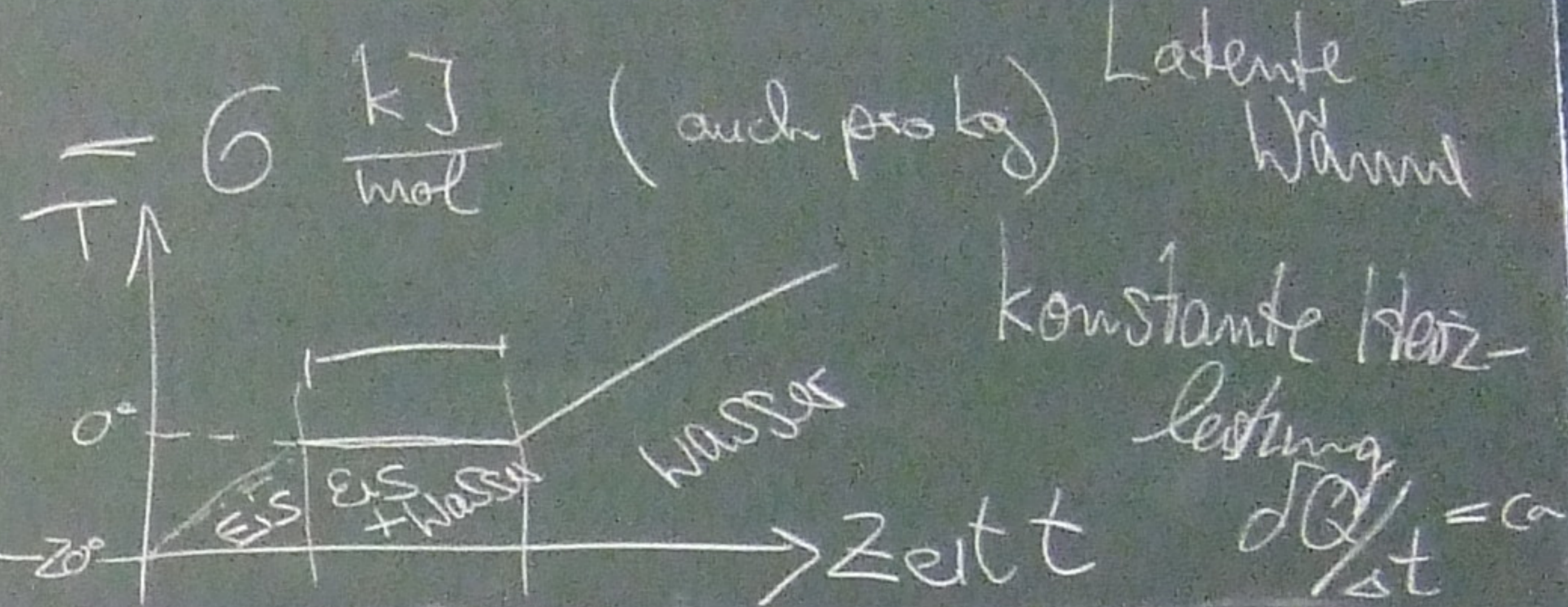


## Latente Wärme / Bindungswärme

Mögliche Formen der inneren Energie

- Kinetische Energie (Trans, Rot, ...)
- Potentielle Energie einer Bindung  
(z.B. Schmelzwärme + chem. Reaktionswärmen)

$$\delta Q = \Delta U + p \Delta V = (H_2O)_{fl} - (H_2O)_{fest} = Q_p = L$$



## Spezifische Wärme

Die für eine Temperaturerhöhung  $\Delta T$  zugeführte Wärmemenge  $\delta Q$  ist proportional zur Stoffmenge. Die Prop. konstante ist die Spezifische Wärme

