Vorlesungsskript Integrierter Kurs III - Thermodynamik

Marcel Indlekofer, Thomas Lauermann und Raphael Straub

27. März 2005

Inhaltsverzeichnis

4	$Th\epsilon$	Thermische Physik				
	4.1	Einleit	tung	5		
	4.2	Tempe	eratur	6		
		4.2.1	Das Gay-Lussac-Thermometer	6		
	4.3	Das Id	leale Gas	8		
		4.3.1	Ideales-Gas-Gesetz	8		
		4.3.2	Barometrische Höhenformel	10		
		4.3.3	Mikroskopisches Modell für ideale Gase	13		
	4.4	Reales	Gas	21		
		4.4.1	Stoßquerschnitt und mittlere freie Weglänge	21		
		4.4.2	Transportprozesse in realen Gasen, Diffusion	23		
		4.4.3	Zustandsgleichung des realen Gases	29		
		4.4.4	Isotherme realer Gase	32		
	4.5	Therm	nische Eigenschaften der Materie	32		
		4.5.1	spezifische Wärme	32		
		4.5.2	Adiabatische Zustandsänderung des idealen Gases	40		
		4.5.3	Anmerkungen zu Phasenübergängen	41		
		4.5.4	Wärmeausdehnung	46		
		4.5.5	Wärmetransport	48		
		4.5.6	Mikroskopisches Bild der Wärmeleitung	52		
	4.6	Die Ha	auptsätze der Thermodynamik	55		
		4.6.1	Der erste Hauptsatz	55		
		4.6.2	Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik	57		
		4.6.3	Carnot-Prozess	57		
	4.7	pie und Irreversibilität	60			
		4.7.1	Reversibilität vs. irreversible Prozesse	60		
		4.7.2	$(4.7.2) Entropie \ldots \ldots$	61		
		4.7.3	Dritter Hauptsatz	65		
	4.8	Forma	Formale Aspekte der Thermodynamik			
		4.8.1	GIBB'sche Fundamentalform	65		
		4.8.2	Zustandsgleichungen	68		
		4.8.3	Homogenität & GIBBSfunktionen	68		
		4.8.4	Gibbs-Duhem-Beziehung	69		
		4.8.5	Maxwell-Relationen	70		
		4.8.6	Beispiel: Ideales Gas	70		
		4.8.7	Thermodynamisches Gleichgewicht und thermodynamische Extre-			
			malprinzipien	72		
		4.8.8	Thermodynamische Potentiale	75		

Kapitel 4

Thermische Physik

4.1 Einleitung

Ziel ist die Integration der vielen (in der Größenordnung 10^{23}) Freiheitsgrade auf einige wenige physikalische Größen:

- Druck p
- Dichte ρ
- Temperatur
- Spezifische Wärme
- Wärmeausdehnungskoeffizient
- Wärmeleitfähigkeit
- Viskosität
- ...

Im Allgemeinen erhält man nur Mittelwerte dieser Größen. Das bedeutet, dass bei sehr genauen Messungen Fluktuationen auftreten können. Uns beschäftigt daher in erster Linie die Verteilungsfunktion z.B. der teilchengeschwindigkeiten. Wir werden mit wenigen solcher Angaben den Aggregatszustand (fest, flüssig, gasförmig, Plasma) bestimmen können.

Zu den oben genannten im Alltagsleben bekannte Größen kommt noch hinzu:

- Entropie
- Freie Energie
- Enthalpie
- Chemisches Potential
- ...



Abbildung 4.1: Veranschaulichung des 0. Hauptsatzes

Die statistische Physik behandelt mikroskopische Modelle, die thermodynamische Beziehungen erklären. Die Thermodynamik geht ganz anders vor, nämlich axiomatisch. Sie postuliert 4 Hauptsätze, wie zum Beispiel den 0. Hauptsatz der Thermodynamik über das sogenannte thermische Gleichgewicht:

Am dritten Beispiel sieht man, dass im neuen thermischen Gleichgewicht $T_1 = T_2 = T_3$ sein muss. Der 0. Hauptsatz der Thermodynamik lautet nun: Befinden sich zwei Körper im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten, so stehen sie auch untereinander im thermischen Gleichgewicht.

4.2 Temperatur

Es gibt viele verschiedene Thermometer (je nach Anwendung). 1742 schlug CELSIUS vor, ein mit Quecksilber gefülltes Glasröhrchen mit einer linearen Skala zu versehen. Die Annahme dahinter ist, dass die Ausdehnung des Quecksilbers linear mit der Temperatur geht.

$$L(T) = L(0) \cdot (1 + \alpha T) \tag{4.1}$$

Er legte $T = 0^{\circ}C$ beim Schmelzpunkt von Eis fest und $T = 100^{\circ}C$ beim Siedepunkt von Wasser. Da bei der linearen Einteilung die (geringfügig vorhandenen) Terme höherer Ordnung verloren gehen, gibt es um 50°C herum Abweichungen um bis zu 1°C von der tatsächlichen Temperatur.

4.2.1 Das Gay-Lussac-Thermometer

Hier wurde der Zusammenhang nachgewiesen, dass bei konstantem Volumen der Gasdruck ziemlich genau linear mit der Temperatur geht, und zwar mit

$$P(T) = P_0 \cdot (1 + \gamma T) \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{1}{273, 16^{\circ}C}$$
 (4.2)

Aufgrund dieses Zusammenhanges hat man die KELVIN-Skala eingeführt:



Abbildung 4.2: Gasthermometer von GAY-LUSSAC



Abbildung 4.3: GAY-LUSSAC unterschiedlicher Gase

$$T[K] = 273,16 K + T_C[^{\circ}C]$$
(4.3)

Die Temperatur kann keinesfalls kleiner werden als 0 K.

Betrachtet man das pT-Diagramm unterschiedlicher Gase, wenn man jeweils die selbe Masse verwendet, so stellt man fest:

Die Steigung für Argon ist etwa 10 mal kleiner, die von Wasserstoff doppelt so groß wie die von Helium. Der Zusammenhang findet sich über die molare Masse:

- H_2 : $m \approx 2 \frac{g}{mol}$
- He: $m \approx 4 \frac{g}{mol}$
- Ar: $m \approx 39,95 \frac{g}{mol}$

Daraus lassen sich folgende Proportionalitäten ableiten:

$$\frac{p}{T} \propto \frac{1}{m} \quad \Rightarrow \quad \frac{p}{T} \propto N \quad \Rightarrow \quad p \propto N \cdot T$$

$$(4.4)$$

wobei N die Anzahl der Gasatome ist.

4.3 Das Ideale Gas

4.3.1 Ideales-Gas-Gesetz

Man beobachtet experimentell: $p \propto \frac{1}{V}$, oder anders ausgedrückt: $p \cdot V$ ist eine Konstante. Diese Zusammenhänge führen auf das Ideale-Gas-Gesetz:

$$p \cdot V = k_B \cdot N \cdot T \tag{4.5}$$

mit der sogenannten Boltzmann-Konstante:

$$k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23} \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}} \tag{4.6}$$

 $k_B T$ ist die molekular relevante Energieskala in fluktuierenden Systemen. Chemiker schreiben das unter anderem mit $N = N_A \cdot n$, wobei $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ und n die Anzahl der Mole ist:

$$p \cdot V = k_B \cdot N_A \cdot n \cdot T = R \cdot n \cdot T \tag{4.7}$$

 $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ wird ideale Gaskonstante genannt. Mit dem molaren Volumen \overline{V} augedrückt, vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$p \cdot \overline{V} = R \cdot T \tag{4.8}$$

Betrachten wir das Ganze bei p = 1015 hPa und T = 273,16 K, so ergibt sich ein Molvolumen von $\overline{V} = 22,41$ *l* Leichte Gase, wie zum Beispiel Luft haben unter diesen Bedingungen eine Dichte in der Größenordnung von ungefähr 1 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Der mittlere Abstand der Gasteilchen beträgt etwa 2 - 3 nm N.B.: Die Variablen P, T, \overline{V} sind von der Stoffmenge unabhängig: Sie heißen "intensive Größen". Die Variablen V, n sind von Stoffmenge abhängig. Sie heißen "extensive Größen". In (***) sind also nur intensive Größen miteinander verknüpft!!

- \Rightarrow Phasendiagramme des idealen Gases:
- a) (Abb.4.4)
- b) (Abb.4.5)
- $c) \quad (Abb.4.6)$

Das ideale Gasgesetz kann offenbar nicht bis $T \to 0$ streng gültig sein, denn in b) und c) gehen \overline{V} bzw. \overline{P} gegen 0.

b): \overline{V} würde bedeuten, die Atome
 zwischen den Atomen/Molekülen hätten kein Eigenvolumen.



Abbildung 4.4: Diese Hyperbeln heißen Isothermen (T = const.)



Abbildung 4.5: Diese Geraden heißen Isobaren (P = const.)



Abbildung 4.6: Diese Geraden heißen $\mathit{Isochoren}~(V=\text{const.})$



Abbildung 4.7: Nichtidealität der Gase



Abbildung 4.8: TORIULLI'sches U-Rohr

c): $P \rightarrow 0$ würde bedeuten, dass zwischen den Atomen/Molekülen keine Kräfte (Wechselwirkung) wirken würden, selbst bei Kontakt.

Die Systeme verhalten sich bei tiefen Temperaturen anders als das ideale Gasgesetz vorgibt, z.B. werden sie flüssig oder fest und besitzen dann ein deutliches endliches Volumen \overline{V} . Diese Phasenübergänge sind Gegenstand des Kapitels 4.4 bzw 4.5.

 \Rightarrow Anzeichen für Nichtidealität der Gase aus folgender Beobachtung: (Abb. 4.7)

4.3.2 Barometrische Höhenformel

Versuch: TORIULLI'sches U-Rohr (Abb.4.8) Der Luftdruck kommt durch das Gewicht der Atmosphäre zustande: (Abb.4.9)

$$\begin{aligned} P(h + dh) < P(h) \\ dP = P(h + dh) - P(h) &= -\frac{m_L g}{A} = -\rho A dh \frac{g}{A} \\ dP &= -\rho g dh \end{aligned}$$

Wegen pV = const. und $\rho = \frac{M}{V}$ folgt

$$\frac{P}{\rho} = const. = \frac{P_0}{\rho_0} \quad \Rightarrow \quad \rho = \rho_0 \frac{P}{P_0} \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}P = -\frac{\rho_0}{P} \, gP \, \mathrm{d}h$$



Abbildung 4.9: Gewicht der Atmosphäre



Abbildung 4.10: Barometrische Höhenformel

Integration von $\frac{\mathrm{d}P}{P} = -\frac{\rho_0}{P_0} g \mathrm{d}h$ liefert

$$\ln P = -\frac{\rho_0}{P_0} g h + C$$

Mit $P(h=0) = P_0 \implies C = \ln P_0$

$$\Rightarrow \qquad P = P_0 \cdot e^{-\frac{\rho_0 g}{P_0} \cdot h} \quad \text{Barometrische Höhenformel}$$

(Vorausgesetzt T = const. (!!) \Rightarrow unrealistisch) Gleiches gilt wegen $\frac{P}{\rho} = const.$ auch für

$$\rho = \rho_0 \ e^{-\frac{\rho_0 \ g}{P_0} h} = \rho_0 \ e^{-\frac{h}{h_0}}$$

Einsetzen von P_0, ρ_0 etc. $\Rightarrow h_0 = 8,33$ km

- N.B. Übungsaufgabe Heissluftballon (Abb.4.11)
- In Flüssigkeiten (die nahezu inkompressibel sind, gilt $\rho(h) = const.$, damit wird in die Gleichung $\frac{dP}{dh} = -\rho g = const.$ (Abb.4.12)



Abbildung 4.11: Heissluftballon Breitling-Orbiter



Abbildung 4.12: Schaubild zu $\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}h} = -\rho g = const.$



Abbildung 4.13: Wechselwirkungspotential V(r)



Abbildung 4.14: Anzahldichte $n_0 = \frac{N}{V}$. Davon fliegen n_x mit v_x auf dA.

4.3.3 Mikroskopisches Modell für ideale Gase

A) <u>Mittlerer Druck < P ></u>

Dieser (kleine) Einblick in die *kinetische Gastheorie* geht auf MAXWELL und BOLTZ-MANN zurück. Sie kann hier nur vereinfacht gegeben werden, das Argument führt aber zum richtigen Ergebnis, d.h. ideales Gasgesetz!! Dieser Erfolg der kin. Gastheorie hat damals zur Akzeptanz der "Atomhypothese" geführt.

Modell: Ideales Gas besteht aus sehr kleinen, aber harten Kugeln mit Radius r_0 . Ihr Wechselwirkungspotential V(r) ist also $V(r) = \infty$ für $r < 2r_0$; V(r) = 0 sonst.

Da r meistens viel größer ist als $2r_0$ (im Falle eines verdünnten gases mit $\langle r \rangle \approx 3$ nm und $r_0 \approx 0,1$ nm ist das ziemlich ok), fliegen die Kugeln nahezu ungestört wirr durcheinander (Die Konsequenzen der Stöße werden in Kap. 4.4 behandelt).

Sie prasseln somit auch auf die Wände des Behälters und werden dort reflektiert. (Abb.4.14)

Ein solches Teilchen fliege mit der Geschwindigkeit v_x auf die Gefäßwand. Dort wird es reflektiert und überträgt einen Impuls $2mv_x$ auf die Wand. Dies erzeugt einen Druck P, denn

$$P = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} = \frac{\text{Impulsänderung/Zeit}}{\text{Fläche}}$$



Abbildung 4.15: Impuls eines Teilchens auf die Fläche dA

mit Z Teilchen pro Sekunde auf dA:

$$\Rightarrow \quad P = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \frac{2Zmv_x}{\mathrm{d}A}$$

mit $Z = n_x \cdot v_x \cdot dA \cdot dt$ folgt $P = 2 m n_x v_x^2$

Fliegt das Teilchen mit $v = (v_x, v_y, v_z)$, wird ebenso nur $2mv_x$ auf die Wand (y, z) übertragen, denn nur die x-Komponente von v wird investiert. (Abb.4.15) Nicht alle Teilchen haben gleiche Geschwindigkeit, aber im Gleichgewicht im ruhenden Gas sind alle Richtungen äquivalent. Da genauso viele nach (+x, +y, +z) wie nach (-x, -y, -z) fliegen, sind $\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$ wobei der Mittelwert

$$\langle v_x \rangle := \frac{1}{N} \int_{0}^{infty} N(v_x) \cdot v_x \, \mathrm{d}v_x$$
; mit N: Verteilungsfunktion

Aber

$$\langle v_x^2 \rangle \neq 0 = \frac{1}{N} \int_{0}^{infty} N(v_x) \cdot v_x^2 \, \mathrm{d}v_x$$

 \Rightarrow Mittlerer Druck

$$< P >= \underbrace{\frac{1}{2}}_{(*)} n_0 2m < v_x^2 >= n_0 m < v_x^2 >$$

(*): im Mittel fliegen die Hälfte aller Teilchen in Richtung +x

Da $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \implies < v^2 > = < v_x^2 > + < v_y^2 > + < v_z^2 >$ Wegen Isotropie des Raums:
 $v_x^2 > = < v_y^2 > = < v_z^2 >$ gilt $< v_x^2 > = \frac{1}{3} < v^2 >$

$$< P >= \frac{1}{3} n_0 m < v^2 >= \frac{2}{3} n_0 \underbrace{\frac{m}{2} < v^2 >}_{< E_{kin}}$$

 $< P >= \frac{2}{3} \frac{N}{V} < E_{kin} >$

$$\Rightarrow \quad \frac{2}{3} N < E_{kin} > = < P > \cdot V$$

Vergleich mit Zustandsgleichung des Idealen Gases:

$$N k T = P V \quad ; < P \ge P$$

$$\Rightarrow \qquad < E_{kin} > = \frac{2}{3} kT$$

Damit haben wir eine mikroskopische Definition der Temperatur gefunden. Temperatur ist also nichts Anderes, als die kinetische Energie der Teilchen.

Wir hatten hier f = 3 Freiheitsgrade der Translation betrachtet, sonst nichts. Wegen der Isotropie des Raumes können/müssen wir jedem Freiheitsgrad gleich viel kinetische Energie geben, d.h. je Freiheitsgrad gilt:

$$\langle E_{\rm kin} \rangle = \frac{1}{2} k_B T \tag{4.9}$$

Die statistische Physik wird später zeigen, dass dieses Ergebnis auch für andere Freiheitsgrade (Rotation, Schwingung etc.) gilt.

