

Wärmelehre

11 Temperatur

Die Temperatur als Grundgröße:

Die Zustände **warm und kalt** beziehen sich auf eine Empfindung, die von der Haut wahrgenommen wird. Man beschreibt damit den Wärmezustand oder die Temperatur eines Körpers. Mit diesem **subjektiven** Temperaturempfinden kann man jedoch **nur Temperaturunterschiede feststellen**.

Für den Bereich der Wärmelehre ist es naheliegend, die Temperatur als Grundgröße einzuführen. Diese zunächst nur fühlbare Größe muss messbar gemacht werden.

Die Temperatur ist eine physikalische Grundgröße.

Für die objektive Temperaturmessung machen wir uns zahlreiche physikalische Eigenschaften von Stoffen zunutze, die sich mit der **Temperatur ändern: Volumen, elektrischer Widerstand, Farbe usw.**

Zur Festlegung der physikalischen Einheit muss eine Temperaturskala definiert werden.

Die grundlegende Temperaturskala ist im SI die absolute, thermodynamische oder Kelvin-Temperaturskala.

Die Einheit der Temperatur ist 1 Kelvin (K).

Für eine Temperaturskala müssen zuerst Fixpunkte festgelegt werden.

Der erste Fixpunkt ist der Gefrierpunkt des Wassers (273,15 K), der zweite Fixpunkt der Siedepunkt des Wassers (373,15 K) – beide bei einem Luftdruck von 1013 mbar (Normalluftdruck).

Der **Nullpunkt dieser Skala wird als der absolute Nullpunkt bezeichnet**. Diese Bezeichnung besagt, dass tiefere Temperaturen grundsätzlich nicht möglich sind.

Für den **täglichen Gebrauch** verwendet man jedoch die Temperaturskala nach **Celsius**. Die Einheit ist **1 Grad Celsius (1°C)**, der Gefrierpunkt des Wassers 0°C, dessen Siedepunkt 100°C.

Da auf beiden Skalen die Strecke zwischen Gefrierpunkt und Siedepunkt in 100 gleiche Teile geteilt ist, haben Temperaturdifferenzen in K und °C stets denselben Wert.

Vereinbarung: Erfolgt eine **Temperaturangabe in °C**, bezeichnen wir sie mit ϑ (theta). Erfolgt sie in K, bezeichnen wir sie mit T.

Es gilt daher:

$$\Delta\vartheta = \Delta T \text{ und } T = \vartheta + 273,15$$

Fahrenheitskala (USA): Grenzpunkte sind die Temperatur einer Kältemischung ($0^{\circ}\text{F} = -17,8^{\circ}\text{C}$ und die Temperatur des menschlichen Blutes $100^{\circ}\text{F} \approx 37,8^{\circ}\text{C}$).

Zur Umrechnung in °C gilt:

$$T(^{\circ}\text{C}) = \frac{5}{9} \vartheta + 32$$

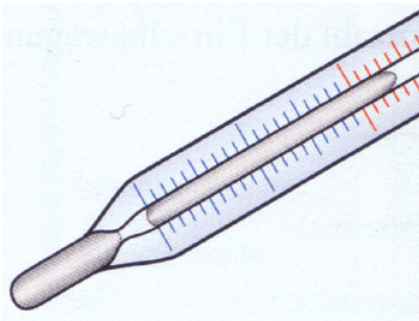
Beispiel: 30°C ... 86°F -10°C ... -58°F 0°C ... 32°F

Temperaturmessgeräte (Thermometer):

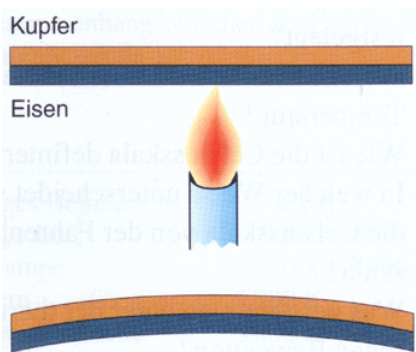
Zur Messung der Temperatur kann man alle Eigenschaften von Stoffen verwenden, die sich mit der Temperatur ändern.

Beim gewöhnlichen Thermometer wird die Ausdehnung von Stoffen bei Erwärmung und das Zusammenziehen bei Abkühlung ausgenützt.

- **Quecksilberthermometer:** Da Quecksilber bei $-38,7^{\circ}\text{C}$ fest wird, muss man bei tieferen Temperaturen andere Flüssigkeiten verwenden, etwa Methanol, Toluol bis -100°C , Pentan bis -190°C . Für höhere Temperaturen kann man Quecksilberthermometer auch über den Siedepunkt des Quecksilbers hinaus verwenden, wenn diese Stickstoff unter hohem Druck enthalten. Damit kann man den Messbereich auf 750°C erweitern.
- **Fieberthermometer:** ist ein Maximumthermometer (die jeweils höchste gemessene Temperatur wird angezeigt, auch wenn das Thermometer abgekühlt wird). Bei Abkühlung reißt der Quecksilberfaden an der Verengung der Kapillare, weil dort die Kohäsionskräfte verringert sind.

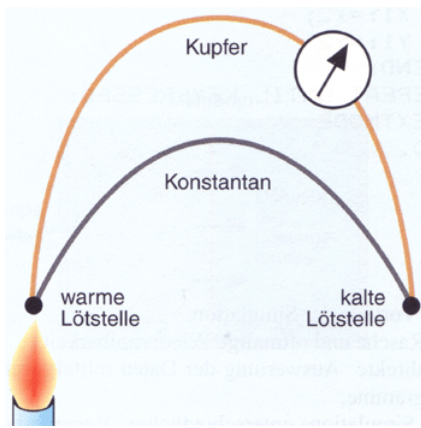


- **Bimetallthermometer:** besteht aus zwei aufeinandergelöteten Blechstreifen verschiedener Metalle, die sich bei gleicher Erwärmung unterschiedlich ausdehnen. Die Bimetallspirale krümmt sich daher bei Erwärmung. Diese Änderung der Krümmung wird auf einen Zeiger übertragen. Beim Thermographen trägt dieser Zeiger einen Stift, der die Zeigerbewegungen auf einen Papierstreifen zeichnet. Da der Streifen gleichmäßig weitertransportiert wird, erhält man den Temperaturverlauf für eine bestimmte Zeitdauer.



Quecksilberthermometer und Fieberthermometer nutzen die Ausdehnung von Flüssigkeiten mit der Temperatur, das Bimetallthermometer die Ausdehnung von Festkörpern.

- **Thermoelement:** thermoelektrischer Effekt. Herrschen an den Lötstellen in einem aus zwei verschiedenen Metallen (z.B. Konstantan und Kupfer) bestehenden Leiterkreis unterschiedliche Temperaturen, bildet sich eine Thermospannung aus; es fließt ein Thermostrom. Je größer die Temperaturdifferenz ist, umso stärker ist die Thermospannung. Mit einem Galvanometer, welches die Stromstärke misst, und bei bekannter Temperatur einer der beiden Lötstellen kann man die Temperatur der anderen bestimmen.



Das Paar Konstantan/Kupfer ermöglicht eine Temperaturmessung zwischen 200°C und 700°C. Für hohe Temperaturen bis 2000°C verwendet man Platin/Platinrhodium.