$$\left. \frac{\delta Q}{\Delta T} \right|_{V=\text{const}} = m c_v = n C_v$$

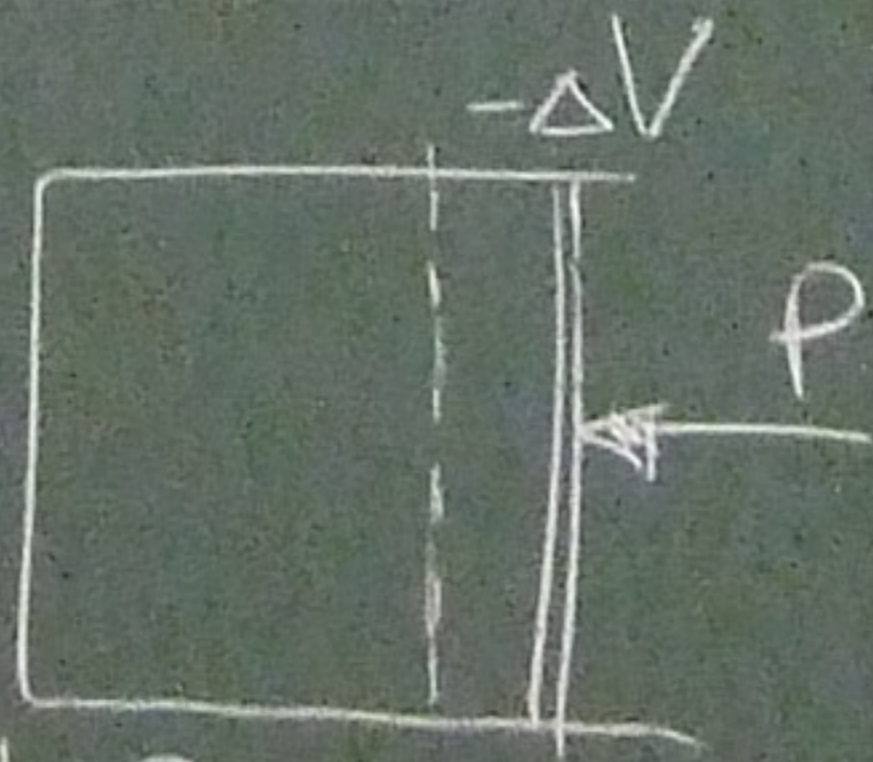
$\downarrow$   $\frac{\text{kg}}{\text{K}}$        $\downarrow$   $\frac{\text{mol}}{\text{K}}$   
 $\downarrow$        $\downarrow$   
 $\left. \frac{\delta Q}{\Delta T} \right|_{p=\text{const}} = m \cdot c_p = n C_p$

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

Al.	25
Cu.	24
Pb.	26
Benzol.	133
H <sub>2</sub> O.	75

## Spezifische Wärme $C_v, C_p$ von idealen Gasen

Zusätzlich zu  $\delta Q$  betrachten wir die Arbeit  $\delta W = -p \Delta V$  einer Volumenänderung. Laut 1. HS.



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

Wegen:  $pV = nRT$

$$p \Delta V + V \Delta p = nR \Delta T$$

$$\frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta p}{p} = \frac{\Delta T}{T} \quad (\square)$$

