

Abriss der Wärmelehre

Rudolf Lehn Peter Breitfeld*

Störck-Gymnasium
Bad Saulgau

1. März 2010

In diesem Abriss werden die Grundzüge der Wärmelehre behandelt: Temperatur, Zustandsgleichung von Gasen, Erster Hauptsatz, Kreisprozesse und zweiter Hauptsatz. Die letzten Abschnitte behandeln die Grundzüge der kinetischen Gastheorie und das Verhalten von Dämpfen.

Inhaltsverzeichnis

- 1 *Temperatur und Wärmemenge* • 3
 - 1.1 Thermische Zustandsgrößen • 3
 - 1.2 Wärmeausdehnung • 4
 - 1.2.1 Wärmeausdehnung bei festen Körpern • 4
 - 1.2.2 Wärmeausdehnung bei Flüssigkeiten • 4
 - 1.2.3 Wärmeausdehnung bei Gasen • 4
 - 1.3 Mischungsvorgänge • 5
- 2 *Arbeit, Wärme und 1. Hauptsatz* • 6
- 3 *Zustandsänderungen idealer Gase* • 7
 - 3.1 Zustandsgleichung idealer Gase • 7
 - 3.2 Mole und atomare Massen • 8
 - 3.3 Isotherme Zustandsänderung • 9
 - 3.4 Isochore Zustandsänderung • 10
 - 3.5 Isobare Zustandsänderung • 10
 - 3.6 Die spezifischen Wärmekapazitäten bei idealen Gasen • 11
 - 3.7 Adiabatische Zustandsänderungen • 11
 - 3.8 Polytrope Zustandsänderung • 12

* E-Mail: phbrf@t-online.de <http://www.pBreitfeld.de>

Abbildungsverzeichnis

- 4 *Kreisprozesse* • 13
 - 4.1 Kreisprozess bei Gasen • 13
 - 4.2 Veranschaulichung im p-V-Diagramm • 14
 - 4.3 Carnotprozess • 15
 - 4.4 Wärmepumpe und Kältemaschine • 17

- 5 *Der zweite Hauptsatz* • 18
 - 5.1 Reversible und irreversible Prozesse • 18
 - 5.2 Formen des zweiten Hauptsatzes • 18
 - 5.3 Entropie und Wahrscheinlichkeit • 19
 - 5.4 Entropie, Wärme und Temperatur • 20
 - 5.5 Entropieänderungen • 21

- 6 *Kinetische Gastheorie* • 23
 - 6.1 Modellvorstellung • 23
 - 6.2 Statistische Kenngrößen • 23
 - 6.3 Wichtige Verteilungen • 24
 - 6.3.1 Binomialverteilung • 24
 - 6.3.2 Poissonverteilung • 25
 - 6.3.3 Normalverteilung • 25
 - 6.4 Kinetische Deutung der Zustandsgleichung • 25
 - 6.5 Maxwell-Verteilung • 28
 - 6.6 Mittlere freie Weglänge • 31
 - 6.7 Energieverteilung • 31
 - 6.7.1 Maxwell-Boltzmann-Faktor • 32
 - 6.7.2 Die Zustandsdichte • 33

- 7 *Dämpfe und Flüssigkeiten* • 34
 - 7.1 Dampfdruck • 34
 - 7.2 Die Van der Waals Gleichung • 36
 - 7.3 Koexistenz von drei Phasen • 37
 - 7.4 Oberflächenspannung • 38

- 8 *Thermodynamische Potentiale* • 41
 - 8.1 Extensive und intensive Größen • 41
 - 8.2 Enthalpie, Freie Energie und Freie Enthalpie • 42

Abbildungsverzeichnis

- 1 Arbeit am idealen Gas • 6
- 2 Zustandsänderungen beim idealen Gas • 9
- 3 Der Kreisprozess • 13
- 4 Kreisprozesse im p-V-Diagramm • 14

- 5 Der Carnotsche Kreisprozess • 16
- 6 Verteilung von Molekülen auf Zellen • 19
- 7 Maxwellverteilung für Sauerstoff bei 300 K und 1000 K • 30
- 8 Phasenübergang flüssig – gasförmig • 34
- 9 p-V-Diagramm der van der Waals Gleichung • 36

1. Temperatur und Wärmemenge

1.1. Thermische Zustandsgrößen

Die Eigenschaften eines Stoffes werden durch sogenannte *Zustandsgrößen* beschrieben.

Volumen V ist der Raum, den die Stoffmengen mit der Masse m ausfüllt.

Dichte ist die Masse pro Volumen, also $\rho = \frac{m}{V}$

Wichte ist die Gewichtskraft pro Volumen, also $\gamma = \frac{G}{V} = \frac{mg}{V} = \rho g$

Druck Der Druck ist durch $p = F_n/A$ definiert, seine Einheit ist das *Pascal*. Es ist $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$. Die Kraft F_n wirkt dabei senkrecht auf die Fläche A . Andere Einheiten sind definiert durch $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ Torr}$. Der Normaldruck auf Meereshöhe bei 0°C ist $1013 \text{ mbar} = 1013 \text{ hPa} = 760 \text{ Torr}$.

Temperatur Die Temperatur T ist eine Basisgröße. Mit ihr werden die Begriffe »warm« und »kalt« verbunden. Zwei Körper der gleichen Temperatur befinden sich im *thermischen Gleichgewicht*.

Befinden sich zwei Körper in Kontakt, so nehmen sie nach hinreichend langer Zeit dieselbe Temperatur an. Diese wohlbekannte Tatsache wird oft als »nullter Hauptsatz« der Wärmelehre bezeichnet.

Die absolute oder thermodynamische Temperaturskala ist ein Maß für die kinetische Energie der Moleküle eines idealen Gases. Würden alle Moleküle ruhen, so hätte das ideale Gas die absolute Temperatur Null Kelvin. (Dies ist physikalisch nicht möglich.)

Die im täglichen Leben verwendete Celsius-Skala (Bezeichnung mit ϑ) hat ihren Nullpunkt beim Schmelzpunkt des Eises, so dass $0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$. Temperaturdifferenzen sind in beiden Skalen gleich und werden immer in Kelvin angegeben.

1 Temperatur und Wärmemenge

1.2. Wärmeausdehnung

1.2.1. Wärmeausdehnung bei festen Körpern

Die Längenänderung Δl ist der Anfangslänge l_1 des Körpers und der Temperaturänderung $\Delta\vartheta$ proportional. Dasselbe gilt für die Volumenänderung ΔV von isotropen Körpern:

$$\Delta l = \alpha l_1 \Delta\vartheta \quad \Delta V = \gamma V_1 \Delta\vartheta \quad (1)$$

Dabei ist α der *Längenausdehnungskoeffizient* und γ der *Volumenausdehnungskoeffizient*.

Die α und γ -Werte ändern sich in geringem Maße mit der Temperatur. Sie werden jeweils für einen bestimmten Temperaturbereich angegeben. Für die Endlänge bzw. das Endvolumen ergibt sich:

$$l_2 = l_1(1 + \alpha\Delta\vartheta) \quad V_2 = V_1(1 + \gamma\Delta\vartheta) \quad (2)$$

Zwischen α und γ gilt näherungsweise $\gamma = 3\alpha$.

Beweis: Betrachte einen Würfel mit der Kantenlänge l_1 . Sein Volumen ist $V_1 = l_1^3$. Dann ist:

$$l_2 = l_1(1 + \alpha\Delta\vartheta) \Rightarrow V_2 = l_1^3(1 + \alpha\Delta\vartheta)^3 = V_1(1 + \alpha\Delta\vartheta)^3 \approx V_1(1 + 3\alpha\Delta\vartheta)$$

Beim Ausmultiplizieren werden die Terme mit $\Delta\vartheta^2$ und $\Delta\vartheta^3$ vernachlässigt. z.B. ist für Aluminium $\alpha_{\text{Al}} = 24 \cdot 10^{-6} / \text{K}$

1.2.2. Wärmeausdehnung bei Flüssigkeiten

Für die Volumenänderung von Flüssigkeiten gelten die Formeln (1) und (2) der Festkörper. Jedoch dehnen sich Flüssigkeiten 10 bis 100 mal stärker aus als Festkörper. (γ liegt in der Größenordnung von $0,2 \cdot 10^{-3} / \text{K}$)

Eine Temperaturänderung bewirkt auch eine Änderung der Dichte. Da die Masse der Flüssigkeit bei Temperaturerhöhung konstant bleibt, das Volumen sich aber vergrößert, wird die Dichte kleiner.

Wasser hat bei 4°C seine größte Dichte. **Anomalie des Wassers.**

1.2.3. Wärmeausdehnung bei Gasen

Bei Gasen ist γ wesentlich größer als bei Flüssigkeiten. ($\gamma_{\text{Luft}} = 3,7 \cdot 10^{-3} / \text{K}$). Die Gleichung (2) ist nicht mehr anwendbar. Beim idealen Gas ist γ unabhängig von der Temperatur. Es dehnt sich bei konstantem Druck je Grad Temperaturerhöhung um $1/273,15$ des Volumens V_0 aus, das es bei 0°C ausfüllt.

Beim idealen Gas ist also immer $\gamma = \frac{1}{273,15 \text{ K}}$.

Bei der Erwärmung von T_0 auf T_1 , wo $T_0 = 0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$ ist, gilt:

$$V_1 = V_0(1 + \gamma\vartheta_1) = V_0 \left(1 + \frac{\vartheta_1}{273,15\text{K}} \right) = V_0 \frac{T_1}{T_0}$$

Ebenso gilt bei Erwärmung auf T_2 : $V_2 = V_0 \frac{T_2}{T_1}$. Daraus folgt das **Gesetz von Gay-Lussac**:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{V}{T} = \text{konstant} \quad (3)$$

1.3. Mischungsvorgänge

Als Wärmeenergie Q wird die Energie der Molekularbewegung bezeichnet, die von einem Körper höherer Temperatur auf einen Körper niedrigerer Temperatur übergeht.

Um einen Körper der Masse m um ΔT bzw. dT zu erwärmen, ist die Wärmemenge

$$\Delta Q = cm\Delta T \quad \text{bzw.} \quad dQ = cmdT \quad (4)$$

erforderlich. Dabei heißt c die **spezifische Wärmekapazität** des Stoffes. c ist ebenfalls temperaturabhängig.

Bei Abkühlung erhält ΔT einen negativen Zahlenwert. Die Wärmemenge wird negativ, d.h. sie wird nicht zugeführt, sondern abgeführt.

Die Beziehung (4) kann auch in der Form

$$\Delta Q = C\Delta T \quad \text{bzw.} \quad dQ = CdT$$

geschrieben werden.

$C = c \cdot m$ heißt die **Wärmekapazität** des Körpers. Sie wird vor allem bei Stoffen gebraucht, die aus unterschiedlichen Materialien zusammengesetzt sind. Es gilt:

$$C = c_1m_1 + c_2m_2 \quad \text{allgemein:} \quad C = \sum_{i=1}^n c_i m_i \quad (5)$$

Daneben definiert man auch die **molare Wärmekapazität**, das ist die Wärmekapazität pro Mol. Sie wird im folgenden mit \mathcal{C} bezeichnet.

Bei der Erwärmung eines **Gases** bestimmter Masse um ΔT hängt die aufzuwendende Wärmeenergie davon ab, ob die Erwärmung bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck ausgeführt wird. Man unterscheidet deshalb:

c_V : spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen

c_p : spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck

Dabei ist stets $c_V < c_p$, denn bei konstantem Druck dehnt sich der Körper auch aus und die dazu nötige Energie muss ebenfalls von der Wärmeenergie aufgebracht werden.

2 Arbeit, Wärme und 1. Hauptsatz

Haben zwei Körper verschiedene Temperaturen und stehen sie miteinander in Berührung, so gibt der Körper höherer Temperatur T_1 so lange Wärme an den Körper tieferer Temperatur T_2 ab, bis beide dieselbe »Mischungstemperatur« T_m angenommen haben. Die Wärmeabgabe ΔQ_1 des wärmeren Körpers ist dabei gleich der Wärmeaufnahme ΔQ_2 des kälteren Körpers. Mit (4) folgt somit: $c_1 m_1 (T_1 - T_m) = c_2 m_2 (T_m - T_2)$.

Löst man diese Gleichung nach T_m auf, dann bekommt man für die Mischungstemperatur:

$$T_m = \frac{c_1 m_1 T_1 + c_2 m_2 T_2}{c_1 m_1 + c_2 m_2} = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}$$

2. Arbeit, Wärme und 1. Hauptsatz

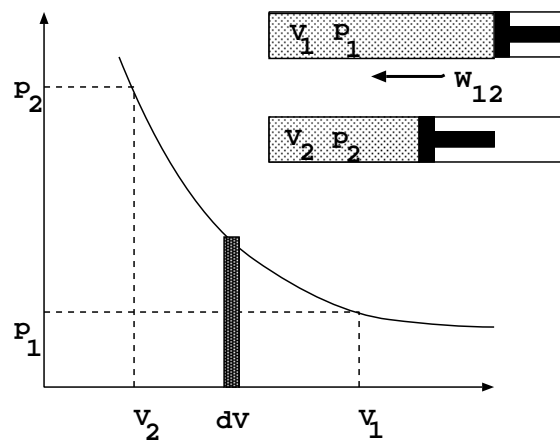


ABB. 1 Arbeit am idealen Gas

Die in einem System gespeicherte Energie nennt man die *innere Energie* U . Der absolute Wert der inneren Energie ist hoch, er umfasst z.B. auch die in den Elektronen und Atomkernen gespeicherte Energie. Dieser Wert ist i.a. für technische Berechnungen bedeutungslos. Es genügt daher, mit Energiedifferenzen zu rechnen oder einen Nullpunkt zu vereinbaren. Höhere innere Energie wirkt sich als vergrößerte kinetische oder potentielle Energie der Moleküle des Systems aus. Gehen in dem untersuchten System chemische Umwandlungen vor sich, so ist die chemische gebundene Energie als Teil der inneren Energie zu berücksichtigen.