Da die Spannung pro Grad Celsius Temperaturdifferenz sehr klein ist (einige Mikrovolt), schaltet man mehrere Elemente hintereinander. Diese Anordnung wird als Thermosäule bezeichnet.

- **Widerstandsthermometer:** die meisten Metalle leiten bei höheren Temperaturen den elektrischen Strom weniger gut als bei niedrigen. Der Messbereich geht bis 600°C.

Widerstandsthermometer und Thermoelement nutzen Temperatur abhängige elektrische Effekte.

- **Pyrometer:** (Strahlungsthermometer) bei sehr hohen Temperaturen. Festkörper und Flüssigkeiten senden nämlich in diesem Temperaturbereich eine gut sichtbare Strahlung aus. Bei Temperaturen über 4000°C bietet das Pyrometer die einzige Möglichkeit der Temperaturmessung.

12 Molekularbewegung und Diffusion

12.1 Thermische Molekularbewegung

Was versteht man unter **Temperatur** im mikroskopischen Bereich, also im Bereich der Atome und Moleküle?

Die Brownsche Bewegung:

Robert Brown (1773-1827) entdeckte unter dem Mikroskop, dass in einem Wassertropfen schwebende Pollenkörner und Staubpartikel unaufhörlich Zitterbewegungen durchführen.

Ursache dieser Brownschen Bewegung: Die Flüssigkeitsmoleküle sind selbst in ständiger Bewegung und stoßen gegen die Staubpartikel, die dadurch Zickzackbahnen beschreiben.

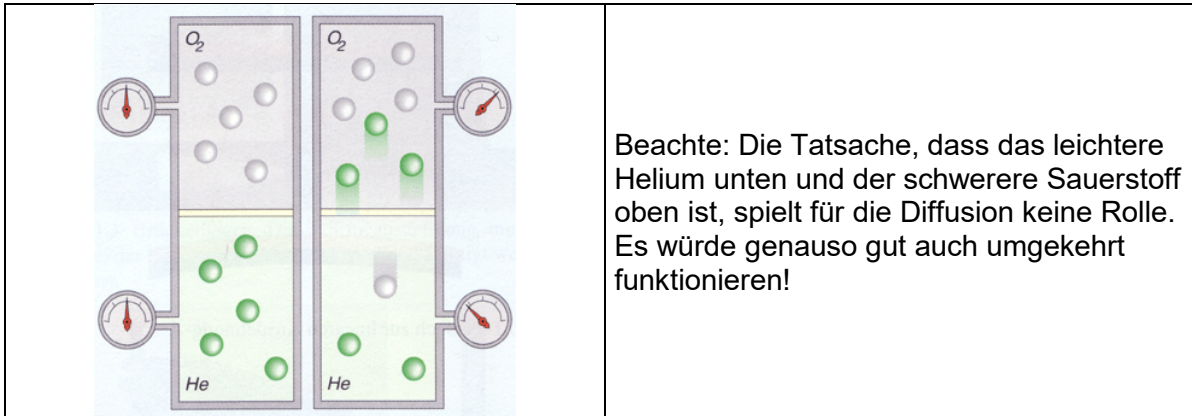
Die ungeordnete Bewegung der Atome und Moleküle heißt thermische Bewegung.

Erhöht man die Temperatur der Flüssigkeit, wird die Brownsche Bewegung der Staubpartikel heftiger. Dies bedeutet auch eine heftigere Bewegung der Flüssigkeitsmoleküle. Daraus folgt:

Die thermische Bewegung der Atome und Moleküle eines Stoffes ist ein Maß für dessen Temperatur.

12.2 Diffusion

Versuch:



Zylinder A ist mit Sauerstoff, Zylinder B mit Helium gefüllt. In beiden Zylindern herrschen gleicher Druck und gleiche Temperatur. Die beiden Zylinder sind durch eine poröse Wand voneinander getrennt. Durch diese Wand können Gasmoleküle in den jeweiligen anderen Zylinder treten. Nach einiger Zeit zeigt sich in A ein höherer Druck als in B. Dieser Druckunterschied verschwindet aber nach einer weiteren Zeitspanne.

Erklärung: Die Masse eines Sauerstoffmoleküls (O_2) beträgt das Achtfache der Masse eines Heliummoleküls. Daraus folgt: Die Heliummoleküle bewegen sich schneller als die Sauerstoffmoleküle. Das bedeutet, dass mehr Heliummoleküle in Zylinder A eintreten als Sauerstoffmoleküle in B. Es entsteht ein Ungleichgewicht, welches sich als Druckunterschied auswirkt. Man sagt, die Heliummoleküle diffundieren rascher als die Sauerstoffmoleküle.

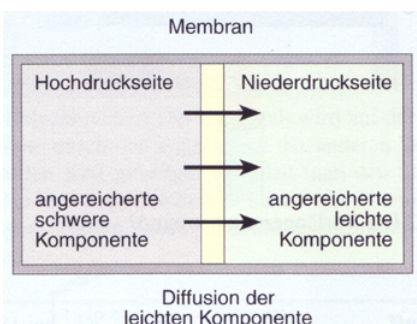
Nach vollständig abgelaufener Diffusion ist der Druck in Gefäß A wie auch in Gefäß B gleich groß. Die Sauerstoff- und die Heliummoleküle sind dann gleichmäßig auf beide Zylinder verteilt.

Die Diffusion von Gasen lässt sich nur aus der Bewegung der Gasteilchen erklären. Sie ist somit ein Beweis für die ständige Bewegung von Gasmolekülen. Die Diffusion erfolgt umso rascher, je kleiner die Molekülmassen und je höher die Temperatur ist.

Beispiele für Diffusionsvorgänge:

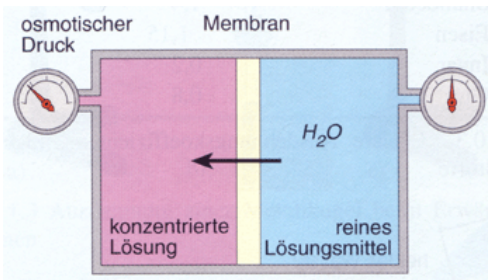
- Erzeugung niedriger Drucke (bis 10^{-10} mbar) mit Hilfe von **Diffusionspumpen**
- **Trennung von Isotopengemischen:**

Die Isotopentrennung kann durch **Membrandiffusion** erfolgen.

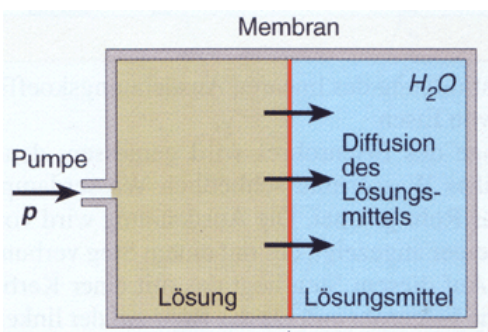


Dabei lässt man das unter Hochdruck stehende Gasgemisch an einer Membran entlang strömen, auf deren Rückseite ein niedrigerer Gasdruck herrscht. Auf Grund des Druckgefälles diffundieren die Gasmoleküle durch die Membran. Da die schwereren Moleküle eine kleinere Diffusionsgeschwindigkeit als die leichteren Moleküle aufweisen, reichert sich die leichtere Gaskomponente an der Rückseite der Membran an. Dieses Verfahren wird bei Anreicherung von spaltbarem Uran (U^{235}) eingesetzt.