$$\Delta U = \delta Q - nR\Delta T + V_{\text{ap}} \quad (**)$$

Daher

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

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

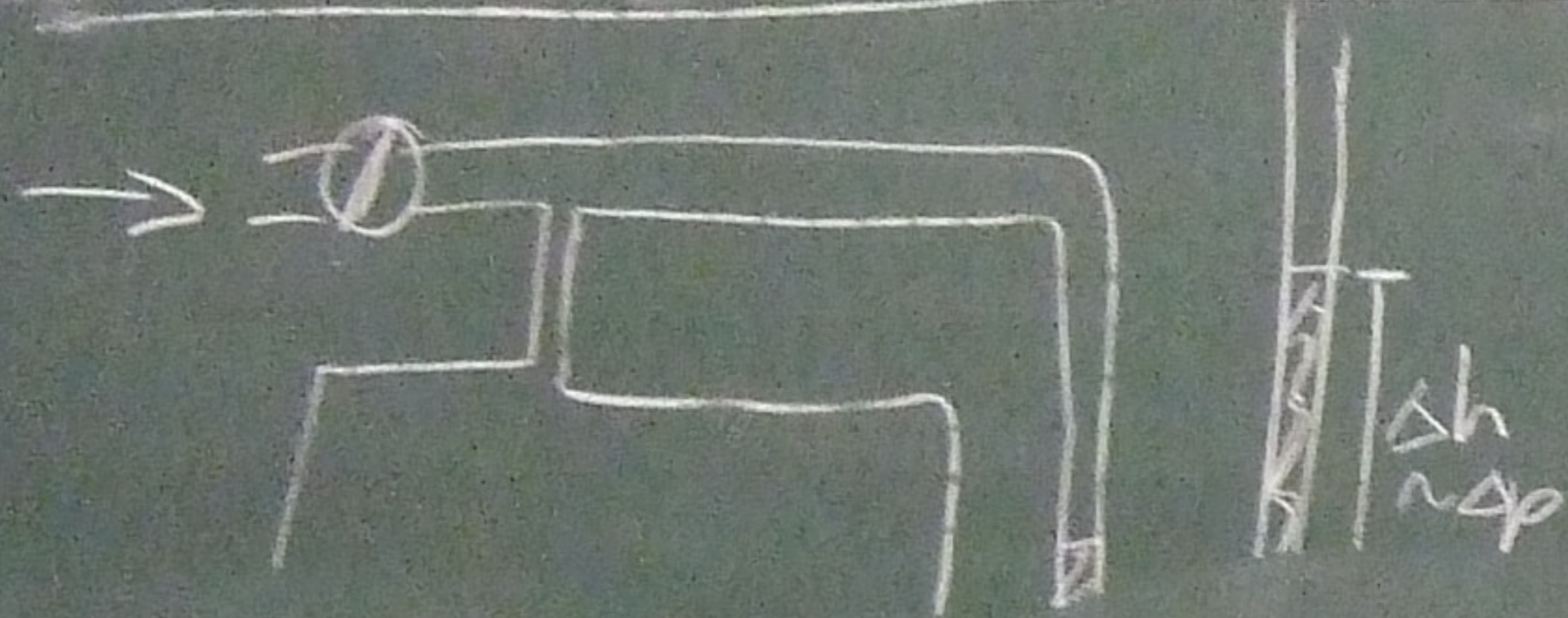
$\leadsto C_p - C_V = R$   
Bem.: Nur im idealen Gas  
 möglich  $U = f(p, V)$   
 $U(T) = \frac{f}{2} nRT$

$$C_V = \frac{f}{2} R \quad \left. \begin{array}{l} \text{2 atomig} \\ \text{ohne} \\ \text{Schwing.} \end{array} \right\}$$

$$C_p = \frac{f+2}{2} R$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{f+2}{f} = 1,4 \quad \left. \begin{array}{l} \text{f=5} \\ \text{2} \end{array} \right\}$$

$C_p/C_V$  nach Clement-Desormes



- 1)  $\Delta_1 p$  vor  $\Delta_1 h = 29,4 \text{ cm}$  Führung
- 2) Kurzzeitig öffnen: Adiabatische (in der Zeit findet kein Wärmeaustausch statt  $\delta Q = 0$ : Gas kühlt sich ab)
- 3) Langsame Erwärmung  $\rightarrow \Delta_2 p$

1. Adiabatische Entspannung

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

$$\Delta U = -p\Delta V \quad (1 \text{ mol} = n)$$

$$\frac{C_V \Delta T}{RT} = - \frac{\Delta V}{V} \quad \left| \frac{1}{RT} = pV \right.$$

$$- \frac{\Delta T}{T} + \frac{\Delta p}{p} \quad \left( \frac{pV}{RT} \right) \quad p \cdot V^\gamma = \text{const}$$

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

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

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta_2 p}{p} + \frac{\Delta_2 h}{h}$$

$$\frac{\Delta_1 T}{T} = \frac{\Delta_2 T}{T} \rightarrow \Delta T = \text{const}$$

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

$C_p/R$

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

$\gamma = 1.42$

$f=5 \Rightarrow \frac{29.4}{29.4 - 8.7}$

$$\frac{C_v}{R} \frac{dT}{T} = - \frac{dV}{V}$$

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

$$\frac{C_v}{R} \ln T = - \ln V + \text{const}$$

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

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v}$$

$$C_v(\gamma - 1) = R \rightarrow \frac{C_v}{R} = \frac{1}{\gamma - 1}$$

$$\frac{pV}{T} = \text{const} \quad TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