Beispiel: Einem Gas in einem geschlossenen System soll durch einen Kolben Arbeit zugeführt werden, indem ein Gas reibungsfrei komprimiert wird (vgl. Abb. 1). Das Gas nimmt im Ausgangszustand 1 das Volumen V_1 ein und befindet sich unter dem Druck p_1 . Nach der Arbeitszufuhr hat sich das Zylindervolumen auf V_2 verkleinert, während der Druck auf p_2 gestiegen ist.

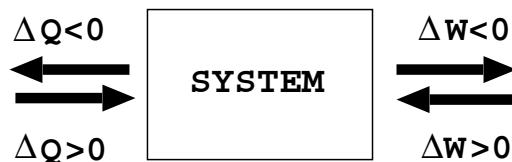
Es gilt: $dW = F \cdot ds$. Die Kolbenkraft ist der Kraft des auf die Kolbenfläche A wirkenden Gasdrucks p entgegengerichtet: $F = p \cdot A$. Da $ds < 0$ bzw. $dV < 0$ ist, gilt: $dW = -p \cdot A \cdot ds = -p \cdot dV$. Für die gesamte Volumenänderungsarbeit gilt dann:

$$W_{12} = - \int_1^2 p \, dV \quad (6)$$

Als *Volumenänderungsarbeit* bezeichnet man die einem geschlossenen System bei reibungsfreier Zustandsänderung zu- oder abgeführte Arbeit. Das System kann wärmedicht (*adiabat*) oder wärmedurchlässig (*diatherm*) sein. W_{12} ist bei zugeführter Arbeit positiv. Wird die Arbeit vom System verrichtet, so ist W_{12} negativ.

Wärme ist Energie, die bei einem System mit wärmedurchlässiger Grenze allein auf Grund eines Temperaturunterschieds zu seiner Umgebung über die Systemgrenze tritt. Wärme und Arbeit bewirken in einem System eine Änderung der inneren Energie:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{oder} \quad \Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad \text{oder} \quad Q_{12} + W_{12} = U_2 - U_1 \quad (7)$$



Wärme und Arbeit sind Formen der Energieübertragung, also *keine* Zustandsgrößen. Beide treten nur beim Überschreiten der Systemgrenzen auf. Ein System kann also keine Arbeit oder Wärme »enthalten«, es enthält innere Energie. Damit sind δW und δQ auch keine Differentiale, weshalb ich hier δ statt d geschrieben habe.

Der 1. Hauptsatz der Wärmelehre Bei einem geschlossenen System ist die Zunahme der inneren Energie ΔU gleich der Summe der als Wärme ΔQ und Arbeit ΔW zugeführten Energien. Vgl. (7)

3. Zustandsänderungen idealer Gase in geschlossenen Systemen

3.1. Zustandsgleichung idealer Gase

Wir gehen von einer abgeschlossenen Menge eines idealen Gases aus, das unter dem Druck p_1 steht und bei der Temperatur T_1 ein Volumen V_1 einnimmt. Wird eine dieser drei Zustandsgrößen geändert, so ändert sich mindestens eine der

3 Zustandsänderungen idealer Gase

beiden anderen. Nach einer solchen Zustandsänderung nehmen die Zustandsgrößen die Werte p_2 , T_2 und V_2 an. Für ein Gas unter sehr niedrigem Druck ist $\frac{pV}{T}$ konstant. Gase, die bei allen Drücken diese Beziehung befolgen, heißen **ideale Gase**.

Die Zustandsgleichung idealer Gase lautet:

$$\frac{pV}{T} = \text{const} = \frac{m}{M} \cdot R = n \cdot R \quad \text{oder} \quad pV = nRT \quad (8)$$

Dabei bedeuten:

m : Masse des Gases

M : Molmasse des Gases

R : molare Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J/molK}$

n : Anzahl der Mole

3.2. Mole und atomare Massen

Ein **Mol** ist die Stoffmenge, in der so viele Teilchen enthalten sind wie Atome in 12 g des Kohlenstoffisotops ^{12}C . Die Stoffmenge 1 mol enthält $N_A \approx 6 \cdot 10^{23}$ Teilchen. Die Zahl N_A heißt LOSCHMIDT- oder AVOGADROSCHEN Zahl.

Im Normzustand ($p_0 = 1013 \text{ mbar}$, $T_0 = 0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$) nimmt ein Mol eines idealen Gases das Volumen $V_0 = 22,4 \text{ l}$ ein.

Die **atomare Masseneinheit** 1 u ist $1/12$ der Masse des Atoms ^{12}C . Genauer Wert ist $1 \text{ u} = 1,6606 \cdot 10^{-24} \text{ g}$

Merke: $1 \text{ g} = N_A \text{ u}$.

1 mol Kohlenstoff-12-Atome hat die Masse 12 g.

1 Kohlenstoff-12-Atom hat die Masse 12 u.

1 mol Wasserstoffmoleküle hat die Masse 2 g.

1 Wasserstoffmolekül hat die Masse 2 u.

Beträgt die Teilchenmasse $x \text{ u}$, dann hat ein Mol dieser Teilchen die Masse $x \text{ g}$

Die Zustandsgleichung und der erste Hauptsatz werden häufig auf die folgenden Zustandsänderungen angewendet:

- isotherme Zustandsänderungen (konstante Temperatur)
- isobare Zustandsänderungen (konstanter Druck)
- isochore Zustandsänderungen (konstantes Volumen)
- adiabatische Zustandsänderungen (Änderung aller Zustandsgrößen, kein Wärmeaustausch mit der Umgebung)
- polytrope (Änderung aller Zustandsgrößen, auch Wärmeaustausch)

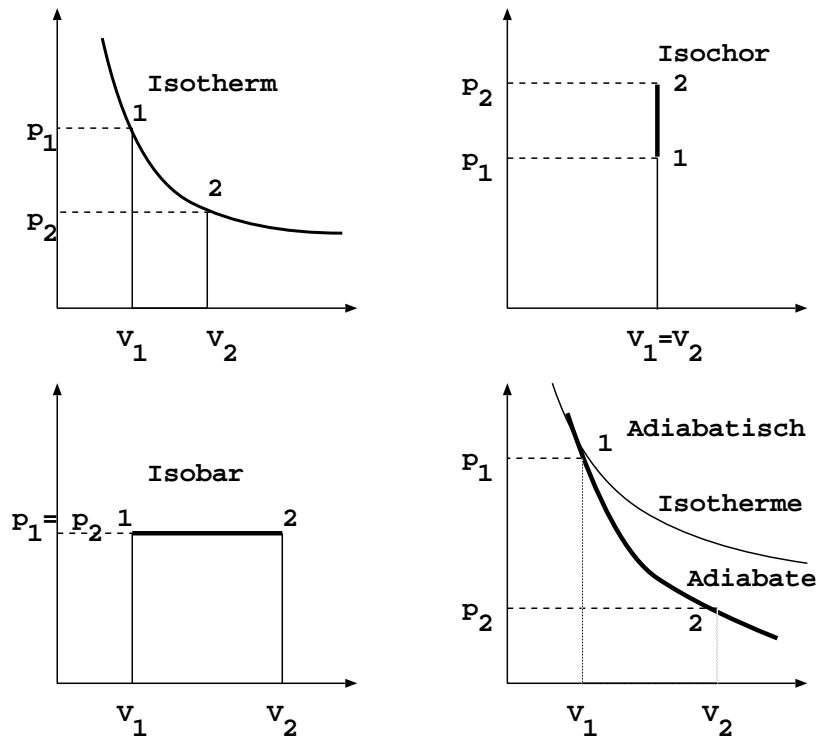


ABB. 2 Zustandsänderungen beim idealen Gas

Die Schaubilder zu diesen Zustandsänderungen sind in Abb. 2 zusammengestellt.

3.3. Isotherme Zustandsänderung

Die Zustandsgleichung (8) vereinfacht sich zu

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \text{Gesetz von Boyle-Mariotte} \quad (9)$$

Da bei idealen Gasen die innere Energie U nur von der Temperatur abhängt, bleibt auch sie bei einer isothermen Zustandsänderung konstant ($dU = 0$). Siehe auch Versuche von Gay-Lussac und Joule!

Der erste Hauptsatz vereinfacht sich zu

$$\delta Q = p dV \quad (10)$$

Bei isothermer Zustandsänderung des idealen Gases wird die zugeführte Wärmeenergie restlos in mechanische Arbeit umgewandelt.

p ist nicht konstant, sondern hängt nach der Zustandsgleichung von V ab. Damit ergibt sich mit Integration für die Wärmezufuhr:

$$Q_{12} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{Von Zustand 1 nach Zustand 2}) \quad (11)$$

3 Zustandsänderungen idealer Gase

Diese Wärmemenge ist gleich der verrichteten Ausdehnungsarbeit.

$$W_{12} = -\frac{m}{M}RT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (12)$$

denn

$$pV = \frac{m}{M}RT \Rightarrow p = \frac{m}{M} \frac{RT}{V} \Rightarrow \delta Q = \frac{m}{M}RT \frac{dV}{V} \Rightarrow Q_{12} \quad (13)$$

3.4. Isochore Zustandsänderung

Wegen $V_2 = V_1$ folgt

$$\frac{p_2}{T_2} = \frac{p_1}{T_1} \quad (14)$$

Der erste Hauptsatz nimmt die einfache Form an:

$$\delta Q = dU \quad (15)$$

Bei isochorer Zustandsänderung dient die zugeführte Wärme allein der Erhöhung der inneren Energie.

Für die Wärmekapazität ist bei $V = \text{konstant}$ die Größe c_V einzusetzen. Für die zugeführte Wärme gilt dann:

$$Q_{12} = c_V m \Delta T \quad \text{oder} \quad \delta Q = c_V m \cdot dT \quad (16)$$

Nach (15) ist damit

$dU = c_V m \cdot dT \quad \text{bzw.} \quad dU = n c_V dT \quad \text{bzw.} \quad dU = C_V dT \quad (17)$

Beachte: Diese Beziehung ist für *jede* Zustandsänderung des idealen Gases gültig, da bei ihm U nur von T abhängt. (vgl. kinetische Gastheorie.)

3.5. Isobare Zustandsänderung

Wegen $p_1 = p_2$ vereinfacht sich die Zustandsgleichung zu

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (18)$$

Bei isobarer Zustandsänderung des idealen Gases wird die zugeführte Wärmeenergie sowohl in innere Energie als auch in mechanische Arbeit umgesetzt. Der erste Hauptsatz vereinfacht sich nicht!

Für die Wärmezufuhr gilt:

$$Q_{12} = c_p m \cdot \Delta T \quad \text{differentiell:} \quad dQ = c_p m dT \quad (19)$$

3.6 Die spezifischen Wärmekapazitäten bei idealen Gasen

Für die mechanische Arbeit gilt:

$$W_{12} = p(V_1 - V_2) = - \int_1^2 p \, dV \quad (20)$$

3.6. Die spezifischen Wärmekapazitäten bei idealen Gasen

Wir führen dem idealen Gas bei $p = \text{konstant}$ Wärme zu.

$$\Delta Q = c_p m \Delta T = \Delta U + p \Delta V = c_V m \Delta T + p \Delta V$$

und weiter:

$$pV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow p \Delta V = \frac{m}{M} R \Delta T \quad \text{und}$$

$$c_p m \Delta T = c_V m \Delta T + \frac{m}{M} R \Delta T \Rightarrow c_p - c_V = \frac{R}{M}$$

Durch Einführung der *molaren* Wärmekapazitäten $\mathcal{C}_p = M c_p$ und $\mathcal{C}_V = M c_V$ bekommt man

$$\mathcal{C}_p - \mathcal{C}_V = R \quad (21)$$

Die Differenz der beiden molaren Wärmekapazitäten ist gleich der molaren Gaskonstanten. (JULIUS ROBERT MAYER)

$\kappa = \frac{c_p}{c_V} = \frac{\mathcal{C}_p}{\mathcal{C}_V}$ bezeichnet man als **Adiabatexponent**. Dann gilt:

$$R = \mathcal{C}_p - \mathcal{C}_V = \kappa \mathcal{C}_V - \mathcal{C}_V = \mathcal{C}_V (\kappa - 1)$$

Daraus folgt

$$\mathcal{C}_V = \frac{1}{\kappa - 1} R \quad \text{und} \quad \mathcal{C}_p = \frac{\kappa}{\kappa - 1} R \quad (22)$$

Die molare Wärmekapazität idealer Gase hängt nur von R und κ ab. Aus der kinetischen Gastheorie folgt mit der Zahl der Freiheitsgrade i :

$$\kappa = \frac{i + 2}{i} \quad (23)$$

Einatomige Gase haben drei Freiheitsgrade. Zweiatomige haben fünf Freiheitsgrade. Bei drei- und mehratomigen Gasen sind sechs Freiheitsgrade zu nehmen. Diese Werte nach (23) sollten nur genommen werden, wenn keine experimentell ermittelten Werte zur Verfügung stehen. (z.B. He: $i = 3 \Rightarrow \kappa = \frac{5}{3}$)

3.7. Adiabatische Zustandsänderungen

Bei der adiabatischen Zustandsänderung muss der Behälter ideal wärmeisoliert sein, oder der Vorgang muss sehr rasch ablaufen, damit kein Wärmeaustausch

3 Zustandsänderungen idealer Gase

mit der Umgebung stattfinden kann. Es gilt also $dQ = 0$. Damit vereinfacht sich der erste Hauptsatz zu

$$dU = -pdV \quad (\text{bei reiner Volumenarbeit}) \quad (24)$$

Bei adiabatischer Zustandsänderung des idealen Gases wird die mechanische Arbeit auf Kosten der inneren Energie verrichtet.