- Erzeugung von Halbleiterbausteinen: Diffusion findet auch in Festkörper statt. Durch Diffusion können bestimmte Moleküle in einen Siliziumkristall eingebaut werden, um eine elektrische Leitfähigkeit zu erzielen.
- Osmose:



Wasser diffundiert durch eine Membran in die Salzlösung, im Bestreben, einen Konzentrationsausgleich herbeizuführen. Diese Diffusion wird als Osmose bezeichnet. Auf der Lösungsseite stellt sich ein Überdruck ein, der osmotische Druck. Dieser verhindert die weitere Zufuhr von Wasser. Wird die Lösungsseite unter einen Druck gesetzt, der den osmotischen Druck übersteigt, kehrt sich die Diffusionsrichtung um. Die Lösungsmittelmoleküle diffundieren nun aus der Lösung heraus. Die Membran hält die gelösten Stoffe zurück.

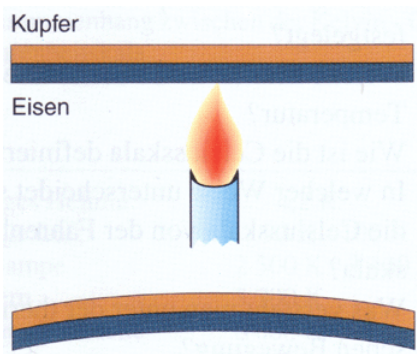


Dieses als **Umkehrosmose** bezeichnete Verfahren wird z. B. bei der Abwasserreinigung und bei der Meerwasserentsalzung angewendet.

13 Wärmeausdehnung

13.1 Lineare Ausdehnung fester Körper

Versuch:

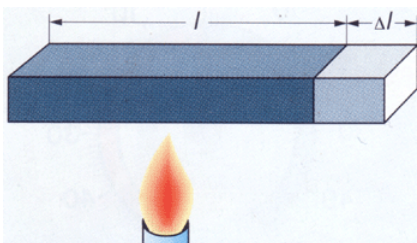


Ein Eisen- und ein Kupferblechstreifen werden miteinander verlötet. Bei 20°C haben beide Streifen dieselbe Länge. Man erwärmt nun diesen Bimetallstreifen auf 200°C. Der Bimetallstreifen verbiegt sich, da sich der Kupferstreifen stärker ausdehnt.

Erklärung: Temperaturerhöhung bedeutet Zunahme der thermischen Bewegung der Gitterbausteine (Schwingungen im Gitter). Diese benötigen somit mehr Platz. Der Körper dehnt sich aus.

Die Länge von Festkörpern wächst mit steigender Temperatur.

Die Ausdehnung Δl , die ein Körper in bezug auf seine Länge l erfährt, heißt lineare Ausdehnung.



Versuche zeigen, dass die lineare Ausdehnung Δl sowohl zur Temperaturerhöhung $\Delta \vartheta$ als auch zur Länge l des Körpers proportional ist.

Anmerkung: Die Ausdehnung ist auch abhängig von der Länge des Festkörpers. Würde man nämlich einen Stab in der Mitte teilen, so würden beide identischen Einzelteile um den selben Betrag länger werden; der Gesamtstab damit um die Summe der Einzeländerungen, also den doppelten Einzelbetrag. Die Längenänderung ist also auch proportional zur Länge des Festkörpers.

lineare Ausdehnung fester Körper:

$$\Delta l = \alpha \cdot l_1 \cdot \Delta \vartheta = \alpha \cdot l_1 \cdot \Delta T$$

Δl	...	Ausdehnung, Längendifferenz
α	...	linearer Ausdehnungskoeffizient
l_1	...	Länge des Körpers vor der Erwärmung
$\Delta \vartheta, \Delta T$...	Erwärmung, Temperaturdifferenz
$\frac{\Delta l}{l}$...	relative Längenänderung

Der Proportionalitätsfaktor α heißt **linearer Ausdehnungskoeffizient**.

Da sich gleich lange Körper aus verschiedenen Stoffen offenbar unterschiedlich stark ausdehnen, ist α eine Materialkonstante.

$$[\alpha] = \frac{[\Delta l]}{[l] \cdot [\Delta \vartheta]} = \frac{1m}{1m \cdot 1^\circ C} = \frac{1}{1^\circ C} = 1^\circ C^{-1} \text{ bzw. } [\alpha] = 1K^{-1}$$

Der lineare Ausdehnungskoeffizient α beschreibt die relative Änderung der Länge eines Festkörpers pro Kelvin oder Grad Celsius.

(Pro Kelvin oder Grad Celsius ändert sich die Länge eines Festkörpers um den Faktor α .)

Wird ein Stab mit der Länge l_1 von der Temperatur ϑ_1 auf die Temperatur ϑ_2 erwärmt, dann gilt für dessen neue Länge aus $\Delta l = l_2 - l_1 = \alpha \cdot l_1 \cdot \Delta \vartheta$

$$l_2 = l_1 + \alpha \cdot l_1 \cdot \Delta \vartheta = l_1 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta \vartheta)$$

l_1	...	Länge des Körpers vor der Erwärmung
l_2	...	Länge des Körpers nach der Erwärmung

Daraus folgt für die Abkühlung von ϑ_2 auf ϑ_1 :

$$l_1 = \frac{l_2}{1 + \alpha \cdot \Delta \vartheta}$$

Dafür gilt in guter Näherung $l_1 = \frac{l_2}{1 + \alpha \cdot \Delta \vartheta} \approx l_2 \cdot (1 - \alpha \cdot \Delta \vartheta)$.

α ist sehr klein ($10^{-4} K^{-1}$ bis $10^{-5} K^{-1}$), weshalb sich die einfachen Festkörperausdehnungen schlecht für Temperaturmessungen eignen.

Stoff	α in $10^{-5}^\circ C^{-1}$ bei $18^\circ C$
Blei	2,9
Messing	1,9
Kupfer	1,65
Stahlbeton	1,4
Eisen	1,15
Invar	0,2
Glas	0,8
Quarzglas	0,05

Invar besteht aus Stahl und 34% Nickel. Wegen des geringen Ausdehnungskoeffizienten werden aus dieser Legierung Bestandteile gefertigt, die bei Temperaturschwankungen konstante Maße besitzen sollen. Dies ist vor allem bei Messinstrumenten wichtig.

Stahl und Beton besitzen gleiche Ausdehnungskoeffizienten. Aus diesem Grund können diese beiden Materialien miteinander verarbeitet werden.

Dies gilt auch für Wolfram und bestimmte harte Gläser. Wolframdrähte können daher luftdicht mit Glas verschmolzen werden. Man kann auf diese Art vakuumdichte Stromleitungen herstellen.

Da Quarzglas einen sehr kleinen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, kann ein heißes Quarzgefäß in kaltes Wasser getaucht werden, ohne dass es dabei wie normales Glas zerspringt. Die durch die Volumsänderungen auftretenden Spannungen bleiben sehr klein.

