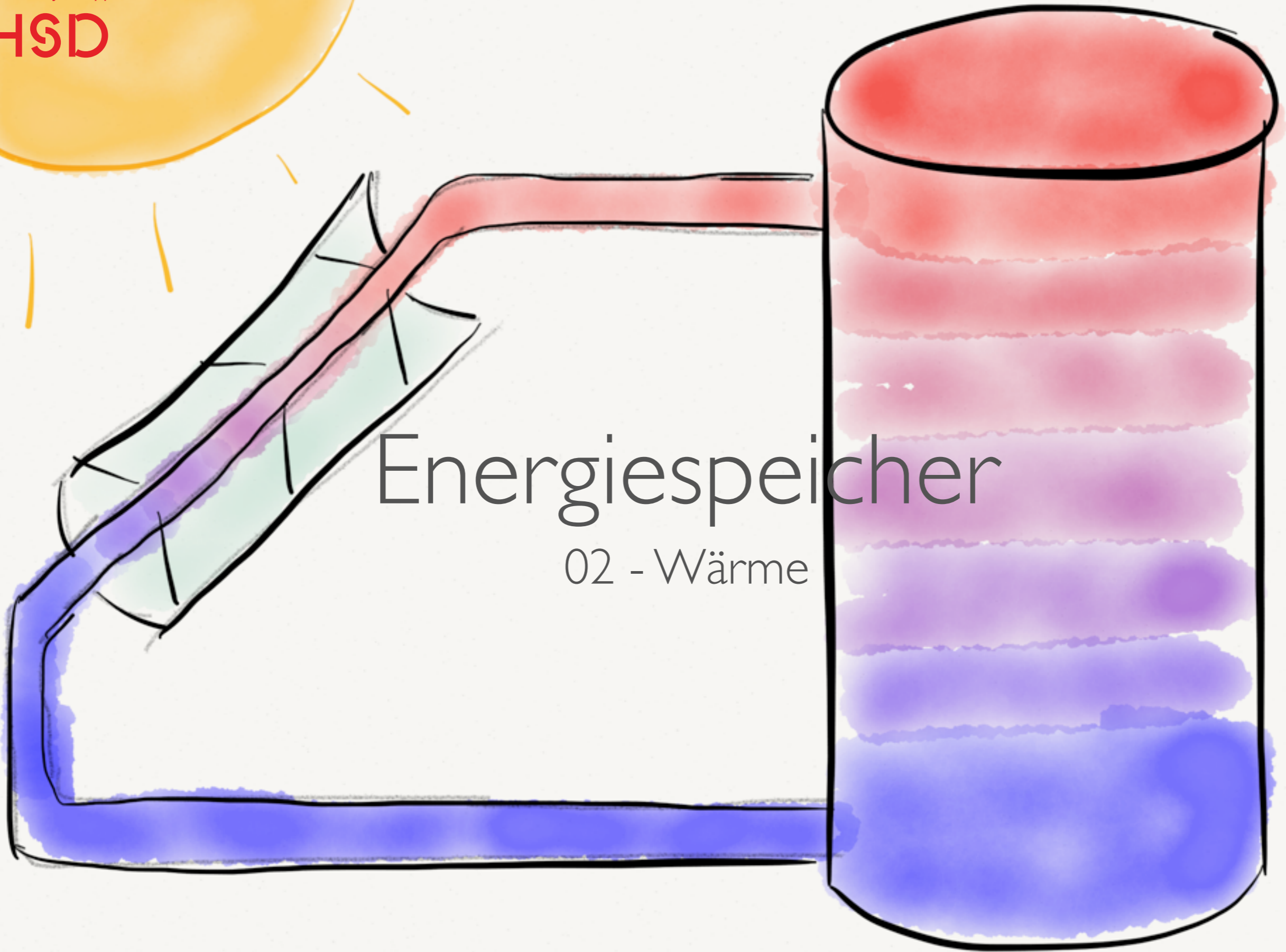


Energiespeicher

02 - Wärme



Wiederholung

Energiearten

Primärenergie



- Kernenergie

- Chemische Energie



Quelle:



Physikalische Energie

- Potentielle Energie

- Kinetische Energie

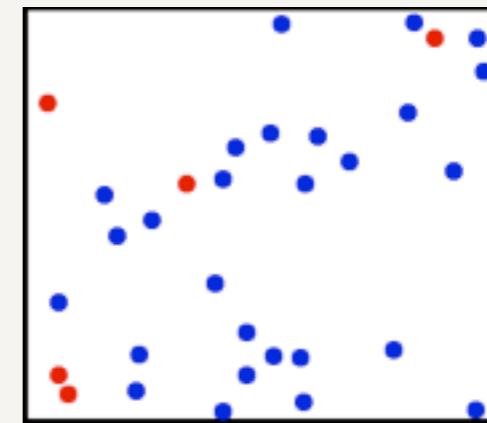
- Innere Energie

Innere Energie

Innere Energie

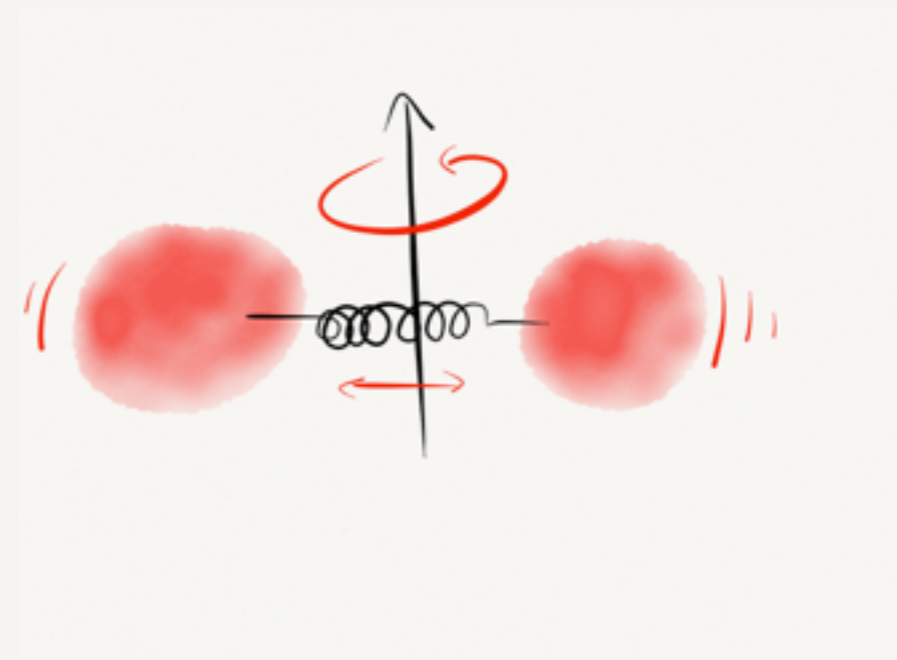
- Die innere Energie beschreibt die kinetische und potenzielle Energie aller Moleküle im System
- Sie teilt sich in translatorische, rotatorische und vibratorische Beiträge auf
- Dazu gehören auch Bindungsenergien
 - ▶ Chemische
 - ▶ Nukleare

Translation



Reales Gas

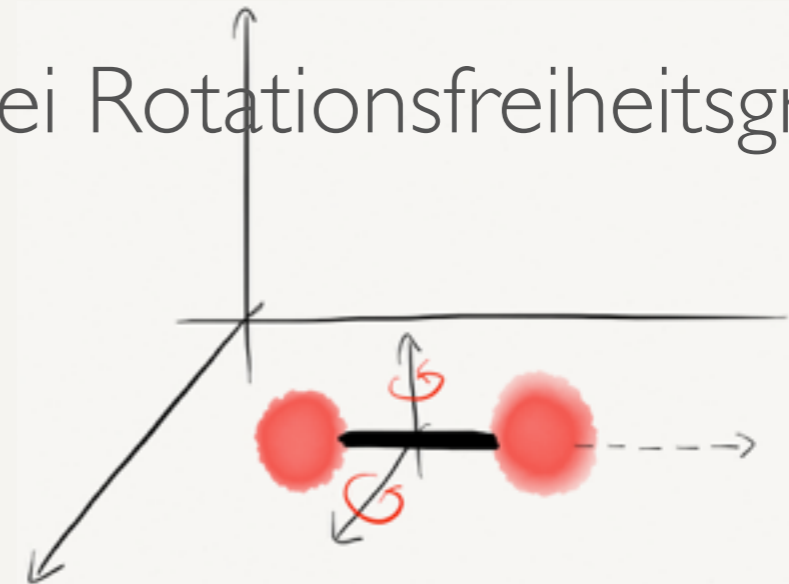
Rotation und Vibration



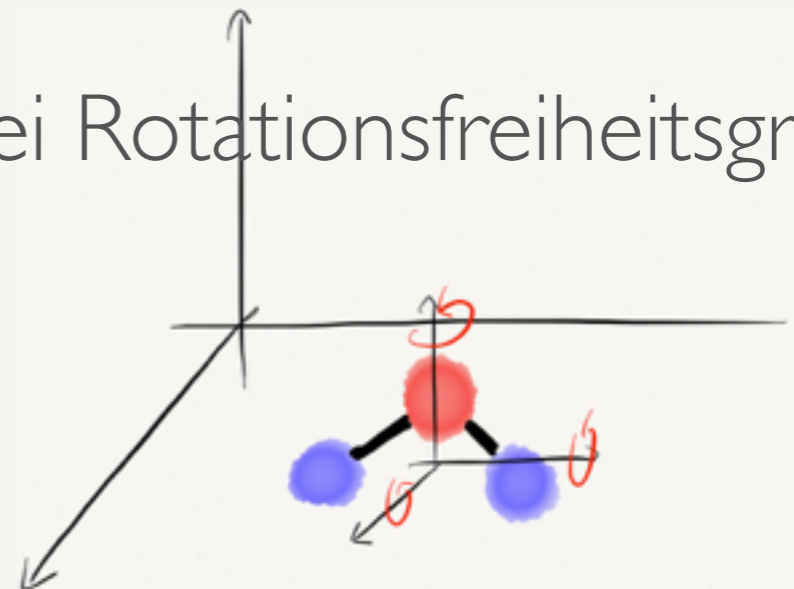
Innere Energie eines Gases

- Ideales einatomiges Gas: ausschließlich die drei Freiheitsgrade der Bewegung
- Mehratomige Gase: zusätzliche zwei bis drei Rotationsfreiheitsgrade (Schwingungsfreiheitsgrade noch „eingefroren“)
- Chemische sind in erster Näherung nicht vorhanden.
- Reales Gas: Wechselwirkung zwischen den Molekülen wird berücksichtigt.
- Nukleare spielen bei stabilen Isotopen keine Rolle.