Es gilt der Gleichverteilungssatz:

Im thermischen Gleichgewicht verteilt sich die Energie so, dass im Mittel jedes Teilchen die Energie $E_{kin} = f \cdot \frac{1}{2} k_B T$ hat, wenn es f Freiheitsgrade besitzt.

Mikroskopische Formulierung der barometrischen Höhenformel:

Da wir jetzt eine mikroskopische Formulierung für die BOLTZMANN-Konstante haben, können wir die zuvor hergeleitete barometrischen Höhenformel mikroskopisch formulieren:

$$p_0 V = N k_B T$$

$$\Rightarrow p_0 = \frac{N}{V} \frac{m}{m} k_B T = \frac{\varrho}{m} k_B T$$

$$\frac{p_0}{\varrho_0} = \frac{k_B T}{m}$$

Für die barometrische Höhenformel ergibt sich also:

$$\Rightarrow p = p_0 e^{-\frac{mgh}{k_B T}} \tag{4.10}$$

$$\Rightarrow \rho = \rho_0 e^{-\frac{mgn}{k_B T}} \tag{4.11}$$

Die "thermische" Energie reicht aus, um ein Luftmolekül (z.B. O_2) etwa 10km gegen die Gravitation anzuheben.

Bei dieser Diskussion der barometrischen Höhenformel wurden Stöße vernachlässigt. In der Realität gibt es zwar Stöße, es wird sich aber zeigen, dass diese an dem oben erhaltenem Ergebnis nicht viel ändern.

Aufgabe:

- Berechnen Sie die Geschwindigkeit $\langle v_z^2 \rangle^{1/2}$ für Sauerestoff (O₂) und Wasserstoff (H₂) und vergleichen Sie diese mit der Fluchtgeschwindigkeit (bekannt aus der Mechanik) um der Erdanziehung zu entgehen.
- Es gibt diskrete Zustände der Energie E_i , die höher ist, als der Grundzustand E_0 . Die Wahrscheinlichkeit der "Besetzung" des Zustandes *i* ist nchts anderes als:

$$p_i = e^{\frac{-E_i}{k_B T}}$$

Anmerkung der Autoren: Wegen der Doppelbelegung des Buchstabens p sei an dieser Stelle erwähnt, dass im folgenden Abschnitt p immer eine Wahrscheinlichkeit und kein Druck ist.

B) Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung

Nicht alle Teilchen haben die gleiche Geschwindgikeit. Wir wollen jetzt berechnen, wie viele Teilchen (dN_v ist deren Anzahl) Geschwindigkeiten im Intervall (v, v + dv) haben, bzw. die Wahrscheinlichkeit dazu, p(V), bei konstanter Temperatur T.

Sei dN_x die Anzahl der Teilchen mit der x-Komponente der Geschwindigkeit aus dem Intervall $(v_x, v_x + dv_x)$

und $\frac{\mathrm{d}N_x}{N} =: p(v_x) \mathrm{d}v_x$ die Wahrscheinlichkeit. Diese Definition der Wahrscheinlich keit kommt aus der statistischen Physik und gilt für große Teilchenzahlen $N \to \infty$. Erläutert wird sie an einem Beispiel:

Wir betrachten einen idealen Würfel mit 6 Seiten, mit zunehmender Anzahl an "Würfel werfen" landet der Würfel 1/6 der gesamten Wurfzahl mal auf jeder Seite.

• Es gibt genau so häufig Teilchen der Geschwindigkeit v_x wie Teilchen mit $-v_x$, so dass mit einer unbekannten Funktion f, die nicht von v_x abhängt, gilt:

$$p(v_x) \,\mathrm{d}v_x = f(v_x^2) \,\mathrm{d}v_x$$

• Da der Raum isotrop ist, gilt für die y- und die z-Richtung das Selbe mit der selben Funktion f:

$$p(v_y) dv_y = f(v_y^2) dv_y$$
$$p(v_z) dv_z = f(v_z^2) dv_z$$

• Die Wahrscheinlichkeit, dass gleichzeitig alle drei Geschwindigkeitskomponenten in den jeweiligen Intervallen liegen, ist mit N_{xyz} , der Anzahl der Moleküle in $(\underline{v}, \underline{v} + d\underline{v})$:

$$p(v_x, v_y, v_z) \, \mathrm{d}v_x \, \mathrm{d}v_y \, \mathrm{d}v_z = \frac{\mathrm{d}N_{xyz}}{N} = \frac{\mathrm{d}N_x}{N} \cdot \frac{\mathrm{d}N_y}{N} \cdot \frac{\mathrm{d}N_z}{N}$$
$$= f(v_x^2) \cdot f(v_y^2) \cdot f(v_z^2) \, \mathrm{d}v_x \, \mathrm{d}v_y \, \mathrm{d}v_z \tag{4.12}$$



Abbildung 4.16: Geschwindigkeitsraum (hier nur 2-dim. gezeichnet)



Abbildung 4.17: Änderung der Koordinaten

Jedes Teilchen hat einen Wert \underline{v} , der im Geschwidnigkeitsraum aus Abbildung (4.16) einen Punkt darstellt.

 $\Rightarrow~$ Die Anzahl der Punkte im Kästchen $(v_x, v_x + \, \mathrm{d} v - x)(v_y, v_y + \, \mathrm{d} v_y)$ ist:

$$\mathrm{d}N_{xy} = nf(v_x^2)f(v_y^2)\,\mathrm{d}v_x\,\mathrm{d}v_y$$

Wir wenden den folgenden **Trick** an:

Durch die Änderung der Koordinaten im Geschwindigkeitsraum ändert sich dN_{xy} nicht, also gilt:

$$\begin{cases} f(v_x^2) \cdot f(v_y^2) = f(v_x^{'2}) \cdot f(v_y^{'2}) \\ v_y^{'0} &= 0 \end{cases} \Rightarrow f(v_x^2) \cdot f(v_y^2) = f(v_x^{'2} + v_y^{'2}) \cdot f(0)$$

$$(4.13)$$

Daraus kann man die Funktion f berechne:.

- mit $f(0) = A \Rightarrow A \cdot f(x+y) = f(x) \cdot f(y)$ mit $x := v_x^2$ und $y := v_y^2$.
- mit $x + y = z \implies A \cdot f(z) = f(x) \cdot f(y)$
- nach x ableiten:

$$A\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}z}\frac{\partial z}{\partial x} = A \cdot f'(z) = f'(x) \cdot f(y)$$

• nach y ableiten:

$$A\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}z}\frac{\partial z}{\partial y} = A \cdot f'(z) = f(x) \cdot f'(y)$$

Damit erhält man:

$$f(x) \cdot f'(y) = f'(x) \cdot f(y) \qquad \hat{=} \qquad \frac{f'(x)}{f(x)} = \frac{f'(y)}{f(y)}$$
$$\Rightarrow \frac{f'(x)}{f(x)} =: \gamma = \text{const.}$$

Letzteres gilt, da v_x^2 unabhängig von v_y^2 ist. Die Ableitung durch die Funktion dividiert ist konstant für die Exponentialfunktion, damit folgt:

$$f(x) = f(0)e^{\gamma x} = Ae^{\gamma x}$$
$$\hat{=} f(v_x^2) = A \cdot e^{\gamma v_x^2}$$
(4.14)

f kann nicht mit v_k^2 divergieren, daher ist nur $\gamma < 0$ eine physikalisch sinnvolle Lösung. Nur dann kann nämlich f eine normierte Wahrscheinlichkeit sein Mit $-\gamma = \gamma' > 0$ folgt weiter:

$$f(v_x^2) = A \cdot e^{-\gamma' v_x^2} \equiv A \cdot e^{-\gamma v_x^2}$$

Damit erhalten wir die Dichte der Punkte in dem Intervall $(\underline{v}, \underline{v} + d\underline{v})$:

$$\frac{\mathrm{d}N_{xyz}}{\mathrm{d}v_x\,\mathrm{d}v_y\,\mathrm{d}v_z} = N \cdot A^3 e^{-\gamma \underbrace{\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right)}_{=v^2}}$$
(4.15)

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ist isotrop:

$$p(\underline{v}) \,\mathrm{d}\underline{v} = A^3 e^{-\gamma \underline{v}^2} \,\mathrm{d}\underline{v} \tag{4.16}$$

Dies entspricht einer dreidimensionalen Gaussglocke.

Die Anzahl $\frac{dN_v}{N}$ der Teilchen mit einem Geschwindigkeitsbetrag im Intervall (v, v + dv)entspricht der Wahrscheinlichkeit $p(\underline{v}) d\underline{v}$ multipliziert mit dem Volumen der Kugelschale mit der Dicke dv bei v. Da hier nur der Geschwindigkeitsbetrag betrachtet wird, muss sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung von der von eben unterscheiden, da die Richtung der Teilchengeschwindigkeit nun nicht mehr interessiert:

$$dN_v = N \cdot A^3 e^{-\gamma v^2} 4\pi v^2 dv$$
$$p(v) dv = 4\pi A^3 v^2 e^{-\gamma v^2} dv$$

Die Konstante A ergibt sich ergibt sich aus der Normierung, d.h. die Summe über $dif N_v$ muss N ergeben:

$$N = \int dN_v = 4\pi N A^3 \int_{\underbrace{0}}^{\infty} dv v^2 e^{-\gamma v^2}$$

$$\xrightarrow{\rightarrow \frac{1}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{\gamma^{3/2}}}$$

$$\Rightarrow A^3 = \left(\frac{\gamma}{\pi}\right)^{3/2}$$
(4.17)



Abbildung 4.18:

 γ ergibt sich aus:

$$\langle E_{\rm kin} \rangle = \langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{1}{N} \int \frac{1}{2}mv^2 \, \mathrm{d}N_v$$
$$= 2\pi A^3 m \int_0^\infty \, \mathrm{d}v v^4 e^{-\gamma v^2} = \frac{3}{2}k_B T$$
$$\Rightarrow \gamma = \frac{m}{2k_B T} \tag{4.18}$$

Einsetzen ergibt also:

$$dN_{v} = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_{B}T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^{2}}{2k_{B}T}} v^{2} dv$$

$$p(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_{B}T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^{2}}{2k_{B}T}} v^{2}$$
(4.19)

Die Gleichung (4.19) heißt **Maxwell'sche** Geschwindigkeitsverteilung. Die Kurve ist in Abbildung (4.19) gezeigt.

Die **wahrscheinlichste Geschwindigkeit** im betrachteten Intervall erhält man über das Maximum von p(v) mit der notwendigen Bedingung: $\frac{dp}{dv}\Big|_{vm} = 0$:

$$v_m = \left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{1/2} \tag{4.20}$$

Die mittlere Geschwindigkeit ist etwas höher:

$$\bar{v} = \int_{0}^{\infty} v \cdot p(v) \, \mathrm{d}v = \dots$$
$$= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \frac{2v_m}{\sqrt{\pi}} \tag{4.21}$$



Abbildung 4.19: Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

außerdem gilt:

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}} = \sqrt{\frac{3}{2}}v_m \tag{4.22}$$

Bemerkung:

Diese Werte unterscheiden sich, da p(v) nicht symmetrisch bezüglich des Maximums von p(v) ist.

Wir betrachten als Beispiel N₂ bei einer Temperatur von T = 300K, mit der Masse $m(N_2) = 4,67 \cdot 10^{-26} kg$ ergibt sich:

- $v_m = 422 \text{ m/s}$
- $\bar{v} = 476 \text{ m/s}$

•
$$\sqrt{\overline{v^2}} = 517 \text{ m/s}$$

Dies ist schneller als die Schallgeschwindigkeit in Luft (330 m/s)

4.4 Reales Gas

Bisher haben wir uns nicht darum gekümmert, wie die Teilchen es bewerkstelligen, im thermischen Gleichgewicht die MAXWELLsche Geschwindigkeitsverteilung anzunehmen. Dies geschieht durch Stöße, da die Teilchen endlichen Durchmesser haben. Im realen Gas werden also die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen nicht mehr vernachlässigt, sondern z.B: mit Hilfe des "stoßende-Kugeln-Modells" mitgenommen.

4.4.1 Stoßquerschnitt und mittlere freie Weglänge

Wie weit fliegt ein Gasmolekül, bis es (im Mittel) mit einem anderen stößt?

Definition:

Stoß (von harten Kugeln), falls $b < r_1 + r_2$. Das heißt, falls das Zentrum von A die Fläche $\sigma = \pi (r_1 + r_2)^2$

Ansicht von Hinten (entlang der Flugrichtung von A) gibt uns folgende Erkenntnis:

Die Gesamtfläche F_B der Targetteilchen B im Volumen $F \cdot \Delta x$ (bei kleiner Anahl-Dichte n, so dass keine Abschattungseffekte auftreten:

$$F_B = \underbrace{n \cdot \Delta x \cdot F}_{\text{Gesamtzahl}} \cdot \sigma \tag{4.23}$$

Damit lässt sich die Stoßwahrscheinlichkeit auf dem Weg Δx angeben mit

$$\frac{F_B}{F} = n \cdot \sigma \cdot \Delta x \tag{4.24}$$

Für N Teilchen A pro Zeiteinheit auf F senkrecht zu F werden also $\Delta N = -N \cdot n\sigma \Delta x$ durch Stöße abgelenkt (pro Zeiteinheit). ΔN ist negativ, da N durch Stöße abnimmt. Wir haben also die kontinuierliche Abnahme von N bei Durchgang des Strahls aus N_0 A-Teilchen durch eine Probe der Dicke x:



Abbildung 4.20: Gerät zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung



Abbildung 4.21: Veranschaulichung des Stoßparameters b



Abbildung 4.22: Veranschaulichung des Stoßquerschnittes σ

$$N(x) = N_0 \cdot e^{-n\sigma \cdot x} = N_0 \cdot e^{-\frac{x}{l}}$$

$$(4.25)$$

wobei l die mittlere freie Weglänge darstellt:

$$l = \frac{1}{n\sigma} \tag{4.26}$$

l gibt an, wieviel ein A-Teilchen im Mittel fleigt, bis es erneut gestreut wird:

- Irrflug des A-Teilchens mit typischer ballistischer Fluglänge l (siehe Abb.)
- Wir sehen einen Random Walk mit der Schrittlänge l
- Dieser Prozess wird Diffusion genannt

etrachten wir uns dies am Beispiel des Stickstoffes N_2 bei Normalbedingungen: $P = 10^5$ Pa, das bedeutet eine mittlere Teilchendichte von $n \approx 3 \cdot 10^{19} cm^{-3}$. Für den Stoßquerschnitt nehmen wir den Literaturwert $\sigma_{N_2} = 45 \cdot 10^{-16}$ und somit berechnet sich die mittlere Weglänge von $l \approx 70$ nm! Das entspricht einer Flugzeit von $\tau \approx 1.5 \cdot 10^{-10}$ s.

4.4.2 Transportprozesse in realen Gasen, Diffusion

Durch die eben besprochenen Stöße kommt es zu Transport von:



Abbildung 4.23: Irrflug des Teilchens im Volumen mit x > l

Masse	\longrightarrow "Diffusion"	Massendiffusion	Dichtegradient
Impuls	\longrightarrow "Viskosität"	Impulsdiffusion	Schergradient
Energie	\longrightarrow "Wärmediffusion"		Temperaturgradient
(Ladung)	\longrightarrow "el. Strom"	Ladungsdiffusion	(E-Feld) ϕ -Gradient

Die entsprechenden Ströme werden durch die Gradienten der entsprechenden Potentiale (s. rechte Spalte) erzeugt.

(A) Massendiffusion

Wir betrachten zunächst das Beispiel, wie es in Abbildung (4.24) dargestellt ist:

Abbildung 4.24: Beispiel 1 zur Massendiffusion

(a) Zwishcen zwei Gasen (A und B) befindet sich zu Beginn des Versuchs eine Trennwand, die beiden Gase sind in ihrem Bereich jeweils homogen verteilt, im anderen Bereich (der durch die Wand abgetrennt ist) sind sie gar nicht vorhanden. (b) Zum Zeitpunkt t = 0wird die Wand weggezogen. Nach dem Wegziehen der Wand fliegen Teilche der Spezies A in den Raum in dem zuvor nur B-Teilchen waren, und umgekehrt (B-Teilchen fliegen in den A-Raum). (c) Es bildet sich ein *Dichteprofil* $n_a(x,t)$, $n_b(x,t)$ aus. Wie dieses nach kurzer Zeit t > 0 nach dem Wegziehen der Trennwand aussieht ist in (c) gezeigt. (d) Nach sehr langer Zeit $t \gg 0$ stellt sind beide Teilchenspezies im ganzen Gefäß homogen verteilt. Es ist:

$$n_a(x,t \to \infty) = const_x$$
 und $n_b(x,t \to \infty) = const'_x$

Der Prozess ist dadurch bestimmt, wie weit die Teilchen zwischen zwei Stößen fliegen können und wie schnell sie fliegen.