Mit der Zustandsgleichung gilt $p = mRT/VM$ und mit (17) kann dU ersetzt werden durch $c_V m dT$. Daraus folgt:

$$\begin{aligned} -\frac{mRT}{MV} dV &= c_V m dT \quad \text{mit} \quad \frac{R}{M} = c_p - c_V \quad \text{folgt} \quad -\frac{c_p - c_V}{c_V} \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} \\ \Rightarrow -(\kappa - 1) \frac{dV}{V} &= \frac{dT}{T} \Rightarrow (\text{Integration}) \quad \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa-1} = \frac{T_1}{T_2} \Rightarrow \\ T \cdot V^{\kappa-1} &= \text{konstant} \end{aligned} \quad (25)$$

Dies nennt man die **Adiabatengleichung**. Durch Anwendung der Zustandsgleichung kann man sie auch auf andere Formen bringen:

$$T_1 \cdot V_1^{\kappa-1} = T_2 \cdot V_2^{\kappa-1} \quad \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\kappa} \quad p_1 V_1^{\kappa} = p_2 V_2^{\kappa} \quad (26)$$

Für die Volumenänderungsarbeit gilt nach dem ersten Hauptsatz (7):

$$\Delta W = \Delta U = c_V m \Delta T \Rightarrow \text{mit (22), (21):} \quad c_V = \frac{R}{M(\kappa - 1)} \quad (27)$$

$$\Delta W = -\int_1^2 p dV \quad \text{ist hier umständlicher zur rechnen} \quad (28)$$

$$\Delta W = \frac{mR}{M(\kappa - 1)} (T_2 - T_1) \quad (29)$$

3.8. Polytrope Zustandsänderung

Alle bisher besprochenen Zustandsänderungen können als Sonderfall einer allgemeinen Zustandsänderung, der *polytropen Zustandsänderung*, angesehen werden. Wir formen die ermittelten Zusammenhänge zwischen den thermischen Zustandsgrößen p und V für die einzelnen Zustandsänderungen um:

Isochore	$V = \text{konst}, p^0 V = \text{konst}$	$\implies p V^\infty = \text{konst}$	$n = \infty$
Isobare	$p = \text{konst}$	$\implies p V^0 = \text{konst}$	$n = 0$
Isotherme	$pV = \text{konst}$	$\implies p V^1 = \text{konst}$	$n = 1$
Adiabate	$pV^\kappa = \text{konst}$	$\implies p V^\kappa = \text{konst}$	$n = \kappa$

Es zeigt sich, dass sich für alle Zustandsänderungen p und V nach dem Gesetz

$$pV^n = \text{konst}$$

ändern.

Alle Zustandsänderungen lassen sich als Polytropen im p-V-Diagramm darstellen.

4. Kreisprozesse

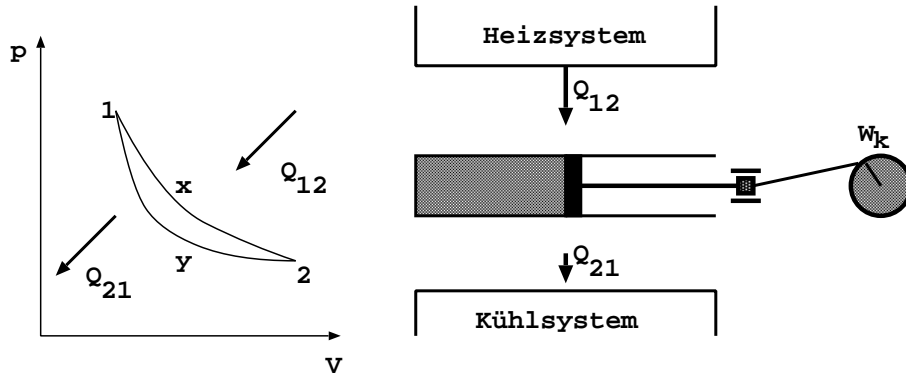


ABB. 3 Der Kreisprozess

4.1. Kreisprozess bei Gasen

Das in dem Zylinder eingeschlossene Gas expandiert von 1 über x nach 2 und gibt an den Kolben die Arbeit W_{12} ab, die in einen Energiespeicher (z.B. ein Schwungrad) gegeben wird. (vgl. Abb. 3)

Anschließend wird das Gas durch den Kolben über die Zustandsänderung y auf den Anfangszustand 1 verdichtet. Die dazu notwendige Arbeit wird dem Energiespeicher entnommen. Bei diesem Prozess ist nach Wiedererreichen des Ausgangszustands 1 ein Energiebetrag im Speicher zurückgeblieben, der als Arbeit nach außen abgegeben werden kann. Dies ist die Arbeit W_k des Kreisprozesses.

Für die Zustandsänderung von 1 nach 2 über x gilt:

$$Q_{12} + W_{12} = U_2 - U_1$$

Für die Zustandsänderung von 2 nach 1 über y gilt:

$$Q_{21} + W_{21} = U_1 - U_2$$

Daraus folgt:

$$W_{12} + W_{21} = -(Q_{12} + Q_{21}) = W_k \quad (30)$$

Die Arbeit des (reibungsfreien) Kreisprozesses W_k ist gleich der Summe aller zu- und abgeführten Volumenänderungsarbeiten und gleich dem negativen Wert aller zu- und abgeführten Wärmen.

4.2. Veranschaulichung im p-V-Diagramm

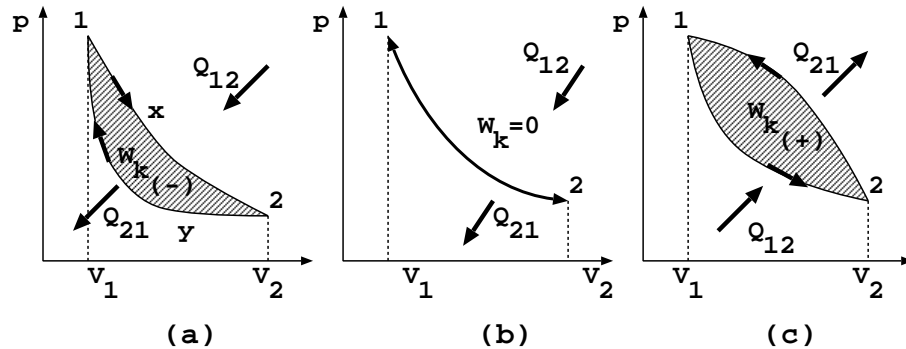


ABB. 4 Kreisprozesse im p-V-Diagramm

Die beim Kreisprozess umgesetzte Arbeit bestimmt sich folgendermaßen:
Bei der Expansion von 1 nach 2 über x wird die Volumenänderungsarbeit

$$W_{12} = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV \quad (\text{über } x)$$

Diese entspricht der Fläche zwischen der V-Achse und dem Kurvenbogen x . Sie wird negativ, da sie vom System (dem Gas im Kolben) abgegeben wird.

Um den Anfangszustand 1 durch eine Kompression wieder zu erreichen, muss dem System die Volumenänderungsarbeit

$$W_{21} = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV \quad (\text{über } y)$$

zugeführt werden. Sie wird positiv, da sie dem System zugeführt wird. (Beachte: dV ist hier negativ!). Diese Arbeit entspricht der Fläche zwischen V-Achse und dem Kurvenbogen y .

In Abb. 4(a) ist die bei der Expansion abgeführte (negative) Volumenänderungsarbeit betragsmäßig größer als die bei der Kompression (positiv) zugeführte, so dass ein (negativer) Betrag für die Arbeit übrig bleibt, der also netto abgegeben wird. Diese Arbeit W_k entspricht der von den Kurvenbögen x und y eingeschlossenen Fläche.

Zu den Diagrammen:

- (a) Der Kreisprozess wird im p-V-Diagramm im Uhrzeigersinn durchlaufen. Die resultierende Arbeit eines solchen »rechtslaufenden« Kreisprozesses ist immer negativ, also wird Arbeit vom System verrichtet. Da die Arbeit negativ ist, muss nach (30) die Summe der Wärmen positiv sein, d.h. es muss mehr

Wärme zugeführt als abgeführt werden. Die Temperatur T_x , bei der die Wärme Q_{12} zugeführt wird, ist höher als die Temperatur T_y , bei der die Wärme Q_{21} abgegeben wird.

Begründung: Für ein beliebiges Volumen $V = V_x = V_y$ ist

$$p_x V = nRT_x \quad \text{und} \quad p_y V = nRT_y \Rightarrow \frac{T_x}{T_y} = \frac{p_x}{p_y} > 1 \Rightarrow T_x > T_y$$

Eine Maschine, in der dieser Kreisprozess abläuft, beim dem Wärme aufgenommen und Arbeit abgegeben wird, ist eine *Wärmekraftmaschine*. Der Überschuss aus der zugeführten gegenüber der abgeführten Wärme wird bei der Wärmekraftmaschine in Arbeit umgesetzt.

- (b) Hier wird die Arbeit W_k zu Null. Die bei der Expansion abgegebene Arbeit wird bei der Kompression gerade wieder aufgebraucht. Wärmezufuhr und -abfuhr würden dann bei derselben Temperatur erfolgen.

Die Umformung von Arbeit in Wärme ist daher nur möglich, wenn die Wärmezufuhr bei höherer Temperatur stattfindet als die Wärmerabfuhr.

- (c) Hier liege ein linkslaufender Kreisprozess (gegen den Uhrzeigersinn) vor. Nun ändern sich die Vorzeichen aller Arbeiten, so dass die Gesamtarbeit W_k positiv ist, also von außen zugeführt werden muss. Damit wird die gesamte Wärme negativ, so dass netto mehr Wärme ab- als zugeführt werden muss. Die Wärmeaufnahme Q_{12} findet dann bei niedrigerer Temperatur als die Wärmeabgabe statt: $T_x < T_y$

Die Maschine, bei der dieser linkslaufende Kreisprozess abläuft heißt *Kältemaschine* oder *Wärmepumpe*. Bei ihr wird Wärme abgegeben und Arbeit aufgenommen.

Thermischer Wirkungsgrad Bei einer Wärmekraftmaschine soll ein möglichst großer Teil der zugeführten Wärme von der Maschine in Arbeit umgewandelt werden. Das Verhältnis des Betrags der abgegebenen Nutzarbeit zur zugeführten Wärme wird als thermischer Wirkungsgrad bezeichnet.

$$\eta = \frac{|W_k|}{Q_{zu}} \quad (31)$$

4.3. Carnotprozess

Unter allen denkbaren reibungsfreien Prozessen wird durch den Carnotprozess (SADI CARNOT 1824) der größte überhaupt mögliche Anteil der zugeführten Wärme in Nutzarbeit umgewandelt. Dieser Prozess durchläuft zwei Isothermen und zwei Adiabaten (Abb.5). Das System ist ein ideales Gas.

4 Kreisprozesse

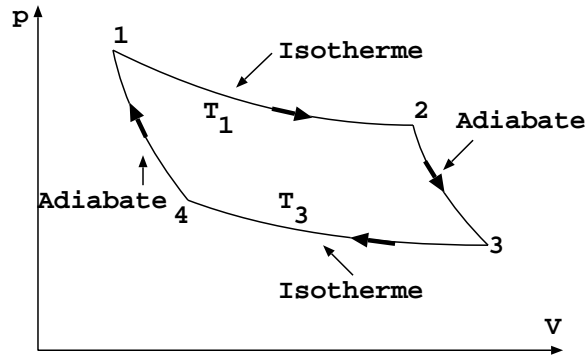


ABB. 5 Der Carnotsche Kreisprozess

Auf den Adiabaten wird keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht, also gilt dort für die Wärmen: $Q_{23} = Q_{41} = 0$.

Da beim idealen Gas die innere Energie nur von der Temperatur abhängt, ändert sich diese längs der Isothermen nicht, somit gilt dort $W_{12} = -Q_{12}$ und $W_{34} = -Q_{34}$.

Da beim Kreisprozess die innere Energie als Zustandsgröße sich insgesamt nicht ändert, gilt nach dem 1. Hauptsatz $\Delta W = -\Delta Q$. Die Wärmen auf den einzelnen Abschnitten kann man angeben:

$$Q_{12} = \frac{m}{M}RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{und} \quad Q_{34} = \frac{m}{M}RT_3 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

Nach der Adiabategleichung (25) gilt:

$$\left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\kappa-1} = \frac{T_3}{T_1} \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$$

Daher ist

$$Q_{34} = \frac{m}{M}RT_3 \ln \frac{V_1}{V_2} = -\frac{m}{M}RT_3 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Dividiert man nun die Wärmen Q_{34} und Q_{12} durcheinander, dann ergibt sich:

$$\frac{Q_{34}}{Q_{12}} = -\frac{T_3}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_{12}}{T_1} + \frac{Q_{34}}{T_3} \quad \text{oder} \quad \sum \frac{Q_{\text{isoth}}}{T} = 0 \quad (32)$$

Damit folgt für die Nutzarbeit des Carnotprozesses:

$$W_C = -(Q_{12} + Q_{34}) = -\left(Q_{12} - Q_{12} \frac{T_3}{T_1}\right) = -\left(1 - \frac{T_3}{T_1}\right) \cdot Q_{12} \quad (33)$$

Der Wirkungsgrad des Carnotprozesses, der ideale Wirkungsgrad ist somit:

$$\eta_c = \frac{|W_C|}{Q_{12}} = 1 - \frac{T_3}{T_1} \quad (34)$$

Dieser Wirkungsgrad auch *Carnotfaktor* genannt beschreibt, welcher Anteil der zugeführten Wärme maximal in Arbeit umwandelbar ist.

Folgerungen:

1. Der Carnotfaktor wird umso günstiger, je höher die Temperatur T_1 ist, bei der die Wärme Q_{12} zugeführt wird, und je niedriger die Temperatur T_3 ist, bei der die Wärme Q_{34} abgeführt wird.
2. Der Wert $\eta_c = 1$ ist nicht erreichbar, weil in Wärmekraftmaschinen die Temperatur T_3 nicht auf Null gesenkt werden kann.
3. Der Carnotfaktor und damit die Nutzarbeit des Carnotprozesses werden zu Null, wenn zwischen Wärmezufuhr und Wärmeabfuhr kein Temperaturgefälle besteht, also $T_1 = T_3$ ist.