$pV^\gamma = \text{const}$

$T = \frac{pV}{R}$

Adiabatenexpt

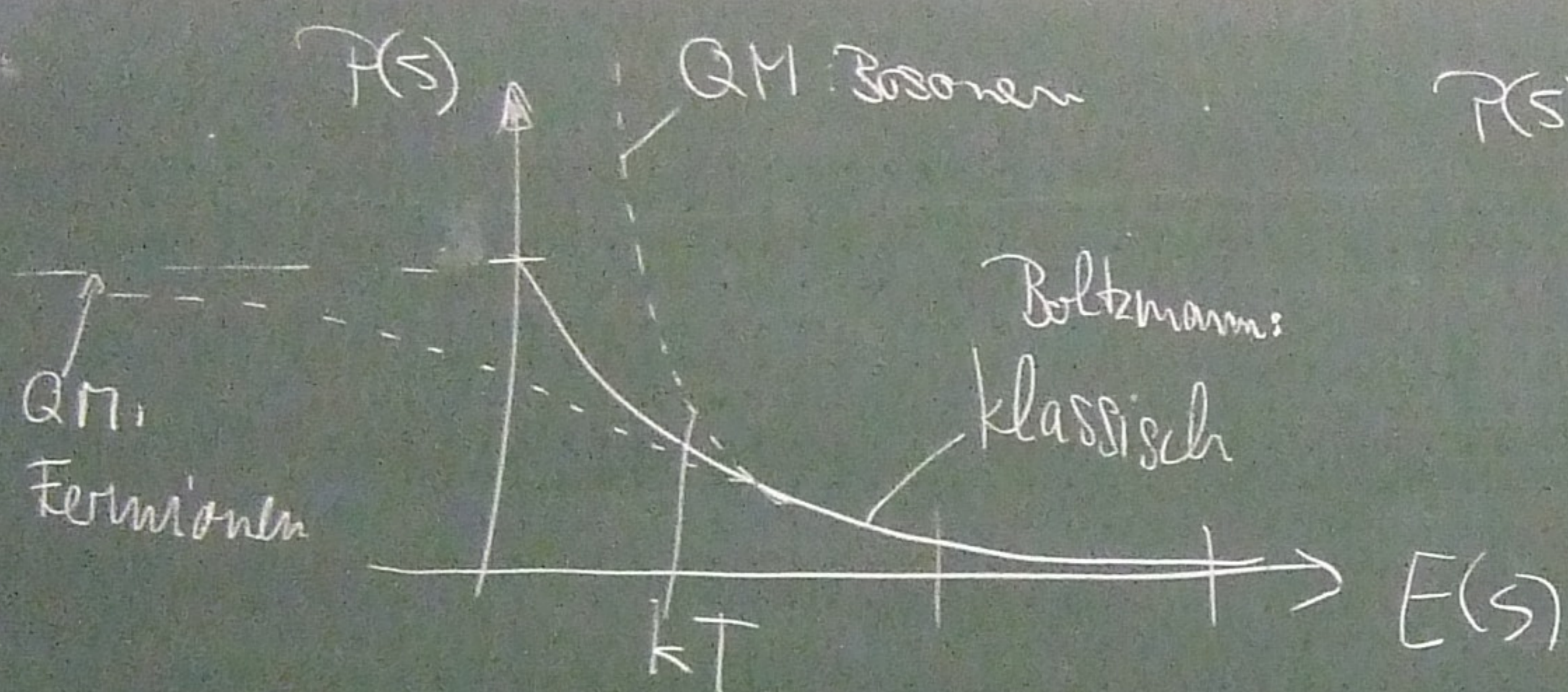
# Der Boltzmann-Faktor <http://www.fs.uni.de/phase-gaf-anmeldung/>