Zwei Rotationsfreiheitsgrade



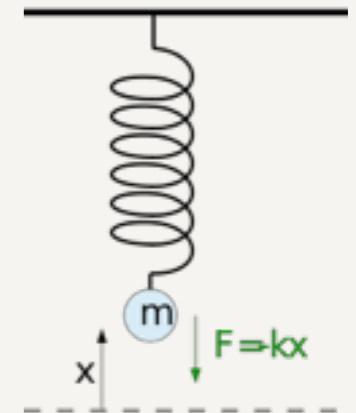
Drei Rotationsfreiheitsgrade



Molekülschwingungen

Harmonischer Oszillator:

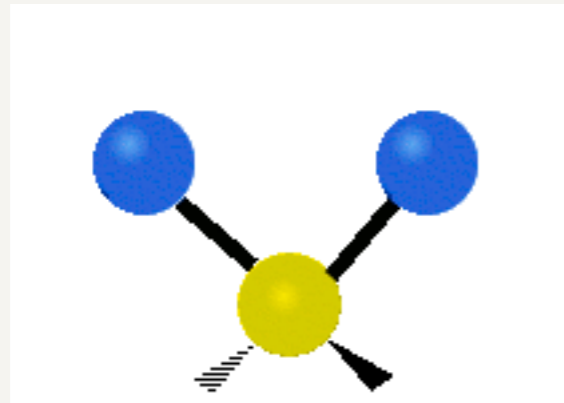
$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$



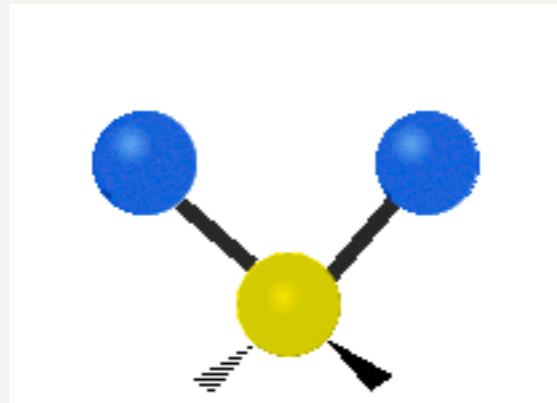
- Die Schwingungsfrequenzen hängen von der Stärke der Bindung und den Massen der schwingenden Atome ab.
- Die Rotationsenergie hängt auch von der Masse des Moleküls ab.
- Bei größeren Molekülen können Molekülgruppen gegen den Rest schwingen

- **Masse:** Bindungen mit Wasserstoff-Atomen haben höhere Frequenzen als Bindungen mit schweren Atomen (C, N, O).
- **Federkonstante:** Dreifach-Bindungen haben höhere Frequenzen als zweifach-Bindungen als einfach-Bindungen.

