

# Aufnahme / Abgabe von Wärmeenergie

thermische WW (Wärmekontakt)

mechanische WW (Reibung, ...)

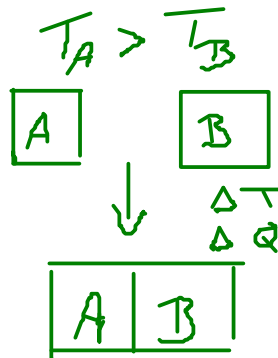
Wärme: Prozess der Energieübertragung als Folge eines Temp. unterschieds von (2) Körpern im therm. Kontakt

→ übertragene Wärmeenergie  $Q$  (Wärmemenge)

$$\text{Damit } \Delta Q = c \cdot m \cdot \Delta T$$

↑  
spezifische Wärme  
kapazität  $\left[ \frac{J}{kg \cdot K} \right]$

$c$  ist massenabhängig  
→ molare Größe



aufgenommene  
Wärmemenge  $Q_B$   
= abgegebene  
Wärmemenge  $Q_A$

$$T_{A'} = T_{B'} \leftarrow \text{im GG}$$

Bsp  $c(H_2O) \sim 4 \frac{kJ}{kg \cdot K}$  sehr groß

→  $H_2O$  ist guter Wärmespeicher

→ "s Kühlmittel

→ Ozeane dämpfen  
Temperaturschwankungen

Def:  $c_M$ : molare Wärmekapazität

$$c_M = \frac{c \cdot m}{n} = \frac{1}{n} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \left[ \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \right]$$

Gas kann bei Erwärmung expandieren → 2 Typen von  $c$ :  $c_V / c_P$

$$c_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V, \quad V = \text{const.} \quad (\text{keine Arbeit wird geleistet})$$

$$c_P = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P, \quad p = \text{const.} \quad (\text{Gas dehnt sich aus} \rightarrow \text{leistet Volumenarbeit})$$

für Gas  $c_P > c_V$

für Flüss./Festk.  $c_P \approx c_V$

Warum nutzen wir...

...  $c_v$  ?  $\rightarrow \Delta Q = \Delta u$

$u$ : innere Energie

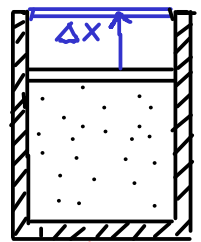
id Gas:  $u = E_{kin}$  (sonst zusätzlich Energiebeiträge wie Anziehung Epot, Evib...)

$\Delta Q = \Delta u = n \cdot c_v \cdot \Delta T$

$c_v = \frac{1}{n} \left( \frac{\Delta u}{\Delta T} \right)_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$

...  $c_p$  ? zusätzlich wird Volumenarbeit geleistet

$\Delta U = F \cdot \Delta x = pA \cdot \Delta x = p \cdot \Delta V$



$\Delta Q = \Delta u + p \Delta V$  (Energieerhaltung)

$n \cdot c_p \cdot \Delta T = n c_v \cdot \Delta T + p \Delta V \rightarrow c_p - c_v = \frac{p}{n} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$   
mit  $pV = nRT$

$\Rightarrow c_p - c_v = R$

in Gasen:  $c_{v,m} = \frac{i}{2} \cdot R$  /  $c_{p,m} = \frac{i}{2} R + R$   $i = \#FG$   
 $\hookrightarrow$  geleistete Volumenarbeit  $p \cdot \Delta V = R \cdot \Delta T$

gesamt	$c_v$	$c_p$	$\kappa = c_p/c_v$
1-atomig (He)	$\frac{3}{2} R$	$\frac{5}{2} R$	$5/3 = 1.67$
2-atomig (+ Rot, - Vib) ( $N_2, O_2$ )	$\frac{5}{2} R$	$\frac{7}{2} R$	$7/5 = 1.40$
2-atomig (+ Rot, + Vib) $\leftarrow$ zählen doppelt	$\frac{7}{2} R$	$\frac{9}{2} R$	$9/7 = 1.285$
3-atomig (+ Rot, - Vib)	$\frac{6}{2} R$	$\frac{8}{2} R$	$\frac{4}{3} = 1.33$

$\rightarrow$  Adiabaten Exponent materialkonst.