In einem zweiten Beispiel (Abbildung 4.25) sei eine Sorte von Teilchen homogen in einem

Abbildung 4.25: Beispiel 2 zur Massendiffusion

Gefäß verteilt. (a) Nun wird das Gefäß an zwei gegenüber liegenden Seiten angebohrt. Auf der einen Seite sollen neue A-Teilchen nachgeliefert werden, auf der anderen werde A-Teilchen abgesaugt (vgl. elektrische Spannung). Abbildung 4.26: quantitative Beschreibung

Abbildung 4.27:

(b) In diesem Fall wird auch für $t \to \infty$ die Dichteverteilung n_A nicht konstant werden, da links immer neue Teilchen dazu kommen und rechts immer welche fehlen werden. Man spricht von *stationärer Diffusion*.

Als Ergebnis beider Beispiele findet man, dass die Lösung $n_A(x)$ von den Randbedingungen abhängt.

Es folgt eine quantitative Beschreibung der Diffusion:

Wir nehmen an, dass n = n(x) in einer kleinen Region um x_0 eine lineare Funktion sei. Wie man aus Abbildung (4.26) entnimmt, ist dann:

$$n_{+} \approx n_{0} + \Delta x \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}$$
$$n_{-} \approx n_{0} - \Delta x \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}$$
$$\Delta x \approx x_{0} - x^{-} \approx x^{+} - x_{0}$$

Des Weiteren sei die Teilchendichte n nicht von y oder z abhängig.

Teilchen, die eine Fläche dF senkrecht auf die x-Richtung (also parallel zur Ebene (y,z)) bei x_0 von links nach rechts durchfliegen, haben bei x^- einen Stoß erlitten, mit $x_0 - x^- = l \cdot \cos \vartheta$, wobei l die mittlere freie Weglänge ("mean free pass") ist. In Abbildung (4.27) ist dies veranschaulicht.

Analoge Überlegungen gelten für Teilchen, die von rechts durch die Fläche dF fliegen. Wegen der Isotropie der Geschwindigkeitsverteilung p(v) fliegen im Mittel (fast) genauso viele Teilchen von rechts nach links, wie umgekehrt.

Der gesuchte Nettofluss auf Grund des Dichtegradienten sei also sehr klein gegen den mittleren ungerichteten Fluss.

Wir definieren dN_+ als die Teilchenzahl, die im Zeitintervall Δt die Fläche dF aus dem Raumwinkel $d\Omega$ mit der Geschwindigkeit v unter dem Winkel ϑ durchqueren. (s. Abbildung 4.28)

Dann gilt:

$$dN_{+}(v) = n_{+}p(v) dv \underbrace{v \cdot \Delta t \ dF \cdot \cos \vartheta}_{*} \underbrace{\frac{d\Omega}{4\pi}}_{**}$$

$$dN_{-}(v) = n_{-}p(v) dv \underbrace{v \cdot \Delta t \ dF \cdot \cos \vartheta'}_{*} \underbrace{\frac{d\Omega}{4\pi}}_{**} \Delta x \qquad \approx -l \cos \vartheta$$

$$(4.27)$$

Abbildung 4.28: zum Raumwinkel

*: Volumen dV aus dem die Teilchen kommen.

**: weil der Fluss isotrop ist.

Der Strom in *x*-Richtung ist definiert als:

$$dj_x := \left(\frac{dN_+}{dt} - \frac{dN_-}{dt}\right) \frac{1}{dF}$$

$$\Rightarrow dj_x(v) = -2lp(v)v \,dv \,\frac{\cos^2\vartheta\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi}{4\pi} \frac{dn}{dx}$$
(4.28)

Der Gesamtstrom folgt aus der Integration über φ und ϑ . Mit $\langle v \rangle = \int v p(v) dv \rangle$ folgt das erste **Fick** 'sche Gesetz:

$$j_x = -\frac{l < v >}{3} \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} = -D \cdot \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} \tag{4.29}$$

mit der Diffusionskonstante:

$$D = \frac{l < v >}{3}$$

Mit $l = \frac{1}{n\sigma}$ und $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}$ folgt die Diffusionskonstante des realen Gases:

$$D = \frac{1}{n\sigma} \sqrt{\frac{8k_B T}{9\pi m}}$$

Mit der "Kontinuitätsgleichung" (Massenerhaltung):

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}j_x(t) = 0$$

folgt die eindimensionale **Diffusionsgleichung**, die auch zweites FICK'sches Gesetz genannt wird:

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} \tag{4.30}$$

Analog gilt für drei Dimensionen: FICK'sches Gesetz:

$$j = -D \operatorname{grad} \underline{n}$$

Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + Div\underline{j} = 0$$

Dreidimensionale Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial n(\underline{r},t)}{\partial t} = D\nabla^2 n(\underline{r},t)$$

Die Lösung der eindimensionalen Diffusionsgleichung wird auf dem Übungsblatt 12 diskutiert. (Ergebnisse folgen im Skript, sobald das Übungsblatt korrigiert wurde) Man findet zu bestimmten Randbedingungen (s. Übungsblatt 12) die Lösung: Abbildung 4.29: zur Lösung der eindim. Diffusionsgleichung

Abbildung 4.30: random walk

$$n(x,t) = N_0 \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} e^{-(x-x_0)^2/4Dt}$$
(4.31)

In Abbildung (4.31) ist die Lösung skizziert, man erkennt, dass $n(x = x_0, t)$ wie $t^{-1/2}$ abnimmt. Die Breite der Glockenkurve nimmt wie 4Dt zu. Betrachten wir weiter:

$$<(x-x_0)^2>=\int_{-\infty}^{\infty}n(x,t)(x-x_0)^2\,\mathrm{d}x=2Dt$$

Speziell für $x_0 = 0$ folgt also:

$$\frac{\langle x^2 \rangle = 2Dt}{\langle x \rangle = 0}$$

Der Schwerpunkt der Wolke der diffundierenden Teilchen bleibt also in Ruhe, währenddem ihre Breite $\langle x^2 \rangle$ mit der Zeit zunimmt.

Vorstellen kann man sich dies, wenn man das Beispiel eines Tintentropfens in einem großen Gefäß betrachtet.

Da sich die Bewegungen in allen drei Richtungen unabhängig von einander überlagern, ist die Lösung der dreidimensionalen Diffusionsgleichung nicht wesentlich anders oder komplizierter als die Lösung der eindimensionalen. Mit $\beta ver = (x, y, z)$ und $|\underline{r} = r|$ erhält man:

$$n(r,t) = n_0 \frac{1}{\left(4\pi Dt\right)^{3/2}} e^{-r^2/4Dt}$$
(4.32)

Der Wert n(0,t) geht nun mit $t^{-3/2}$, anstatt wie in einer Dimension mit $t^{-1/2}$:

$$< r^2 > = < x^2 + y^2 + z^2 > = < x^2 > + < y^2 > + < z^2 > = 6Dt$$

Physikalisches Bild:

Jedes Teilchen macht Stöße (im Mittel nach einer Flugdistanz l) und ändert dabei stochastisch seine Richtung. In Abbildung (4.30) verfolgen wir den Weg eines Teilchens, das nach N Stößen am Ort \underline{r} angelangt sei. Es ist $\underline{r} = \sum_{i=1}^{N} \underline{r}_i$ mit $< |\underline{r}_i > | = l$. Dieser Weg ist ein "IRrweg" bzw. "random walk".

Abbildung 4.31: random walk mehrerer Teilchen

Jedes Teilchen macht seinen eigenen "random walk", der von dem der anderen Teilchen unabhängig ist. Man sieht, dass im Mittel über viele Teilchen / viele Trajektorien $\langle \underline{r} \rangle \rightarrow 0$ geht.

Allerdings bleibt die Frage, wie groß $< \underline{r}^2 > \text{ist}$, noch zu klären:

$$\underline{r}^{2} = \sum_{i} \sum_{j} \underline{r}_{i} \cdot \underline{r}_{j} = \sum_{i=1}^{N} \underline{r}_{i} \cdot \underline{r}_{i} + \sum_{i,j;i\neq j} \underline{r}_{i} \cdot \underline{r}_{j}$$
$$\Rightarrow < \underline{r}^{2} > = \sum_{i=1}^{N} < \underline{r}_{i}^{2} > + \sum_{i\neq j} < \underline{r}_{i} \cdot \underline{r}_{j} >$$

Da alle \underline{r}_i unabhängig sind, folgt: $\langle \underline{r}_i \cdot \underline{r}_j \rangle = 0$ für $i \neq j$, und damit folgt:

$$\boxed{<\underline{r}^2>=N\cdot<\underline{r}_i^2>=N\cdot l^2}$$

Mit der Pfadlänge $S = N \cdot l = v \cdot t$ wobei v die Geschwindigkeit des Teilchens/Walkers ist, folgt:

$$<\underline{r}^2>=s\cdot l=vlt=Dt$$

Der random walk entspricht der Diffusion.

• 1828:

Der englische Botaniker BROWN beobachtet Pollen im Wasser unterm Mikroskop. Diese Pollen machen eine solche Zitterbewegung, die BROWN'sche Molekularbewegung genannt wird. Diese Bewegung entspricht dem random walk.

• 1905:

EINSTEIN stellt eine Beziehung zwischen den Postulaten der Thermodynamik und der kinetischen Theorie der Wärmeleitung und BROWN'scher Bewegung her und erhält dafür den Nobel-Preis (vgl. Einstein-Jahr 2005)

• heute:

Heutzutage gibt es immer noch aktuelle Forschung zur "BROWNian Motion". Hierzu sei ein Auszug eines Symposiums an einer Tagung der "Deutschen Physikalischen Gesellschaft" 2005 in Berlin zitiert:

"Brownian Motion, Diffusion and Beyond

In one of his epocahl 1905 works, Einstein showed how the postualtes of thermodynamics and kinetic theory of heat lead to the conclusion that small but macroscopic particles suspended in a fluid must perform an unceasing motion. He obtained the laws governing this motion which was identified as Brownian motion [...]

[...] The widely used term "random walk" stemmed from a question put forward to readers of "Nature" by Carl Pearson in the same year 1905 motivated by a biological problem. [...]

[...] These works altogether had a strong impact on our understanding of a wide

4.4. REALES GAS

class of problems in statistical physics like transport phenomena in liquids and solids, behaviour of electric circuits, raction kinetics, and nucleation of new phases.

Our symposium should depict modern developments in the field of diffusion-controlled processes, fluctuations and noise. Recent experiments in the field gave new and unexpected results and lead to new theoretical concepts. It proves the vitality, importance and applicability of stochastic approaches put forward by Einstein in 1905."

Zwei Beispiele aus der aktuellen Forschung:

Zweidimensionale magnetische Kolloide:

- Flüssige Phase: Random-Walk
- Feste Phase: Zitterbegewung um Gitterpunkte. Entspricht der Debye-Waller-Bewegung bzw. den Phononen des Gitters

Photonen-Random-Walk:

- Transmission ist durch Diffusion der Photonen aufgeweitet
- Speckel sind die Signatur der Interferenzen zwischen den verschiedenen Pfaden des Random-Walk

Wir werden bei der Wärmeleitung und der Viskosität nochmals auf die Diffusion zurückkommen.

4.4.3 Zustandsgleichung des realen Gases

Das ideale Gasgesetz lautet:

$$P\bar{V} = RT \tag{4.33}$$

wobei \overline{V}_{id} das Volumen eines Mols des idealen Gases. Man stellt fest, dass dieses für $T \to 0$ gegen 0 geht. Für ein reales Gas gilt wegen des Eigenvolumens b der Teilchen $\overline{>}0$ für $T \to 0$:

$$\bar{V} = b + \frac{RT}{P} \tag{4.34}$$

Dies eintspricht einem Druck von:

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} \tag{4.35}$$

Der Kompressibilitätsfaktor Z des Gases ist nun definiert durch:

$$Z = \frac{\bar{V}}{\bar{V}_{id}} = \frac{P\bar{V}}{RT} = Z\left(P,T\right) = \frac{P}{RT} \cdot \left(b + \frac{RT}{P}\right) = 1 + \frac{bP}{RT}$$
(4.36)

Der Gang von Z mit dem Druck sieht nun bei realen Gasen etwa so aus:

Abbildung 4.32: Z(P) zweier realer Gase

Abbildung 4.33: Anziehung zwischen zwei Gasteilchen

Offenbar ist der obige lineare Ansatz geeignet für Wasserstoff, nicht aber für Stickstoff: Hierbei gibt es attraktive Wechselwirkung zwischen den einzelnen Gasteilchen.

Hierbei ist f die Kraft zwischen zwei Stickstoffmolekülen. Da in einem Gas im Mittel eine homogene Verteilung der Dichte angenommen werden kann ($\rho_1 \approx \rho_2$), gilt folgende Proportionalitätsbeziehung für die Kraft zwischen zwei Volumina:

$$F \propto f \cdot \rho^2 \propto \frac{1}{\bar{V}^2}$$
 (4.37)

Diese Proportionalität lässt sich auf den Druck verallgemeinern:

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \tag{4.38}$$

Nun erhält man durch Umformen die VAN-DER-WAALS-Zustandsgleichung des realen Gases:

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right) \cdot \left(\bar{V} - b\right) = RT$$
(4.39)

Diese führt uns auf ein neues Z:

$$Z = \frac{\bar{V}}{RT} \cdot \left(\frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}\right) = \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} - \frac{a}{RT\bar{V}}$$
(4.40)

In den meisten Fällen gilt: $b \ll \overline{V}$, daher:

$$Z = 1 + \frac{b}{\bar{V}} + \frac{b^2}{\bar{V}^2} - \frac{a}{RT\bar{V}} + \mathcal{O} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \cdot \frac{1}{\bar{V}} + \frac{b^2}{\bar{V}^2} + \mathcal{O}$$
(4.41)

Wir wollen Z nun als Potenzreihe nach P entwickeln, in der Näherung vergleichsweise kleiner Drücke:

$$Z(P,T) = 1 + A_1(T) \cdot P + A_2(T) \cdot P^2 + \dots$$
(4.42)

Die temperaturabhängigen Koeffizienten erhält man über:

$$\frac{1}{\bar{V}} = \frac{P}{RTZ} \tag{4.43}$$

und vergleicht dies mit der Potenzreihenentwicklung:

$$1 + A_1(T) \cdot P + \dots = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \cdot \frac{P}{RTZ} + \left(\frac{b}{RT}\right)^2 \cdot \frac{P^2}{Z^2}$$
(4.44)

Für $P \rightarrow 0$ geht Z linear gegen 1:

$$A_1 = \frac{1}{RT} \cdot \left(b - \frac{a}{RT}\right) \quad \text{und damit} \quad Z \approx 1 + A_1 P \tag{4.45}$$

Ebenso führt der Ansatz auf

$$A_1 + A_2 P + \mathcal{O}(P^2) = \frac{A_1}{Z} + \left(\frac{b}{RT}\right)^2 + \mathcal{O}(P^2)$$
 (4.46)

Damit können wir A_2 ermitteln:

$$A_{2} = A_{1} \cdot \frac{1-Z}{ZP} + \left(\frac{b}{RT}\right)^{2} \cdot \frac{1}{Z^{2}} = \left(\frac{b}{RT}\right)^{2} - A_{1}^{2} = \frac{a}{(RT)^{3}} \cdot \left(2b - \frac{a}{RT}\right)$$
(4.47)

Nun gilt für unsere Näherung:

$$Z = 1 + \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right) P + \frac{a}{(RT)^3} \left(2b - \frac{a}{RT} \right) P^2 + \dots$$
(4.48)

Man sieht, dass sich das Gas nur für kleine Drücke oder große Temperaturen wie ein ideales Gas verhält. Im allgemeinen unterscheidet man mehrere Fälle:

- $b > \frac{a}{RT}$: Der Effekt des Eigenvolumens überwiegt. Z nimmt linear mit dem Druck zu, wie bei H_2
- $b < \frac{a}{BT}$: Die attraktive Wechselwirkung überwiegt, Z fällt mit dem Druck wie N_2

Es gibt nun eine temperatur T_B , die sogenannte Boyle-Temperatur, für die gilt:

$$b = \frac{a}{RT} \quad \Rightarrow \quad T_B = \frac{a}{Rb} \tag{4.49}$$

Bei dieser Temperatur gilt $Z \approx 1$ und die Abweichung von Z ist quadratisch in *P*. Zum Ende dieses Abschnittes noch einige Zahlenbeispiele:

- Für H_2 ist $a = 3.5 \cdot 10^{-8} \frac{m^6 bar}{mol^2}$
- Für N_2 ist $a = 1.4 \cdot 10^{-6} \frac{m^6 bar}{mol^2}$

Die Werte für das Eigenvolumen liegen für beide Gase mehr in der selben Größenrdnung:

- Für H_2 ist $b = 2,37 \cdot 10^{-5} \frac{m^3}{mol}$
- Für N_2 ist $b = 3,80 \cdot 10^{-5} \frac{m^3}{mol}$

Abbildung 4.34: Versuchsaubau zur Isothermenbestimmung

Abbildung 4.35: Isotherme des idealen und eines realen Gases im Vergleich

4.4.4 Isotherme realer Gase

Zur Ermittlung der Isotherme ermittelt man bei stets konstant gehaltener Temperatur den Druck in einer Glaskapillare, deren Gasvolumen man (z.B. mittels einer Quecksilbersäule) ändern kann.