Die Wahrscheinlichkeit  $P(s)$  ein Molekül im Zustand  $s$  zu finden hängt exponentiell von dessen Energie  $E(s)$  ab

$$P(s) \sim e^{-E(s)/kT}$$

Gleichheit mit Normierung

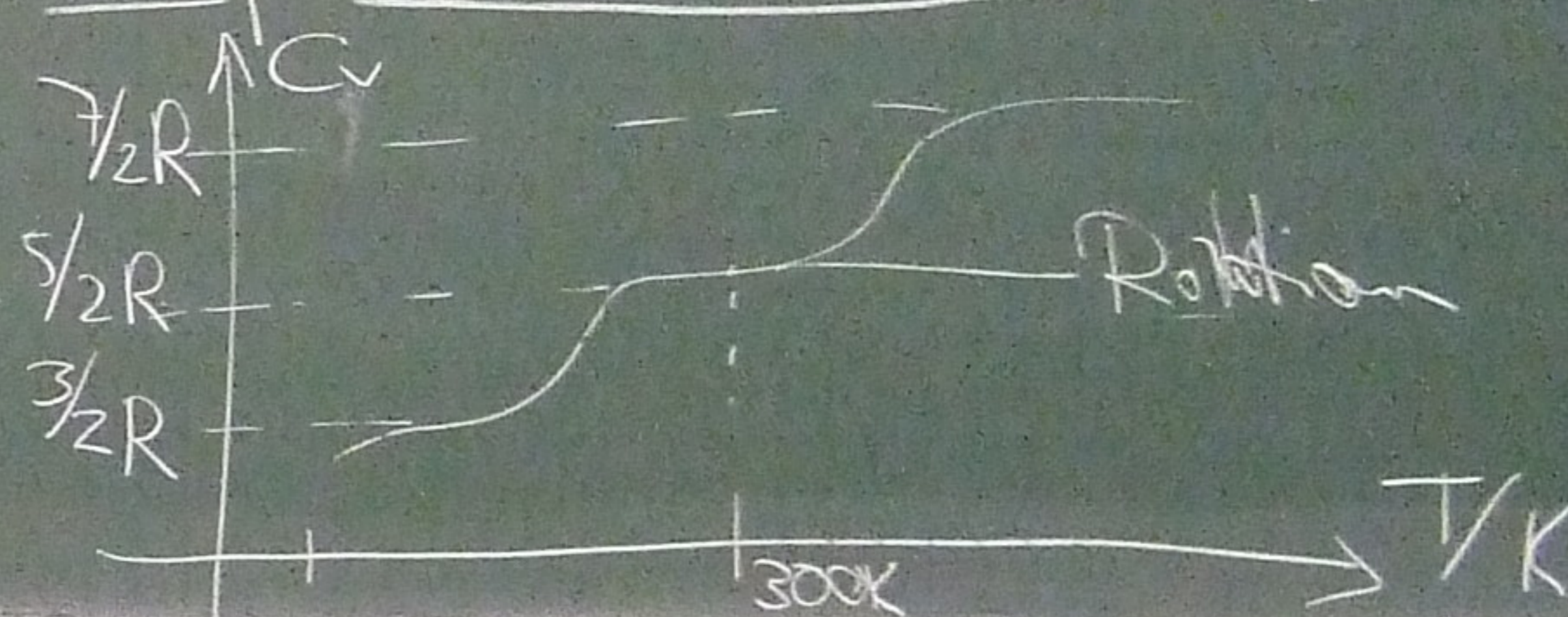
$$P(s) = \frac{e^{-E(s)/kT}}{\sum_s e^{-E(s)/kT}} \quad \sum_s P(s) = 1$$