4.4. Wärmepumpe und Kältemaschine

Beim linkslaufenden Kreisprozess erfolgt die Wärmeabgabe (negativ) bei hoher Temperatur; sie ist größer als die Wärmeaufnahme (positiv) bei niedriger Temperatur. Es muss Arbeit $W_k > 0$ zugeführt werden. Linkslaufende Kreisprozesse können technisch als Wärmepumpen und als Kältemaschinen genutzt werden.

Bei der Wärmepumpe ist die abgegebene Wärme Q_{ab} als Nutzen zu betrachten. Die aufgenommene Wärme steht aus der Umgebung bei T_b kostenlos zur Verfügung, aufzuwenden ist demnach nur die Arbeit des Kreisprozesses W_k . Die Wärmepumpe wird mittels der Leistungsziffer ε_w bewertet:

$$\varepsilon_w = \frac{|Q_{ab}|}{W_k} = \frac{Q_{ab}}{\Sigma Q} \quad (35)$$

Für den linkslaufenden Carnotprozess gilt:

$$\varepsilon_w = \frac{Q_{21}}{Q_{21} + Q_{34}} = \frac{T_1}{T_1 - T_3} = \frac{1}{\eta_c} \quad (36)$$

Dabei wurde die Beziehung (32) benützt.

Da $\eta_c < 1$ ist, muss $\varepsilon_c > 1$ sein. Bei der Wärmepumpe wird mehr Energie zur Heizzwecken abgegeben, als die Anlage an mechanischer oder elektrischer Energie aufnimmt.

Zweck der Kältemaschine ist die Kühlung eines Raums, dem Wärme bei niedriger Energie entzogen wird. Diese der Kältemaschine zugeführte Wärme Q_{zu} ist

5 Der zweite Hauptsatz

der Nutzen des Prozesses. Aufzuwenden ist die Arbeit des Kreisprozesses W_k . Die Kältemaschine wird durch die Leistungsziffer ε_k bewertet.

$$\varepsilon_k = \left| \frac{Q_{zu}}{W_k} \right| = \left| \frac{Q_{zu}}{\sum Q} \right|$$

Für den linkslaufenden Carnotprozess ist $Q_{zu} = Q_{34}$ und

$$\sum Q = Q_{12} + Q_{34} \Rightarrow \varepsilon_k = \frac{T_3}{T_1 - T_3} \Rightarrow \varepsilon_w = 1 + \varepsilon_k$$

5. Der zweite Hauptsatz

5.1. Reversible und irreversible Prozesse

Viele Vorgänge in der Natur laufen spontan nur in einer Richtung ab, etwa das Durchmischen einer Lösung, die Expansion eines Gases in ein Vakuum usw. Solche Vorgänge können nur (wenn überhaupt) durch Zufuhr von Energie rückgängig gemacht werden. Solche Vorgänge bezeichnet man als *irreversibel*. Sie laufen »von selbst« nur in einer Richtung ab. Vorgänge, die in beiden Richtungen ablaufen können, heißen *reversibel*.

Die Erscheinung der Irreversibilität hängt eng mit der Tatsache zusammen, dass wir Systeme betrachten, die aus einer sehr großen Anzahl von Teilchen bestehen. Ein einzelnes Molekül befindet sich in jedem Teil eines bestimmten Volumens mit derselben Wahrscheinlichkeit, aber die Wahrscheinlichkeit alle Moleküle direkt an einer Wand eines Behälters zu finden, ist praktisch Null.

Reibungsfreie Vorgänge aus der Mechanik, sind in der Regel reversibel, d. h. sie können in beiden Richtungen ablaufen.

5.2. Formen des zweiten Hauptsatzes

Für den zweiten Hauptsatz gibt es eine Anzahl gleichwertiger Formulierungen:

- Wärme geht nie von selbst vom kälteren auf den wärmeren Körper über.
- Es ist unmöglich eine *periodisch* arbeitende Maschine zu bauen, die nur ein Wärmereservoir abkühlt und dadurch bei jedem Umlauf Arbeit abgibt. (Eine solche Maschine wäre ein **Perpetuum mobile 2. Art**)
- Keine Wärmekraftmaschine kann einen höheren Wirkungsgrad haben als der Carnotprozess. Genau die reversiblen Kreisprozesse haben den Carnotschen Wirkungsgrad.
- Die Zustandsgröße *Entropie* kann nicht vernichtet werden.
d. h. nimmt in einem System die Entropie ab, so muss sie in einem anderen System zunehmen. Im Gegensatz zur Energie, die weder erzeugt noch vernichtet werden kann, kann Entropie erzeugt, aber nicht vernichtet werden.

5.3. Entropie und Wahrscheinlichkeit

Den Zustand eines Kollektivs von Teilchen beschreibt man durch messbare Größen, die sich auf die Gesamtheit aller Teilchen beziehen. Dies sind die *Zustandsgrößen*. In einem großen Kollektiv werden sich zufällige Veränderungen der In-

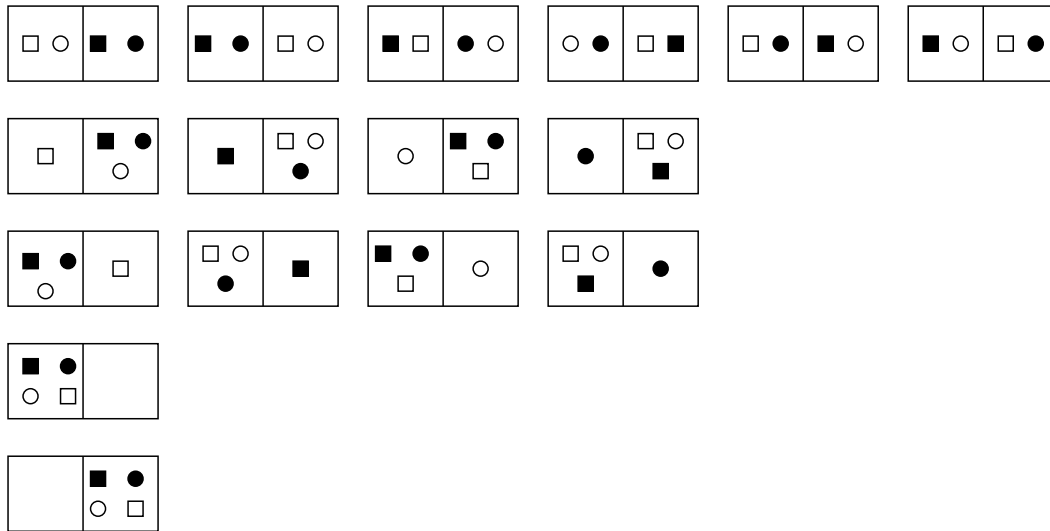


ABB. 6 Verteilung von Molekülen auf Zellen

dividuen praktisch völlig kompensieren. Der Zustand des Kollektivs bleibt dann unverändert.

In der Abb. 6 sind die Möglichkeiten, vier Moleküle auf zwei Kolben zu verteilen, gezeigt.

Man erkennt: Am unwahrscheinlichsten ist der Fall, dass sich alle Moleküle in einer Hälfte befinden. (die beiden Möglichkeiten der letzten Zeilen). Am wahrscheinlichsten ist der Fall, dass die Moleküle das Volumen gleichmäßig ausfüllen (die sechs Möglichkeiten der ersten Zeile).

In der Realität hat man es mit sehr großen Zahlen von Molekülen zu tun, die in der Größenordnung der Avogadro-Zahl (10^{23}) liegen. Nimmt man an, das Volumen sei in $z = 10^6$ Zellen aufgeteilt, dann gibt es für N Teilchen insgesamt 10^{6N} Anordnungen, von denen jede die Wahrscheinlichkeit 10^{-6N} hat. In 999999^N Fällen ist die Zelle mit der Nummer 1 leer. Die Wahrscheinlichkeit dies zu beobachten ist also:

$$\frac{999999^N}{10^{6N}} = (1 - 10^{-6})^N = \left((1 - 10^{-6})^{10^6} \right)^{N \cdot 10^{-6}} \approx \left(\frac{1}{e} \right)^{N \cdot 10^{-6}} < 0,5^{N \cdot 10^{-6}}$$

Bei »nur« $N = 10^{10}$ Teilchen ist also die Wahrscheinlichkeit kleiner als $2^{-10000} \approx 10^{-3000}$, d. h. die Abweichung um nur 1/1000 Promille von der häufigsten Anordnung kommt in der Praxis nicht vor.

5 Der zweite Hauptsatz

Entartung und Entropie:

Die Entartung Ω ist die Zahl der möglichen Zustände der Individuen des Kollektivs, die denselben Zustand ergeben.

Die **Entropie S** (Verwandlungsgröße) ist definiert als

$$S = k \cdot \ln \Omega \quad (\text{Einheit: J/K}) \quad (37)$$

wobei k die Boltzmannkonstante ist.

Man definiert die Entropie über den Logarithmus, weil Ω bei üblichen Systemen eine völlig unhandliche riesengroße Zahlen ergäbe. (Übrigens steht die Gleichung (37) auf Boltzmanns Grabstein.)

In der Abb. 6 entspricht jede Zeile ein und demselbem Zustand, da es uns in diesem Beispiel nur auf die räumliche Verteilung der Moleküle auf Zellen ankommt. Die Entartungen sind also $\Omega = 6$ in Zeile 1, $\Omega = 4$ in Zeile 2 ...

Satz vom Entropiemaximum:

Ein abgeschlossenes System befindet sich im Gleichgewicht, wenn seine Entropie einen maximalen Wert annimmt.

Da jedes sich selbst überlassene System in einen Gleichgewichtszustand übergeht, kann die Entropie eines abgeschlossenen Systems nicht abnehmen.

5.4. Entropie, Wärme und Temperatur

Man betrachtet zwei Systeme mit den inneren Energien U_1 und U_2 . Ihre Entartungen sind $\Omega_1(U_1)$ und $\Omega_2(U_2)$. Die gesamte Entartung ist dann $\Omega_1 \cdot \Omega_2$.

Nun bringen wir die Systeme in Kontakt, so dass sie Energieportionen u_i austauschen können. Dann ist die Zahl der möglichen Zustände

$$\Omega = \sum_i \Omega_1(U_1 + u_i) \Omega_2(U_2 - u_i)$$

Da die Summe aus lauter positiven Summanden besteht, von denen einer $\Omega_1 \cdot \Omega_2$ ist, muss $\Omega > \Omega_1 \cdot \Omega_2$ sein, also nimmt die Entropie zu.

Bei großen Systemen ist Ω allein durch den größten Summanden in sehr guter Näherung gegeben, wie wir aus der Abschätzung von Abschnitt 5.3 sehen, so dass man schreiben kann:

$$\Omega = \Omega_1(U_1 + u) \Omega_2(U_2 - u) \Rightarrow S = S_1(U_1 + u) + S_2(U_2 - u)$$

Im Gleichgewicht sind die Systeme, wenn die Entartung ihren wahrscheinlichsten Wert – das ist ihr Maximum – angenommen hat. Dann hat auch ein Temperatúrausgleich stattgefunden.

Setzt man $U = U_1 + U_2$, dann kann man $\Omega(U_1) = \Omega_1(U_1)\Omega_2(U - U_1)$ schreiben. Ω ist maximal, wenn $\Omega'(U_1) = 0$ ist, also

$$\Omega'(U_1) = \Omega'_1(U_1)\Omega_2(U - U_1) - \Omega_1(U_1)\Omega'_2(U - U_1) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\Omega'_1}{\Omega_1} = \frac{\Omega'_2}{\Omega_2}$$

Da ja $S = k \ln \Omega$ ist, gilt $S' = k\Omega'/\Omega$, d.h. das Gleichgewicht tritt ein, wenn $S'_1 = S'_2$ ist.

Da im Gleichgewicht beide Systeme dieselbe Temperatur haben müssen, ist die Gleichheit $S'_1 = S'_2$ auch eine Bedingung für Temperaturgleichheit.

Auf diesem Wege definiert man die **thermodynamische Temperatur** als:

$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \quad \text{oder} \quad dU = T \cdot dS \quad (38)$
--

Der Ausdruck $T \cdot dS$ heißt *verallgemeinerte Wärme*.

Diese Definition der Temperatur ist, wie man zeigen kann, der absoluten Gastemperatur gleichwertig.

5.5. Entropieänderungen

Ein System kann seine Entropie auf zwei Arten ändern, entweder indem es Entropie mit einem anderen System austauscht, oder indem es Entropie erzeugt. Die Entropieänderung ist also

$$dS = \delta S_{\text{aust}} + \delta S_{\text{erz}}$$

Ein Prozess ist reversibel, wenn $\delta S_{\text{erz}} = 0$ ist.

Es sollen die Entropieänderungen in einigen Fällen untersucht werden:

Adiabatischer Prozess: Es findet kein Wärmeaustausch statt, somit muss, da $Q = TdS$ ist, $\delta S_{\text{aust}} = 0$ sein. Damit ist $dS \geq 0$, denn $\delta S_{\text{erz}} \geq 0$. Adiabatische Prozesse sind also durch die Bedingung $\delta S_{\text{aust}} = 0$ gekennzeichnet. Im allgemeinen wird Entropie erzeugt.

Quasistatischer Prozess: Während eines Prozesses treten in der Regel eine Reihe weiterer Größen auf, die nicht mit dem Satz der das System charakterisierenden Zustandsgrößen beschrieben werden können. Gas strömt z. B. von einem Behälter in einen anderen, dabei hat es als Ganzes Impuls usw. Nach Beendigung des Prozesses treten diese Größen wieder ab.