Die Isotherme des idealen Gases hat, wie unten links gut zu sehen, hyperbolische Form. ermittelt man jedoch die Isotherme eines realen Gases (siehe rechts), so stellt man ein Plateau fest und die Tatsache, dass während dem Durchlaufen des von dem Plateau begrenzen Volumenbereiches, das Gas zu einer Flüssigkeit kondensiert.

4.5 Thermische Eigenschaften der Materie

4.5.1 spezifische Wärme

Zur Erhöhung der Temperatur eines Körpers (Gas, Flüssigkeit, Festkörper) müssen wir Energie zuführen, da die Temperatur proportional zur kietischen Energie ist. Diese Energie heißt Wärme (ΔQ). Versuche (Erhitzen von Wasser, Metallen, Gasen bei gleicher Masse auf gleiche Temperatur T_2 von Temperatur T_1 aus) zeigen, dass:

$$\Delta Q = c M \cdot \Delta T = c M \cdot (T_2 - T_1) \tag{4.50}$$

Dabei ist c die **spezifische Wärme**, $C = c \cdot M_{mol}$ die **molare Wärmekapazität** (spezifische Molwärme) und cM die **Wärmekapazität**. Bemerkungen:

• c ist eine Funktion der Temperatur c = c(T), daher ist die süezifische Wärme keine Materialkonstante:

$$c := \frac{1}{M} \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} \tag{4.51}$$

- Die Erwärmung von den Bremsen eines PKWs ist ein Beispiel für die Umwandlung von kinetischer Energie in andere Energieformen, d.h. Wärme.
- Diese Energieform "Wärme" ist speziell, denn im Gegensatz zu anderen Energieformen (potentielle, kinetische, Rotations- Energie) kann sie nicht vollständig in andere Energieformen zurückgewandelt werden. Dies ist Gegenstand des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik (der in §4.8 behandelt wird)

(A) spezifische Wärme des einatomigen idealen Gases

Für diesen Fall wissen wir, dass für N Gasteilchen im Volumen V die mittlere kinetische

Energie $\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2}Nk_BT$ ist. Die Teilchen haben drei translatorische Freiheitsgrade (und keine weiteren), so dass die Zunahme der Energie des Systems durch Heizen nur $\langle E_{kin} \rangle$ vergrößern kann, solange das Volumen konstant bleibt.

Zunächst wollen wir einen neuen Begriff der *inneren Energie* U einführen. Die innere Energie ist defniert als die Gesamte Energie der Teilchen (im Allgemeinen $E_{kin}, E_{rot}, E_{Schw.}, E_{pot}$ wegen Wechselwirkungen unter den Teilchen, hier nur kinetische Energie). Hier gilt also:

$$U = \frac{3}{2}k_BT$$

im Allgemeinen:

$$U = \frac{3}{2}k_BT + E_{pot} + E_{rot} + \dots$$

Im Betrachteten Fall ist:

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q$$

Damit folgt:

$$c_V = \frac{1}{M} \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}\right)_V \tag{4.52}$$

(4.53)

Folglich gilt für ideales Gas bei konstantem Volumen:

$$c_V = \frac{3}{2} \frac{Nk_B}{M} \tag{4.54}$$

Damit folgt:

$$C_v = c_v \cdot M_{mol} = \frac{3}{2} \frac{M_{mol}}{M} \frac{N}{N_A} N_A k_B = \frac{3}{2} N_A \cdot k_B$$

$$\Rightarrow C_V = \frac{3}{2} R$$
(4.55)

Fazit: Die molare Wärmekapazität C_V des idealen Gases ist nicht Temperaturabhängig. Führen wir nun die selben Betrachtungen für konstanten Druck p = const., dann ergibt sich:

$$c_p = \frac{1}{M} \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T}\right)_p \tag{4.56}$$

Auf Grund des idealen Gasgesetzes $p\overline{V} = RT$ nimmt das Molvolumen \overline{V} mit der Temperatur T bei konstantem Druck zu. Es muss jetzt "Expansionsarbeit" geleistet werden, um das Volumen \overline{V} um dV gegen den Druck p zu erhöhen. Diese Arbeit ist $|\Delta W| = |F \cdot \Delta x|$, weil zur Expensaion ein Kolben gegen die Kraft $F = A \mp$ um Δx verschoben wird:

$$|\Delta W| = |Ap\Delta x| = |p\Delta V|$$

Es gilt die Konvention, dass am System geleistete Arbeit positiv definiert wird. Hier leistet das Gas Arbeit, also ist $\Delta W = -p\Delta V$ mit $\Delta V > 0$ (Volumenzunahme), also ist:

$$\mathrm{d}U = C_V \Delta T - \Delta W \tag{4.57}$$

Diese Arbeit muss dem Gas zusätzlich zu $C_V \Delta T$ als Wärme zugeführt werden, so dass $C_p > C_V$ ist:

$$\Delta Q = C_V \Delta T + p \Delta V = \Delta U$$
$$p\bar{V} = RT \quad \rightarrow \Delta V = \frac{R}{p} \Delta T$$
$$\Rightarrow \frac{\Delta U}{\Delta T} = C_V + R \frac{\Delta T}{\Delta T}$$

$$C_p = C_V + R \tag{4.58}$$

Wir definieren weiter den *Adiabatenexponenten*:

$$\kappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{c_p}{c_V}$$

Für das ideale Gas ist dieser: $\kappa = \frac{5}{3}$.

In der Praxis wird oft c_p gemessen, da im Labor der Druck konstant auf 1 bar gehalten ist.

Im einatomigen idealen Gas hatten wir f = 3 Freiheitsgrade (der Translation), daher also $C_V = \frac{f}{2}R$ im allgemeinen, somit gilt im allgemeinen Fall:

$$\kappa = \frac{f+2}{f} \tag{4.59}$$

(B) Beispiele mit mehr als drei Freiheitsgraden f > 3

1. Kugel mit endlichem Radius r > 0:

Die Kugel kann sich um drei unabhängige Achsen drehen, sie hat daher sechs Freiheitsgrade (f = 6) damit würde man $C_v = \frac{f}{2}R = 3R$ vermuten.

Experimente zur molaren Wärmekapazität bei Zimmertemperatur (T = 300K) an Heliumatomen ergeben allerdings nur $C_v = \frac{3}{2}R$, so dass man schließen muss, dass sich die Heliumatome nicht drehen! Wir werden erst in der Quantenmechanik verstehen, warum das so ist.

Als **Vorgriff** wollen wir erwähnen, dass der Drehimpuls L nicht beliebige Werte annehmen kann, sondern nur solche mit:

$$L^2 = l \, l (l+h) \hbar^2$$

mit l = 1, 2, ...

Es gilt also, dass der Drehimpulsbetrag mindestens $L_{\min} = \sqrt{2}\hbar$ ist. Die Rotationsenergie der Kugel ist:

$$E_{\rm rot} = \frac{L^2}{2I}$$

mit dem Trägheitsmoment I. Somit ist diese ebenfalls quantisiert:

$$E_{\rm rot} = 0 \; , \frac{2\hbar^2}{2I} \; , \dots$$

Da das Trägheitsmoment $I = \frac{2}{5}mr^2$ für He sehr klein ist, liegt die Rotationsenergie für l = 1: $E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{I}$ weit oberhalb von $k_B \cdot T$. In der Tat rotieren die Heliumatome also nicht bei 300K!



Abbildung 4.36: 2-atomige Gase

2. Zweiatomige Gase (H₂, N₂, O₂) Wie man Abbildung (4.36 a) entnimmt, haben die zweiatomigen Gase neben den drei Translationsfreiheitsgraden im Prinzip drei weitere Rotationsfreiheitsgrade, von denen aber nur die um die y und die z ein genügend großes Trägheitsmoment I haben, so dass die Rotationsenergie $E_{\text{rot}} = \frac{\hbar}{I} < k_B T$ ist.

$$\Rightarrow f_{\rm rot} = 2$$

Dazu kommen noch (s. Abbildung 4.36 b) zwei Schwingungsfreiheitsgrade, deeren Energien E_{ω} gemäß der Quantenmechanik auch quantisiert (diskret) sind:

$$E_{\omega} = \hbar \omega (n + \frac{1}{2}) ; n = 0, 1, 2, \dots$$

Daraus folgt, dass $f_{\omega} = 2$ ist. Allerdings ist bei $T < 600 \text{K} \frac{1}{2} \hbar \omega > \frac{\hbar}{I}$, also gibt es keine Schwingung für Temperaturen unter 600K.

Die Zahl der gsamenten Freiheitsgrade bekommt man über:

$$f_{\text{ges}} = f_{\text{trans}} + f_{\text{rot}} + f_{\omega} = 3 + 2 + 2 = 7$$

Damit ergibt sich:

$$C_v = \frac{7}{2}R$$
 bzw. $\kappa = \frac{9}{7}$

3. NO_2 hat 12 Freiheitsgrade

In Abbildung (4.37) ist der Temperaturverlauf von Helium, Stickstoff (N₂) und Stickstoffdioxid (NO₂) dargestellt. Man sieht, dass für Stickstoff Rotationsfreiheitsgrade erst ab ca. 250K angeregt werden, die Schwingungsfreiheitsgrade sogar erst bei ca. 700K. Die spezifische Wärme ist also eine Funktion der Temperatur:

$$C_v = C_v(T) \tag{4.60}$$

In Abbildung (4.38) ist gezeigt, dass H₂ dissoziiertt, wenn Schwingungen angeregt werden (bei einer Temperatur von 3200K).

(C) Festkörper (Einkristall)

Da Festkörper wenig kompressibel sind, ist $C_v \approx C_p = C$.



Abbildung 4.37: verschiedene Temperaturverläufe



Bild 11.4: Temperaturverlauf der spezifischen Wärme pro Mol C_V von molekularem Wasserstoff (H₂). Oberhalb von ca. 3200 K dissoziiert das Molekül.

Abbildung 4.38:



Abbildung 4.39: Festkörper


Abbildung 4.40: qualitativer Verlauf von $C_v(T)$ im Festkörper

Wir betrachten das Modell des Festkörpers, dass die Atome Kugeln sind, die via Federn Wechselwirkung betreiben. In diesem Modell befinden sich ihre Positionen periodisch im Raum. Da die Atme fest im Gitter sitzen gibt es keine Translationsfreiheitsgrade. Es handelt sich um kleine Kugeln, also gibt es auch keine Rotation (und somit $f_{\rm rot} = 0$). Es bleibt nur die Schwingung in drei Raumrichtungen übrig. Da bei der Schwingung sowohl kinetische als auch potentielle Energie auftritt, bringt jede Schwingungsrichtung zwei Freiheitsgrade mit sich:

$$f_{\omega} = 2 \cdot 3 = 6$$

Bei Festkörpern gilt demnach das DULONG-PETIT-Gesetz:

$$C_v = 6 \cdot \frac{R}{2} = 3R \tag{4.61}$$

Wie bei den zweiatomigen Molekülen, sind die Werte von E_{ω} quantisiert. Der Verlauf von $C_v(T)$ im Festkörper wird erst in der Quantenmechanik genauer erklärt. (D) spezifische Wärme des realen Gases

Die innere Energie pro Mol \bar{U} setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie $\frac{f}{2}RT$ und einem Beitrag der potentiellen Energie $E_{\rm DOt}$

$$\bar{U} = \frac{f}{2}RT + E_{\text{pot}} \tag{4.62}$$

Dabei gilt es zu der potentiellen Energie zu sagen, dass die attraktive Wechselwirkung zwischen den Teilchen zum Term $p + \frac{a}{\overline{V}^2}$ in der Zustandsgleichung:

$$\left(p + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)\left(\bar{V} - b\right) = RT$$
 \bigstar

führt. Nun stellt sich die Frage, ob das Eigenvolumen b > 0 zu einem Beitrag der potentiellen Energie führen kann.

 $(p + \frac{a}{V^2})$ ist die Energie pro Volumen ($\hat{=}$ Druck) des Systems, d.h. $\frac{a}{V^2}$ ist die zusätzlich gespeicherte Energiedichte im Vergleich zum idealen Gas. Damit ergibt sich die potentielle Energie:

$$E_{\text{pot}} = \frac{a}{\bar{V}^2} \cdot \bar{V} \tag{4.63}$$

$$\Rightarrow \bar{U} = \frac{f}{2}RT + \frac{a}{\bar{V}}$$
(4.64)

Bemerkung:

Das Eigenvolumen b spielt bei der Energiebetrachtung keine Rolle, es gibt dafür gar keine Energieskalen.

$$C_p = \frac{\Delta \bar{U}}{\Delta T} = \frac{f}{2}R + \frac{d}{dT}\frac{a}{\bar{V}}\Big|_P$$
$$= C_v + \frac{d}{d\bar{V}}\left(\frac{a}{\bar{V}}\right)\frac{d\bar{V}}{dT}\Big|_P$$

Nach Einsetzen von \bigstar und Auflösen nach $\bar{V}(T)$ sowie berechnen von $\frac{d\bar{v}}{d\tau}$ folgt:

$$C_p - C_v = \frac{R}{\left(1 - \frac{2a}{RT\bar{V}}\right)} \tag{4.65}$$

 C_p wird also größer als beim idealen Gas, denn es muss mehr Energie (d.h. Wärme) zugeführt werden.

Versuch 1

In einem Versuch (vergleiche auch Anfängerpraktikum) werden ein Körper aus Kupfer und ein Körper aus Aluminium (jeweils m = 240g, $T = 100^{\circ}$) in 100ml Wasser der Temperatur $T_0 = 19^{\circ}$ eingetaucht. (s. Abb 4.41)

Nach dem Eintauchen findet Wärmeaustausch statt und es ergibt sich beim Kupfer eine Endtemperatur von $T_e = 31,5^{\circ}$ beim Aluminium ergibt sich eine Endtemperatur von $T_e = 42,5^{\circ}$.

Für die Temperaturänderung ist also offensichtlich die Eigenschaft des Materials wichtig. Auswertung

Die vom Metall abgegebene Wärmemenge ΔQ (Metall $\rightarrow H_2O$) entspricht der vom Wasser aufgenommenem Wärmemenge $\Delta Q(H_2O \text{ kalt } \rightarrow \text{ warm:})$

$$c_{Me} \cdot M_{me} \left(T_a - T_e \right) = c_{H2O} \cdot M_{H2O} \left(T_e - T_0 \right)$$
$$\Rightarrow c_{Me} = \frac{c_{H2O} \cdot M_{H2O} \left(T_e - T_0 \right)}{M_{me} \left(T_a - T_e \right)}$$

mit den obigen Messwerten ergibt sich für Kupfer $C_{Cu} = 0.32 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$ (Literaturwert 0.38),

und für Aluminium $C_{Al} = 0.73 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$ (Literaturwert 0.89).

