

Der I. Hauptsatz der Wärmelehre und die Begriffe Wärmemenge und Wärmekapazität

Wärme ist Energie. Ebenso wie aus mechanischer oder elektrischer Energie kann auch aus Wärme *Arbeit* gewonnen werden.

Wärme ist stets an einen festen, flüssigen oder gasförmigen Körper gebunden. Sie kann mit anderen Körpern ausgetauscht werden, wobei eine bestimmte Wärmemenge Q , entsprechend einer bestimmten Menge an Energie, von einem Körper auf einen anderen übergeht.

Formelzeichen der Wärmemenge: Q .

Einheit der Wärmemenge: $[Q] = 1J = 1Ws = 1Nm$.

Wird ein Körper der Masse m die Wärmemenge ΔQ zugeführt, so erhöht sich seine Temperatur T proportional zu Q und umgekehrt proportional zu m :

$$\Delta T \propto \frac{1}{m} \Delta Q \text{ oder } \Delta Q = cm\Delta T.$$

Den innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches konstanten Proportionalitätsfaktor c nennt man **spezifische Wärmekapazität** des Stoffes:

$$c = \frac{1}{m} \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta T}; \quad [c] = 1 \frac{J}{kg \cdot K}.$$

Die spezifische Wärmekapazität gibt zahlenmäßig diejenige Wärmemenge an, die erforderlich ist, um 1kg des betreffenden Stoffes um 1K zu erwärmen.

Ausgehend von der Erkenntnis, dass Wärme dem Wesen nach eine Form der Energie darstellt, formulierte ROBERT MEYER (1842) das **Prinzip von der Erhaltung der Energie**, welches besagt: *In einem abgeschlossenen System bleibt der gesamte Energievorrat, also die Summe aus Wärmeenergie, mechanischer oder anderer Energie, stets konstant.*

Das ist die **Grundaussage der I. Hauptsatzes**.

Man bezeichnet ihn auch in der folgenden Formulierung auch als **Satz von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile I: Art**: Es ist nicht möglich, eine Maschine zu konstruieren, welche Arbeit verrichtet, ohne Energie aus äußeren Quellen zu schöpfen.

Um hierfür eine mathematische Formulierung zu gewinnen, beschreiben wir den gesamten Energieinhalt des betrachteten Systems durch eine Größe U , die wir **innere Energie** des Systems nennen. Diese muss eine eindeutige Funktion der Zustandgrößen p, V und T sein; denn wäre der Energieinhalt von der Art abhängig, wie das System in den Zustand gebracht wurde (wäre z.B. der Energieaufwand größer, wenn 1l Luft von $0^\circ C$ zuerst auf $100^\circ C$ erwärmt und dann auf $10cm^3$ komprimiert wird, als wenn dieselbe Luftmenge zuerst auf $10cm^3$ komprimiert und danach auf $100^\circ C$ erwärmt wird), so könnte man dadurch, dass man die Luft auf dem zweiten, weniger Energie erfordernden Weg in den alten Zustand zurückbringen, die Energiedifferenz gewinnen und hätte damit eine Maschine, die Arbeit aus dem Nichts erzeugt.

Im Gegensatz zur inneren Energie U ist die gesamte in einem System enthaltene Wärmemenge Q keine eindeutige Funktion der Zustandgrößen; denn der in Form von Wärme in dem System vorhandene Energieanteil braucht nicht als Wärme zugeführt worden sein, sondern kann zum Teil auch in Form mechanischer Arbeit, z.B. bei der Kompression eines Gases, auf diese übertragen worden sein.

Man kann nun die innere Energie U des Systems dadurch vermehren, dass wir ihm von außen Energie teils in Form von Wärme, teils durch Verrichtung mechanischer oder elektrischer Arbeit zuführen.

Legen wir ein für allemal fest, dass jede zugeführte Energiemenge gleichgültig in welcher Form positiv und jede dem System entzogene Energie negativ gezählt wird, so gilt:

$$dU = dQ + dW .$$

Bei Gasen besteht die Arbeitsleistung in einer Volumenänderung gegen den äußeren Druck p . Beim Zusammendrücken oder Ausdehnen unter Verwendung eines Kolbens gilt:

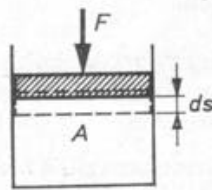


Bild 3.3. Zur Volumenarbeit eines Gases

$$W = - \int_{s_1}^{s_2} F ds = - \int_{s_1}^{s_2} p A ds = - \int_{V_1}^{V_2} p dV .$$

Diese Form der Arbeit wird auch als **Ausdehnungs-** oder **Volumenarbeit** bezeichnet.