$$P(s) \sim \frac{1}{e^{+E(s)/kT} \pm 1}$$

"+" Fermi-Dirac-Verteilung  
 "-" Bose-Einstein

## Temperaturabh. des Wärmekap. von Gasen

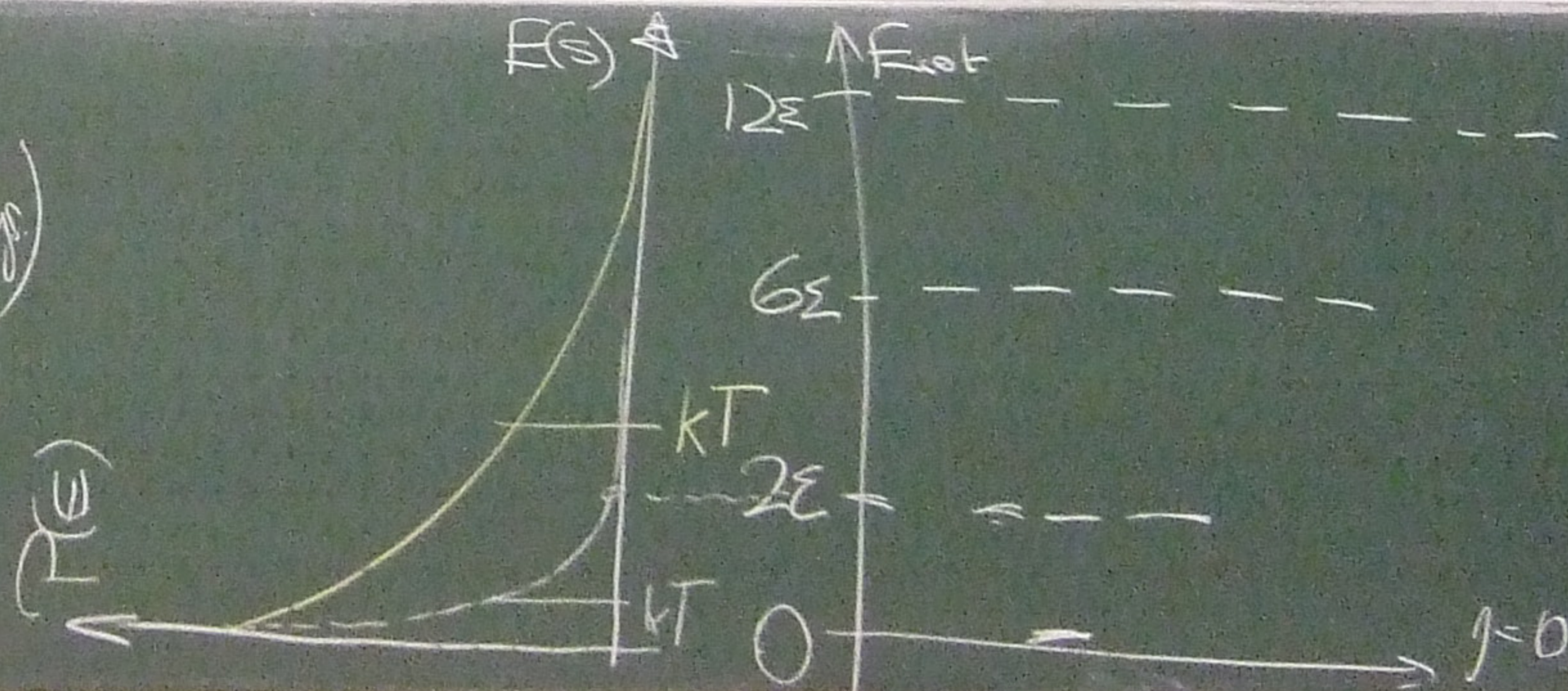


Nur quantenmechanisch verstehbar:

- Quantelung der Rotation (S. 237ff. Thermal Phys.)