Versuch 2



Abbildung 4.41: Versuch zur spezifischen Wärme



Abbildung 4.42: Versuch zur spezifischen Wärme



Abbildung 4.43:

In einem weiteren Versuch (Abbildung 4.42) werden drei Kugel von gleichem Volumen (Stahl, Messing, Aluminium) auf Wachs gelegt. Obwohl die Dichte von Aluminium am kleinsten und die von Stahl am größten ist, sinkt die Alukugel am meisten ein. Dies ligt daran, dass sie die größte Wärmekapazität hat.

Mit diesem Versuch wird deutlich, dass die Wärmekapazität wenig mit der Masse von Körpern, sondern viel mehr mit der Zahl der Atome pro Volumen zu tun hat. (Aluminium hat eine große Zahl von Atomen pro Volumen)

4.5.2 Adiabatische Zustandsänderung des idealen Gases

In Abbildung (4.43) sind die verschiedenen "kanonischen" Möglichkeiten resumiert, sich im Phasenraum zu bewegen, und zwar (beim idealen Gas) immer auf der Fläche $p\bar{V} = RT$. Man sieht:

Isotherme	Hyperbeln	$p\bar{V} = \text{const.}$	(T = const.)
Isobare	Gerade	$\frac{V}{T} = \text{const.}$	(p = const.)
Isochore	Gerade	$\frac{p}{T} = \text{const.}$	$(\bar{V} = \text{const.})$

Eine *adiabatische Zustandsänderung* ist eine Änderung des Zustands <u>ohne</u> Wärmeaustausch mit der Umgebung, also $\Delta Q = 0$. Bewerkstelligt wird dies durch:

- gute Isolation des Systems von der Außenwelt (z.B. Thermoskanne)
- schnelle Zustandsänderung, so dass der Wärmefluss nach außen kaum stattfinden kann. Dies bedeutet, dass die charakteristische Zeit τ für die Wärmediffusion viel größer als die Zeit der Messung sein muss.



Abbildung 4.44: adiabatische Zustandsänderung

Die gesamte Kompressionsarbeit $dW = p d\overline{V}$, die dem System von außen zugeführt wird, wird in die Erhöhung der inneren Energie, beim idealen Gas also in die Erhöhung der kinetischen Energie, gesteckt. Diesen Vorgang nennt man Thermalisierung, er ist sehr kompliziert. Nach dem Vorgang gilt:

$$C_P \, \mathrm{d}T = \, \mathrm{d}Q = 0$$
$$\mathrm{d}Q = p \, \mathrm{d}\bar{V} + C_v \, \mathrm{d}T$$
$$p \, \mathrm{d}\bar{V} = -C_v \, \mathrm{d}T$$

Also erwärmt sich das Gas, falls dV < 0 ist. Mit $p = \frac{RT}{V}$ folgt:

$$C_v \frac{\mathrm{d}T}{T} = -R \frac{\mathrm{d}\bar{V}}{\bar{V}} \qquad \left| \int C_v \ln T = -R \ln \bar{V} + const \right|$$
$$\ln \left(T^{C_v} \cdot \bar{V}^R \right) = const$$

mit $R = C_p - C_v$ folgt weiter:

$$\ln \left(T^{C_v} \cdot \bar{V}^{C_p - C_v} \right) = const$$
$$T^{C_v} \cdot \bar{V}^{C_p - C_v} = const'$$
$$T\bar{V}^{\frac{C_p - C_v}{C_v}} = const''$$

Damit folgt über $T = \frac{p\bar{V}}{R}$ die **Adiabatengleichung**:

$$T \cdot \bar{V}^{\kappa-1} = const.$$

$$p \cdot \bar{V}^{\kappa} = const.$$
 (4.66)

In Abbildung (4.45) ist gezeigt, dass die Adiabate im p - V-Diagramm steiler verläuft, als die Isotherme.

Bei adiabatischer Kompression steigt die Temperatur, bei Dilatation fällt sie.

4.5.3 Anmerkungen zu Phasenübergängen

Wir kennen schon diverse kanonische Aggregatzustände der Materie, z.B. fest, flüssig, gasförmig, Plasma. Daneben gibt es noch viele weitere, z.B. flüssige Kristalle:



Abbildung 4.45: adiabatisches Zustandsdiagramm



Abbildung 4.46: a) nematisch; b) smektisch

• nematisch:

Eine nematische Flüssigkeit ist eine orientierungsgeordnete Flüssigkeit. (vgl. "twisted nematic displays" Flüssigkristallanzeigen)

Die Moleküle haben eine sehr hohe kinetischen Energie, sie verschieben sich also parallel zueinander, können aber nicht ihre Position untereinander ändern. Bei Abkühlung bekommt man eine Schrittweise Einschränkung von Freiheitsgraden.

• smektisch:

Orientierungsordnung und Zustandsänderung in einer Richtung (z), ansonsten flüssig. Smektische Flüssigkristalle sind viskoser als nematische.

Mittlerweile kennt man mehr als 20 verschiedene distinkte Kristalle, die weder fest noch flüssig sind.

Die verschiedenen Aggregatszustände eines Stoffes nennt man seine **Phasen**. Allerdings kann auch ein gegebener Aggregatszustand verschiedene Phasen haben, die sich durch ihre physikalische Eigenschaft unterscheiden. Z.B.:

• fest - flüssig (S: Schermodul, Viskosität)



Abbildung 4.47: Versuchsaufbau

- flüssig gasförmig (S: Kompressibilität)
- kubische Struktur rhombische Struktur des Kristallgitters
- ferromagnetisch paramagnetisch
- ferroelektrisch dielektrisch
- Metall Isolator (S: Metallleitfähigkeit)
- supraleitend normal leitend (S: Suszeptibilität)
- superfluide viskose Flüssigkeit (S: Viskosität)

Diesen Eigenschaften entsprechen physikalische Messgrößen, z.B. Gitterkonstante, \bar{V} , Leitfähigkeit, Magnetisierung. Man spricht von **Ordnungsparametern**. Zu jedem Phasenübergang gehört ein Sprung eines Ordnungsparameters S(T,p,V).

Wir wollen kurz ein aktuelles Beispiel an einem Versuch betrachten:

In einem Versuch soll das Temperaturverhalten von Eis bei konstanter Masse und konstantem Druck (p = const. M = const.) betrachtet werden. Eis wird mit konstanter Wärmezufuhr $\frac{dQ}{dt}$ erwärmt. Dabei misst man die zeitliche Änderung der Temperatur T(t). Das Ergebnis ist in Abbildung (4.48) dargestellt:

• Für Temperaturen $T < T_c = 273,13K$ ist das Eis nahezu inkompressibel, daher gilt:

$$C_p \approx C_v = 2300 \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg \ K}}$$

• Obgleich weiterhin Wärme einströmt, bleibt die Temperatur bei T_c eine gewisse zeit konstant! Offenbar erhöht sich die kinetische Energie der Moleküle in diesem Zeitintervall $[t_1,t_2]$ nicht. Stattdessen erhöht sich hier die potentielle Energie. Die Wassermoleküle werden aus ihren Potentialtöpfen im Eiskristall heraus gehoben.



Abbildung 4.48: Versuchsergebnis



Die Größe $Q_L = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} \,\mathrm{d}t$ istz die zum herausheben benötigte Wärme, man nennt sie **Latente Wärme**, hier auch **Schmelzwärme**. Es gilt:

$$Q_L = N \cdot \Delta E_{\text{pot}} \tag{4.67}$$

Speziell bei H₂O ist $Q_L = 3.3 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$.

• Für Temperaturen $T > T_c$ und $T < T_k = 373$ K nimmt die Temperatur T(t) zu, mit:

$$C_p \approx C_v = 4190 \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg \ K}}$$

für Wasser.

• Am Siedepunkt $T = T_k$ kocht das Wasser, wieder muss die potentielle Energie erhöht werden, um die Wassermoleküle aus dem flüssigen Zustand in die Gasphase zu bringen. Daher ist auch hier für eine gewisse Zeit die Temperatur konstant. Jetzt ist $Q_L = 2.3 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{kg}}$. Es ist also mehr potentielle Energie zum Verdampfen, als zum Schmelzen notwendig.

Insgesamt ist das in Abbildung (4.5.3) (p,V,T) Diagramm von H₂O recht kompliziert und mit den diversen Phasen von Eis noch komplizierter.

Bei Phasenübergängen erster Ordnung kommt es zu einer sprunghaften Anderung des Ordnungsparameters. Wie in Abbildung (4.50) gezeigt, ist die Koexistenz beider Phasen möglich. $Q_L \neq 0$

Bei Phasenübergängen zweiter Art ändert sich der Ordnungsparameter kontinuierlich, es gibt keine Koexistenz beider Phasen. $Q_L = 0$



Abbildung 4.49: p,V,T Diagramm von Wasser

4.5.4 Wärmeausdehnung

(A) ideales Gas Wegen pV = nRT ist:

$$\frac{\Delta V}{V}\Big|_{P=const.} = \frac{\Delta T}{T}\Big|_{P=const.}$$
$$\Rightarrow \frac{\Delta V}{V} = \frac{1}{T}\Delta T = \beta \Delta T$$
(4.68)

mit dem sogenannten Volumenausdehnungskoeffizienten $\beta = \frac{1}{T} = \frac{1}{273,15 K}$. β ist unabhängig von der Art des Gases, was experimentell ziemlich gut verifiziert ist.

(B) Festkörper und Flüssigkeiten Betrachten wir den einfachsten Fall isotroper Flüssigkeiten bzw. kubischer Kristalle (Abbildung 4.51). Experimente ergeben:

$$\frac{\Delta V}{V} = \beta \Delta T$$



Abbildung 4.50: Klassifizierung von Phasenübergängen a) Phasenübergänge 1. Ordnung b) Phasenübergänge 2. Ordnung



Abbildung 4.51:



Abbildung 4.52:

also wie beim Gas, aber nur mit wesentlich kleineren Werten für β . Wegen der Isotropie des Systems gilt:

$$\frac{\Delta L_x}{L_x} = \frac{\Delta L_y}{L_y} = \frac{\Delta L_z}{L_z} = \frac{\Delta L}{L}$$

$$V = L_x L_y L_z$$

$$\Delta V = \Delta L_x \Delta L_y \Delta L_z \qquad (\Delta V \ll V)$$

$$V + \Delta V = (L + \Delta L)^3 = L^3 + 3L^2 \Delta L + \dots$$

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{3L^2 \Delta L}{L^3} = 3\frac{\Delta L}{L}$$

in niedrigster Näherung (d.h. für $\frac{\Delta L}{L} \ll 1$) gilt also mit dem *linearen Ausdehnungs*koeffizienten $\alpha = \frac{1}{3}\beta$:

$$\frac{\Delta L}{L} = \alpha \Delta T \tag{4.69}$$

Die Werte von α und β entnehme man den Tabellen. (s. unten) In Abbildung (4.52) ist eine anschauliche Begründung der linearen thermischen Ausdehnung gegeben: Anharmonizität des Potentials der Wechselwirkung zwischen den Gitteratomen: V(r). Bei T_1 ist $\langle r \rangle = r_0$ und bei T_2 ist $\langle r \rangle > r_0$ mit r_0 dem Gleichgewichtsabstand. Als Anwendung sei das Bi-Metall-Thermometer aus Abbildung (4.53) erwähnt.

4.5.5 Wärmetransport

Der Wärmetransport erfolgt durch verschiedene Mechanismen:

- elektromagnetische Strahlung (z.B. Sonne) im infraroten bzw. roten Spektralbereich: Wird in der Atomphysik besprochen (Hohlraumstrahlung)
- Die Konvektion (Schwimmbad; Massentransport) ist ein kompliziertes hydrodynamishes Phänomen. Wir wollen sie hier grob skizzieren:
 Ein Volumen dV₂ hat wegen der thermischen Ausdehnung weniger Atome/Moleküle,



Abbildung 4.53: Bi-Metall-Thermomenter



Abbildung 4.54: Wärmetransport

als das (kältere) Volumen dV_1 . Dies bedingt einen **Auftrieb**, soferen die warme Platte unten ist (und die kalte oben). Ab einer gewissen Größe des Auftriebs (d.h. $T_2 - T_1 > \Delta T_{\text{kritisch}}$ kommt es zu makroskopischen Störungen, so dass die beiden Volumina - grob gesagt - ihre Plätze wechseln. Dann erwärmt sich das kältere dV_1 während dem dV_2 abkühlt. Dadurch kommt es zur Zirkulation der Flüssigkeit oder des Gases was einer **Konvektionsströmung** entspricht. Wegen der Massenerhaltung wird ein Strömungsmuster erzeugt, das von den Rändern abhängig ist. (z.B. Milch im Kaffee, Fett in der Bratpfanne, regelmäßige Anordnung von Wolkenstreifen, schornstein, Zigarette). Dies ist ein sehr effektiver Wärmetransport. Der Konvektionsanteil des Wärmetransports ist entscheidend für die Temperatur der Haut.

• Wärmediffusion (Energietransport)

Wärmeleitung - Wärmediffusion

Die Wärmeleitung ist analog zur bereits diskutierten Massendiffusion. Der Wärmestrom wird durch den Temperaturgradienten getrieben:

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = -\kappa A \cdot \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} \tag{4.70}$$

wobei κ die **Wärmeleitzahl** bzw. das **Wärmeleitvermögen** ist. Typische Werte für κ entnehme man der Tabelle aus Abbildung (4.55)

$$[\kappa] = \frac{\text{Watt}}{\text{mK}}$$

Mit der Wärmestromdichte:

$$j_Q := \frac{1}{A} \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}$$

folgt:

$$j_Q = -\kappa \nabla T \tag{4.71}$$

Wir wollen daraus die Temperatur T bestimmen:

Die Bilianz des Wärmeflusses in x-Richtung durch ein kleines Volumen (s. Abbildung 4.56) lautet:

$$\frac{\mathrm{d}Q_1}{\mathrm{d}t} = -\kappa A \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x_1} \quad ; \quad \frac{\mathrm{d}Q_2}{\mathrm{d}t} = -\kappa A \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x_2}$$

Für kleines dx ist $T(x_2) = T(x_1) + \frac{\partial T}{\partial x} dx$, damit erhält man:

$$\frac{\mathrm{d}Q_2}{\mathrm{d}t} = -\kappa A \frac{\partial T(x_2)}{\partial x} = -\kappa A \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(T(x_1) + \frac{\partial T}{\partial x} \,\mathrm{d}x \right)$$

Die Zunahme des Wärmeinhalts des Volumens dV ist:

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}Q_1}{\mathrm{d}t} - \frac{\mathrm{d}Q_2}{\mathrm{d}t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} A \,\mathrm{d}x = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \,\mathrm{d}V$$
(4.72)

Gas	7/(10 ⁻³ /K)	
ideales Gas	3,661	1
He	3,660	3.3
Ar	3,671	
O2	3,674	
CO ₂	3,726	

Tabelle 11.1: Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Festkörper und Flüssigkeiten im Bereich um 300 K.

Material -	in 10 ⁻⁶ pro K	Material	in 10 ⁻⁶ pro K
Aluminium	14,00	Porzellan	6,30
Eisen	12,30	Quarzgłas	0,36
Gold	14,30	Pyrex	3,10
Kupfer	15,60	Handelsgłas	11,00
Natrium	71,00	Steinsalz	40,00
Platin	8,75	Plexiglas	75,00
Silber	18,80	Teflon	200,00
Silizium	3,60	Quecksilber	181,50
Tantal	6,50	Wasser	238,40
Uran	15,50	Alkohol	1050,00

Tabelle 11.2: Wärmeleitzahlen n einiger Materialien bei 300 K.

Substanz	$\kappa [Wm^{-1}K^{-1}]$	Substanz	$\kappa [Wm^{-1}K^{-1}]$
Aluminium	233,0	Wasser	≈0,60
Eisen	70,0	Polystyrol	0.15
Kupfer	384,0	Asbest	0.70
Messing	110,0	Papier	≈0.20
Platin	70,0	Kork	≈0.05
Invar	12,0	Wolle	≈0,04
Quarzglas	1,3	Holz	≈0.18
Laborglas	≈ 1.0	Luft	0.25



Abbildung 4.56: Bilianz des wärmeflusses

Dies führt zur Temperaturänderung dT, wobei:

$$dQ = c \cdot m \cdot dT = c\rho \, dV \, dT$$
$$\frac{dQ}{dt} = c\rho \, dV \cdot \frac{dT}{dt} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \, dV$$

Dies führt zunächst zur eindimensionalen Wärmediffusionsgleichung:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \frac{\kappa}{\rho c} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

Da keine Raumrichtung in irgendeiner Weise ausgezeichnet ist, kann man diese Diffusionsgleichung auf drei Dimensionen erweitern:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \frac{\kappa}{\varrho c} \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right) \\ = \frac{\kappa}{\rho c} \cdot \Delta T$$
(4.73)

Die Lösungen dieser Gleichung sind analog zu denen aus der Massendiffusionsgleichung.

