$$\frac{c_{\text{Schw.,}i}^0}{R} = \left(\frac{\theta_i}{T}\right)^2 \frac{\exp(\theta_i/T)}{(\exp(\theta_i/T) - 1)^2}$$



## 1.6 Kalorische Zustandsgleichung: Isochore Wärmekapazität

- Bei der Berechnung von  $c_v^o(T)$  für reale Moleküle muss über alle Schwingungsmodi summiert werden
- Werte für  $\theta_i$  können aus spektroskopischen Daten bestimmt werden; bei komplexeren Molekülen (z.B. Ethan) ist das aber problematisch  
 ↳ In der Praxis werden oft empirische (an Messwerte angepasste) Gleichungen für  $c_v^o(T)$  verwendet
- Fast immer hängt daher  $c_v^o$  von  $T$  ab, es gilt

$$u_2^o - u_1^o = \int_1^2 c_v^o(T) dT = \bar{c}_v^o \Big|_{T_1}^{T_2} (T_2 - T_1) \quad \Rightarrow \quad \bar{c}_v^o \Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{u_2^o - u_1^o}{T_2 - T_1}$$

- Mitunter sind mittlere Wärmekapazitäten für Temperaturintervalle ( $T - T_0$ ) tabelliert; in diesen Fällen kann folgende Umrechnungsvorschrift hilfreich sein

$$\int_1^2 c_v^o(T) dT = \int_0^2 c_v^o(T) dT - \int_0^1 c_v^o(T) dT \quad \Rightarrow \quad \bar{c}_v^o \Big|_{T_1}^{T_2} = \frac{\bar{c}_v^o \Big|_{T_0}^{T_2} \cdot (T_2 - T_0) - \bar{c}_v^o \Big|_{T_0}^{T_1} \cdot (T_1 - T_0)}{T_2 - T_1}$$

## Kapitel 1: Verständnisfragen

- Was ist der Unterschied zwischen intensiven und extensiven Zustandsgrößen? Geben Sie jeweils eine Einheit für die extensive und die spezifische Energie an.
- Erklären Sie die Begriffe „Thermisches Gleichgewicht“ und „Mechanisches Gleichgewicht“.
- Nennen Sie die SI-Einheit des Druckes und die Umrechnung in bar.
- Wie hängen die physikalischen Größen kinetische Energie, Kraft, Masse zusammen?
- Wie lautet die Bedingung für eine quasistatische Zustandsänderung?
- Besitzt die innere Energie ein vollständiges Differential?
- Welcher Zusammenhang besteht zwischen der isochoren Wärmekapazität und der inneren Energie? Was gilt hier für ideale Gase?
- Warum hängt die Wärmekapazität von Stoffen mit den Freiheitsgraden der Moleküle zusammen? Warum ist diese temperaturabhängig?
- Welche Annahmen werden bei einem idealen Gas getroffen? Unter welchen Bedingungen zeigt ein Fluid ein solches Verhalten näherungsweise?