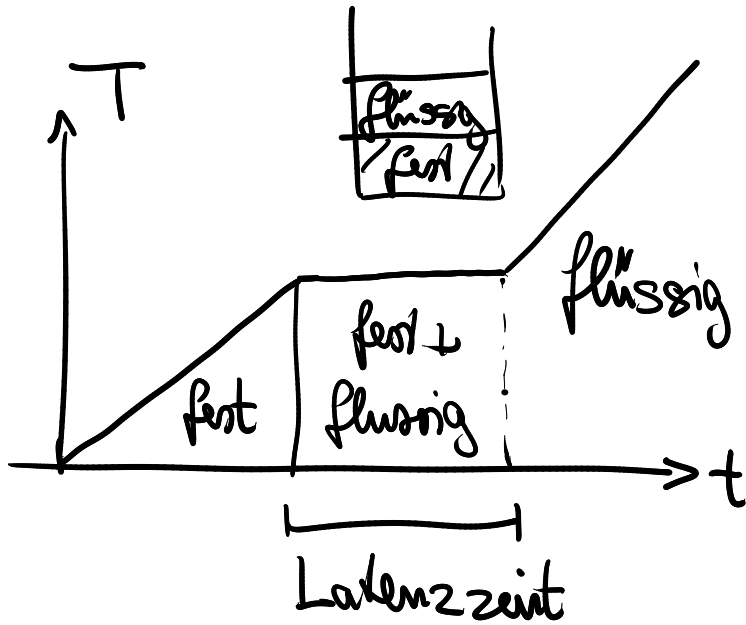


# "Latente Wärme" (Bindungswärme)

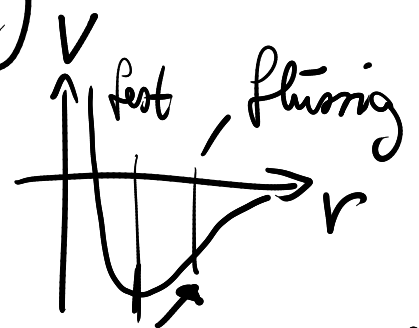


Mögliche Formen der inneren Energie

- kinetische Energie (Transl., Rot., Schw.)
- potentielle Energie einer intermolekularen Bindung

1. Chemische Reaktionswärme (heterogene Moleküle)

2. Schmelzwärme



Ausdehnung beim Phasenübergang

Beispiel:

$$\begin{aligned} \delta Q &= \Delta U + p \Delta V \Big|_{p=\text{const}} \quad (1. \text{ H.S.}) \\ &= (\text{H}_2\text{O})_{\text{flüssig}} - (\text{H}_2\text{O})_{\text{fest}} = 6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ &= Q_p \end{aligned}$$

---

## Spezifische Wärme

Die Temperaturerhöhung  $\Delta T$  zugeführte Wärmemenge  $\Delta Q$  ist proportional zur Stoffmenge. Die Proportionalitätskonstante ist die spezifische Wärme:

Wärme:

$$\left. \frac{\delta Q}{\Delta T} \right|_{V=\text{const}} = m \cdot \underset{\substack{| \\ \text{J} \\ \text{kg K}}}{c_v} = n \cdot \underset{\substack{| \\ \text{J} \\ \text{mol} \cdot \text{K}}}{C_v}$$

$$\left. \frac{\delta Q}{\Delta T} \right|_{p=\text{const}} = m \cdot \underset{|}{c_p} = n \cdot \underset{|}{C_p}$$

# Beispiele $C_p \left[ \frac{J}{\text{mol K}} \right]$

Al: 25 Cu: 24 Pb: 26: ähnlich!

Benzol: 133 H<sub>2</sub>O: 75: höher!

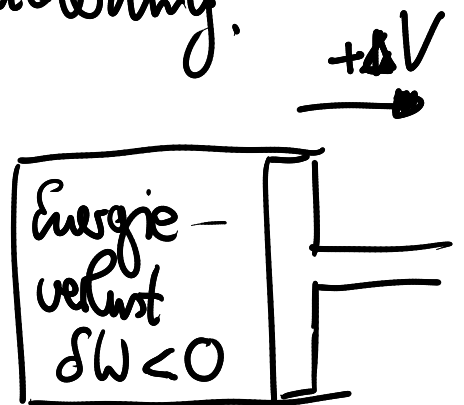
## Spezifische Wärmen $C_v, C_p$ idealer Gase

Zusätzlich zu  $\delta Q$  betrachten wir die Arbeit

$\delta W = -p \Delta V$  einer Volumenänderung.