$$E_{rot} = j(j+1)\epsilon \quad \epsilon = \frac{\hbar^2}{2I} \ll kT$$

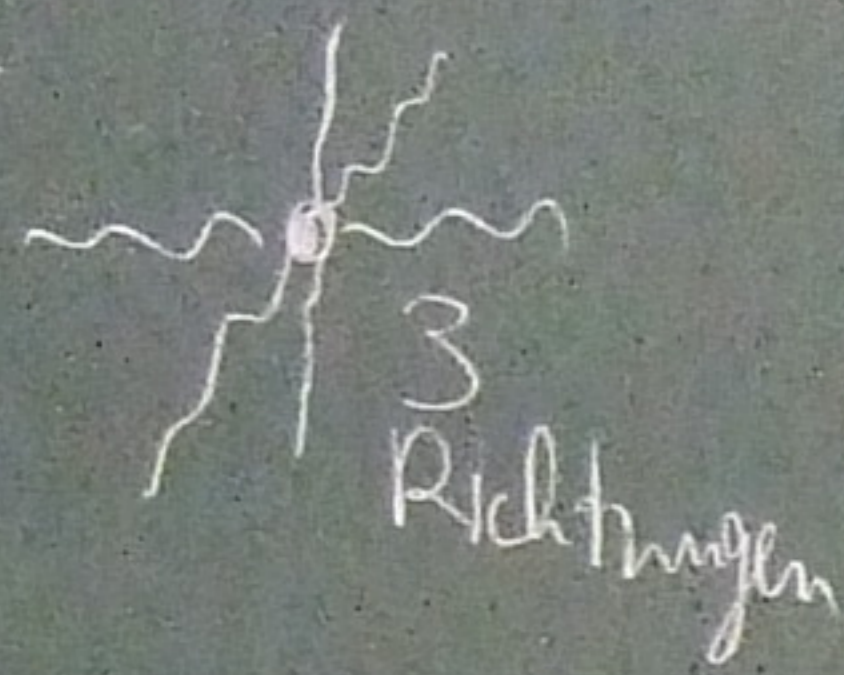
$j = 0, 1, 2$



# Einstein-Modell des Festkörpers

Jedes Atom ist elastisch am Nachbarn gekoppelt und schwingt als 3-D harmonischer Oszillator.

(Dulong-Petit)