Die Längenausdehnung ist beim Bau von Brücken, Hochspannungsleitungen, Eisenbahntrassen usw. zu beachten.

Beispiel: Ein Kupferdraht zwischen zwei Hochspannungsmasten hat bei 0°C eine Länge von 180m. Im Lauf eines Jahres schwankt die Temperatur zwischen -28°C und $+40^\circ\text{C}$. Berechne die größte Längendifferenz.

$$(\Delta l = \alpha_{Cu} \cdot l \cdot \Delta \vartheta = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \cdot 180\text{m} \cdot 68^\circ\text{C} = 0,2\text{m} = 20\text{cm})$$

13.2 Volumsausdehnung fester Körper

Das Volumen von Stoffen wächst in der Regel mit steigender Temperatur.

Bei isotropen Körpern ist die lineare Ausdehnung nach allen Seiten dieselbe. Es gelten daher analoge Beziehungen wie bei der linearen Ausdehnung.

Volumsausdehnung fester Körper:

$$\Delta V = V_2 - V_1 = \gamma \cdot V_1 \cdot \Delta \vartheta \quad \text{bzw.} \quad V_2 = V_1(1 + \gamma \cdot \Delta \vartheta) = V_1(1 + \gamma \cdot \Delta T)$$

ΔV	...	räumliche Ausdehnung, Volumsausdehnung
V_1	...	Volumen des Körpers vor der Erwärmung
V_2	...	Volumen des Körpers nach der Erwärmung
$\Delta \vartheta, \Delta T$...	Erwärmung, Temperaturdifferenz
γ	...	räumlicher (kubischer) Ausdehnungskoeffizient.

Anmerkung: Als Ausgangspunkt vor der Erwärmung wird oft das Volumen bei 0°C genommen und als Endpunkt das Volumen bei einer beliebigen Temperatur ϑ :

$$V_\vartheta = V_{0^\circ\text{C}}(1 + \gamma \cdot \Delta \vartheta)$$

Bei Erwärmung erhält man auf Grund der Isotropie geometrisch gesehen einen dem ursprünglichen Körper ähnlichen Körper. Es gilt:

$$(1) \quad V_2 : V_1 = l_2^3 : l_1^3 \Leftrightarrow V_2 = \frac{V_1 \cdot l_2^3}{l_1^3}$$

$$(2) \quad l_2 = l_1 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta \vartheta)$$

$$(1),(2) \quad V_2 = \frac{V_1 \cdot l_1^3 \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta \vartheta)^3}{l_1^3} = V_1(1 + 3\alpha \cdot \Delta \vartheta + 3\alpha^2(\Delta \vartheta)^2 + \alpha^3(\Delta \vartheta)^3).$$

Betrachtet man nur kleine Temperaturänderungen $\Delta \vartheta$, dann sind die beiden Terme $3\alpha^2(\Delta \vartheta)^2 + \alpha^3(\Delta \vartheta)^3$ vernachlässigbar klein (α ist sehr klein, α^2 und α^3 daher bei nicht zu großen Temperaturänderungen $\Delta \vartheta$ vernachlässigbar).

Daraus folgt dann $V_2 \approx V_1(1 + 3\alpha \cdot \Delta \vartheta)$ und damit $\gamma = 3\alpha$.

Der räumliche Ausdehnungskoeffizient eines festen Körpers beträgt das Dreifache seines linearen Ausdehnungskoeffizienten.

$$\gamma = 3\alpha$$

Stoff	γ in $10^{-5}^{\circ}\text{C}^{-1}$ bei 18°C
Blei	8,7
Messing	5,7
Kupfer	4,95
Stahlbeton	4,2
Eisen	3,45
Invar	0,6
Glas	2,4
Quarzglas	0,15

13.3 Volumsausdehnung von Flüssigkeiten und Gasen

Da Flüssigkeiten und Gase keine Formstabilität aufweisen, ist nur die räumliche (Volums-) Ausdehnung von Interesse. Flüssigkeiten und Gase haben keine Länge und damit keine Längenausdehnung. Die Volumsausdehnung wird analog zur Volumsänderung von Festkörpern beschrieben:

Volumsausdehnung von Flüssigkeiten:

$$\Delta V = V_2 - V_1 = \gamma \cdot V_1 \cdot \Delta \vartheta \quad \text{bzw.} \quad V_2 = V_1(1 + \gamma \cdot \Delta \vartheta) = V_1(1 + \gamma \cdot \Delta T)$$

Die räumliche Ausdehnung von Flüssigkeiten und Gasen ist im Allgemeinen größer als die von festen Körpern.

Stoff	γ in 10^{-5} K^{-1} bei 20°C
Ethanol	110
Ether	162
Benzol	123
Essigsäure	107
Petroleum	96
Quecksilber	18,2
Gase	366

Bei Erwärmung einer Flüssigkeit in einem Gefäß erhält man nur die scheinbare Ausdehnung der Flüssigkeit. Um die wahre Ausdehnung zu erhalten, muss man die Volumsvergrößerung des Gefäßes mit einbeziehen.

Beispiel: Ein Glaskolben enthält vollgefüllt 50cm^3 Quecksilber. Welches Volumen an Quecksilber tritt aus, wenn der Kolben von 20°C auf 35°C erwärmt wird?
(Man muss beide Volumsänderungen betrachten:

$$\Delta V = \Delta V_{\text{Hg}} - \Delta V_{\text{Glas}}$$

$$\Delta V = V \cdot \Delta \vartheta \cdot (\gamma_{\text{Hg}} - \gamma_{\text{Glas}})$$

$$\gamma_{\text{Glas}} = 3\alpha_{\text{Glas}} = 2,4 \cdot 10^{-5}^{\circ}\text{C}^{-1}$$

$$\Delta V = 50\text{cm}^3 \cdot 15^{\circ}\text{C} \cdot (0,182 \cdot 10^{-3} - 2,4 \cdot 10^{-5})^{\circ}\text{C}^{-1}$$

$$\Delta V = 0,12\text{cm}^3$$

Auf diese Art lässt sich γ bestimmen.)

Die Dichte als temperaturabhängige Größe:

Für die Dichte ρ gilt: $\rho = \frac{m}{V}$.

Die Masse m ist unabhängig von der Temperatur, das Volumen wächst im Normalfall mit der Temperatur.

Da sich mit der Temperatur auch das Volumen ändert, ist auch die Dichte eine temperaturabhängige Größe:

$$\rho_2 = \frac{m}{V_2} = \frac{m}{V_1 \cdot (1 + \gamma \Delta \vartheta)}$$

$\frac{m}{V_1}$ ist die Dichte ρ_1 bei 0°C . Damit erhält man für ρ_2 :

Dichte bei der Temperatur ϑ :

$$\rho_2 = \frac{\rho_1}{1 + \gamma \Delta \vartheta} = \frac{\rho_1}{1 + \gamma \Delta T}$$

ρ_1	...	Dichte des Stoffes vor der Erwärmung
ρ_2	...	Dichte des Stoffes nach der Erwärmung
$\Delta \vartheta, \Delta T$...	Erwärmung, Temperaturdifferenz
γ	...	räumlicher (kubischer) Ausdehnungskoeffizient.

Die Dichte sinkt im Normalfall mit steigender Temperatur.