Laut dem 1. Hauptsatz:

$$\Delta U = \delta Q - p \Delta V \quad (*)$$



Wegen:  $A = pV = nRT$

$$\Delta A = p \Delta V + V \Delta p = nR \Delta T \quad \Bigg| \cdot \frac{1}{nRT = pV}$$

$$\boxed{\frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta p}{p} = \frac{\Delta T}{T}}$$

$$(\square) \quad \int T, p, V$$
$$\Delta X = X_{\text{danach}} - X_{\text{davor}}$$

$$\Delta U = \delta Q - nR \Delta T + V \Delta p \quad (**)$$

Daher:

$$\left. \frac{\delta Q}{\Delta T} \right|_V = n C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad \text{aus (*)}$$

$$\left. \frac{\delta Q}{\Delta T} \right|_p = n C_p = \frac{\Delta U}{\Delta T} + nR \quad \text{aus (**)}$$

$$\leadsto C_p - C_V = R$$

Bem.: Im idealen Gas gilt

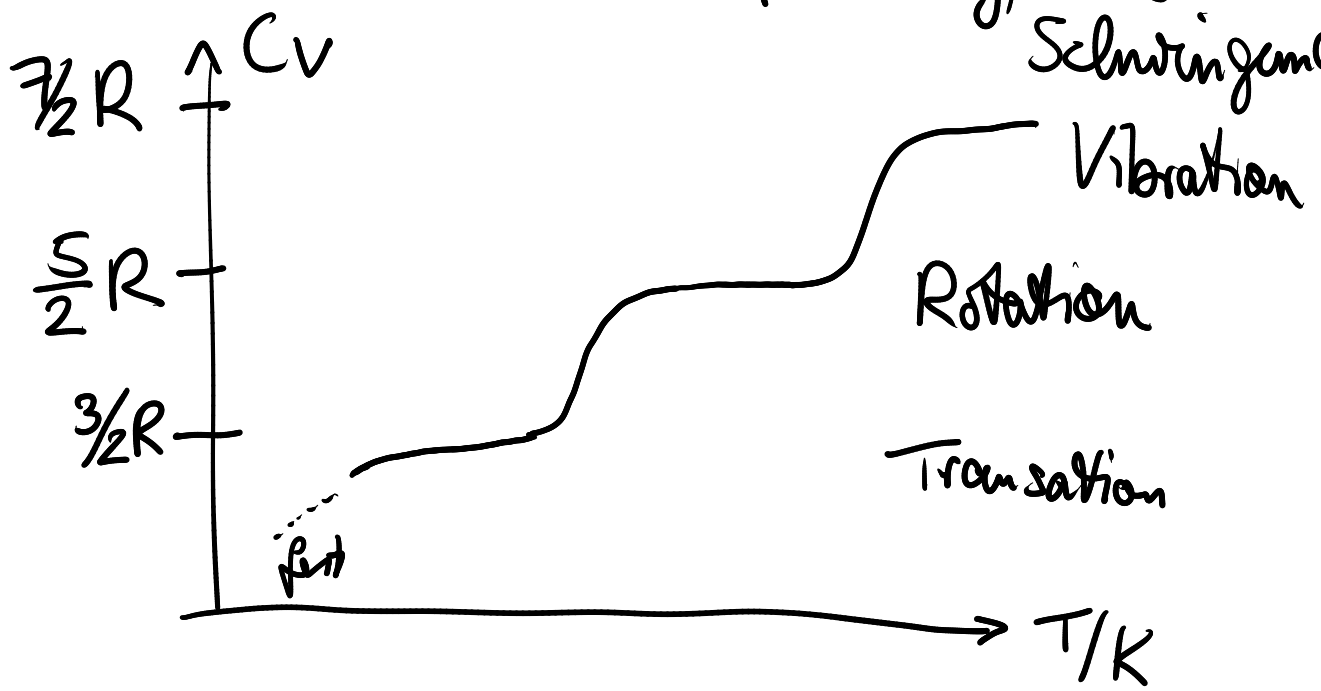
$$U(T) = \frac{f}{2} nRT = g(T) \neq g(p, V)$$

$$\leadsto C_V = \frac{f}{2} R; \quad C_p = \frac{f+2}{2} R$$

$$\gamma = \kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f} = 1.4 \quad \text{für } f=5$$

Zweiatomiges Gas

(2 atomig, ohne Schwingung)



Rotation:  $E_{\text{rot}} = j \cdot (j+1) \cdot \frac{\hbar^2}{2\Theta}$   
Q.N.