Ein Prozess heißt nun *quasistatisch*, wenn er so geführt wird, dass das System in jedem Augenblick im Gleichgewicht, also in jedem Augenblick der Zustand angebar ist. Dies erreicht man in der Regel dadurch, dass man den Prozess »unendlich langsam« ablaufen lässt, so dass sich immer ein Gleichgewicht einstellen kann. Quasistatische Prozesse sind in der Regel reversibel, also ist $\delta S_{\text{erz}} = 0$

5 Der zweite Hauptsatz

Kreisprozesse: Bei einem *reversiblen* Kreisprozess wird keine Entropie erzeugt, und die Summe der Entropieänderungen des Systems muss Null sein.

Betrachtet man die Gleichung (32) dann stellt man fest, dass die Summe der *reduzierten Wärmemengen* Q/T konstant bleibt. Setzt man $\Delta Q = T\Delta S$ dann gilt also für reversible Prozessführung

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad \Rightarrow \quad \delta Q = T\delta S_{\text{aust}} \quad (39)$$

Bemerkungen zum Gebrauch des Wortes Wärme: Man könnte grundsätzlich die Größe TdS als Wärme bezeichnen. Ich habe sie in diesem Skript als verallgemeinerte Wärme bezeichnet, denn im klassischen Sprachgebrauch wird Wärme unterschiedlich verwendet.

- Bei reversibler Prozessführung wie in Gleichung (39) ist $\delta Q = T\delta S_{\text{aust}}$ und somit

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} + \delta S_{\text{erz}}$$

für irreversible Prozesse ist also $dS > \frac{\delta Q}{T}$

- *Reibungswärme:* Hier wird Entropie nur erzeugt, nicht ausgetauscht. Die mechanische Energie nimmt ab, gleichzeitig nimmt die innere Energie um $dU = TdS$ zu. Hier ist also $\delta Q = T\delta S_{\text{erz}}$.
- *Joulesche Wärme:* Ein Draht wird durch einen elektrischen Strom erwärmt. Die elektrische Energie des Systems Batterie+Draht nimmt ab, gleichzeitig nimmt die innere Energie um $T\delta S_{\text{erz}}$ zu.
- *Lösungswärme:*
 $T\delta S_{\text{erz}}$ wird positiv, die chemische Energie $\mu_{\text{fest}}dN_{\text{fest}} + \mu_{\text{gelöst}}dN_{\text{gelöst}}$ um denselben Betrag ab.

Allgemein nennt man einen Ausdruck der Form $C \cdot dT$ Wärme, wenn erzeugte Entropie im Spiel ist, d. h. nur der zur Temperaturänderung führende Anteil von TdS wird im Fall nicht reversibler Prozesse als Wärme bezeichnet.

ZUSAMMENFASSUNG:

Bei reversiblen Prozessen gilt: Wärme = $T \delta S_{\text{aust}}$

Bei irreversiblen Prozessen gilt: Wärme = $T \frac{\partial S}{\partial T} dT = C dT$

Erster Hauptsatz: Unter Verwendung der Entropie kann der erste Hauptsatz für Systeme von idealen Gasen geschrieben werden in der Form:

$$dU = TdS - pdV \quad (40)$$

6. Kinetische Gastheorie

6.1. Modellvorstellung

In der kinetischen Gastheorie versucht man die Gasgesetze aus der Bewegung der Moleküle herzuleiten. Dazu nimmt man an, dass die Gasmoleküle keinerlei Kräfte (etwa elektrische) aufeinander ausüben. Die einzigen Wechselwirkungen zwischen den Gasteilchen sind voll elastische Stöße. Auch die Stöße der Gasteilchen gegen die Gefäßwände werden als voll elastisch angenommen. Des Weiteren soll das Eigenvolumen der Gasteilchen gegen das vom Gas eingenommene Volumen vernachlässigbar klein sein. Ein Gasteilchen bewegt sich also mit konstanter Geschwindigkeit bis es mit einem anderen Teilchen oder der Gefäßwand zusammenstößt.

Ein Gas besteht aus einer riesigen Anzahl von Teilchen. Sie liegt in der Größenordnung der AVOGADRO-Zahl $N_A = 6 \cdot 10^{23}$. Damit ist es ein hoffnungsloses Unterfangen für jedes Teilchen die Bewegungsgleichung aufzustellen und das das Gleichungssystem zu lösen. Man muss also zu statistischen Methoden greifen.

6.2. Statistische Kenngrößen

Werden bei N Messungen einer physikalischen Größe A die Werte A_1, \dots, A_N gemessen, dann ist

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} (A_1 + \dots + A_N)$$

das **arithmetische Mittel**. Sind die A_i nicht alle verschieden, dann kann jeder der Werte A_k je N_k mal gemessen werden. Dann kann man den Mittelwert schreiben als:

$$\langle A \rangle = \sum_k A_k \frac{N_k}{N} \quad \text{mit} \quad N = \sum_k N_k$$

Nun kann N als die Gesamtzahl der Messungen betrachtet werden, in der Sprache der Wahrscheinlichkeitsrechnung wäre dies die Zahl der *möglichen Fälle*, wogegen N_k die Zahl der *günstigen Fälle* darstellt, den Wert A_k zu messen. Das Verhältnis $p_k = N_k/N$ ist die Wahrscheinlichkeit den Wert A_k zu erhalten. Dann gilt:

$$\langle A \rangle = \sum_k A_k p_k \quad \text{mit} \quad \sum_k p_k = 1 \quad (41)$$

Bilden die Messwerte ein Kontinuum, wie es etwa bei Ortsmessungen und Geschwindigkeitsmessungen vorkommt, dann geht man wie üblich von der Summe zum Integral über, definiert also für eine kontinuierliche Messgröße x :

$$\langle x \rangle = \int x dp = \int x f(x) dx \quad \text{mit} \quad \int f(x) dx = 1 \quad \text{und} \quad dp = f(x) dx = \frac{dN}{N} \quad (42)$$

Dabei ist $f(x)$ die zugehörige **Wahrscheinlichkeitsdichte**. Bei einer Ortsgröße x ist dann $dp = f(x)dx$ die Wahrscheinlichkeit eine Messung im Intervall $[x, x + dx]$ zu machen.

Man kann demnach die Wahrscheinlichkeitsdichte auch in der Form

$$f(x) = \frac{dp}{dx} \quad \text{und} \quad p(x) = \int_{-\infty}^x f(x)dx$$

schreiben, also als Ableitung der **Verteilungsfunktion** $p(x)$. Dann ist $p(x)$ die Wahrscheinlichkeit einen Wert im Bereich $-\infty \leq x$ zu erhalten. Im diskreten Fall, wo nur die Werte x_1, x_2, \dots möglich sind, wird die Verteilungsfunktion zu einer Summe.

$$p(x) = \sum_{x_i \leq x} p_i \quad \text{wo} \quad p_i = \text{Wsk für } x_i$$

Es gibt zwei Arten, mit Wahrscheinlichkeiten umzugehen. Entweder man legt die Wahrscheinlichkeiten in einem System selbst fest, etwa unter Verwendung von Symmetriebetrachtungen wie bei einem Würfel, bei dem für jeden Ausgang die Wahrscheinlichkeit $1/6$ annimmt, und berechnet daraus die Wahrscheinlichkeiten interessierender Ereignisse – das ist Wahrscheinlichkeitsrechnung – oder man kennt die Verteilung der Wahrscheinlichkeiten nicht und versucht sie durch Stichproben zu schätzen – das ist Statistik.

Bei jeder Messreihe schwanken die Messungen mehr oder weniger um ihren Mittelwert. Um ein Maß für die Stärke dieser Abweichungen zu bekommen, bildet man die **mittlere quadratische Abweichung** oder **Varianz**

$$\langle (\Delta A)^2 \rangle = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle$$

Ihre Wurzel wird als **Standardabweichung** bezeichnet. (Einfach das Mittel der Abweichungen zu bilden, macht keinen Sinn, da es immer Null ist.)

6.3. Wichtige Verteilungen

Hier sollen nur die wichtigsten Formeln angegeben werden. Auf Herleitungen wird verzichtet. Sie stehen in allen Wahrscheinlichkeitsbüchern.

6.3.1. Binomialverteilung

Ein Zufallsexperiment (etwa Wurf eines Reissnagels) mit zwei möglichen Ausgängen (Treffer und Niete) werde N -mal wiederholt. Die Wahrscheinlichkeit für einen Treffer sei p , für eine Niete also $q = 1 - p$. Dann ist die Wahrscheinlichkeit genau k Treffer zu erzielen:

$$B_{N;p}(k) = \binom{N}{k} p^k q^{N-k} \quad \text{mit} \quad \binom{N}{k} = \frac{N!}{k!(N-k)!} \quad (43)$$

Der Mittelwert der Treffer und die Varianz sind dann

$$\mu = Np \quad \text{und} \quad \sigma^2 = Npq \quad (44)$$

6.3.2. Poissonverteilung

Die Poissonverteilung ist die Verteilung »seltener Ereignisse«. Sie entsteht als Grenzwert der Binomialverteilung, wenn $N \rightarrow \infty$ aber $Np \rightarrow \mu$ (Erwartungswert) gilt. Für sie gilt:

$$P_\mu(k) = \frac{\mu^k e^{-\mu}}{k!} \quad \text{mit} \quad \sigma^2 = \mu$$

ist die Wahrscheinlichkeit für genau k Treffer beim Mittelwert μ .

6.3.3. Normalverteilung

Die GAUSSsche Normalverteilung ist die Verteilung von kontinuierlichen Messwerten. Misst man die Größe einer Anzahl von Personen, oder die Länge der Halme eines Büschels Gras usw. dann sind die Messwerte normalverteilt (Dies ist eine Folge des sogenannten *zentralen Grenzwertsatzes* der Wahrscheinlichkeitsrechnung.) Die Normalverteilung hat bei einem Mittelwert μ und einer Standardabweichung σ die Dichte:

$$\varphi_{\mu,\sigma}(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (45)$$

Im Sonderfall $\mu = 0$ und $\sigma = 1$ spricht man von der *Standardnormalverteilung*.

Approximation: Für große N kann man die Binomialverteilung durch die Normalverteilung approximieren:

$$B_{N;p}(k) = \varphi_{Np;\sqrt{Npq}}(k)$$

6.4. Kinetische Deutung der Zustandsgleichung

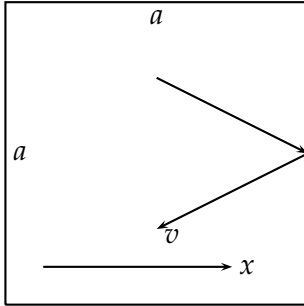
In einem Gas ist keine Richtung der Teilchenbewegung ausgezeichnet, daher macht man die Annahme, dass sich die Geschwindigkeiten auf alle Richtungen gleichmäßig verteilen. Für die Geschwindigkeit eines Teilchens gilt $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Da alle Richtungen gleich »häufig« sind, gilt für die Mittelwerte

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \quad (46)$$

Des Weiteren sind positive und negative Geschwindigkeitskomponenten gleich häufig, so dass man zusätzlich noch

$$\langle v_{x+}^2 \rangle = \langle v_{x-}^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle v^2 \rangle \quad (47)$$

annehmen darf, wobei v_{x+} eine Geschwindigkeitskomponente in positiver x-Richtung ist.



Ein Teilchen der Masse μ treffe auf die rechte Wand in nebenstehender Zeichnung und wird dort elastisch reflektiert. Dann beträgt der auf die Wand übertragene Impuls $2\mu|v_x|$. In der Zeit Δt treffen auf die rechte Einheitsfläche alle Teilchen, die sich im Volumen $1 \cdot |v_x|\Delta t$ befinden. Diese Zahl ist $\frac{1}{2}\mathcal{N}|v_x|\Delta t$, wobei der Faktor $\frac{1}{2}$ sich aus Gleichung (47) ergibt. Dabei ist \mathcal{N} die Teilchendichte, also die Zahl der Teilchen pro Volumeneinheit.

Der Druck ist Kraft pro Flächeneinheit und die Kraft ist Impuls pro Zeit. Damit kann man den Druck auf die Wand berechnen:

$$p = 2\mu|v_x| \cdot \frac{1}{2}\mathcal{N}|v_x| = \mathcal{N}\mu v_x^2 = \mathcal{N}\mu\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3}\mathcal{N}\mu\langle v^2 \rangle \quad \text{oder} \quad pV = \frac{1}{3}N\mu\langle v^2 \rangle \quad (48)$$

Gleichung (48) ist die **Gaskinetische Grundgleichung**. N ist die Gesamtzahl der Teilchen.

Bei dieser Herleitung wird nicht direkt ersichtlich, weshalb man hier den Mittelwert der v^2 nehmen muss, also $\langle v^2 \rangle$ und nicht $\langle v \rangle^2$. Deshalb noch eine etwas anspruchsvollere Herleitung:

Es sei $a(v_x)dv_x$ die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit, deren x-Komponente der Geschwindigkeit zwischen v_x und $v_x + dv_x$ liegt. Die Anzahl der Teilchen mit einer Geschwindigkeit in diesem Bereich, die auf eine Flächeneinheit der Wand in der Zeiteinheit auftreffen, ist $v_x a(v_x)dv_x$. Die Impulsänderung der Moleküle dieser Gruppe ist $2\mu v_x \cdot a(v_x)v_x dv_x$. Damit ergibt sich der Gesamtdruck zu

$$p = \int_0^{\infty} 2\mu v_x^2 a(v_x) dv_x = \mu \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 a(v_x) dv_x = \mu \mathcal{N} \langle v_x^2 \rangle$$

Diese Gleichung kann man auf die kinetische Energie umschreiben. Die kinetische Energie eines Teilchens ist $\epsilon = \frac{1}{2}\mu v^2$, die Energie aller Moleküle also $U = \langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle$, wobei $m = N\mu = NV\mu$ die Gesamtmasse ist.