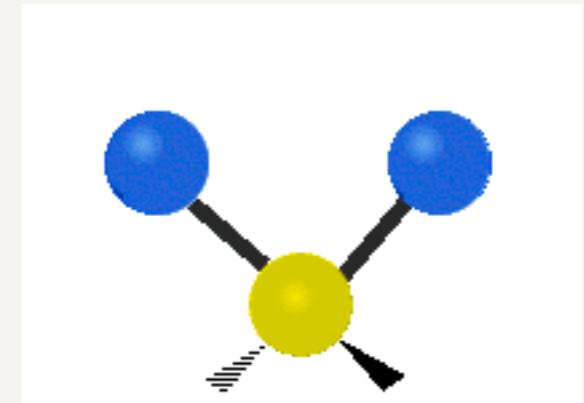
Molekülschwingungen



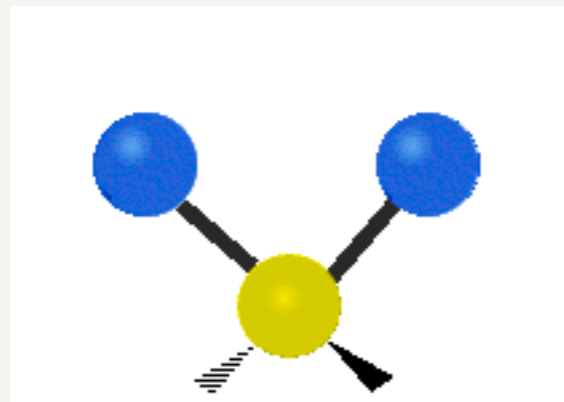
Symmetrische
Streckschwingung



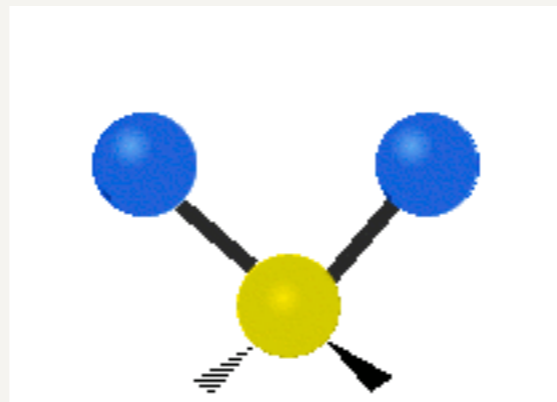
Asymmetrische
Streckschwingung



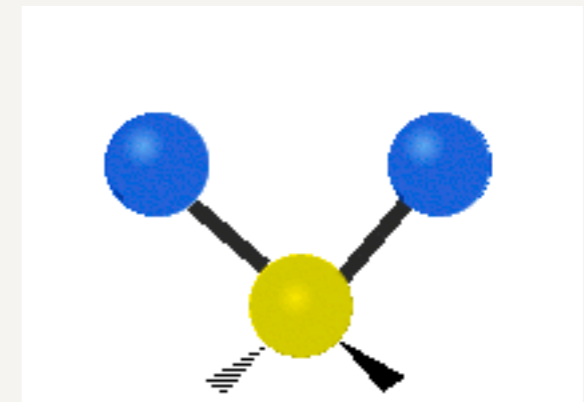
Schaukel-
schwingung



Scher-
schwingung

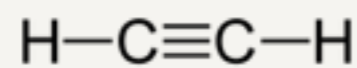


Dreh-
schwingung

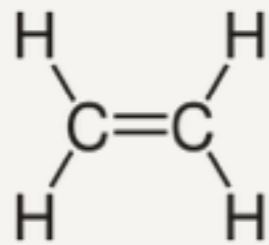


Wipp-
schwingung

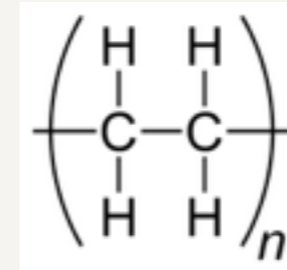
Molekülschwingungen



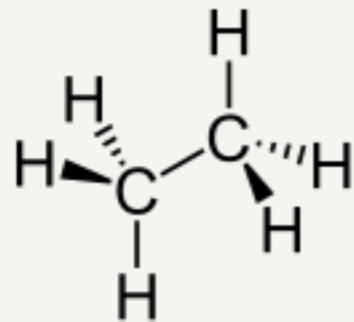
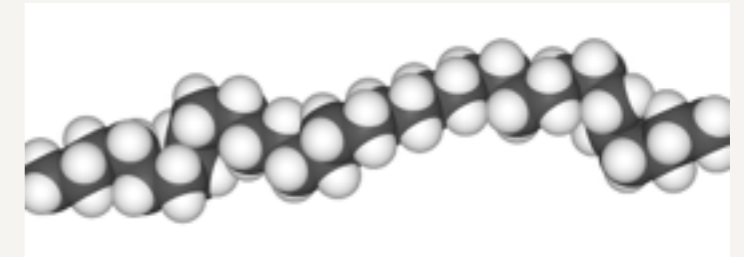
Ethin



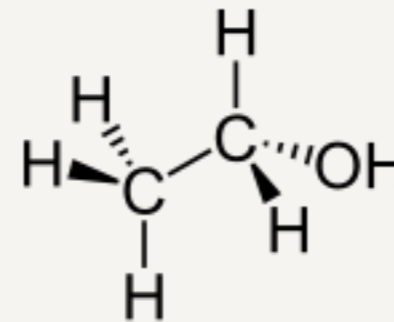
Ethen (Ethylen)