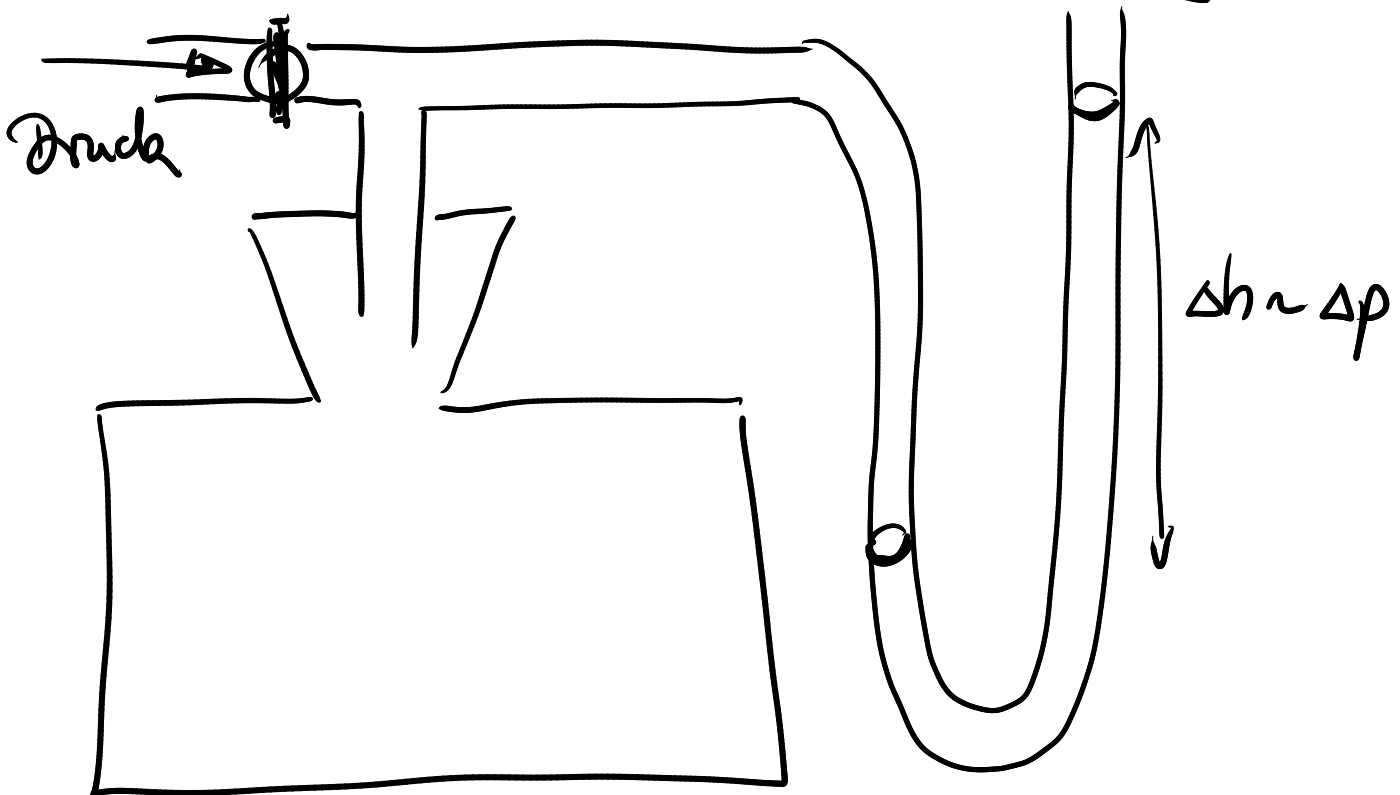
Drehimpulsquantenzahl

Bei Raumtemperatur:  $kT \approx 3 \frac{\hbar^2}{2\Theta}$

$\rightarrow$  für  $j \geq 1$ : Zustände sind angeregt.

$\rightarrow C_V = \frac{5}{2} R$

$C_p/C_V$  nach Clement-Desormes



0.  $\Delta p$  vorgeben
1. Ventil kurz öffnen:  
 (p equilibriert, aber kein Wärmeaustausch.)

$\delta Q = 0$ ): Gas kühlt ab!