Vergleicht man die gaskinetische Grundgleichung (48) mit der Zustandsgleichung idealer Gase (8), so erkennt man, dass

$$\frac{1}{3}N\mu\langle v^2 \rangle = nRT = NkT$$

ist. Hier war n die Zahl der Mole und R die allgemeine Gaskonstante. Geht man von der Molzahl mittels $N = nN_A$ auf die Teilchenzahl über, dann findet man für

die so definierte **Boltzmann-Konstante** $k = R/N_A = 13,8 \cdot 10^{-24} \text{ J/K}$. Des Weiteren stellt man fest, dass $kT = \frac{1}{3}\mu\langle v^2 \rangle$ ist. Daraus erhält man

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\mu\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$$

Damit ist die Energie des Gases mit der Temperatur verknüpft. Unser hier betrachtetes ideales Gas besitzt als einzige Energie die kinetische Energie der Moleküle, diese stellt also die innere Energie des Gases dar. Damit ist

$$U = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT = c_V T = c_V m T \quad (49)$$

Dies stimmt mit den Ausführungen von Gleichung (22) überein, denn wir haben hier drei Freiheitsgrade, also $\kappa = 5/3$. Man kann noch etwas mehr sehen: Da ja nach Gleichung (46) $\langle v_x^2 \rangle = \langle v^2 \rangle/3$ ist, ist entsprechend $\mu\langle v_x^2 \rangle/2 = kT/2$. Das ist die Energie eines Teilchens pro Freiheitsgrad. Die Energie pro Mol und Freiheitsgrad ist also das N_A -fache dieser Energie, somit $\frac{1}{2}N_A kT = \frac{1}{2}RT$. Eine Temperaturerhöhung um 1° erhöht also die Energie pro Mol und Freiheitsgrad um $R/2$. Damit trägt jeder Freiheitsgrad zur molaren Wärmekapazität den Betrag $R/2$ bei. Ist nun i die Zahl der Freiheitsgrade, dann gilt:

$$c_V = i \cdot \frac{R}{2} \quad \text{und} \quad c_p = (i+2)\frac{R}{2} \quad \Rightarrow \quad \frac{c_p}{c_V} = \frac{i+2}{i} \quad (50)$$

wobei die zweite Beziehung aus Gleichung (21) folgt.

Damit gilt:

Die innere Energie idealer Gase ist nur von der Temperatur abhängig. Auf jeden Freiheitsgrad eines Gasteilchens entfällt der Energieanteil $\frac{1}{2}kT$. Jeder Freiheitsgrad trägt den Betrag $\frac{1}{2}R$ zur molaren Wärmekapazität bei.

Betrachtet man Gase etwas genauer, dann stellt man fest, dass diese Beziehungen auch für mehratomige Moleküle gelten. Die bisher betrachteten kugelförmigen Teilchen entsprechen einatomigen Molekülen, zweiatomige Moleküle haben die Form einer Hantel und dementsprechend fünf Freiheitsgrade, denn es kommen noch Rotationen um zwei Achsen hinzu (die Energie der Rotation um die Längsachse der Hantel ist vernachlässigbar). Bei noch mehr Atomen hat man dann sechs Freiheitsgrade, denn nun kann das Atom um drei Achsen rotieren. Da mehratomige Moleküle nicht nur Translations- und Rotationsbewegungen ausführen können, sondern auch Schwingungsbewegungen, kann diese Betrachtung nicht sonderlich genau sein.

Dulong-Petitsche Regel: Messungen zeigen, dass die molare Wärmekapazität sehr vieler Stoffe etwa den Wert $c = 3R$ hat. Dies gilt besonders für feste Stoffe. Aus-

nahmen von dieser Regel nähern sich diesem Wert bei hohen Temperaturen. Damit ist \mathcal{C}_V bei festen Körpern vom chemischen Charakter weitgehend unabhängig.

Im festen Körper schwingen die Teilchen um ihre Gleichgewichtslage im Kristallgitter; sie haben also 3 Freiheitsgrade der Translation und damit die mittlere kinetische Energie $\frac{3}{2}RT$ pro Mol. Bei diesen Schwingungen ist aber auch potentielle Energie im Spiel, deren Mittelwert gleich dem der kinetischen Energie ist (Stichwort: Virialsatz). Damit kommt man auf die experimentell ermittelten $3R$.

Bei tieferen Temperaturen werden diese Überlegungen falsch, da dann quantenmechanische Effekte die Regie übernehmen. Die Werte von \mathcal{C}_V streben in der Nähe des absoluten Nullpunkts gegen Null. Bei sehr tiefen Temperaturen gilt $\mathcal{C}_V \approx \mathcal{C}_p = aT^3$.

6.5. Maxwell-Verteilung

Es sei $f(\boldsymbol{v}) d\tau = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$ die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen mit einer Geschwindigkeit zwischen (v_x, v_y, v_z) und $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$ anzutreffen. f ist also eine Wahrscheinlichkeitsdichte. Deshalb ist der Mittelwert des Geschwindigkeitsquadrats

$$\langle v^2 \rangle = \iiint v^2 f(\boldsymbol{v}) d\tau = \frac{3kT}{\mu} \quad (\text{vgl. (49)}) \quad (51)$$

Da im Gas die Geschwindigkeiten in den einzelnen Richtungen unabhängig sind, gilt der spezielle Multiplikationssatz, also

$$f(\boldsymbol{v}) d\tau = X(v_x) dv_x Y(v_y) dv_y Z(v_z) dv_z$$

Da alle Geschwindigkeitsrichtungen gleichwahrscheinlich sind, hängt f nur vom Betrag von v ab, also von v^2 : $f(\boldsymbol{v}) = g(v^2)$. Damit müssen auch die drei Funktionen X, Y und Z gleich sein. Damit hat man

$$f(\boldsymbol{v}) = g(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = h(v_x^2)h(v_y^2)h(v_z^2)$$

Insbesondere folgt: $g(v_x^2) = h(v_x^2)h(0)^2$, also unterscheiden sich g und h nur um einen konstanten Faktor $h(0)^2$

Weiter ist

$$g(v_x^2 + v_y^2) = h(v_x^2)h(v_y^2)h(0) = \frac{g(v_x^2)g(v_y^2)}{h(0)^3}$$

diese Gleichung ist von der Form $g(x+y) = kg(x)g(y)$. Dies ist die Funktionalgleichung einer Exponentialfunktion. Somit gilt:

$$f(\boldsymbol{v}) = g(v^2) = \alpha e^{-\beta v^2}$$

Aus einer Formelsammlung entnimmt man

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta v^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$$

Leitet man dieses Integral nach β zweimal ab, dann ergibt sich:

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \int_0^{\infty} e^{-\beta v^2} dv = \int_0^{\infty} v^2 e^{-\beta v^2} dv = \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \beta^{-3/2}$$

und

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \int_0^{\infty} v^2 e^{-\beta v^2} dv = \int_0^{\infty} v^4 e^{-\beta v^2} dv = \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \beta^{-5/2}$$

α und β bestimmen sich nun aus der Gleichung (51) und der Forderung, dass die Summe aller Wahrscheinlichkeiten 1 sein muss (mit $d\tau = 4\pi v^2 dv$, damit verwenden wir Kugelkoordinaten für die Geschwindigkeiten, was angebracht ist, da die Funktion g nur von v^2 abhängt. $d\tau$ ist das Volumen einer Kugelschicht der Dicke dv im »Geschwindigkeitsraum«, damit reduzieren sich die dreifachen Integrale auf einfache Integrale):

$$1 = \int_0^{\infty} \alpha e^{-\beta v^2} d\tau = \int_0^{\infty} \alpha e^{-\beta v^2} 4\pi v^2 dv = \pi \alpha \sqrt{\pi} \beta^{-3/2}$$

$$\frac{3kT}{\mu} = \int_0^{\infty} \alpha v^2 e^{-\beta v^2} d\tau = \int_0^{\infty} \alpha v^2 e^{-\beta v^2} 4\pi v^2 dv = 4\pi \alpha \int_0^{\infty} v^4 e^{-\beta v^2} dv = \frac{3}{2} \alpha \pi \sqrt{\pi} \beta^{-5/2}$$

Dividiert man die letzte Gleichung durch die vorletzte, dann erhält man

$$\frac{3kT}{\mu} = \frac{3}{2} \beta^{-1} \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{\mu}{2kT}$$

Setzt man das in die vorletzte Gleichung ein, dann bekommt man $\alpha = (\beta/\pi)^{3/2}$

Damit haben wir die gesuchte Verteilungsfunktion gewonnen:

$$W(v) dv = f(v) 4\pi v^2 dv = \sqrt{\frac{8\mu}{\pi kT}} \left(\frac{\mu v^2}{2kT} \right) \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2kT}\right) dv \quad (52)$$

Die hier erhaltene **Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung** liefert die Wahrscheinlichkeit $W(v)dv$, ein Teilchen mit einer Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ anzutreffen. Man beachte, dass sowohl im Exponenten als auch im Vorfaktor das Verhältnis der kinetischen Energie $\frac{1}{2}\mu v^2$ und der »thermischen Energie« kT vorkommt. Der Vorfaktor lässt sich noch zusammenfassen, dann bekommt man:

$$\frac{dP}{dv} = W(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2kT}\right) \quad (53)$$

Die Abb. 7 zeigt diese Wahrscheinlichkeitsdichte für Sauerstoff, wobei v in m/s und $W(v)$ in Prozent angegeben ist.

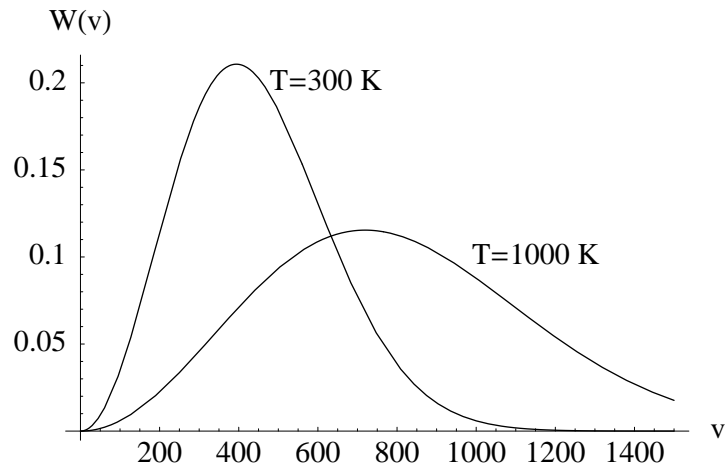


ABB. 7 Maxwellverteilung für Sauerstoff bei 300 K und 1000 K

Wie interpretiert man so eine Wahrscheinlichkeitsdichte? Die Wahrscheinlichkeiten erhält man als Flächen unter der Kurve. Die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen mit genau der Geschwindigkeit 600 m/s anzutreffen ist immer Null, dagegen ist die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen im Bereich zwischen 550 m/s und 650 m/s anzutreffen gleich der Fläche unter der Kurve in diesem Bereich. Die gesamte (ins Unendliche reichende) Fläche unter der Kurve ist immer 1, denn sie ist gleich der Wahrscheinlichkeit ein Teilchen mit einer Geschwindigkeit zwischen Null und Unendlich anzutreffen, und das ist sicher. Die Ordinate der Kurve selbst ist also keine Wahrscheinlichkeit. $P(v)$ ist wieder die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen mit einer Geschwindigkeit kleiner als v anzutreffen.

Verschiedene Geschwindigkeitsmittelwerte: Wer gern integriert und rechnet, kann folgende Aussagen nachweisen:

- a) Die Wurzel aus dem Mittelwert der Quadrate der Geschwindigkeiten (englisch »root mean square«) ist gegeben durch:

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{\mu}}$$

- b) Der wahrscheinlichste Wert (englisch: »maximal probability«) also das Maximum der Maxwellkurve liegt bei

$$v_{\text{mp}} = \sqrt{\frac{2kT}{\mu}}$$

c) Die mittlere Geschwindigkeit ist gegeben durch

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v W(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$$

Aus diesen Daten folgt $v_{\text{mp}} < v_{\text{rms}}$ und $v_{\text{rms}} = 1,086\langle v \rangle$. Man sieht, dass selbst für so was einfaches wie eine »Durchschnittsgeschwindigkeit« verschiedene Deutungen möglich sind.

6.6. Mittlere freie Weglänge

Wir betrachten etwas idealisierend die Teilchen als ideale Kugeln mit dem Durchmesser d . So kann man etwa für Helium einen Durchmesser von 0,22 nm und für Argon 0,36 nm annehmen. Zwei Atome werden zusammenstoßen, wenn sich ihre Mittelpunkte auf einen Abstand kleiner gleich d annähern.

Ein Atom das die große Entfernung L durchläuft, »grast« einen »Schlauch« der Größe $\pi d^2 L$ ab, in dem Sinn, dass es mit jedem Teilchen, das in diesem Volumen liegt zusammenstößt. Wenn N die Teilchendichte ist, dann ist die durchschnittliche Zahl der Teilchen in diesem Volumen $N\pi d^2 L$. Das ist gerade die Zahl der Zusammenstöße. Die mittlere Entfernung zwischen zwei Stößen ist dann:

$$\Lambda = \frac{L}{N\pi d^2 L} = \frac{1}{N\pi d^2} \quad (54)$$

diese Länge nennt man **mittlere freie Weglänge**. In dieser einfachen Herleitung wurden die Geschwindigkeiten der anderen Atome nicht mit berücksichtigt, weil es sonst sehr kompliziert würde, ihre Berücksichtigung würde auf einen zusätzlichen Faktor $\sqrt{2}$ im Nenner führen.

Beispiel: Für einen Atomdurchmesser von $d = 0,22$ nm (Helium) ist $\pi d^2 = 3,14 \cdot (0,22 \cdot 10^{-9})^2 \text{ m}^2 = 1,52 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$

Bei Normalbedingungen 0°C und 760 Torr hat ein Mol idealer Gase 22,4 Liter, die Teilchendichte ist dann also $N_0 = N_A/0,022 \text{ m}^3 = 2,7 \cdot 10^{25} / \text{m}^3$. Daraus erhält man für die mittlere freie Weglänge $\Lambda \approx 250$ nm. Dieser Wert ist etwa 1000 mal größer als der Teilchendurchmesser.