(Die Dichte steigt im Normalfall mit sinkender Temperatur.)

Anomalie des Wassers:

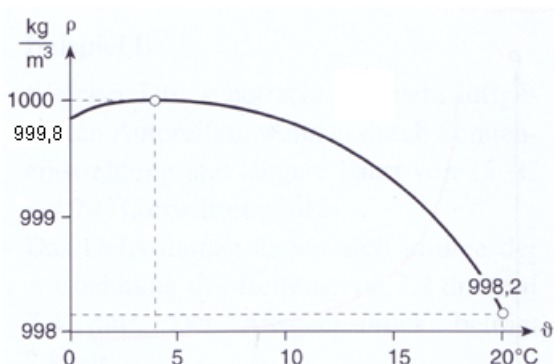
Versuch: Man füllt eine Hohlkugel aus Gusseisen vollständig mit Wasser und legt sie dann in eine Kiste, die mit Eiswürfeln gefüllt ist.

Wirkung: Nach einiger Zeit zerspringt die Kugel.

(Anmerkung: Dieser Effekt würde nicht mit z.B. reinem Alkohol auftreten.)

Erklärung: Das Wasser muss sich beim Gefrieren ausgedehnt und dadurch die Kugel gesprengt haben.

Wasser gehorcht dem obigen Zusammenhang für die Dichteänderung nicht. Beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand sinkt die Dichte.



Aus obigen Diagramm kann man erkennen, dass die Dichte von 0°C bis 4°C zunimmt.

Wasser besitzt bei 4°C die größte Dichte.

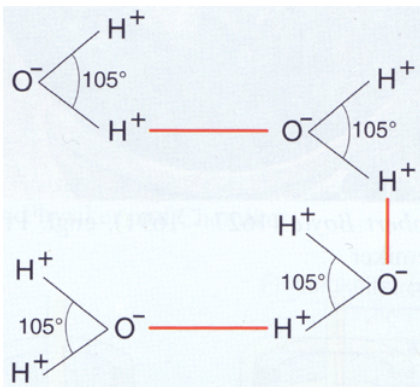
**Bei einer Erwärmung von 0°C auf 4°C steigt die Dichte des Wasser anstatt abzunehmen.
(Bei einer Abkühlung von 4°C auf 0°C sinkt die Dichte des Wasser anstatt zu zunehmen.)**

Diese von allen anderen Stoffen abweichende Eigenschaft des Wassers nennt man **Anomalie des Wassers**.

Die Anomalie des Wassers und die Tatsache, dass Eis eine geringere Dichte als **Wasser** besitzt, spielen in der Natur eine bedeutende Rolle.

Bei Abkühlung z. B. eines Sees sinkt die Temperatur an der Oberfläche zuerst auf 4°C. Aufgrund der dadurch erhöhten Dichte sinkt diese Flüssigkeitsschicht zu Boden. Bei weiterer Abkühlung gefriert die Oberfläche. Nach unten hin steigt die Temperatur bis 4°C an. Dieser Temperaturverlauf ist für die Lebewesen im Wasser von großer Bedeutung.

Erklärung: Das Wassermolekül ist ein elektrischer Dipol. Die Wassermoleküle bilden untereinander Wasserstoffbrücken aus.



Beim Gefrieren ordnen sich die Moleküle in einem Kristallgitter an. Ihre thermische Bewegung nimmt ab. Dabei kommt es wegen der wirkenden Kräfte zwischen den Dipolen (gleichnamig geladene Enden stoßen einander ab) zu einer Abstandsänderung, die nach außen hin als Volumsänderung bemerkbar wird.

Anmerkung: Im Gegensatz zu allen anderen Metallen dehnt sich auch **Antimon** (Sb, lateinisch Stibium „Grauspießglanz“) beim Abkühlen aus der Schmelze aus (infolge Umwandlung in eine andere Modifikation): Der Antimongehalt kann so eingestellt werden, dass Legierungen mit Antimon beim Abkühlen nicht schrumpfen oder sich sogar etwas ausdehnen; bei in Gießformen hergestellten Teilen presst sich das Metall dadurch beim Erstarren in alle Ecken und Winkel, so dass auch komplizierte Formen und stark gemusterte Oberflächen lunkerfrei hergestellt werden können. (Als Lunker bezeichnet man bestimmte (meist unerwünschte) Hohlräume im Inneren eines Werkstücks oder Einbeulungen an dessen Oberfläche, die aufgrund des Herstellungsprozesses entstehen.)

Verwendet wurde Antimon z.B. zur Herstellung von **Letternmetall**, das ist eine Bleilegierung für das Gießen von beweglichen Lettern, den Drucktypen. Im graphischen Gewerbe waren bis in die 1970er Jahre Bleitypen gebräuchlich. Die Druckverfahren sind heute weitgehend auf z. B. Offsetverfahren umgestellt. Das Letternmetall im strengeren Sinne setzte sich aus Blei und 5 bis 6 % Zinn und 28 bis 29 % Antimon zusammen, mitunter auch etwas Kupfer. Spuren von Zink, Arsen, Aluminium, Nickel und Eisen waren begrenzt auf 0,01 bis 0,05 %.

Der Hauptbestandteil Blei gibt dem „Zeug“ (alte Bezeichnung für Letternmetall) die Weiche und Formbarkeit, Antimon die nötige Härte, das Zinn sorgt für eine gute Verbindung der einzelnen Metalle und eine entsprechende Zähigkeit und Abriebfestigkeit. Kupfer erhöht die Härte und Widerstandsfähigkeit der Schrift

14 Wärme und Arbeit

Es stellen sich nun zwei grundsätzliche Fragen:

- Wodurch kann die Temperatur eines Stoffes verändert werden?
- Was versteht man unter Wärme?

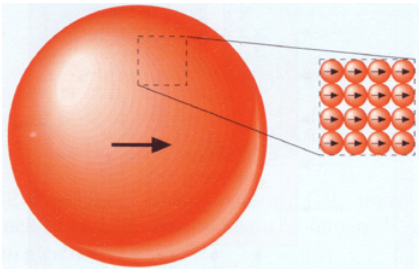
Aus dem erweiterten Energieerhaltungssatz ist bereits der Begriff der inneren Energie bekannt.

Innere Energie ist jene Energieform, welche durch die ungeordnete Bewegung der einzelnen Moleküle bedingt ist.

Die Gesamtenergie besteht aus mechanischer Energie und innerer Energie.

14.1 Arbeit als Form der Energieübertragung

Betrachtet man eine Kugel auf geradliniger Bahn, so erkennt man, dass die Atome (Moleküle) trotz ihrer stets vorhandenen thermischen Bewegung eine bestimmte Vorzugsrichtung aufweisen. Man sagt, die Teilchen des Körpers führen eine vorwiegend gleichgerichtete Bewegung aus.



Da die Kugel aus dem ruhenden Zustand bis zu einer Geschwindigkeit v beschleunigt worden ist, musste Arbeit verrichtet werden.

Allgemein gilt:

Will man die mechanische Energie eines Körpers erhöhen, muss dem Körper Arbeit in Form gleichgerichteter Bewegung zugeführt werden.

Arbeit ist Zufuhr von mechanischer Energie.