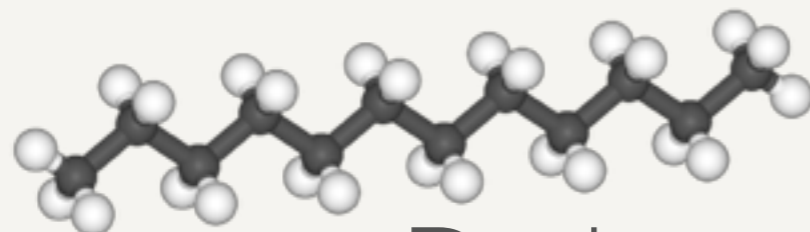
Polyethylen



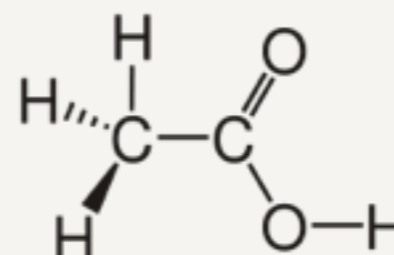
Ethan



Ethanol



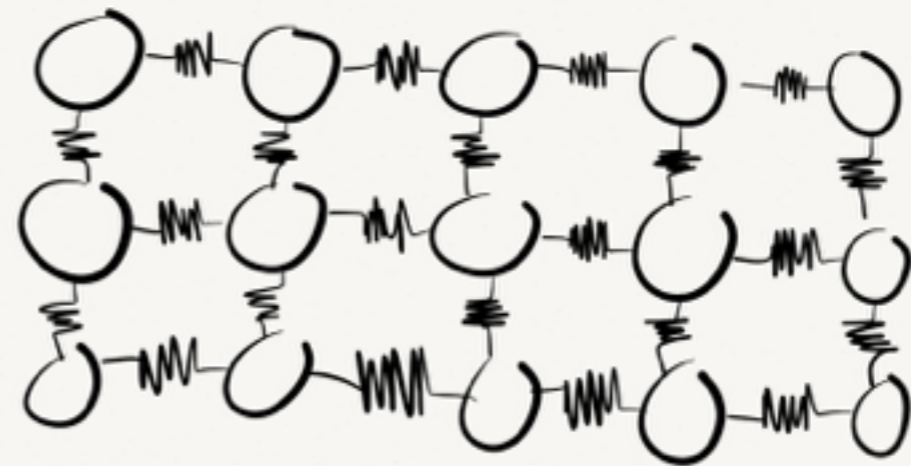
n-Dodecan



Essigsäure

Innere Energie des Festkörpers

- Wärme ist Bewegung der Atome.
- Im Festkörper ist Bewegung die Schwingung der einzelnen Atomen bzw. der ganzen Atom-Kette.
- Diese Energie ist aber so niedrig, dass die Atome alle an ihren Plätzen bleiben.