Die Stoßfrequenz ist dann:

$$\frac{v_{\text{rms}}}{\Lambda} \approx \frac{1000 \text{ m/s}}{10^{-7} \text{ m}} \approx 10^{10} / \text{s}$$

6.7. Energieverteilung

Die Energie eines Teilchens ist ja $E = \frac{1}{2}\mu v^2$. Daraus folgt $dE = \mu v dv$. Nun substituieren wir damit die Maxwell-Verteilung von Gl. (53), indem wir alle v und dv

durch E und dE ersetzen:

$$\frac{dP}{dE} = \frac{dv}{dE} \frac{dP}{dv} = \frac{1}{\mu \sqrt{2E/\mu}} 4\pi \frac{2E}{\mu} \left(\frac{\mu}{2kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

Fasst man die Potenzen zusammen, dann bekommt man die Verteilung der kinetischen Energie:

$$W(E)dE = 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} \sqrt{E} e^{-E/kT} dE \quad (55)$$

Wieder ist $W(E)dE$ die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen mit einer Energie zwischen E und $E + dE$ anzutreffen.

Diese Gleichung besteht aus zwei wesentlichen Faktoren: dem Exponentialterm und dem Wurzelterm. Der eine Teil – die *Zustandsdichte* – ist für ein ideales Gas proportional zu \sqrt{E} und gibt Auskunft welche Energien möglich sind, der Exponentialterm gibt Auskunft über die Wahrscheinlichkeit, mit der ein bestimmter Zustand besetzt wird. Dies soll nun genauer betrachtet werden.

6.7.1. Maxwell-Boltzmann-Faktor

Der Maxwell-Boltzmann-Faktor ist definiert als:

$$f_{MB} = C e^{-E/kT} \quad \text{wo } C = \text{konst} \quad (56)$$

Er gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Zustand der Energie E besetzt ist, d. h., dass ein Teilchen mit dieser Energie angetroffen wird. Um das einzusehen, nimmt man etwa an, die Gesamtenergie verteile sich (der Einfachheit halber) auf zwei Teilchen der Energien E_1 und E_2 . Die Wahrscheinlichkeiten für diese Energien seien $P(E_1)$ und $P(E_2)$. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass Teilchen 1 die Energie E_1 und Teilchen 2 die Energie E_2 hat gerade das Produkt der Wahrscheinlichkeiten, also $P(E_1)P(E_2)$. Wenn im System alle Energieverteilungen gleich wahrscheinlich sind, dann ist $P(E_1)P(E_2)$ eine Funktion von $E_1 + E_2$. So kann man etwa 10 Energieeinheiten aufteilen als $(0|10)$, $(1|9)$, \dots , $(10|0)$, und es muss gelten $P(0)P(10) = P(1)P(9) = \dots$. Die Bedingung $P(E_1)P(E_2) = f(E_1 + E_2)$ ist aber gerade die Funktionalgleichung der Exponentialfunktion, damit hat Wahrscheinlichkeit die Form der Gl. (56). Der Nenner hat die Aufgabe das Argument der Exponentialfunktion dimensionslos zu machen und C ist ein Normierungsfaktor.

Beispiel: In Atomen ist die Energie der Elektronen gequantelt, also sind nur abzählbar viele Zustände möglich. Die Energie des ersten angeregten Zustands ist etwa 10 eV höher als die des Grundzustands.

Die Wahrscheinlichkeit ein Elektron im Grundzustand anzutreffen ist gegeben durch $P_0 = C e^{-E_0/kT}$; im ersten angeregten Zustand analog $P_1 = C e^{-E_1/kT}$. Bei

Raumtemperatur (17°) ist $kT = 1/40 \text{ eV}$, damit ist das Verhältnis der Elektronen im angeregten und im Grundzustand

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{C e^{-E_1/kT}}{C e^{-E_0/kT}} = e^{(E_0-E_1)/kT} = e^{-400}$$

somit sind praktisch alle Elektronen im Grundzustand.

Will man die Temperatur bestimmen, bei der 1% der Elektronen im angeregten Zustand ist, dann muss gelten

$$e^{(E_0-E_1)/kT} = 0,01 \Rightarrow \frac{10 \text{ eV}}{kT} = \ln(0,01) \Rightarrow kT \approx 2 \text{ eV} \Rightarrow T = 2 \cdot 10^4 \text{ K}$$

Das sind Temperaturen, wie im Innern der Sonne.

6.7.2. Die Zustandsdichte

Der Boltzmann-Faktor gibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmter Zustand besetzt ist, aber keine Information, welche Zustände überhaupt möglich sind. Die Anzahl der möglichen Zustände hängt von der Energie des Teilchens ab. Ein Gasmolekül mit 10 eV hat mehr mögliche Zustände zur Auswahl als eines mit nur 1 eV. Dies liegt daran, dass unsere Welt quantisiert ist.

Die Zahl der möglichen Zustände (N_s) hängt von der Energie ab. Die Zustandsdichte $\rho(E)$ ist die Anzahl der Zustände pro Volumeneinheit, definiert als $n_s = N_s/V$ mit einer Energie zwischen E und $E + dE$.

$$\rho(E) = \frac{dn_s}{dE} \quad (57)$$

Das Produkt aus $\rho(E)$ und Boltzmann-Faktor f_{MB} liefert die Anzahl der Zustände pro Volumeneinheit (n) mit Energien zwischen E und $E + dE$, die *tatsächlich* besetzt sind.

$$\frac{dn}{dE} = \rho(E) f_{MB} = \frac{N}{V} W(E)$$

wo $W(E)$ die Wahrscheinlichkeit ist, ein Teilchen mit einer Energie zwischen E und $E + dE$ anzutreffen. $\frac{dn}{dE}$ und $W(E)$ sind praktisch dasselbe, beides sind Verteilungsdichten, nur ist erstere auf die Teilchenzahl N , letztere als Wahrscheinlichkeitsdichte auf 1 normiert.

Für ein ideales Gas ist somit die Zustandsdichte nach Gl. (55):

$$\rho(E) = \frac{dn_s}{dE} = \frac{N}{V} \cdot 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (58)$$

Interessant ist hier die Proportionalität zu \sqrt{E} . Wir haben angenommen, dass die Zustandsdichte auch zur Teilchenzahl N proportional sei. Das ist nur so lange richtig, wie die Teilchen unterscheidbar sind, was beim idealen Gas erfüllt ist,

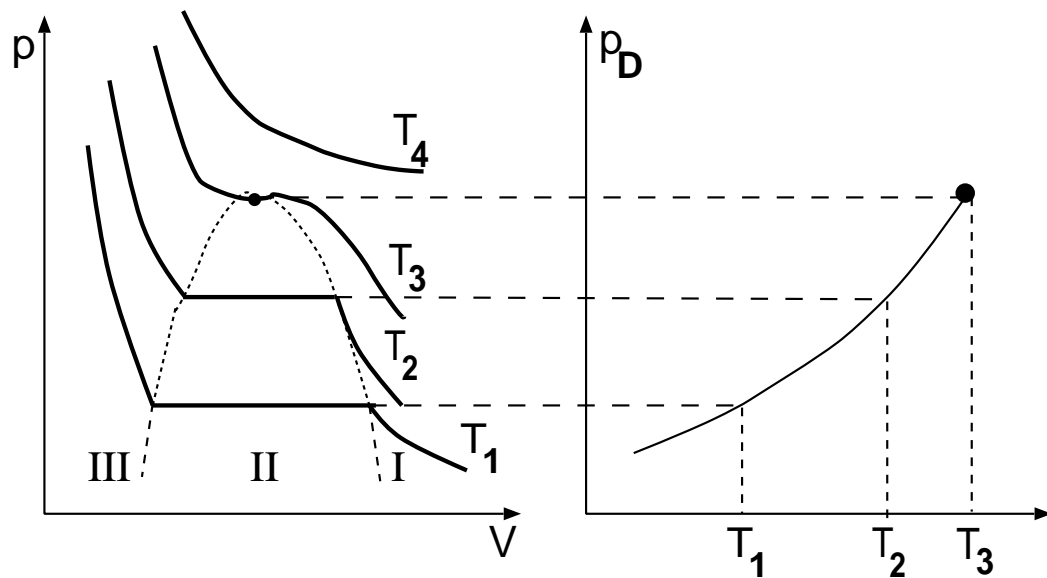


ABB. 8 Phasenübergang flüssig – gasförmig. Links ist der Druck in Abhängigkeit vom Volumen, rechts der Sättigungsdampfdruck in Abhängigkeit von der Temperatur angezeigt

hier kann man die Teilchen (zumindest im Prinzip) durch ihren Aufenthaltsort unterscheiden. Ist dagegen N/V groß, also der durchschnittliche Abstand zweier Teilchen nicht mehr groß gegen die Größe der Teilchen, dann können die Teilchen nicht mehr als unterscheidbar angesehen werden, und die Gleichung (58) muss modifiziert werden. Das ist das Thema der Quantenstatistik.

7. Dämpfe und Flüssigkeiten

Bisher hatten wir ausschließlich ideale Gase betrachtet. Nun wenden wir uns den Phasenübergängen fest – flüssig – gasförmig zu.

7.1. Dampfdruck

Bringt man eine Flüssigkeit in ein Gefäß, das keine Luft mehr enthält, so verdampft immer ein gewisser Anteil der Flüssigkeit, wie etwa bei einem klassischen Quecksilberbarometer. Vergrößert man das zur Verfügung stehende Volumen immer weiter, dann wird ein immer größerer Anteil der Flüssigkeit verdampfen, entsprechen kondensiert der Dampf wieder, wenn man das Volumen verkleinert. Der Kernpunkt dabei ist, dass jede Flüssigkeit einen charakteristischen **Dampfdruck** hat. Es verdampft oder kondensiert je nach zur Verfügung stehendem Volumen immer so viel, bis der Dampfdruck seinen »Lieblingwert« erreicht hat. Dieser Dampfdruck wird natürlich von der Temperatur abhängen,

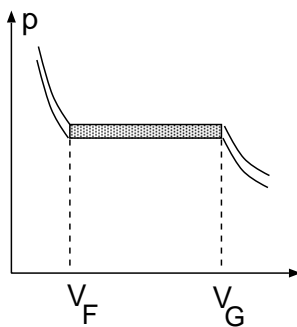
denn die Verdampfung ist ja eine Folge der Tatsache, dass ein Anteil der Moleküle so schnell ist, dass er die Flüssigkeit gegen die Anziehung an der Oberfläche verlassen kann.

Solange sowohl Flüssigkeit als auch Dampf vorhanden sind, hat man den nur von der Temperatur abhängigen **Sättigungsdampfdruck**. Sobald dagegen alle Flüssigkeit verdampft ist, nimmt wie bei Gasen der Druck mit wachsendem Volumen ebenfalls ab. Man hat **ungesättigte** Dämpfe.

In der Abb. 8 ist der Verlauf des Drucks gezeigt in Abhängigkeit vom Volumen. Unterhalb der gestrichelten parabelförmigen Linie im linken Bild ist der Bereich II, in dem Gas und Flüssigkeit gemeinsam vorhanden sind. Im Bereich III hat man keinen Dampf und im Bereich I hat man nur Dampf. Die dicken Punkte in den Abbildungen markieren den sogenannten **kritischen Punkt**, bis zu dieser Temperatur ist die Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf möglich. Die Dampfdruckkurve im rechten Bild endet hier. Man spricht von der Dampfdruckkurve, müsste allerdings genauer Sättigungsdampfdruckkurve sagen.

Clausius-Clapeyronsche Gleichung Bei der Verdampfung wird Arbeit gegen die Anziehungskräfte der Teilchen untereinander verrichtet. Dadurch wird also Wärme verbraucht. Die Wärme, die man der Einheitsmasse der Flüssigkeit zuführen muss, um sie bei konstanter Temperatur zu verdampfen, nennt man **spezifische Verdampfungswärme** λ . Sie hängt von der Temperatur T , der Änderung des Dampfdrucks mit der Temperatur dp/dT , und den spezifischen Volumina (Kehrwerte der Dichten) v_D und v_F von Dampf und Flüssigkeit ab. Diese Beziehung ist die *Clausius-Clapeyronsche Gleichung*. Sie lautet:

$$\lambda = T \cdot \frac{dp}{dT} (v_D - v_F) \quad (59)$$



Zur Herleitung führt man einen Kreisprozess an der schraffierten Fläche im Uhrzeigersinn durch. Es handelt sich bei diesem Diagramm um dasselbe wie in Abb. 8 links, nur sind diesmal die Temperaturen $T - dT$ und T nur infinitesimal verschieden. Die kurzen senkrechten Stücke werden durch Adiabaten angenähert, was egal ist, da sie ja nur infinitesimal kurz sind. Bei diesem Kreisprozess gilt die Bilanz:

$$\delta W = dp(V_G - V_F) = \eta \delta Q = \frac{dT}{T} \lambda$$

Das erste Gleichheitszeichen folgt aus der Tatsache, dass die Arbeit gleich der schraffierten Fläche ist; da der Kreisprozess reversibel ist, folgt das zweite Gleichheitszeichen mit dem idealen Wirkungsgrad η des Carnotprozesses. Der Carnotsche Wirkungsgrad ist aber $\eta = dT/T$, und δQ ist die bei der oberen Temperatur

bei konstantem Druck zugeführte Wärme. Diese ist aber gerade die Verdampfungswärme, wenn ein System von Einheitsmasse betrachtet. Dann stimmen die Volumina mit den spezifischen Volumina überein, und nach einer simplen Umstellung steht die Klapperformel da.