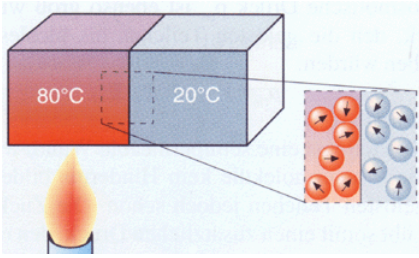
Arbeit ist eine Möglichkeit der Energieübertragung in Form gleichgerichteter (geordneter) Bewegung.

Schiebt man einen Holzklotz auf einer rauen Unterlage, so werden die Teilchen an der Grenzfläche des Körpers zu einer ungeordneten thermischen Bewegung angeregt. Es erhöht sich die innere Energie des Körpers: der Körper erwärmt sich.

Bei jedem realen Bewegungsablauf wird ein Teil der zugeführten Energie in innere Energie (ungeordnete thermische Bewegung) umgewandelt.

14.2 Wärme als Form der Energieübertragung

Versuch: Ein Metallstück wird auf 80°C erwärmt und mit einem Metallstück von 20°C verbunden. Man stellt fest, dass sich nach einer bestimmten Zeitdauer eine Mischtemperatur einstellt.



Was ist dabei im Inneren der beiden Körper geschehen?

Die heftigere thermische Molekülbewegung des Körpers höherer Temperatur wird auf den Körper tieferer Temperatur übertragen. Es wird auf das kältere Metall Wärme übertragen, die innere Energie erhöht sich.

Führt man einem System Wärme zu, regt man die Teilchen zu verstärkter ungeordneter Teilchenbewegung an.

Wärme ist Zufuhr von innerer Energie.

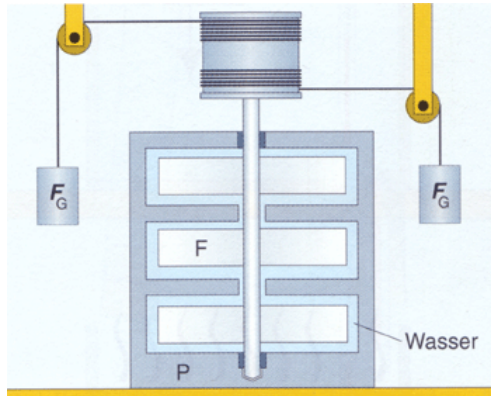
Wärme ist eine Möglichkeit der Energieübertragung in Form ungeordneter Bewegung.

Anmerkung: Die innere Energie wird oft auch als Wärmeenergie bezeichnet. Da die Begriffsbildung in der Wärmelehre zum Teil von falschen Voraussetzungen ausging, wird oft nicht zwischen dem Vorgang der Energieübertragung (Wärme) und der Energieform (innere Energie) unterschieden.

15 Wärmekapazität

15.1 Wärmemenge

Ein Kalorimeter besteht aus einem Metall- oder Glasgefäß, welches wärmeisoliert ist, d. h. der Energieaustausch mit der Umgebung wird unterbunden.



Joulescher Apparat

Lässt man die Gewichte (F_G) des Reibungskalorimeters um eine bestimmte Höhe (h) absinken, verlieren sie an potentieller Energie. Die Flügel (F) drehen sich dabei langsam zwischen den feststehenden Platten (P) im wassergefüllten Kalorimeter. Dabei treten große Reibungskräfte auf. Die dadurch langsam sinkenden Gewichte besitzen eine vernachlässigbare kinetische Energie. Durch die Reibung erhöht sich die innere Energie des Wassers messbar als Temperaturerhöhung.

Die potentielle Energie der Gewichte wird in Wärme umgewandelt; die innere Energie des Wassers wird erhöht und seine Temperatur steigt.

Den Betrag, um den sich die innere Energie erhöht, bezeichnet man als **Wärmemenge** ΔQ .

Somit gilt: $\Delta Q = 2F_G h$.

Verdoppelt man ΔQ , indem man h oder F_G verdoppelt, stellt man auch eine doppelt so große Temperaturerhöhung fest: $\Delta Q \propto \Delta \vartheta$.

Verdoppelt man die Wassermasse m und will man die gleiche Temperaturerhöhung $\Delta \vartheta$ erreichen, muss man die doppelte Wärmemenge aufwenden: $\Delta Q \propto m$.

Daraus folgt: $\Delta Q \propto m \cdot \Delta \vartheta$

Führt man diesen Versuch nun mit gleichen Massen verschiedener Substanzen (z. B. Quecksilber) durch, so ergeben sich andere Temperaturerhöhungen als bei Wasser. Das bedeutet, dass die dabei auftretende Temperaturerhöhung von einer Materialgröße abhängig ist. Diese wird als **spezifische Wärmekapazität** c bezeichnet.

Damit folgt:

$\Delta Q = m \cdot c \cdot \Delta \vartheta$	Wärmemenge
---	-------------------

Da $\Delta \vartheta = \Delta T$ kann die Formel auch in folgender Form angegeben werden:

$\Delta Q = m \cdot c \cdot \Delta T$

m ... Masse

c	...	spezifische Wärmekapazität
ΔQ	...	zugeführte Wärmemenge
$\Delta \vartheta, \Delta T$...	Temperaturerhöhung (Erwärmung)

$$[Q] = 1J \quad (1 \text{ Joule})$$

Anmerkung: Herleitung der obigen Formel auch über die Abhängigkeiten der Temperaturerhöhung (Erwärmung):

$$\Delta T \propto \frac{1}{m}, \Delta T \propto \Delta Q, \text{ daraus } \Delta T = \frac{\Delta Q}{m \cdot c}.$$

Der Begriff Wärmemenge ist aus der historischen Entwicklung der Wärmelehre zu verstehen. Da die Äquivalenz von Arbeit und Wärme als Form der Energieübertragung vorerst nicht erkannt wurde, hat in der Wärmelehre eine vom Energiebegriff abgekoppelte Begriffsbildung stattgefunden (vgl. "Wärmestoff").

15.2 Spezifische Wärmekapazität

spezifische Wärmekapazität:

$$c = \frac{\Delta Q}{m \Delta T}$$

Die spezifische Wärmekapazität c eines Stoffes ist jene Wärmemenge, die man benötigt, um die Temperatur von 1kg des Stoffes um 1K zu erhöhen.

$$[c] = 1 \frac{J}{kg \cdot K}$$

Aus dem Versuch von Joule kann die spezifische Wärmekapazität von Wasser ermittelt werden.

Es gilt:

$$\Delta Q = 2F_G h = m \cdot c \cdot \Delta T \Leftrightarrow c = \frac{2F_G h}{m \cdot \Delta T}$$

Daraus ergibt sich bei Temperaturerhöhung des Wassers von 14,5°C auf 15,5°C:

$$c = 4187 J kg^{-1} K^{-1}$$

Damit wurde eine eigene Einheit für die Wärmemenge definiert, die Kalorie (cal):

1 Kalorie ist jene Wärmemenge, die erforderlich ist, um 1 g Wasser von 14,5°C auf 15,5°C zu erwärmen.

Diese Einheit darf im SI nicht mehr verwendet werden. Meistens in Gebrauch war die Kilokalorie (kcal).