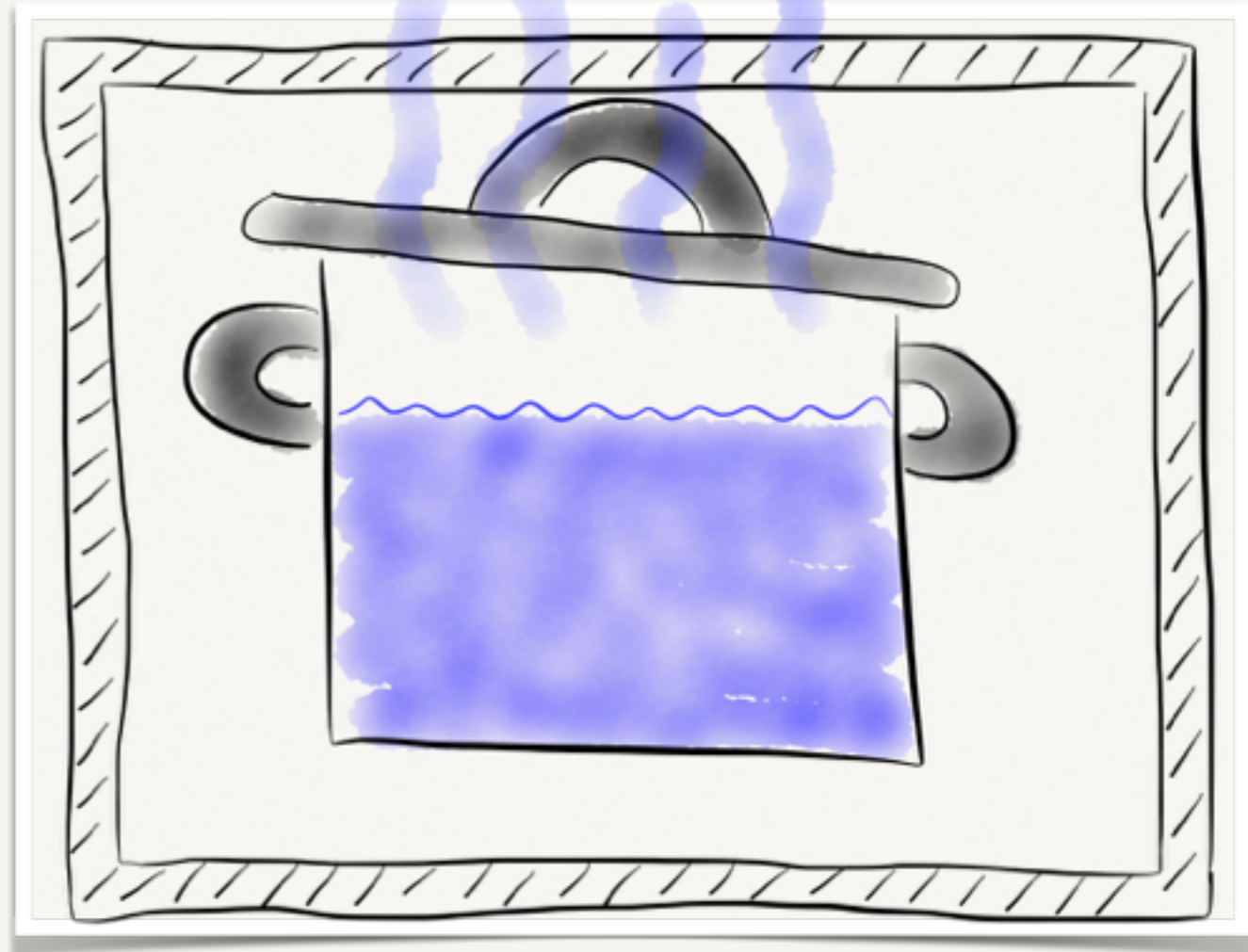


Thermodynamik Grundbegriffe

Thermodynamische Systeme

- Ein **abgeschlossenes** System tauscht weder Wärme noch Teilchen mit der Umgebung aus.
- Ein **geschlossenes** System kann Wärme mit der Umgebung austauschen, aber keine Teilchen.
- Ein **offenes** System kann Wärme und Teilchen mit der Umgebung austauschen.

Gibt es nicht!



Zustandsgrößen

- Zustandsgrößen beschreiben das thermodynamische System.
- Draus leiten sich weitere ab (z.B. Dichte = Masse / Vol.)

Größe	Symbol
Druck	p
Temperatur	T
Volumen	V
Masse	m
Teilchenzahl	N

Wichtige Konstanten

Wie viele Teilchen sind in einem System?
Einheit: Mol

• Stoff-Menge (Mol)

Wie viele Teilchen sind in einem Mol?

• Avogadro-Zahl

$$N_A = 6 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$$

• Molare Masse

Wie viel wiegt ein Mol eines Stoffes?

• Boltzmann-Konstante

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Aufgabe

- Die mittlere kinetische Energie eines freien Teilchens ist in der Formel gegeben.
- Berechnen Sie die kinetische Energie für geeignete Temperaturen.
- Rechnen Sie dies für ein Sauerstoffmolekül in eine Geschwindigkeit um.
- Was hat das mit dem idealen Gasgesetz zu tun?

$$E_{\text{kin}} = k_{\text{B}}T$$

Anmerkung: gilt nur zur Veranschaulichung!
Geschwindigkeiten werden über Boltzmann- oder Maxwell-Boltzmann-Verteilung hergeleitet.

I. Hauptsatz der Thermodynamik

- Energie kann nicht vernichtet oder erzeugt werden.
- Energie ist eine „Erhaltungsgröße“.
- Energie kann nur von einer Form in die andere umgewandelt werden.
- Es gibt kein Perpetuum Mobile der I. Art (Energie einfach so erzeugen).

$$\Delta E = Q + W$$

Wärme Arbeit

Ideales Gas

- Wärme ist die kinetische Energie der Teilchen.
- Es sind N Teilchen.
- Das entspricht der Arbeit die in das Gas hineingesteckt wurde, z.B. in dem ein Zylinderkolben gedrückt wurde.

$$Q = E_{\text{kin}} = Nk_{\text{B}}T$$

$$W = -pV$$

I. Hauptsatz:

$$\begin{aligned}\Delta E &= Q + W \\ &= Nk_{\text{B}}T - pV\end{aligned}$$

Im Gleichgewicht:

$$\Delta E = 0$$

$$pV = Nk_{\text{B}}T$$

Entropie

Mikroskopische Definition:

$$S = k_B \ln \Omega$$

Messbare Definition:

$$dS = \frac{\Delta Q}{T}$$

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

- Anzahl der möglichen Mikrozustände Ω eines Systems.
- Maß der „Qualität“ der Energie eines Systems.
- Einheit J/K.

2. Hauptsatz der Thermodynamik

- Wärme kann nicht vom kälteren zum wärmeren System fließen.
- Die Entropie kann nicht von selber abnehmen.
- In einem reversiblen Prozess gilt die Gleichheit.

$$dS \geq 0$$

Definition Temperatur I

- Die saubere Definition der Temperatur aus der Thermodynamik ist umfangreich und hier nicht hilfreich.
- Etwas anschaulicher: Temperatur gibt die Energie pro Freiheitsgrad an.
- Gilt für Viel-Teilchen-Systeme im thermischen Gleichgewicht.

Boltzmann-Konstante
↓
Entropie Zustandssumme

$$S = k_B \ln \Omega$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

Temperatur Energie

Definition Temperatur II

- Die Temperatur eines Systems ist ein Maß für die mittlere ungerichtete Bewegung von Atomen.
- Gleichgewichtspostulat:

Bringt man die beiden Systeme A und B, in welchen die eingeschlossenen Gase über unterschiedliche Drücke, Temperaturen und Volumina (p, T, V) verfügen, in thermischen Kontakt, so ändern sich die Zustände durch Wechselwirkung so lange, bis sich ein Gleichgewicht (thermisches Gleichgewicht) einstellt.