4.5.6 Mikroskopisches Bild der Wärmeleitung

Wir betrachten hier nur Gase, die Wärmeleitung in Festkörpern wird durch Gitterschwingungen (Phononen) bewerkstelligt, das ist Gegenstand der Festkörperphysik.

a) Ideales Gas
$$(l >> L)$$

Da Stöße der Gasatome in diesem Modell "beliebig selten" sind, ist die mittlere freie



Abbildung 4.57: Teilchen zwischen zwei Wänden

Weglänge l größer als die Dimension L des Gefäßes, bzw. der Abstand L zwischen den Wänden, die auf unterschiedlicher Temperatur sind:

Die Teilchen seien genügend lange an der Fläche 1 bzw. 2, um dort zu "thermalisieren", d.h. sie nehmen T_1 bzw. T_2 an, haben also $u_1 = \frac{f}{2} k_B T_1$ bzw. $u_2 = \frac{f}{2} k_B T_2$. Dann fliegen sie von 1 nach 2 bzw. 2 nach 1 und transportieren ihre kinetische Energie auf die andere Platte.

Teilchenstrom auf die Fläche dA:

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \frac{n}{4}\,\overline{v}\cdot\,\mathrm{d}A$$

 $\frac{n}{4}$: geometrischer Faktor

 \overline{v} : mittlere Geschwindigkeit

 \Rightarrow Wärmestrom von Fläche 1 nach Fläche 2:

$$\frac{\mathrm{d}Q_1}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t} \ n_1$$

Wärmestrom von Fläche 2 nach Fläche 1:

$$\frac{\mathrm{d}Q_2}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}N_2}{\mathrm{d}t} \ n_2$$

Im stationären Fall ist $\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = \frac{dN}{dt}$ (N.B. Wir vernachlässigen, dass n = n(T) bzw. n(x) sowie v = v(T) bzw. v(x))

 \Rightarrow Gesamtwärmestrom

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}Q_1}{\mathrm{d}t} - \frac{\mathrm{d}Q_2}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} \ (n_1 - n_2) = \frac{n}{4} \,\overline{v} \,\,\mathrm{d}A \cdot \frac{f}{2} \,k_B \left(T_1 - T_2\right)$$

Mit $\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = -\kappa \,\mathrm{d}A \,\frac{\partial T}{\partial x};$ sowie $\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T_2 - T_1}{L}$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\kappa = \frac{n \,\overline{v} \, k_B \, f}{8} \, L} \quad \text{Wärmeleitzahl}$$



Abbildung 4.58: Weg eines Teilchens von Wand 1 zu Wand 2



Abbildung 4.59: Weg eines Teilchens von Wand 1 zu Wand 2

$$K = \frac{\kappa}{L} = \frac{n \,\overline{v} \, k_B \, f}{8} \quad \text{Wärmeübergangszahl}$$

Wir sehen:

- $\kappa \propto v \rightarrow$ schnellere Teilchen tragen mehr Energie (Wärme) hinüber
- $\kappa \propto \frac{1}{\sqrt{m}} \longrightarrow$ schwerere Teilchen haben kleineres \overline{v}
- $\kappa \propto n \rightarrow$ mehr Teilchen leiten mehr! (Vakuum in Thermoskanne)
- $\kappa \propto f \rightarrow \text{möglichst Teilchen mit kleinen}$
- b) Gas mit vielen Stößen $(l \ll L)$ (Abb.4.58)

Jetzt stoßen die Teilchen im Mittel nach einer Flugstrecke l und verlieren dabei ihre Richtung. Da dies sehr oft passiert (viele Teilchen und $l \ll L$) nehmen wir an, dass die Teilchen lokal "thermalisiert" sind, d.h. n = n(x). Dann verändern wir das obige bild des "ballistischen" Transports von n duch den Strom der Teilchen, aber nicht auf der Skala L (denn soweit fliegen sie ja nicht ballistisch), sondern auf der Skala l. (Abb.4.59)

$$\frac{\mathrm{d}N_{+}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}N_{-}}{\mathrm{d}t} \approx \underbrace{\frac{1}{6}}_{Geometriefaktor} n\,\overline{v}\,\,\mathrm{d}A\,\,\mathrm{d}t$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}Q_+}{\mathrm{d}t} - \frac{\mathrm{d}Q_-}{\mathrm{d}t} = \frac{n\,\overline{v}\,\mathrm{d}A}{6}\,(n_+ - n_-)$$



Abbildung 4.60: Phasendiagramm

$$n_{+} = n(x_{0}) - l \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}$$
$$n_{-} = n(x_{0}) + l \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}$$

$$j_Q = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t \,\mathrm{d}A} \approx -\frac{1}{3} \, n \,\overline{v} \, l \,\underbrace{\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}}_{(*)}$$

$$(*): = \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}T} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} \text{ wobei } \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}T} = \frac{f}{2} k_B$$

$$\boxed{j_Q = -\frac{f}{6} n \,\overline{v} \, k_B \, l \, \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}}$$

$$\Rightarrow \qquad \boxed{\kappa = \frac{n \,\overline{v} \, k_B \, f}{6} \, l} \stackrel{(**)}{=} \frac{\overline{v} \, k_B \, f}{6 \, \sigma} \quad (***)$$

$$(**): \, l = \frac{1}{n \, \sigma}$$

(**): $l = \frac{1}{n\sigma}$ (***): ist unabhängig von der Teilchendichte *n*, unabhängig von *P* aber $\kappa(T)$

4.6 Die Hauptsätze der Thermodynamik

4.6.1 Der erste Hauptsatz

Bisher haben wir drei Größen kennengelernt, die den Gleichgewichtszustand enes Systems festlegen. Dies sind (P,V,T), auch Zustandsgrößen genannt. Im Phasendiagramm bestimmen sie einen Punkt, welcher eine gewisse innere Energie U hat.

Wollen wir von einem Zustand 1 mit (P_1, V_1, T_1) zu einem Zustand 2 mit (P_2, V_2, T_2) , so lässt sich dies durch Übertrag von Wärme ΔQ oder mechanischer Energie ΔW bewerkstelligen. Bei Volumenänderung unter konstantem Druck gilt:

$$\Delta W = -P \, \mathrm{d}V \tag{4.74}$$

wobei per Konvention bei Kompression dV < 0 gilt, und die Arbeit $\Delta W > 0$ ist, da dem System Arbeit zugeführt wird.

Die Gesamtsrbeit W, um von V_1 nach V_2 zu kommen, ist:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P(V) \, \mathrm{d}V \tag{4.75}$$

Wir können nun verschiedene Wege wählen, um von Zustand 1 zum Zustand 2 zu gelangen, zum Beispiel auf einer Isotherme oder auf einer Adiabate. Dabei erhalten wir in der Regel unterschiedliche Funktionen $P_A(V)$ und $P_B(V)$ für den Druck, so dass im Allgemeinen gilt:

$$W_A = -\int_{V_1}^{V_2} P_A(V) \, \mathrm{d}V \quad \neq \quad W_B = -\int_{V_1}^{V_2} P_B(V) \, \mathrm{d}V \tag{4.76}$$

W ist wegabhängig, d.h. Arbeit ist keine Zustandsvariable im Gegensatz zu den P,V,T! Wir können einen Kreisprozess ausführen, d.h. von 1 über Weg A nach 2 und über Weg B wieder zurück nach 1 gehen. Offenbar ist dann $W_B - W_A$, die eingeschlossene Fläche im Phasendiagramm, die am System geleistete Arbeit.

Betrachten wir die **Energiebilanz** eines Prozesses $1 \rightarrow 2$:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \Delta Q + \Delta W \tag{4.77}$$

Dies entspricht dem Energieerhaltungssatz, da ΔU die Änderung der inneren Energie darstellt, ΔQ die von außen zugeführte Wärme und ΔW die am System verrichtete Arbeit. Nebenbemerkung: Dies ist kompatibel mit allen bisher durchgeführten Experimenten, aber sonst nicht ableitbar oder theoretisch tiefer begründbar. Dies ist also ein **Axiom**.

Da im Kreisprozess Anfangs- und endpunkt gleiche Temperatur haben, gilt:

$$\Delta U = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \boxed{W_B - W_A = Q} \tag{4.78}$$

Wärme ist also vollständig äquivalent bzw. konvertierbar in mechanische Arbeit. Allerdings kann eine Maschine, die einen solchen Kreisprozess durchläuft, nie mehr Arbeit erzeugen, wie ihr an Wärme zugeführt wird: Es gibt kein Perpetuum Mobile erster Art.

Läuft ein Kreisprozess so, dass Bahn und Rückweg identisch sind, also $W_A = W_B$, dann ist offenbar Q = 0. Ein solcher Prozess heißt reversibel. Hier ist nach Durchlaufen eines Zyklus keine Veränderung in der Umgebung bemerkbar. Ist $Q \neq 0$, so ist der Prozess irreeversibel und der Umgebung wurde Wärme z.B. durch Reibung übertragen oder entzogen.



Abbildung 4.61: Prozesse, die zum Gleichgewicht streben

4.6.2 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Auch dieser Hauptsatz ist axiomatisch, d.h. er basiert auf unwiderlegten Beobachtungen und ist nicht tiefer begründbar. Man beobachtet, dass gewisse Prozesse immer nur in einer Richtung ablaufen:

So verteilen sich Gasmoleküle trotz anfänglicher Ungleichverteilung gleichmäßig im ganzen zur Verfügung stehenden Raum und Temperaturen zweier in Kontakt stehender Körper gleichen sich an. Der zweite Hauptsatz lässt sich daher auf mehrere Weisen äquivalent formulieren:

- Wärme fließt immer vom wärmeren zum kälteren Körper, nie umgekehrt.
- Das System strebt immer dem gleichgewichtszustand zu. Dieser liegt auf der Zustandsfläche.
- Arbeit kann vollständig in Wärme umgewandelt werden, Wärme aber nicht vollständig in Arbeit.
- Der thermische Wirkungsgrad η einer Maschine ist immer < 1
- Die Entropie S eines Systems kann nur zunehmen bzw. gleich bleiben, $\Delta S \geq 0$

All diese Formulierungen sind äquivalent und keine lässt sich aus dem ersten Hauptsatz ableiten, denn keines von ihnen kann mit Energieerhaltung erklärt werden. Das bedeutet, wir brauchen eine neue Zustandsgröße. Diese wird die Entropie S sein (siehe § 4.7).

4.6.3 Carnot-Prozess

CARNOT schlug 1824 folgendes Gedankenexperiment vor. Es handelt sich dabei um einen reversiblen Kreisprozess in 4 Schritten:

- 1. Schritt: Das System befindet sich bei (P_1, V_1, T_1) . Während Ankopplung an T_1 und isotherme Dilatation auf (P_2, V_2, T_1) .
- 2. Schritt: Adiabatische Dilatation auf (P_3, V_3, T_2) .



Abbildung 4.62: Carnotmaschine



Abbildung 4.63: Carnotprozess

- 3. Schritt: Ankopplung an T_2 -Wärmebad isotherme Kompression auf (P_4, V_4, T_2) .
- 4. Schritt: Adiabatische Kompression auf den Ausgangspunkt (P_1, V_1, T_1) .

Alle vier Änderungen werden auf Zustandsflächen, also reversibel ausgeführt. Betrachten wir die **Energiebilanz** im Carnotprozess:

• 1. Schritt: T = konst., das bedeutet U = konst. und damit dQ = P dV:

$$\Delta Q_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P \, \mathrm{d}V = RT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = RT_1 \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = -\Delta W_{12} \tag{4.79}$$

Die einfließende Wärme entspricht also der Arbeit des Systems zur Expansion von 1 nach 2.

• 2. Schritt: Auf der Adiabaten gilt: dQ = 0, dU = -P dV. Bei steigendem Volumen bedeutet dies sinkende Temperatur: dU < 0

$$\Delta U = U(T_2) - U(T_1) \tag{4.80}$$

$$\Delta W_{23} = -\Delta U = -c_V \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT = c_V \cdot (T_2 - T_1)$$
(4.81)

• 3. Schritt: Wie der erste Schritt, nur wird der Prozess in der anderen Richtung durchlaufen. Es gilt wieder:

$$\Delta Q_{34} = RT_2 \cdot \ln \frac{V_4}{V_3} = -\Delta W_{34} \tag{4.82}$$

• 4. Schritt: Genau wie Schritt 2, bloß mit umgekehrtem Vorzeichen:

$$\Delta W_{41} = -c_V \cdot (T_2 - T_1) \tag{4.83}$$

Für die Gesamtenergie folgt wegen $\Delta W_{23} = -\Delta W_{41}$:

$$\Delta W_{total} = \Delta W_{12} + \Delta W_{34} = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} + RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$
(4.84)

Über die Adiabatengleichung erhalten wir:

$$T_1 V_2^{\kappa-1} = T_2 V_3^{\kappa-1}$$
 und $T_2 V_4^{\kappa-1} = T_1 V_1^{\kappa-1}$ (4.85)

Daraus folgt für deren Quotienten:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\kappa-1} \quad \Rightarrow \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \tag{4.86}$$

und somit ist

$$\ln \frac{V_3}{V_4} = -\ln \frac{V_1}{V_2} \tag{4.87}$$

Die Gesamtarbeit berechnet sich dann zu:

$$\Delta W_{total} = R \cdot (T_1 - T_2) \ln \frac{V_1}{V_2}$$
(4.88)

welche dann aus Sicht der Maschine negativ ist, da sie diese ja leistet. Wir haben also eine Wärmekraftmaschine, die aus dem oberen Bad die Wärme ΔQ_{12} entnimmt und die Arbeit ΔW_{total} verrichtet. Sie hat damit den Wirkungsgrad (aus der Sicht der Außenwelt):

$$\eta_c = \frac{\Delta W_{total}}{\Delta Q_{12}} = \frac{R \cdot (T_1 - T_2) \ln \frac{V_1}{V_2}}{RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$
(4.89)

Der Wirkungsgrad der Carnotmaschine ist $\eta_c < 1$, sofern T > 0. Er nimmt mit steigender Temperaturdifferenz zu. Ein Teil der Wärme, ΔQ_{34} , geht nämlich ungenutzt an das untere Wärmebad. Wegen der Reversibilität aller 4 Schritte ist auch der umgekehrte Kreisprozess möglich, dann wird Wärme vom Bad T_3 (kälter) zum Bad T_1 (wärmer) transportiert. Dies entspricht der Funktion einer *Wärmemaschiene* bzw. *Kältemaschiene* wie z.B. einen Kühlschrank.



Abbildung 4.64: Carnot- und Wundermaschine

Folgende Überlegung führt zu der Aussage:

"Keine periodisch arbeitende Maschine hat einen Wirkungsgrad $\eta > \frac{T_2 - T_1}{T_1} = \eta_C$ " Carnotmaschine als Wärmepumpe. Sie braucht die Arbeit ΔW , um ΔQ_1 an 1 abzugeben, bei der Aufnahme von ΔQ_2 aus 2.

$$|\Delta Q_1| = |\Delta Q_2| + |\Delta W|$$

Die zweite Maschine M habe ein $\eta > \eta_C$. Um ΔW an Arbeit zu leisten, braucht sie daher weniger Wärme ΔQ aus 1. Insgesamt erwärmt also das Gesamtsystem M+CM das Bad 1, aus dem kälteren Bad 2, auf, und zwar ohne äußere Einwirkung. Dies widerspricht dem 2. Hauptsatz.

 $\Rightarrow \eta_C$ ist der maximale Wirkungsgrad einer Maschine.