In einem p, V -Diagramm ist die von einem Gas bzw. an einem Gas verrichtete Arbeit betragsmäßig gleich der Fläche unter der entsprechenden Kurve.

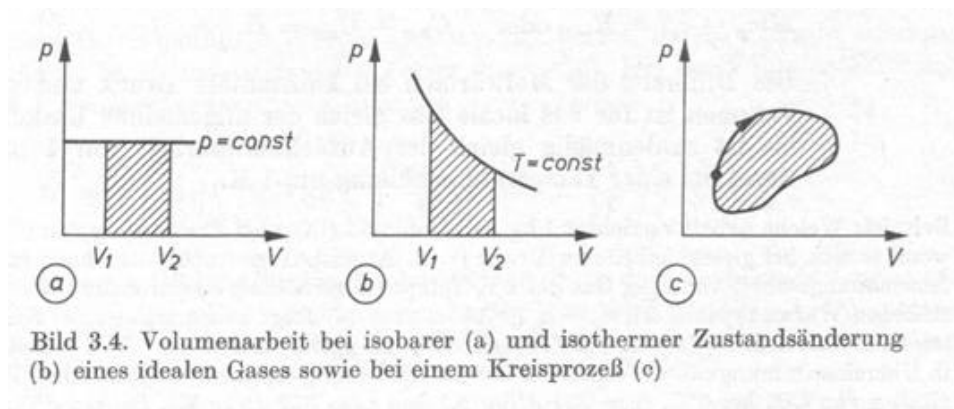


Bild 3.4. Volumenarbeit bei isobarer (a) und isothermer Zustandsänderung (b) eines idealen Gases sowie bei einem Kreisprozeß (c)

Bei entsprechenden Kreisprozessen ist die Fläche innerhalb der geschlossenen Kurve.

spezifische Wärmekapazität des idealen Gases

Die spezifische Wärmekapazität eines Gases hängt davon ab, ob die Zuführung der Wärme unter Konstanthaltung des Volumens oder des Druckes erfolgt, da ein Teil der zugeführten Wärmeenergie, wenn der Körper sich ausdehnen kann, für die von ihm verrichtete *Ausdehnungsarbeit* gegen den gleichbleibenden äußeren Druck benötigt wird.

Die Unterscheidung macht sich vor allem bei den Gasen wegen ihres großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bemerkbar.

Unter Anwendung des I. Hauptsatzes $dU = dQ - pdV \Rightarrow dQ = dU + pdV$ folgt für die spezifische Wärmemenge allgemein:

$$c = \frac{1}{m} \cdot \frac{dQ}{dT} = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{dU}{dT} + p \cdot \frac{dV}{dT} \right),$$

woraus für eine Erwärmung bei Konstanthalten des Volumens, d.h. $dV=0$, folgt:

$$c_v = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{V=const} = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{dU}{dT} \right) \text{ oder}$$

$$dU = mc_v dT \text{ (Änderung der inneren Energie).}$$

Hierdurch kommt zum Ausdruck, dass die innere Energie U des idealen Gases **nur** von der Temperatur abhängt, da m und c_v konstante Größen sind.

Damit gilt unter der Bedingung des konstanten Volumens für den I. Hauptsatz:

$$dQ = mc_v dT + pdV .$$

Die einem Gas zugeführte Wärme dient der Erhöhung seiner Temperatur und der Vergrößerung des Volumens.

Für die spezifische Wärmekapazität bei **konstantem Druck** erhält man unter Verwendung der Zustandsgleichung des idealen Gases durch Differentiation:

$$pV = nRT \Rightarrow p \cdot dV + V \cdot dp = n \cdot R \cdot dT \text{ (nach Produktregel).}$$

Danach ergibt sich bei konstantem Druck $dp=0$:

$$pdV = n \cdot R \cdot dT .$$

Das in den ersten Hauptsatz eingesetzt ergibt für die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck:

$$c_p = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{p=const} = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{dU}{dT} + nR \right), \text{ d.h. es gilt mit: } M = \frac{m}{n} \text{ (Molmasse):}$$

$$M(c_p - c_v) = R .$$

Die Differenz der Molwärmern bei konstantem Druck und konstantem Volumen ist für das ideale Gas gleich der allgemeinen Gaskonstante R . Sie ist zahlenmäßig gleich der Ausdehnungsarbeit von 1mol idealen Gases bei einer Temperaturerhöhung um 1K .