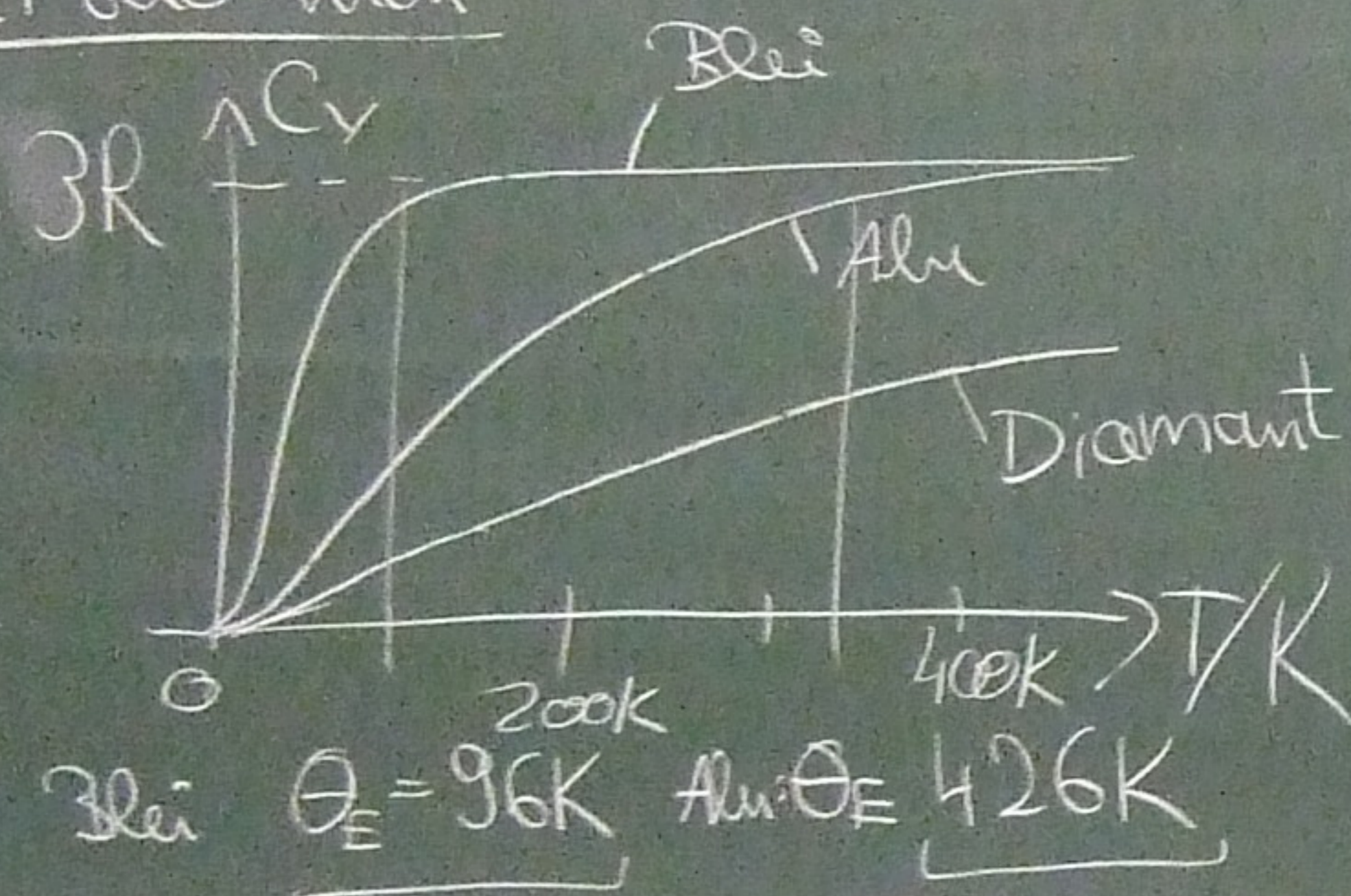


Oszillator.

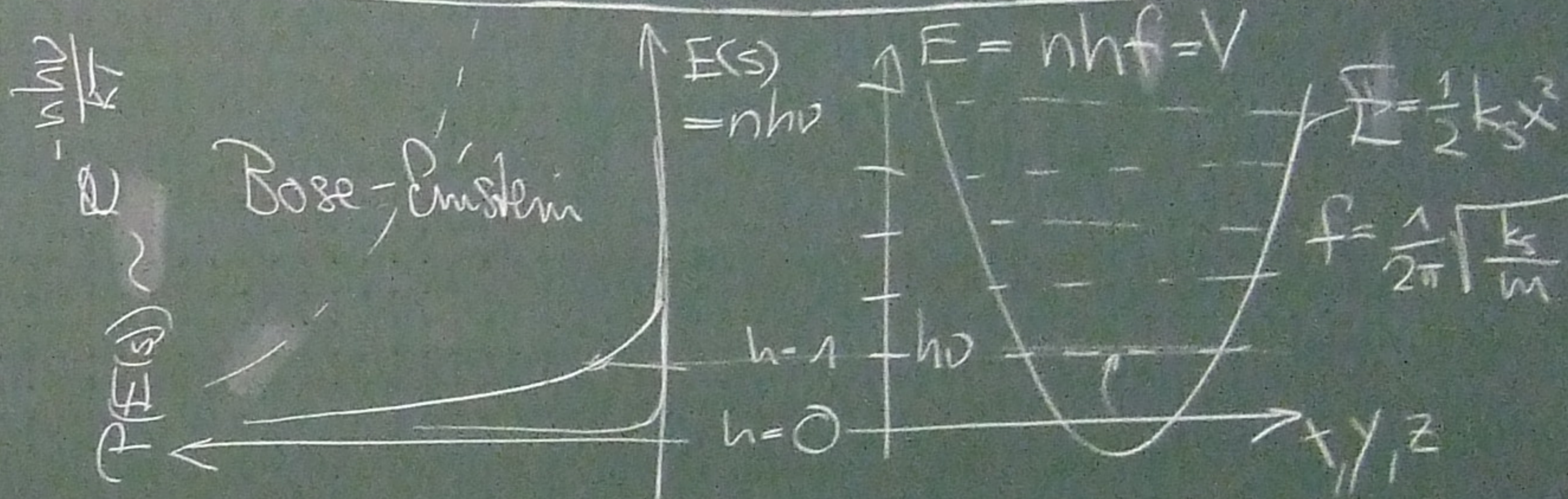
$f=2$

Klassisch:  $U = N_A \cdot 3 \cdot 2 \cdot \frac{kT}{2} \approx C_V = 3R = 24,8 \frac{J}{mol \cdot K}$

## Tatsächlich



## Erklärung mit gequanteltem harmonischem Oszillator



Wieviel Energie liegt nun in angeregten Zuständen?

$$P(n=1) = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad \bar{E} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

$$C_V = 3N_A \frac{\partial}{\partial T} \bar{E}$$

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

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

$C_V \rightarrow 3R \quad T \gg \frac{h\nu}{k} = \Theta_E$ : Einstein-Temperatur