\Rightarrow 6.Formulierung des 2. HS:

- "Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die ohne äußere Energiezufuhr ein Wärmereservoir abkühlt und die dabei gewonnene Wärmeenergie vollständig in Arbeit (= mechanische Energie) umwandelt."
- "Es gibt kein perpetuum mobile 2. Art"

4.7 Entropie und Irreversibilität

4.7.1 Reversibilität vs. irreversible Prozesse

- Reversibler Prozess: Elastischer Stoß von 2 Teilchen (Abb.4.65) Energie- und Impulserhaltung liefern die auslaufenden Richtungen und Geschwindigkeiten beider Teilchen. Duch Zeitumkehr $t \rightarrow -t$ ist dieser Prozess vollständig umkehrbar (rückwärts laufender Film)
- Irreversibler Prozess: Stoß einer Stahlkugel und einer Glaskugel (Abb.4.66)



Abbildung 4.65: Reversibler Prozess



Abbildung 4.66: Irreversibler Prozess

Die Glaskugel wird durch die Stahlkugel in viele wegfliegende Splitter zerlegt. Zeitumkehr wird vermutlich nicht zur "Rekonstruktion der Glaskugel" führen, obgleichdas im Prinzip möglich wäre.

Der reversible Proßess unterscheidet sich vom Irreversiblen offenbar durch die Tatsache, dass im IR-Prozess (Glaskugel) viele Splitter mit vielen Richtungen und Geschwindigkeiten entstehen, wohingegen beim 1.Fall (2 Kugeln) nur 2 Richtungen und Geschwindigkeiten vorliegen. Der 2. Prozess führt zu vielen möglichen Zuständen, jeder einzelne davon hat nur kleine Wahrscheinlichkeit.

 $\Rightarrow \quad \text{Irreversibilit"at } \hat{=} \left\{ \begin{array}{l} \text{viele Zust"ande!} \\ \text{kleine Wahrscheinlichkeit des einzelnen Endzustands!} \end{array} \right.$

Wir brauchen ein Maß für die Irreversibilität, Anzahl der Zustände. Das wird die *Entropie* S sein, sodass wir sehen werden:

- Bei irreversiblen Prozessen nimmtSzu; $\Delta S>0$
- Bei reversiblen Prozessen bleibt S konstant; $\Delta S = 0$

4.7.2 (4.7.2) Entropie

a) Reversibler Prozess z.B. Carnot

Wir können von 1 nach 3 über verschiedene Wege: $\begin{cases} 1 \to 2 \to 3, \\ 1 \to 4 \to 3 \end{cases}$



Abbildung 4.67: Carnot-Prozess

Wir betrachten die Größe $\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}T} := reduzierte \ W \ddot{a}rmemenge$ entlang beider Wege.

Wir hatten
$$\begin{array}{c} \Delta Q_{12} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \\ \Delta Q_{43} = +RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \end{array} \right\} \quad \Rightarrow \quad \left| \frac{\Delta Q_{12}}{T_1} \right| = \left| \frac{\Delta Q_{43}}{T_2} \right|$$

 \Rightarrow Die reduzierten Wärmemengen hängen nicht vom Weg ab!

Wir definieren $dS = \frac{dQ}{T} =$ Änderung der "Entropie" S.

 ΔS beim Übergang von 1 nach 3 hängt nicht vom Weg ab. $\Rightarrow S$ ist also Zustandsgröße.

Beim Carnotprozess:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \pm R \, \ln \frac{V_2}{V_1}$$

D.h. insgesamt $\Delta S=0$ beim reversiblen Kreisprozess.

 \Rightarrow S = const. beim reversiblen Kreisprozess

N.B. ideales Gas:

$$\begin{aligned} \mathrm{d}Q &= \mathrm{d}U + p \,\mathrm{d}V \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \frac{\mathrm{d}U + p \,\mathrm{d}V}{T} \\ \text{mit} \quad \mathrm{d}U &= C_V \,\mathrm{d}T \quad \text{und} \quad p\overline{V} = RT \\ \Rightarrow \quad \mathrm{d}S &= C_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + R \frac{\mathrm{d}\overline{V}}{\overline{V}} \\ \Rightarrow \quad \mathrm{für} \quad p = \mathrm{const.} \\ \Delta S \Big|_p &= C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \\ \Rightarrow \quad \mathrm{für} \quad V = \mathrm{const.} \\ \Delta S \Big|_V &= C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \end{aligned}$$

b) Irreversibler Prozess



Abbildung 4.68: Reversibler Gesamtprozess - Irreversibler Einzelprozess



Abbildung 4.69: Thermischer Kontakt zwischen zwei Körpern

Dieser Prozess ist reversibel für das Gesamtsystem!! Aber: Der Körper allein betrachtet hat in Schnitt 1 die Wärme $\Delta Q = C_V \int_{T_1}^{T_2} dT$ abgegeben. Also ist seine Entropieänderung $dS = \frac{dQ}{T}$; $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} dS = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} < 0$ im Schritt 1, hat also Entropie verloren. Das Gas hat Entropie gewonnen. Schritt 1 ist ein irreversibler Prozess für den Körper allein.

 $\Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$ auch für irreversible Prozesse!!

Bei irreversiblen Prozessen in abgeschlossenen Systemen nimmt die Entropie S immer zu, $\Delta S > 0!$

Dazu 3 Beispiele:

1. In Abb.4.69 sind identische Körper gezeigt mit unterschiedlichen Temperaturen T_1 und T_2 . Sie haben die Wärmemengen $Q_1 = m c T_1$; $Q_2 = m c T_2$ gespeichert. Durch Wärmestrom von 1 nach 2 ergibt sich eine neue mittlere Temperatur T_m . Aus den überträgen

$$\begin{split} \Delta Q_1 = & m c \ (T_m - T_1) \\ \Delta Q_2 = & m c \ (T_2 - T_m) \\ \text{und} \quad \Delta Q_1 = -\Delta Q_2 \\ \text{folgt} \quad T_m = \frac{T_1 + T_2}{2} \end{split}$$



Abbildung 4.70: Irreversibler Prozess der Diffusion

$$\Rightarrow \quad \Delta S_1 := \text{Entropieänderung von 1}$$

$$= \int_{T_1}^{T_m} \frac{\mathrm{d}Q_1}{T} = m c \int_{T_1}^{T_m} \frac{\mathrm{d}T}{T} = m c \ln \frac{T_m}{T_1} < 0 \qquad \text{da } T_m < T_1$$

$$\Rightarrow \quad \Delta S_2 = m c \ln \frac{T_m}{T_2} > 0 \qquad \text{da } T_2 > T_m$$

Insgesamt ist die Entropieänderung des Systems

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = m c \ln \frac{T_m^2}{T_1 T_2} = m c \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{\underbrace{4 T_1 T_2}_{>1}} > 0 \qquad \text{irreversibler Prozess!}$$

2. (Abb.4.70)

Ab t = 0 strömt Gas aus V_1 in V_2 , bis V_1 und V_2 gleichmäßig gefüllt sind (t > 0). Diese Diffusion ist ein irreversibler Prozess. "Niemals" wird es vorkommen, dass alle Gasmoleküle sich nochmal nach V_1 zurückziehen (obgleich dies nicht unmöglich ist).

Wir berechnen die Entropie des Anfangs- und Endzustands. Den Unterschied ΔS kennen wir schon aus dem Carnot-Prozess.

$$\Delta S = R \ln \frac{V}{V_1} > 0 \qquad \text{da } V >> V_1$$

- \Rightarrow statistische Interpretation der Entropie:
 - Vor Öffnen von V_1 : Wahrscheinlichkeit W = 1, dass ein gewisses Teilchen in V_1 ist.
 - Nach öffnen von V_1 und Ausgleich: $W_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$, dass Teilchen in V_1 ist.
 - Für N Teilchen ist die Wahrscheinlichkeit, alle Teilchen in V_1 zu haben:

$$W_N = \left(\frac{V_1}{V}\right)^N \stackrel{(*)}{=} \left(\frac{V_1}{V}\right)^{\frac{R}{k_B}}$$

(*): für $N = N_A = \frac{R}{k_B}$

$$\Rightarrow \quad k_B \ln W_N = R \ln \frac{V_1}{V} = -R \ln \frac{V}{V_1} = -\Delta S$$

$$\Delta S = -k_B \ln \frac{W_N}{\underbrace{W}_{(*)}} = k_B \ln \frac{W}{W_N} = k_B \ln \frac{W_{nachher}}{W_{vorher}}$$

(*): W = 1 alle Teilchen irgendwo in V.

⇒ ΔS ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein System vom Zustand 1 (hier alle Teilchen in V_1) in den Zustand 2 (alle Teilchen in V) übergeht.

$$S = k \, \ln W$$

W: Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten des Systems

4.7.3 Dritter Hauptsatz

$$\begin{array}{ccc} \text{Zustand } i \text{ (initial)} \\ S_i, T_i \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{Zustand } f \text{ (final)} \\ S_f, T_f \end{array}$$

$$\Delta S = S_f - S_i$$
$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \Rightarrow \quad S_f = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{T} + S_i$$

Spezialfall: T = 0 $S(T) = \int_0^T \frac{\mathrm{d}Q}{T} + \underbrace{S(0)}_{=0 \ (Axiom)}$

4.8 Formale Aspekte der Thermodynamik

Dies ist der theoretische Teil der Vorlesung zur Thermodynamik, hier wird anstelle von U die Variable E verwendet, beides stellt jedoch die innere Energie des Systems dar.

4.8.1 Gibb'sche Fundamentalform

Die Energieflüsse in/aus einem thermischen System können gemessen/kontrolliert werden, genauso die Änderungen makroskopischer Messgrößen (sogenannte extensive Variablen), wie Teilchenzahl N, Volumen V, Ladung Q, Magnetisierung,...

Abbildung 4.71: Spannen einer Feder

Abbildung 4.72: Kompression einer Gasfeder

Wir betrachten als anschauliches Beispiel das Spannen einer Feder (Abbildung 4.71), dabei wird die Auslenkung *s* als extesive Größe geändert. Man berechnet für die Leistung: $P = v \cdot F = \frac{d_s}{dt} \cdot F$ und erhalten:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = F \cdot \frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}t}$$

Als zweites Beispiel behandeln wir die "Kompression einer Gasfeder":

Wir betrachten Abbildung (4.72) und bekommen mit der extensiven Variable V (Volumen):

$$F = -Ap$$
$$ds = \frac{dV}{A}$$

Als Leistung gegen den Druck des Gases erhält man also:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = -p\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}$$

Bemerkungen zum ersten Beispiel und zur Entropie:

• Die Feder ist aus der Mechanik bereits bekannt, von dort her wissen wir, dass Energieerhaltung gilt:

$$E = \frac{m}{2}\dot{s}^2 + \frac{k}{2}s^2 = const.$$

• experimentelle Beobachtung: Auf Grund von Reibung (Luft etc.) nimmt die Energie ab und die Bewegung verlangsamt, d.h. $0 \neq \frac{d}{dt}E < 0$. Irreversible, dissipative Prozesse sind folglich unvermeidlich.

• experimentelle Beobachtung: Die Reibung ist proportional zur geschwindigkeit und kann für **quasistatische Prozesse** vernachlässigbar werden; solche Prozesse sind **reversibel**.

- Thermodynamik leistet:
 - (i) Energieerhaltung wiederherzustellen
 - (ii) Dissipation zu charakterisieren
 - (iii) Gleichgewichtszustände zu beschreiben

- (iv) reversible Prozesse zwischen Gleichgewichtszuständen quantitativ zu beschreiben
- wichtigste Postulate (*Hauptsätze*):
 - $-(\alpha)$ Isolierte Systeme verändern sich spontan bis sie im Gleichgewichtszustand vorliegen.
 - (β) Gleichgewichtszustände können durch wenige makroskopische Variablen (Koordinaten) beschrieben werden: Energie *E*, Volumen *V*, Teilchenzahl *N_i*, Ladung *Q*, Entropie *S*, X
 - $-(\gamma)$ Energieerhaltung (1. Hauptsatz):

$$dE = \Delta Q + \Delta W \tag{4.90}$$

Wärme Q und Arbeit W sind aber keine Zustandsvariablen, sondern nur Energieüberträge (mathematisch bedeutet dies, dass dQ und dW keine Stammfunktion haben und keine vollständigen Differentiale sind.)

- (δ) Charakterisierung von Dissipation und Entropie (2. Hauptsatz): Es gibt eine extensive Funktion Entropie $S = S(E, V, N, \dots, X)$, die monoton mit E anwächst. Bei einem *adiabatischen Prozess* von Zustand A nach Zustand B erfüllt die Entropie:

$$S_B - S_A = \Delta S_{ad.} \ge 0 \tag{4.91}$$

Wobei $\Delta S_{ad.}$ nur für reversible Prozesse gilt. Irreversible Prozesse mit $S_B > S_A$ können bei adiabatischer Isolierung also nicht umgekehrt verlaufen.

• Dies stellt eine Erstaunliche Leistung dar, da somit ein System mit 10²³ (quantenmechanischen) Freiheitsgraden durch nur wenige Variablen beschrieben werden kann. Bei irreversiblen Prozessen genügen die makroskopischen nicht, da (viele andere) mikroskopische Freiheitsgrade Energie erhalten; da wir diese nicht kontrollieren können, können solche Prozesse nicht umgekehrt werden.

Aus der Betrachtung der Energieflüsse gewinnen wir das Postulat, dass für Gleichgewichtszustände die sogenannte **Gibb**'sche Fundamentalform:

$$dE = T \, dS - p \, dV + \sum_{i=1}^{\nu} \mu_i \, dN_i + \dots + \xi \, dX$$
(4.92)

gilt.

Daraus erhält man die folgenden Folgerungen:

• (i) Im Gleichgewichtszustand ist erfüllt:

$$E = E(S,V,N,\ldots,X)'' = E(S,V,N)''$$

Die Energie hängt also von allen extensiven Variablen ab.

• (ii) Die intensiven Variablen folgen durch Differentieren:

$$T = \frac{\partial E(S, V, N)}{\partial S} = T(S, V, N) \qquad \text{Temperatur}$$
(4.93)

$$p = -\frac{\partial E(S, V, N)}{\partial V} = p(S, V, N) \qquad \text{Druck}$$
(4.94)

$$\mu = \frac{\partial E(S, V, N)}{\partial N} = T(S, V, N) \qquad \text{chemisches Potential}$$
(4.95)

Es muss noch gezeigt werden, dass T, p, μ den vertrauten Konzepten für Temperatur, Druck etc. entsprechen.

4.8.2 Zustandsgleichungen

Die funktionalen Zusammenhänge T = T(S,V,N) oder p = p(S,V,N) heißen **Zustands**gleichungen für ein spezielles System und legen die innere Energie E bis auf "Integrationskonstanten" fest:

$$E(S,V,N) = \int dS' T(S',V,N) + G(V,N)$$
(4.96)

Im idealen Gas gilt folgendes Beispiel:

$$p(S,V,N) \propto V^{-\kappa} \tag{4.97}$$

$$p(T,V,N) = N \frac{k_B T}{V} \tag{4.98}$$

$$E(T,V,N) = \frac{3}{2}k_BTN \tag{4.99}$$

Bemerkung:

Während also E(S,V,N) die vollständigen Informationen der Thermodynamik über das System enthält, gibt E(T,V,N) nur die Ableitung einer Funktion F(T,V,N), welche die selbe Information, wie E(S,V,N) enthält:

$$\frac{\partial}{\partial T} F(T,V,N)/T = -E(T,V,N)/T^2$$

$$\Rightarrow F(T,V,N) = -T \int_T dT' E(T',V,N)/T'^2 + \tilde{G}(N,V)$$

4.8.3 Homogenität & Gibbsfunktionen

Mengengrößen E, S, V, N erfüllen, dass sie linear mit der Systemgröße anwachsen. Das heißt, wenn das System um den Faktor λ vergrößert wird, bewirkt dies:

$$E \to \lambda E , S \to \lambda S$$

Für den Gleichgewichtszustand gilt also:

$$E(\lambda S, \lambda V, \ldots) = \lambda E(S, V, \ldots) \tag{4.100}$$

Energie ist also eine homogene Funktion erster Ordnung, dies bedeutet also:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda} E(\lambda S, \lambda V, \ldots) = E(S, V, \ldots)$$
$$\Rightarrow \frac{\partial E(\lambda S, \ldots)}{\partial \lambda S} \frac{\mathrm{d}\lambda S}{\mathrm{d}\lambda} + \frac{\partial E(\lambda V, \ldots)}{\partial \lambda V} \frac{\mathrm{d}\lambda V}{\mathrm{d}\lambda} = E(S, V, \ldots)$$

Damit folgt die GIBBsche Fundamentalformel:

$$T(\lambda S, \lambda V, \ldots)S - p(\lambda S, \lambda V, \ldots)V + \ldots = E(S, V, \ldots)$$
(4.101)

Nachtrag zur Gibbsschen Fundamentalform:

Wegen $\frac{\partial E}{\partial S} > 0$ und T > 0 ist die Umkehrung möglich:

$$S = S(E, V, N);$$
 $dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$ (4.102)

Die sogenannte Eulersche Beziehung

$$E(S,V,N) = T(S,V,N) \cdot S - P(S,V,N) \cdot V + \mu(S,V,N) \cdot N$$
(4.103)

ergibt die Energie, weil diese nur von extensiven Variablen abhängt.