Zur Umrechnung in die SI Einheit Joule gilt der Zusammenhang:

$$1kcal = 4187J$$

Dieser Umrechnungsfaktor wird als **mechanisches Wärmeäquivalent** bezeichnet.

Stoff	c in $Jkg^{-1}K^{-1}$
Aluminium	896
Eisen	452
Kupfer	383
Silber	234
Gold	129
Beton	900
Holz	1900
Wasser	4187

Beachte: **Wasser hat eine besonders hohe spezifische / molare Wärmekapazität.**

15.3 Wärmekapazitäten fester Stoffe

Ein heißes Metallstück wird in ein sogenanntes Mischungskalorimeter mit kaltem Wasser geworfen. Nach einer gewissen Zeit stellt sich eine Mischungstemperatur ein. Innere Energie ist in Form von Wärme vom Metallstück auf das Wasser übergegangen.

abgegebene Wärmemenge = aufgenommene Wärmemenge

$$\Delta Q_{ab} = \Delta Q_{auf}$$

Beispiel: Zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Kupfer werden 200g Kupfer auf 100°C erwärmt und anschließend in 500g Wasser von 15°C geworfen. Die Temperatur des Wassers steigt dabei auf 18°C. Wie groß ist die spezifische Wärmekapazität von Kupfer, wenn der Wärmeaustausch mit dem Kalorimeter vernachlässigt wird?

(

$$\Delta Q_{Cu} = \Delta Q_{Wasser}$$

(Die vom Kupfer abgegebene Wärmemenge ist gleich groß wie die vom Wasser aufgenommene Wärmemenge.)

Mit ϑ_M als Mischungstemperatur folgt:

$$c_{Cu} m_{Cu} (\vartheta_{Cu} - \vartheta_m) = c_{Wasser} m_{Wasser} (\vartheta_m - \vartheta_{Wasser}) \Leftrightarrow c_1 = \frac{c_{Wasser} m_{Wasser} (\vartheta_m - \vartheta_{Wasser})}{m_{Cu} (\vartheta_{Cu} - \vartheta_m)}$$

$$c_{Cu} = \frac{4190 Jkg^{-1}^{\circ}C^{-1} \cdot 0,5kg \cdot 3^{\circ}C}{0,2kg \cdot 82^{\circ}C} = 383 Jkg^{-1}^{\circ}C^{-1}$$

Beachte: ϑ_{Wasser} und ϑ_{Cu} sind die Temperaturen der beiden Stoffe vor dem Kontakt der beiden, ϑ_m ist die gemeinsame Temperatur nach dem Wärmeaustausch (nach dem Temperatúrausgleich).

Molare Kapazität: $C = m_A \cdot c = 383 \cdot 63 \cdot 10^{-3} Jmol^{-1}K^{-1} = 24,1 Jmol^{-1}K^{-1}$.

)

Anmerkung: Ein gewisser Wärmeanteil wird vom Kalorimeter selbst aufgenommen. Dieser Wert kann experimentell bestimmt werden. Er wird als **Wasserwert** w angegeben. Man versteht darunter jene

Wassermenge, die dieselbe Wärmeaufnahme wie das Kalorimeter besitzen würde. $w = m \frac{c}{c_w}$

Beispiel: Ein Kalorimeter enthält 250 g Wasser von 10,4°C. Man fügt 507 g Wasser von 31,2°C hinzu, wobei sich eine Mischungstemperatur von 23,4°C einstellt. Berechne den Wasserwert des Kalorimeters.

(

$$c_1 m_1 (\vartheta_1 - \vartheta_m) = c_2 m_2 (\vartheta_m - \vartheta_2) + c_{Kal} m_{Kal} (\vartheta_m - \vartheta_2)$$

Aus $w = m_{Kal} \frac{c_{Kal}}{c_w}$ folgt: $w \cdot c_w = m_{Kal} c_{Kal}$.

Weiters gilt: $c_1 = c_2 = c_w$.

$$w = \frac{m_1 (\vartheta_1 - \vartheta_m) - m_2 (\vartheta_m - \vartheta_2)}{\vartheta_m - \vartheta_2} = \frac{0,507 \text{ kg} \cdot 7,8^\circ\text{C} - 0,250 \text{ kg} \cdot 13^\circ\text{C}}{13^\circ\text{C}} = 0,054 \text{ kg} = 54 \text{ g}$$

)

Die hohe spezifische Wärmekapazität von Wasser spielt in der Natur eine große Rolle: Seen, Meere werden zwar langsam erwärmt, kühlen aber auch nur langsam ab. Dadurch werden Klima und Vegetation entscheidend beeinflusst.

15.4 Energieumwandlungen

15.4.1 Mechanische Energie:

Beispiel: Eine Eisenkugel fällt aus 3m Höhe auf eine Stahlplatte. Der Stoß ist vollkommen unelastisch. Wie groß ist die Temperaturerhöhung der Kugel, wenn 90% der Energie in innere Energie der Kugel umgewandelt werden?

(
 Potentielle Energie wird in kinetische und diese in innere Energie umgewandelt.

$$\Delta Q = m \cdot c \cdot \Delta T = 0,9 m g h \Leftrightarrow \Delta T = \frac{0,9 g h}{c}$$

$$\Delta T = \frac{0,9 \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 \cdot 3 \text{ m}}{452 \text{ J/kg}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 0,06 \text{ K}$$

)

Neben der mechanischen Energie gibt es noch weitere Energieformen wie elektrische Energie, Kernenergie und chemische Energie. Diese können ebenfalls in innere Energie umgewandelt werden.

15.4.2 Elektrische Energie

Beispiel: Ein Boiler hat eine Leistung von 1,9 kW. Wie lange muss er eingeschaltet werden, wenn 80 Liter Wasser von 20°C auf 80°C erwärmt werden sollen?

(
 Die elektrische Energie wird in innere Energie umgewandelt.

$$\Delta Q = P_{el} \cdot t = mc \cdot \Delta T \Leftrightarrow t = \frac{mc \cdot \Delta T}{P_{el}}$$

$$t = \frac{80 \cdot 10^{-3} m^3 \cdot 1000 kg \cdot m^{-3} \cdot 4190 J kg^{-1} K^{-1} \cdot 60 K}{1900 W} \approx 2,9 h$$

)

Anwendungen: Warmwasserbereitung, Raumbeheizung, Schmelzöfen usw.

15.4.3 Chemische Energie

Erhitzt man Wasserdampf sehr hoch, tritt eine Aufspaltung der Dampfmoleküle in Wasserstoff und Sauerstoff ein. Die zugeführte Energie wurde dabei mittels der eingetretenen stofflichen Veränderung gespeichert. Man kann dies mit der Hubarbeit vergleichen, die als potentielle Energie gespeichert wird. Die zur Trennung der Wasserdampfteilchen aufgebrauchte Energie kann vollständig zurückgewonnen werden, indem man den Wasserstoff mit dem Sauerstoff verbrennt, wobei die ursprüngliche Wassermenge entsteht.

Die für eine chemische Reaktion benötigte oder aus einer Reaktion gewonnene Wärmemenge wird als Reaktionswärme oder Wärmetönung bezeichnet.

Erfolgt bei der Reaktion eine Wärmeabgabe, spricht man von einer exothermen Reaktion. Erfolgt die Reaktion unter Wärmeaufnahme, heißt sie endotherm.