## C für Festkörper

Atome schwingen im Gitter (Kristall)  
um ihre GG Lagen (3+3=6 FG)

3 orthogonale Schwingungsrichtungen  $\rightarrow R_M = 6 \cdot \frac{1}{2} RT$

$$C_M = \frac{\partial R_M}{\partial T} = 3R = 24.9 \frac{J}{\text{Mol} \cdot K} \approx 6 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol} \cdot K}$$

Dulong - Petit'sche Regel

Beachte C ist Temp. abh.  $C_M = C_M(T)$

Bei tiefen Temp. große Abweichungen von Dulong-Petit.

1) für Metalle gilt:  $C_M \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow 0$

2) Diamant:  $\approx 6 \frac{J}{\text{Mol} \cdot K}$  (bei RT), max  $C_M$  erst bei  $\approx 1000^\circ C$

3) für schwere Elemente (Fe, Ag, W, Pb) bei RT ist Dulong-Petit gut erfüllt

zu 1) "Einstein-Korrektur"; Quantisierung der Schwingungen

Urs: jede Schwingung hat Energie  $= n h \nu$

$$C_{v,M} = 3R \rightarrow C_{v,M} = 3R f^2 \text{ mit } f = \frac{h\nu}{kT} \left( \frac{e^{\frac{h\nu}{2kT}}}{e^{\frac{h\nu}{2kT}} - 1} \right)$$

für hohes T ( $\frac{h\nu}{kT} \ll 1$ ):  $f \approx 1$  (Reihenentwicklung  
 $e^x = 1 + x + \dots$ )

für tiefes T ( $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$ ):  $f \rightarrow 0$

"Debye Korrektur" Atome schwingen nicht alle mit der selben  
Frequenz: unterschiedliche Schwingungsfrequenzen  
über die gemittelt wird

# Die Enthalpie H

$$V_{\text{sys}} \neq \text{const} \rightarrow \Delta U \neq \Delta Q$$

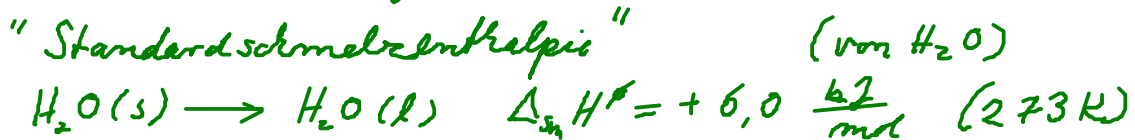
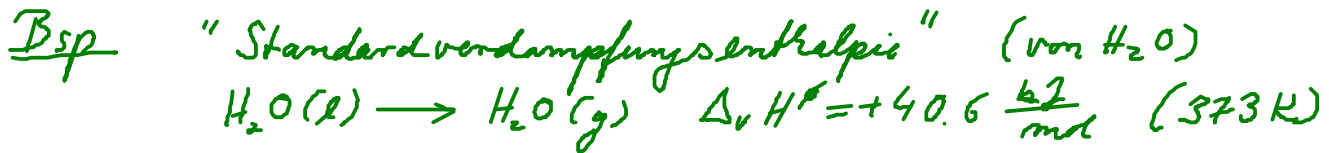
$$\text{Enthalpie } H = U + pV \quad \Delta H = \Delta Q \text{ für } p = \text{const}$$

H ist eine Zustandsgröße

$$\text{Damit: } C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{und} \quad C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

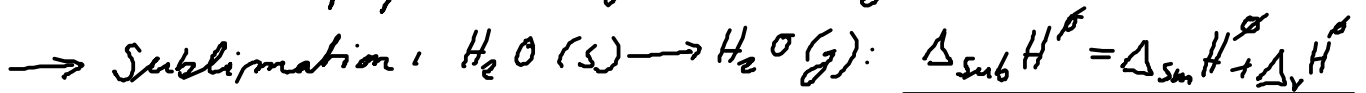
bei Normalbedingungen ( $p = 10^5 \text{ Pa}$ ) : Standardenthalpie  $H^\ominus$

$\Delta H^\ominus$ : Differenz von Enthalpien bei Reaktion (Produkte vs Edukte im Standardzustand)



"Standardphasenübergangsenthalpie"

H ist eine Zustandsgröße  $\rightarrow$  weq. unabhängig!



$\hookrightarrow$  Achtung: muß bei gleicher Temp sein