4.8.4 Gibbs-Duhem-Beziehung

Aus der Gibbsfunktion E(S,V,N) und der Fundamentalform folgt eine Beziehung zwischen den intensiven Variablen T, P und μ :

$$E = TS - PV + \mu N \quad \Rightarrow \quad \underline{\mathrm{d}E} = \underline{T} \, \underline{\mathrm{d}S} + S \, \mathrm{d}T - \underline{P} \, \underline{\mathrm{d}V} - V \, \mathrm{d}P + \underline{\mu} \, \underline{\mathrm{d}N} + N \, \mathrm{d}\mu$$
(4.104)

Da die Beziehung zwischen den geklammerten Termen bekannt ist, gilt für die anderen Differentiale:

$$S dT - V dP + N d\mu = 0$$

$$(4.105)$$

Also ist zum Beispiel das chemische Potential μ nur eine Funktion von P und T mit dem totalen Differential:

$$d\mu = \frac{V}{N} dP - \frac{S}{N} dT$$
(4.106)

Damit gilt also: $\mu = \mu(T,P)$ oder $P = P(T,\mu)$ oder $T = T(P,\mu)$. Ene intensive Variable hängt damit von r-1 anderen intensiven Variablen ab, wenn E von r extensiven Variablen abhängt.

4.8.5 Maxwell-Relationen

Weil partielle Ableitungen vertauschen, gilt:

$$\begin{bmatrix} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial E(S,V,N)}{\partial N} = \frac{\partial \mu(S,V,N)}{\partial V} \\ \frac{\partial^2 E(S,V,N)}{\partial V \partial N} & | \\ = \frac{\partial}{\partial N} \frac{\partial E(S,V,N)}{\partial V} = \frac{\partial P(S,V,N)}{\partial N} \end{bmatrix}$$
(4.107)

Die beiden letzten partiellen Ableitungen können nun gleichgesetzt werden. Dies liefert Beziehungen zwischen partiellen Ableitungen, die sogenannten Maxwell-Relationen.

4.8.6 Beispiel: Ideales Gas

[A] Die Gibbsfunktion

Aus der allgemeinen Relation bei N =konst. folgt:

$$\frac{\partial S\left(E,V,N\right)}{\partial V} = \frac{\partial P\left(S,V,N\right)}{\partial T\left(E,V,N\right)} = P\left(E,V,N\right) \cdot \frac{\partial S\left(E,V,N\right)}{\partial E}$$
(4.108)

Für das ideale Gas ergibt sich aus der Zustandsgleichung $P(E,V,N) = \frac{2E}{3V}$:

$$\frac{3}{2}\frac{\partial S\left(E,V,N\right)}{\partial V} = E\frac{\partial S\left(E,V,N\right)}{\partial E} \tag{4.109}$$

Dies bedeutet für die Stammfunktion S nichts anderes als:

$$S(E,V,N) = \Sigma(V^{\frac{2}{3}},E)$$
 (4.110)

wobe
i Σ eine unabhängige Funktion darstellt. Dies ist so, we
il die partiellen Ableitungen ergeben:

$$\frac{\partial S\left(E,V,N\right)}{\partial E} = \Sigma' V^{\frac{2}{3}} \quad \text{und} \quad \frac{\partial S\left(E,V,N\right)}{\partial V} = \frac{2}{3} \Sigma' E V^{-\frac{1}{3}}$$
(4.111)

wobei Σ' die Ableitung $\frac{\mathrm{d}\Sigma}{\mathrm{d}x}$ mit $x = EV^{\frac{2}{3}}$ darstellt. Weil nun aber gilt

$$\frac{\partial S(E,V,N)}{\partial E} = \frac{1}{T(E,V,N)} = \frac{Nk_B}{\frac{2}{3}E} = \Sigma' V^{\frac{2}{3}}$$
(4.112)

folgt für die Stammfunktion:

$$\frac{\mathrm{d}\Sigma}{\mathrm{d}x} = \frac{3}{2} \frac{Nk_B}{EV^{\frac{2}{3}}} = \frac{3}{2} \frac{Nk_B}{x}$$
(4.113)

Dies können wir integrieren und erhalten

$$\Sigma(x) = \frac{3}{2}Nk_B \cdot \ln \frac{x}{x_0} \tag{4.114}$$

wobei x_0 Integrationskontante ist. Auflösen von $S = \Sigma \left(EV^{\frac{2}{3}} \right)$ ergibt für das ideale Gas

$$E(S,V,N) = \frac{C}{V^{\frac{2}{3}}} \cdot \exp\left(\frac{2}{3} \cdot \frac{S}{Nk_B}\right)$$
(4.115)

Dieses Ergebnis erfüllt noch nicht die Homogenität, also dass $E(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda E$ sein soll, weil wir noch nicht verwendet haben, dass C eine Funktion von N ist. Aus der Homogenitätsbedingung folgt nämlich

$$C(N) = C_0 \cdot N^{\frac{5}{3}} \tag{4.116}$$

Für die Energiefunktion haben wir damit

$$E(S,V,N) = C_0 \frac{N}{\left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{2}{3}}} \cdot \exp\left(\frac{2}{3} \cdot \frac{S}{Nk_B}\right)$$
(4.117)

Aus der statistischen Physik erhalten wir die Werte für C_0 zum Beispiel für spinlose Fermionen:

$$C_0 = \frac{3}{4\pi} \frac{h^2}{m} e^{-\frac{5}{3}} \tag{4.118}$$

[B] Chemisches Potential

$$\mu(S,V,N) = \frac{\partial E(S,V,N)}{\partial N} = \frac{5}{3} \frac{E}{N} - \frac{2}{3} \frac{SE}{k_B N^2}$$
(4.119)

Nach Gibbs-Duhem soll $\mu = \mu(P,T)$ sein, wobei gilt:

$$T(S,V,N) = \frac{\partial E(S,V,N)}{\partial S} = \frac{2}{3} \frac{E}{Nk_B}$$
(4.120)

$$P(S,V,N) = \frac{\partial E(S,V,N)}{\partial V} = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$$
(4.121)

also:

$$\mu = k_B T \cdot \left(\frac{5}{2} - \frac{S}{k_B N}\right) \tag{4.122}$$



Abbildung 4.73: Innere Hemmung

Nach Auflösen der Entropie und mit der Zustandsgleichung haben wir:

$$\frac{S}{k_B N} = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{E}{C_0 N} \left(\frac{V}{N} \right)^{\frac{2}{3}} \right) = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{3k_B T}{2C_0} \left(\frac{k_B T}{P} \right)^{\frac{2}{3}} \right)$$
(4.123)

führt auf das Ergebnis

$$\mu(T,P) = k_B T \cdot \left[\ln P - \frac{5}{2} \ln T + \tau \right]$$
(4.124)

Nach allgemeiner Definition ist μ die reversible Änderung inneren Energie bei Änderung der Teilchenzahl, wenn S und V konstant bleiben. Für $P \to 0$ werden alle Gase ideal, und dabei gilt: $\mu \to -\infty$. Dies beschreibt, dass ein Gas ins Vakuum expandiert, denn alle Teilchen streben von hohem μ zu niedrigem.

4.8.7 Thermodynamisches Gleichgewicht und thermodynamische Extremalprinzipien

[A] Maximumsprinzip der Entropie

Nach dem zweiten Hauptsatz nimmt die Entropie bei irreversiblen Prozessen zu. Dies führt zu einer Definition eines Gleichgewichtszustandes als Zustand mit maximaler Entropie.

Definition: Innere Hemmung (iH). Das sind Einschränkungen der inneren Verteilung extensiver Variablen bei Konstanz der gesamten extensiven Größe. Ein Beispiel ist ein festes Volumen V mit der inneren Hemmung in Form einer Wand, die das Volumen in V_1 und V_2 unterteilt, so dass $V = V_1 + V_2$ gilt.

Gedankenexperiment: Prozess 1 sei ein reversibler Weg, bei dem die innere Hemmung unter Zufluss von Arbeit und Abfluss von Wärme errichtet wird. Prozess 2 beschreibe die freie Relaxation des Systems bei adiabatischer Isolierung, wenn iH entfernt wird. In unserem Beispiel wäre das das Entfernen der Wand zum Zeitpunkt t = 0, so dass Teilchen von V_1 nach V_2 gelangen können. Der zweite Hauptsatz besagt nun, dass beim Prozess 2 die Entropie zunimmt:

$$S(E,X) > S(E,X,iH)$$

$$(4.125)$$


Abbildung 4.74: Gedankenexperiment



Abbildung 4.75: Zwei Subsysteme

Der Gleichgewichtszustand hat die maximale Entropie verglichen mit allen Zuständen mit innerer Hemmung.

[B] Thermisches Gleichgewicht und Temperatur

Bei diesem Experiment gibt es eine Verbindung, über die beide Subsysteme nach Abschalten der inneren Hemmung Energie austauschen könnnen, nachdem die innere Hemmung $E = E_1 + E_2$ in Subsysteme aufgeteilt hatte. Mit δS_i und δE_i , den Variationen von S_i und E_i relativ zum Gleichgewichtszustand, gilt:

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 \doteq \frac{\partial S_1 \left(E_1, X \right)}{\partial E_1} + \frac{\partial S_2 \left(E_2, X \right)}{\partial E_2} + \dots \tag{4.126}$$

Wegen E = konst. muss $\delta E_1 = -\delta E_2$ sein. Mit der Gibbsschen Fundamentalform gilt:

$$\frac{\partial S_i(E_i,X)}{\partial E_i} = \frac{1}{T_i(E_i,X)}$$
(4.127)

Und damit folgt

$$\delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \,\delta E_1 < 0 \tag{4.128}$$

da S im Gleichgewichtszustand offensichtlich maximal ist. Da sowohl $\delta E_1 < 0$ als auch $\delta E_1 > 0$ möglich ist, muss im Gleichgewichtszustand gelten:

$$T_1 = T_2 \tag{4.129}$$

Fazit: Die Analyse einer kleinen Abweichung δE und δS vom Gleichgewichtszustand zeigt mit dem zweiten hauptsatz, dass $T = \frac{\partial E}{\partial S}$ im ganzen System gleich sein muss, wenn interner Energieaustausch möglich ist. Damit ist verifiziert, dass T dem Konzept der Temperatur entspricht.

In welche Richtung fließt nun die Energie, wenn zu Prozessbeginn $T_1 \neq T_2$ gilt? Betrachten wir die (immer positive) Entropieproduktion:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0 \tag{4.130}$$

Für kleine ΔE gilt also

$$0 < \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \Delta E_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Delta E_2 \quad \Rightarrow \quad 0 < \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \Delta E_1 \tag{4.131}$$

- Wenn $T_1 > T_2$ ist, ist $\Delta E_1 < 0$, E_1 verringert sich.
- Wenn $T_1 < T_2$ ist, ist $\Delta E_1 > 0$, E_1 wächst.

Die Energie fließt immer vom wärmeren zum kälteren. Mit analogen Betrachtungen zeigt man, wenn nach Wegnahme der Wand (iH) freier Volumenaustausch möglich ist, überall $P_1 = P_2$ gelten muss und das System zum Druckausgleichstrebt. Aus Sicht der nun frei austauschbaren Teilchen muss im Gleichgewicht ebenfalls $\mu_1 = \mu_2$ gelten.

Fazit: Im Gleichgewicht haben die intensiven Größen überall den selben Wert.

[C] Stabilität des Gleichgewichtes und thermodynamische Koeffizienten

Durch Weiterführung der Rechnung in B erhalten wir:

$$\delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \cdot \delta E_1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial E_1} \frac{1}{T_1(E_1, X)} + \frac{\partial}{\partial E_2} \frac{1}{T_2(E_2, X)}\right) \cdot (\delta E_1)^2 + \mathcal{O}\left((\delta E_1)^3\right)$$

welches nach dem zweiten Hauptsatz < 0 sein muss. Hieraus kann nun eine Forderung an $\frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T}$ im Gleichgewichtszustand gewonnen werden. In diesem muss nämlich neben $T_1 = T_2$ auch gelten:

$$0 > \frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T(E,X)} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T(E,X)}{\partial E} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E(T,X)}{\partial T}\right)^{-1} = -\frac{1}{T^2} \cdot \frac{1}{C_X}$$
(4.132)

wobei C_X die spezifische Wärme bei konstantem X = V, N ist. Für unseren Fall lässt sich daraus ableiten:

$$\overline{C_V > 0} \tag{4.133}$$

Die spezifische Wärme muss immer positiv sein. Ein Zustand mit negativem C_V hätte bei $T_1 > T_2$ einen negativen Energiefluss von 1 nach 2, damit würde ein Temperaturunterschied größer werden und das System käme nie ins Gleichgewicht.

4.8.8 Thermodynamische Potentiale

[A] Wärmebad

Ein isoliertes System bestehe aus zwei Subsystemen, die extensive Variablen austauschen können. Hierbei sei Subsystem 2 sehr viel kleiner als Subsystem 1. Wir haben gesehen, dass die intensiven Variablen beider Subsysteme gleich sind, und in diesem Fall im Wesentlichen durch das viel größere System 1 bestimmt sind. Zur Beschreibung von Subsystem 2 wollen wir daher intensive Variablen als unabhängige Variablen einführen anstatt wie bisher die extensiven Größen E, S, ...

[B] Legendre-Transformation

Sie erlaubt es, konjugierte Variablen in energieartigen Ausdrücken auszutauschen. Die Gibbssche Fundamentalform der inneren Energie E(S,V,N) lautet:

$$dE = T dS - P dV + \mu dN \tag{4.134}$$

Schreibt man dieses um in die Helmholtz-Freie-Energie F = E - TS, so erhält man:

$$dF = dE - T dS - S dT = -S dT - P dV + \mu dN$$
(4.135)

Damit haben wir die beiden neuen Beziehungen, die nicht mehr explizit von S abhängen:

$$F(T,V,N)$$
 und $S(T,V,N) = \frac{\partial F(T,V,N)}{\partial T}$ (4.136)

[C] Helmholtz-Freie-Energie F

Sie beschreibt Systeme bekannter Temperatur über die Beziehung F = E - TS. Setzt man diese in § 4.9.2 ein, so erhält man:

$$\frac{\partial}{\partial T}\frac{F\left(T,V,N\right)}{T} = \frac{1}{T}\frac{\partial F\left(T,V,N\right)}{\partial T} - \frac{F\left(T,V,N\right)}{T^{2}} = \frac{-S\left(T,V,N\right)}{T} - \frac{E-TS}{T^{2}} = \frac{E\left(T,V,N\right)}{T^{2}}$$

Als Beispiel sei die Energie des Idealen Gases gegeben durch:

$$E(T,V,N) = \frac{3}{2}Nk_BT$$
 (4.137)

$[\mathbf{D}]$ Enthalpie H

H = E + PV mit dem Differential

$$dH = T \ dS + V \ dP + \mu \ dN \tag{4.138}$$

Sie beschreibt Systeme bei konstantem Druck aber variabler Temperatur, wobei zusätzlich gilt:

$$V = \frac{\partial H\left(S, P, N\right)}{\partial P} \tag{4.139}$$

[E] Freie Enthalpie (Gibbs-Free-Energy)

$$G(T,P,N) = E - TS - PV = \mu(T,P) \cdot N$$
 (4.140)

mit dem Differential

$$dG = -S \ dT + V \ dP + \mu \ dN \tag{4.141}$$

Beschreibt Systeme bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur.

$[\mathbf{F}]$ Großkanonisches Potential Ω

$$\Omega = E - TS - \mu N = -P(T,\mu) \cdot V \tag{4.142}$$

mit dem Differential

$$d\Omega = -S \ dT - P \ dV - N \ d\mu \tag{4.143}$$

Dieses Potential beschreibt Systeme bekannter Temperatur, die Teilchen frei austauschen können.