Quelle: [3], S. 7f

Temperatur

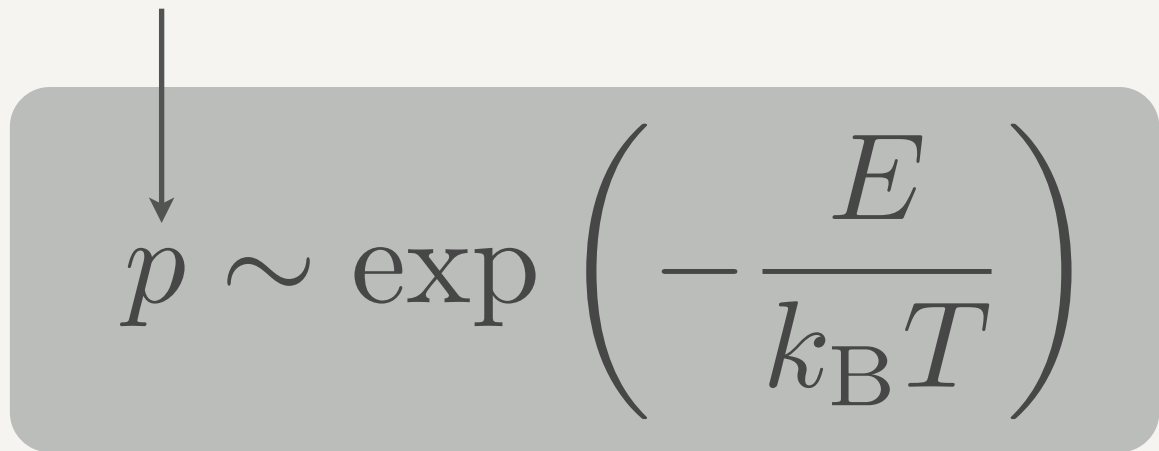
Zusammenfassung

- Systeme mit unterschiedlichen Temperaturen gleichen sich immer aneinander an.
- Die Prozess läuft von selber ab.
- Der Prozess hört erst auf wenn das thermische Gleichgewicht erreicht wird.
- Das Gleichgewichtspostulat ist die Basis aller Temperaturmessungen.

Boltzmann-Faktor

- Wird aus der statistischen Mechanik hergeleitet.
- Grundidee: der Boltzmann-Faktor gibt die Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen mit Temperatur T in einem Zustand der Energie E zu sein.
- Das Teilchen ist Teil eines Viel-Teilchen-Systems im thermodynamischen Gleichgewicht.

Wahrscheinlichkeit


$$p \sim \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

Boltzmann-Faktor

Aufgabe

- Berechnen Sie mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Elektron in einer Solarzelle den Sprung über die Bandlücke schafft.
- Überlegen Sie sich zwei sinnvolle Temperaturen für eine Solarzelle.
- Welche Temperatur ist nötig um eine Anregungswahrscheinlichkeit von 0.5 zu erreichen?

$$\Delta E_{\text{Si}} = 1.1 \text{ eV}$$

Wärme

Wärme ist nicht Temperatur

- **Wärme ist Energie**, nicht Temperatur!
- Wärme wird in $[Q] = \text{J}$ angegeben.
- Der Begriff **Wärmemenge** verdeutlicht das besser.

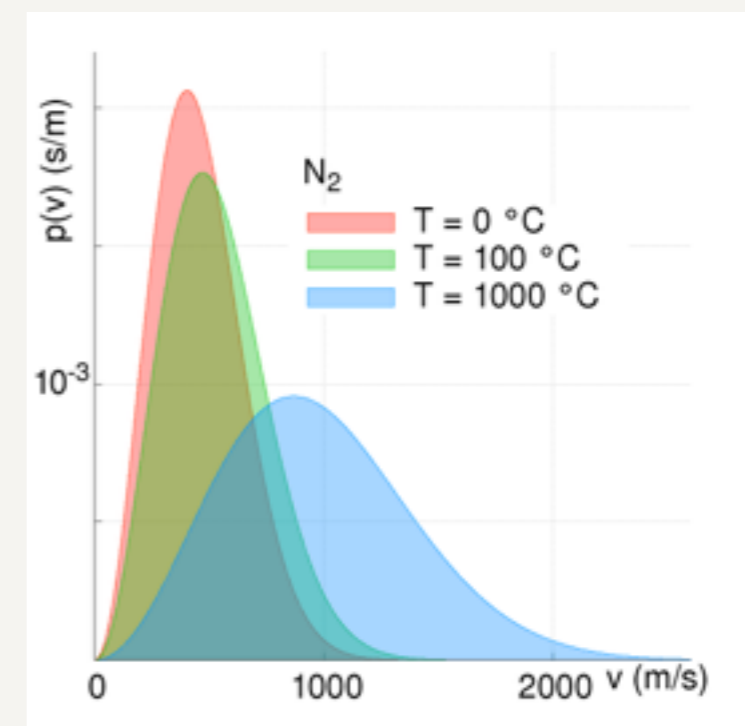
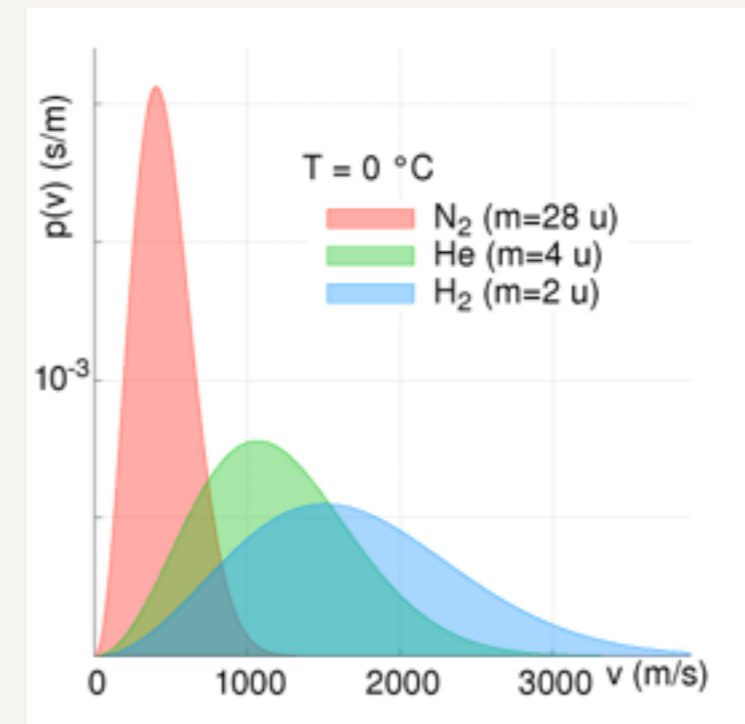
$$Q \neq T$$