Die bei einer exothermen Reaktion freiwerdende Energie wird als chemische Energie bezeichnet.

15.4.4 Heizwert

Bei der Verbrennung von Steinkohle, Braunkohle, Holz, Heizöl, Stadtgas, usw. wird eine hohe Reaktionswärme frei.

Die freigesetzte Energie ist letztlich gespeicherte Sonnenenergie, die die Pflanzen durch ihr Wachstum im Laufe der Jahre aufgenommen haben. Zur Bewertung der Brennstoffe hat man den spezifischen Heizwert eingeführt.

Der spezifische Heizwert H gibt an, welche Wärmemenge frei wird, wenn 1kg ($1m^3$) einer Substanz vollständig verbrannt wird.

Bei festen und flüssigen Brennstoffen erfolgt die Angabe des Heizwertes in kJ/kg , bei Gasen in kJ/m^3 .

Für die Verbrennungswärme Q gilt: $Q = m \cdot H$.

Brennstoff	H
fest	kJ/kg
Holz, lufttrocken	14800
Braunkohlenbriketts	20000
Steinkohle, Koks	30000

flüssig	kJ / kg
Heizöl	40000
Propan	46400
Butan	45700
gasförmig	kJ / m^3
Wasserstoff	11000
Stadtgas	18000
Erdgas	31700

Beispiel: Wie viele Kilogramm Propan sind notwendig, um 10 Liter Wasser von 6°C auf 100°C zu erwärmen?

$$m_{\text{Propan}} = \frac{c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta\vartheta}{H_{\text{Propan}}} = 0,085\text{kg}$$

Wie lange braucht ein Elektrokoher dazu?

$$t = \frac{\Delta Q}{P} = \frac{3938,6\text{kJ}}{0,5\text{kW}} = 7877,2\text{s} = 2,19\text{h}$$

$$\Delta Q = P \cdot t = 0,5\text{kW} \cdot 2,19\text{h} \approx 1,09\text{kWh}$$

Wie viel Erdgas ist notwendig (0,48Cent/m³), wie teuer ist das Erwärmen mit dem Elektrokoher (15Cent/kWh).

Anmerkung: 1kWh = 3,6 · 10⁶ J

15.5 Spezifische Wärmekapazität von Gasen

Da sich ein Gas bei Erwärmung stark ausdehnt und damit Arbeit gegen den äußeren Druck verrichtet, müssen wir zwischen der **Wärmekapazität c_V bei konstantem Volumen** und der **Wärmekapazität c_p bei konstantem Druck** unterscheiden.

15.5.1 Konstantes Volumen

Nach dem 1. Hauptsatz der Wärmelehre gilt:

$$\Delta U = \Delta Q + p\Delta V.$$

Da laut Voraussetzung $\Delta V = 0$ ist, gilt:

$$\Delta U = \Delta Q = c_V \cdot m \cdot \Delta T.$$

Die gesamte zugeführte Wärmemenge dient der Temperaturerhöhung. Die innere Energie des Gases ist proportional zur Temperatur.

Für die spezifische Wärmekapazität eines Gases bei konstantem Volumen gilt:

$$c_V = \frac{\Delta U}{m \cdot \Delta T}$$

15.5.2 Konstanter Druck

Wird ein Gas erwärmt, dehnt es sich aus. Da es dabei Arbeit verrichtet, wird diese negativ gezählt:

$$(1) \Delta U = \Delta Q - p\Delta V \Leftrightarrow \Delta Q = \Delta U + p\Delta V$$

Die innere Energie ΔU ist nun temperaturabhängig. Es gilt:

$$(2) \Delta U = c_V \cdot m \cdot \Delta T$$

Die Zustandsgleichung für ein ideales Gas lautet:

$$(3) p \cdot \Delta V = nR \cdot \Delta T$$

Substituiert man die jeweils rechten Seiten von (2) und (3) in (1), erhält man:

$$(4) \Delta Q = c_V \cdot m \cdot \Delta T + n \cdot R \cdot \Delta T$$

Für ΔQ bei konstantem Druck gilt:

$$(5) \Delta Q = c_p m \cdot \Delta T$$

Aus (4) und (5) folgt:

$$c_p m \cdot \Delta T = c_V m \cdot \Delta T + nR \cdot \Delta T \text{ und daraus}$$

$$c_p m - c_V m = nR.$$

Bei konstantem Druck gilt für ein ideales Gas:

$$c_p - c_v = \frac{nR}{m}$$

Da $m_A = m/n$ und $C = m_A c$, erhält man:

$$C_p - C_v = R.$$

Die molare Wärmekapazität C_p bei konstantem Druck ist größer als die molare Wärmekapazität C_v . Die Differenz ist die universelle Gaskonstante.

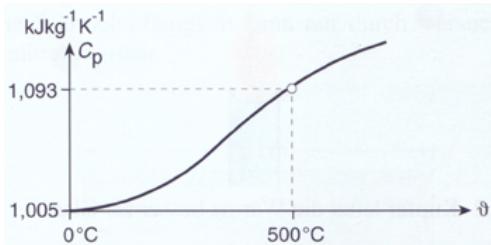
$$C_p - C_v = R$$

Diese Beziehung stimmt mit den experimentellen Daten sehr gut überein.

Anmerkung: Da die Wärmeausdehnung von Festkörpern und Flüssigkeiten gegenüber der von Gasen sehr klein ist, kann der Unterschied zwischen C_p und C_v vernachlässigt werden. Die zugeführte Wärmemenge dient fast ausschließlich der Temperaturerhöhung.

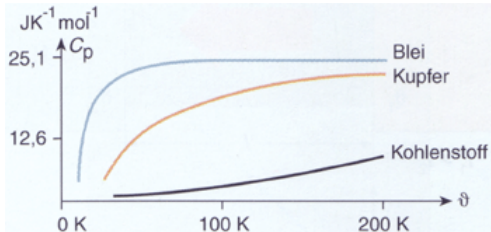
Spezifische Wärmekapazitäten einiger Gase bei 20°C und 1013mbar in $\text{kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}$		
Gas	c_p	c_v
Kohlendioxid	0,837	0,647
Sauerstoff	0,917	0,657
Luft	1,005	0,717
Stickstoff	1,038	0,741
Kohlenmonoxid	1,042	0,744
Ethan	1,729	1,455
Methan	2,219	1,696
Ammoniak	2,160	1,665
Helium	5,230	3,209
Wasserstoff	14,32	10,19

Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität c_p von Luft und Methan in $\text{kJkg}^{-1}\text{K}^{-1}$		
Temperatur in °C	c_p Luft	c_v Methan
0	1,005	2,156
100	1,009	2,453
200	1,026	2,797
300	1,047	3,174
400	1,068	3,500
500	1,093	3,815
600	1,114	4,086
700	1,135	4,333
800	1,156	4,551
900	1,168	4,760
1000	1,185	4,945



Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität c_p von Luft

Die Wärmekapazitäten nehmen mit sinkender Temperatur ab. In Richtung absoluter Nullpunkt nähern sie sich asymptotisch dem Wert Null (Quantenmechanik!).



spezifische Wärmekapazität c_p bei tiefen Temperaturen