2. Langsame Erwärmung  $\rightarrow$  Druckanstieg auf  $\Delta_2 p$

### 1. Adiabatische Entspannung

$$\delta Q = 0 \quad (\text{weder } \Delta p = 0, \text{ noch } \Delta V = 0)$$

$$\leadsto \Delta U = -p \cdot \Delta V \quad \text{1. HS.}$$

$$\frac{C_V \Delta T}{RT} = -\frac{p \Delta V}{R V} = -\frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta p}{p}$$

$$\left(\frac{C_V}{R} + 1\right) \frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta p}{p} = \frac{\Delta_1 h}{h} \quad (1)$$

### 2. Isochore Erwärmung ( $\Delta V = 0$ )

$$\text{Aus (1)} \quad \frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta_2 h}{h} \quad (2)$$

„Abkühlung in T“ = - „Erwärmen in T“

$\Delta T = \text{const}$  (End = Anfangstemp.)

(2) in (1)  
 $\leadsto$

$$\left(\frac{C_V}{R} + 1\right) = \frac{\Delta_1 h}{\Delta_2 h}$$

$$\underbrace{\left(\frac{C_v}{R} + 1\right)}_{C_p/R} = \frac{\Delta_1 h}{\Delta_2 h}$$

Umgeschrieben:  $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\Delta_1 h}{\Delta_2 h} \cdot \frac{\Delta_2 h}{\Delta_1 h - \Delta_2 h}$

$$= \frac{\Delta_1 h}{\Delta_1 h - \Delta_2 h} = \frac{252 \text{ mm}}{(252 - 74) \text{ mm}}$$

$$= 1.412$$

(1.4: f = 5)

Adiabate nochmal:

Wir hatten  $\frac{C_v}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T} = -\frac{\Delta V}{V}$  ( $n=1 \text{ mol}$ )

Integration

$$\int \frac{dT}{T} = \ln T$$

$$\frac{C_v}{R} \ln T = -\ln V/V_0$$

$$\ln (T^{C_v/R}) = \ln V^{-1}$$

$$\sim T^{C_v/R} \cdot V = \text{const}_1$$

Besser zu merken ist  $\gamma = C_p/C_v = \frac{C_v + R}{C_v}$

$$\sim C_v(\gamma - 1) = R$$

$$\sim \frac{C_v}{R} = \frac{1}{\gamma - 1}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}_2 \xrightarrow{T = \frac{pV}{R}} \boxed{pV^{\gamma} = \text{const}_3}$$

Adiabaten Gleichung.

note bene:  $\neq pV = nRT$  !

$\leadsto$  thermisch isobare Gase verhalten sich anders!

Boyle-Mariotte schnell  $\leadsto p \sim V^{-\gamma} (\gamma \geq 1)$

## Übersicht

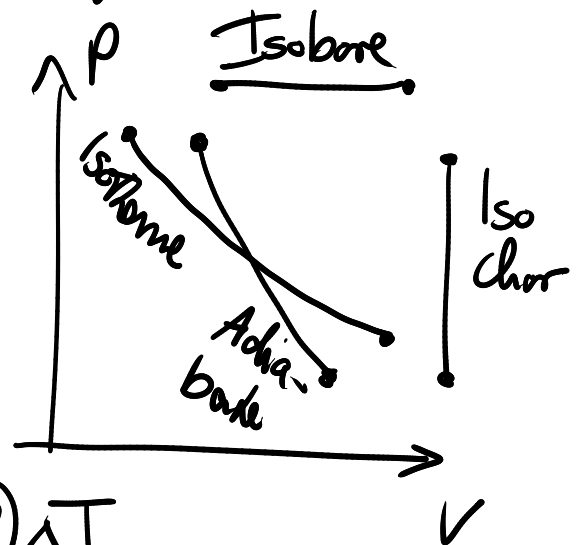
- Isotherm:  $dU = 0$  (id. Gas)

$$\Delta Q = -\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$p = \frac{nRT}{V}$

- Isochar:  $\Delta W = 0$   
 $\Delta Q = nC_V \Delta T$

- Isobare:  $dW = -p dV$   
 $\leadsto \Delta W = -p(V_2 - V_1)$   
 $\leadsto \Delta Q = nC_p \Delta T = n(C_V + R) \Delta T$



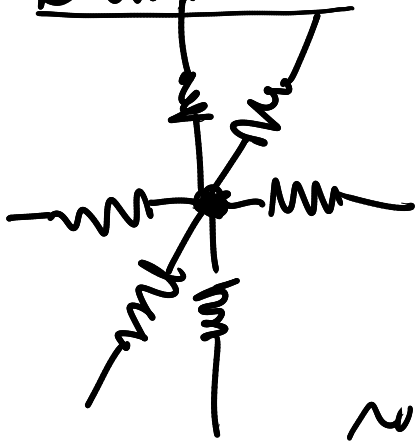
- Adiabate:  $\Delta Q = 0 \leadsto pV^{\gamma} = \text{const}_1$