Wärme in Gasen

Quelle:



- Innere Energie in Gasen
- Mittlere kinetische Energie so hoch, dass keine Flüssigkeit mehr gebildet wird.
- Konvektion oder Drift ist eine überlagerte Bewegung und keine Wärme!
- Geschwindigkeit = **Maxwell-Boltzmann-Verteilung**



Wärme in Flüssigkeiten und Festkörpern

- In Flüssigkeiten und Festkörpern ist die Geschwindigkeit der Atome und Moleküle so stark reduziert, dass anziehende Wechselwirkungen zwischen den Teilen dominant werden.
- In Festkörpern reicht die mittlere Energie (Boltzmann-Faktor!) nicht aus um die Plätze zu tauschen.
- Um einen Festkörper zu schmelzen muss so viel Energie hinzugefügt werden, dass die mittlere Energie die Bindungsenergie des Kristallgitters überwinden kann.
- Entsprechendes gilt beim Sieden einer Flüssigkeit.
- Die Bindungsenergie ist Teil der inneren Energie.

Wärmekapazität

$$Q = C \cdot \Delta T$$

- Wieviel Wärme kann in einem Stoff (Gas, Flüssigkeit, Festkörper) gespeichert werden.
- Symbol C
- Einheit J / K

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V$$

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p$$

H = Enthalpie. Dazu nächstes Mal mehr.

Wärmekapazität

- Die Wärmekapazität von Gasen und Flüssigkeiten wird typischerweise bei konstantem Volumen gemessen.
- Bei konstantem Druck vergrößert sich das Volumen und muss mechanische Arbeit gegen den Zylinderdruck aufbringen.
- Deswegen ist die Wärmekapazität bei konstantem Druck höher.

Wärmekapazität

Beispiele

- Luft: $1.0 \text{ kJ} / (\text{kg K})$
- Wasser (flüssig): $4.2 \text{ kJ} / (\text{kg K})$
- Kupfer: $0.385 \text{ kJ} / (\text{kg K})$

Aufgabe

- Potentielle Energie: Sie haben ein Pumpspeicherwerk mit einem Höhenunterschied von **210m**.
- Berechnen Sie die potentielle Energie und damit die Arbeit W um **1kg** Wasser hochzupumpen.
- Nehmen Sie für Wasser eine Wärmekapazität von **4.2 kJ / (kg K)** an.
- Wie warm können Sie das Wasser mit der eingesetzten Arbeit W damit machen?

Gesetz von Dulong-Petit

- Das Gesetz von Dulong-Petit beschreibt die Wärmekapazität von Festkörpern bei ‚hohen‘ Temperaturen (Raumtemperatur)
- Jedes Atom im Festkörper kann in drei Raumrichtungen schwingen.
- Jede Schwingung hat im Mittel die kinetische Energie $k_B T$.
- Pro Atom also $3k_B T$.
- Pro Mol also $3k_B T N_A$

$$U = N_A 3 k_B T$$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} \\ = 3N_A k_B$$

Aufgabe

- Rechnen Sie den Zahlenwert des Gesetzes von Dulong-Petit aus.

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial U}{\partial T} \\ &= 3N_A k_B \\ &= 24.9 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \end{aligned}$$

Aufgabe

- Vergleichen Sie den Wert von Kupfer mit dem Ergebnis aus dem Gesetz von Dulong-Petit.

Literatur

1. Stieglitz, Heinzel: Thermische Solarenergie, Springer (2008)
2. U. Sauer et al: Technologischer Überblick zur Speicherung von Elektrizität, SEFEP (2012). Übersetzung der englischen Originalversion. Siehe www.sefep.eu.
3. Weigand, Köhler, v. Wolfersdorf: Thermodynamik kompakt, Springer-Vieweg (2013)