# Einstein-Modell des Festkörpers

Jedes Atom ist elastisch an die Nachbarn gekoppelt

• klassisch:  $U = n \cdot 3 \cdot 2 \cdot \frac{RT}{2} = N \cdot 3 \cdot 2 \cdot \frac{kT}{2}$

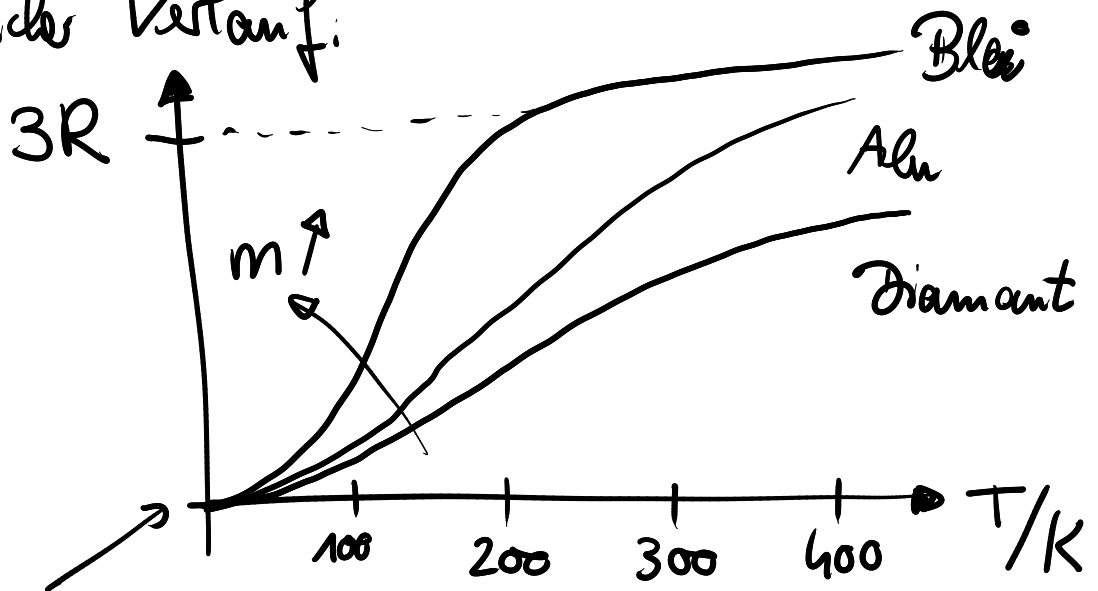


Raum-  
richtung

$f=2$  für harmon.  
Oszillator

$\approx C_V (\approx C_P) = 3R = 24,8 \frac{J}{mol \cdot K}$   
(Dulong-Petit)

• Tatsächlicher Verlauf:



Frage: Erklärung für  $C_V$  für  $T \rightarrow 0K$

- Erklärung mit Debye-Modell (Oszillatoren sind gekoppelt.)
- Vereinfacht mit unabh. Oszillatoren (Einstein)

- Harmonischer Oszillator :  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_s}{m}}$

$k_s$ : Federkonstante

$m$ : Masse

- Energie 

$$\langle E \rangle = \langle n \rangle \cdot h\nu$$

Q.M. harmon. Oszillator

- Bose-Einstein-Statistik

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} + e^{-h\nu/kT}$$

Boltzmann.

$$\sim \langle E \rangle = \bar{E} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

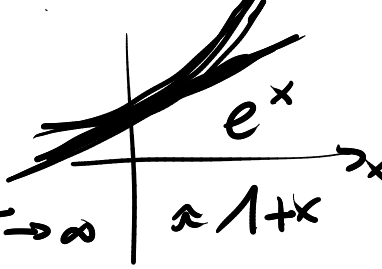
$$C_V = 3 \cdot N_A \cdot \frac{\partial}{\partial T} \bar{E} \quad (n=1 \text{ mol})$$

$$= 3N_A \cdot h\nu \cdot \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \cdot \frac{h\nu}{kT^2}$$

$$= 3R \cdot \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \cdot \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}$$

(i)  $C_V \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 3R$  für  $T \gg \frac{h\nu}{k} = \Theta$ : Einstein-Temperatur

wegen  $e^{h\nu/kT} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT}$



$$3R \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{1 + \frac{h\nu}{kT}}{\left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \approx 1+x$$

(ii)  $C_V \xrightarrow{T \rightarrow 0} 3R \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \cdot e^{-h\nu/kT} \neq T^3$   
 (aber fast) (Debye)

Problem: Schwingungen sind nicht ganz unabhängig.