7.2. Die Van der Waals Gleichung

Die Van der Waals Zustandsgleichung behandelt reale Gase, also solche, bei denen man die Anziehungskräfte zwischen den Teilchen und das Eigenvolumen der Teilchen nicht mehr vernachlässigen kann. Sie ist somit gut zur Beschreibung von Dämpfen und sogar Flüssigkeiten geeignet. Sie lautet bezogen auf ein Mol Stoff:

$$\left(p + \frac{a}{\mathcal{V}^2}\right) (\mathcal{V} - b) = RT \quad (60)$$

Dabei ist $\mathcal{V} = V/n$ das Volumen pro Mol. Im Vergleich zur Gasgleichung $p\mathcal{V} = RT$ sind hier »Korrekturen« angebracht worden: Zu dem äußeren Druck p kommt noch der sogenannte Binnendruck a/\mathcal{V}^2 dazu, der auf die Anziehungskräfte der Teilchen untereinander zurückzuführen ist. Vom Volumen ist ein Betrag für das Eigenvolumen der Teilchen abzuziehen. b heißt das *van der Waalssche Kovolumen*, es ist etwa das vierfache Eigenvolumen der Teilchen.

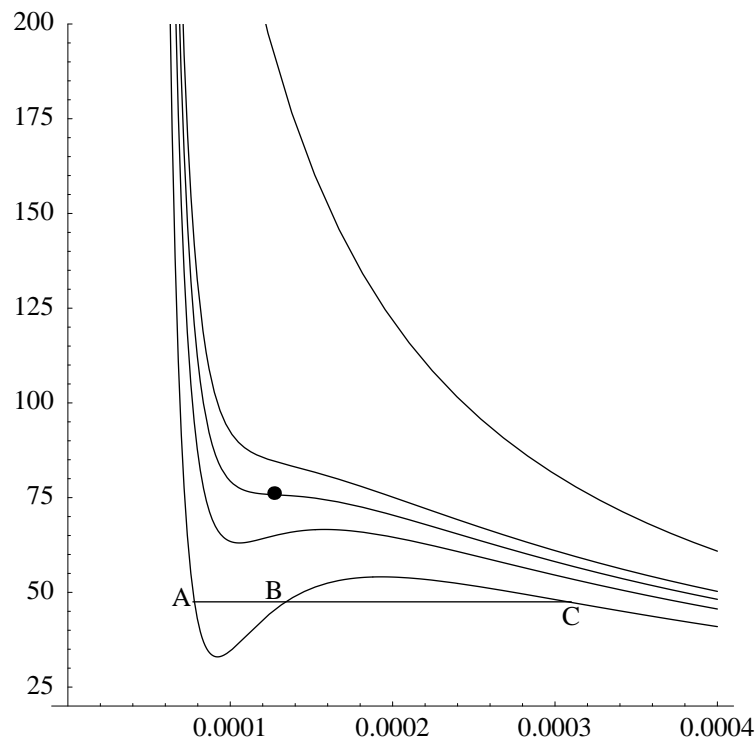


ABB. 9 p-V-Diagramm der van der Waals Gleichung

In Abb. 9 sind Schaubilder der van der Waals Gleichung des Kohlendioxids gezeichnet. Im Kuchling findet man für die Parameter $a = 0,36 \text{ Nm}^4/\text{mol}^2$ und $b = 4,25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$. Hier ist das Volumen in m^3/mol und der Druck in bar aufgetragen. Die Kurven entsprechen verschiedenen Temperaturen und zwar von unten nach oben der Reihe nach 0°C , 20°C , 31°C und 40°C . Die letzte Kurve ganz rechts oben zeigt zum Vergleich die Isotherme des idealen Gases bei 0°C .

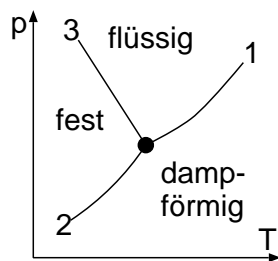
Vergleicht man das mit der Abb. 8 links, dann sieht man, dass sie die Realität ganz gut beschreibt, allerdings sollte es im Sättigungsbereich einen horizontalen Verlauf geben. Diese Horizontale ABC erhält man wenn man sie so zieht, dass die von Schaubild und Gerade eingeschlossene Fläche zwischen A und B gleich groß ist wie die zwischen B und C. Dies ist die *Maxwellsche Regel*.

Der dicke Punkt auf der 31°C -Kurve ist wieder der *kritische Punkt*, bei höheren Temperaturen hat man kein flüssiges Kohlendioxid mehr. Die Ermittlung der Werte des kritischen Punkts ist eine schöne Aufgabe zur Kurvendiskussion einer Funktionenschar. Dazu löst man die van der Waals Gleichung nach p auf. Der kritische Punkt ist ein Wendepunkt mit waagrechter Tangente. Ihn zu ermitteln ist kein Kunststück, deshalb gebe ich nur das Ergebnis an:

$$p_k = \frac{a}{27b^2} \quad v_k = 3b \quad T_k = \frac{8a}{27Rb} \quad (61)$$

In der Praxis ermittelt man die Parameter a und b aus den Messwerten für den kritischen Punkt.

7.3. Koexistenz von drei Phasen



Es besteht die Möglichkeit, dass ein Stoff in allen drei Phasen (fest, flüssig und gasförmig) gleichzeitig vorliegt. So kann Wasser etwa als Eis, Wasser und Wasserdampf gleichzeitig vorliegen. Damit die feste und die flüssige Phase koexistieren können, müssen ihre Dampfdrucke gleich sein, sonst würde die Phase mit dem höheren Dampfdruck in die mit dem niedrigeren Dampfdruck übergehen. Damit ist die Koexistenz nur bei einer einzigen Temperatur/Druck-Kombination möglich.

Diesen Punkt bezeichnet man als den **Tripelpunkt**. Für Wasser liegt der Tripelpunkt bei $0,0075^\circ\text{C}$ und $4,6 \text{ Torr} = 613 \text{ Pa}$. In der Abbildung stellt die Kurve 1 die Dampfdruckkurve des flüssigen Wassers, die Kurve 2 die des Eises dar. Kurve 3 beschreibt die Abhängigkeit des Schmelzpunkts des Eises vom Druck. Dadurch wird das Diagramm in drei Bereiche aufgeteilt, in denen nur die flüssige, die feste oder die dampfförmige Phase existieren können. In diesen Bereichen kann p und T in weiten Grenzen verändert werden, man darf halt nur nicht in ein anderes Gebiet kommen. Der Zustand hat dann zwei Freiheitsgrade.

Sobald aber zwei Phasen gleichzeitig vorhanden sein sollen, sind p und T nicht mehr weitgehend voneinander unabhängig, sondern der Zustand wird durch einen Punkt auf einer der Linien 1, 2 oder 3 liegen. Der Zustand hat dann nur noch einen Freiheitsgrad, da durch die Festlegung z. B. von T der Druck p mitbestimmt wird.

Im Tripelpunkt, wo alle drei Phasen vorliegen, hat man überhaupt keine Wahl mehr, also ist die Zahl der Freiheitsgrade hier Null.

Für die Freiheitsgrade f , die Zahl der Komponenten k und die Zahl der Phasen p gilt die **Gibbsche Phasenregel**:

$$f = k + 2 - p$$

7.4. Oberflächenspannung

EINFÜHRUNG UND DEFINITION

Die schon bei der Van der Waals Gleichung angesprochenen Kräfte zwischen den Molekülen bedingen insbesondere bei Flüssigkeiten eine Oberflächenspannung. Diese Kräfte haben nur eine sehr begrenzte Reichweite von ca. 10 nm, also etwa 30 Molekülradien (ein Atom hat im Durchschnitt einen Durchmesser von 0,3 nm). Für Moleküle, die sich im Innern der Flüssigkeit befinden, heben sich diese – von den umgebenden Molekülen ausgehenden – Kräfte auf, aber die nahe der Oberfläche befindlichen Moleküle erfahren eine Kraft, die ins Innere der Flüssigkeit und senkrecht zur Oberfläche gerichtet ist. Natürlich erfahren die Moleküle auch eine Kraft von den Molekülen der Substanz auf der anderen Seite der Oberfläche, die diese Anziehungskraft schwächen.

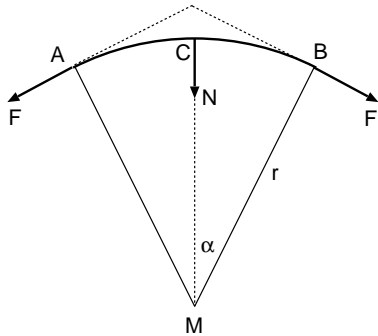
Die an einem Oberflächen-Molekül angreifenden tangentialen Komponenten der Kräfte rufen nun in der Oberfläche eine Spannung hervor, durch die eine *möglichst kleine Oberfläche* angestrebt wird. Die Oberfläche ist also vergleichbar mit einer gespannten Gummihaut, aber mit einem ganz wesentlichen Unterschied: Bei der Gummihaut nimmt die Spannung zu, wenn man sie verformt, aber die durch die Oberflächenspannung bedingte Kraft ist immer gleich, egal ob man die Oberfläche vergrößert oder verkleinert.

Zur Vergrößerung der Oberfläche muss Arbeit aufgewendet werden, denn es müssen Moleküle gegen die rücktreibende Kraft zur Oberfläche transportiert werden. Wird dabei ein Linienelement ds um dx senkrecht zu ds verschoben, so ist die dazu notwendige Arbeit

$$dW = \sigma ds dx = \sigma dA \quad \Rightarrow \quad \sigma = \frac{dW}{dA} = \frac{F d\ell}{s d\ell} = \frac{F}{s} \quad (62)$$

Diese Gleichung kann als Definition der Oberflächenspannung betrachtet werden. Die Oberflächenspannung ist also die Arbeit, die man benötigt, um die Oberfläche um eine Flächeneinheit zu vergrößern. Die andere Interpretation ist die Kraft

tangential zur Oberfläche pro Längeneinheit. Bei dieser Umformung muss man sich vorstellen, man hätte die Fläche eines Streifens der Länge ℓ und der Breite s durch Verlängern von ℓ um das Stück $d\ell$ vergrößert. Die Strecke s liegt also *senkrecht* zur Krafrichtung.



Nun betrachten wir einen ganz schmalen, kurzen Streifen der Länge $d\ell$ zwischen den Punkten A und B und der Breite ds . Am Ende dieses Streifens greifen die Tangentialkräfte der Oberflächenspannung an, sie ergeben als Resultierende die zum Mittelpunkt M des Krümmungskreises gerichtete Normalkraft N . Nun ist aber $F = \sigma ds$ und da α sehr klein ist auch $d\ell = 2r\alpha$. Da $N = 2F \sin \alpha = 2F\alpha = \frac{F d\ell}{r}$ ist folgt nun

$$N = \frac{\sigma d\ell ds}{r}$$

Nach Division dieser Gleichung durch $d\ell ds$, steht links die Kraft pro Fläche, also der Druck. Bei einer nicht nur in einer Richtung gekrümmten Fläche, mit der wir hier gerechnet haben, muss man auch den Beitrag zur dazu senkrechten Richtung, also die mittlere Krümmung der Fläche betrachten. Die Differentialgeometrie lehrt, dass die mittlere Krümmung einer Fläche den Krümmungskugelradius R hat, wobei

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$$

gilt, wo r_1 und r_2 die Hauptkrümmungsradien der Fläche darstellen. Das sind diejenigen Radien, die man so finden kann: Zuerst sucht man eine Richtung, in der der Krümmungskreis den größten Radius hat, dann eine Richtung, wo der kleinste Radius auftritt. Diese Richtungen stehen immer senkrecht aufeinander und diese Radien sind die gesuchten Hauptkrümmungsradien. Damit bekommt man für den durch die Oberflächenspannung bewirkten Druck:

$$p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (63)$$

MESSUNG DER OBERFLÄCHENSPANNUNG

Die Oberflächenspannung kann z. B. gemessen werden, indem man einen Rahmen mit einem feinen Draht in der Mitte in die Flüssigkeit taucht und dann die Kraft misst, die man zum Herausziehen des Rahmens aus der Flüssigkeit benötigt. Der Draht steht ja nun senkrecht zur Kraft, es bilden sich allerdings zwei Oberflächen auf der Flüssigkeitsoberfläche unterhalb des Drahtes, so dass die Kraft F zum Herausziehen durch die Gleichung

$$F = 2\sigma\ell$$

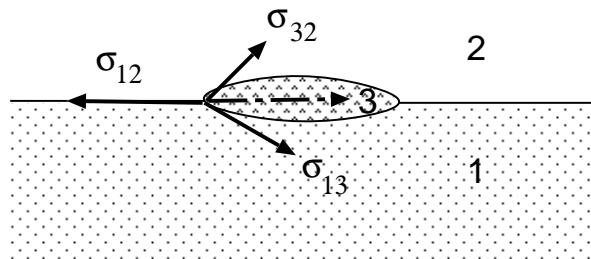
gegeben ist, wobei ℓ die Länge des Drahtes ist.

Bläst man eine Seifenblase vom Radius r auf, dann ist der Druck bei einer Kugel gegeben durch Gleichung (63) mit $r = r_1 = r_2$, wobei aber wieder ein Faktor 2 anzubringen ist, weil zwei Oberflächen – innen und außen – vorhanden sind. Dann ist

$$\sigma = \frac{pr}{4}$$

Durch Messung des Druck innerhalb der Blase kann also die Oberflächenspannung bestimmt werden.

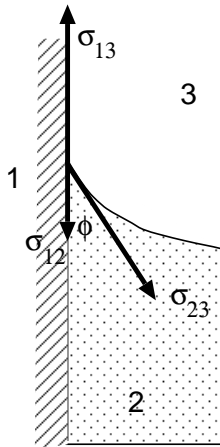
ÖLTROPFEN AUF WASSER



In obenstehendem Bild betrachten wir einen Öltropfen auf Wasser. Medium 1 ist das Wasser, Medium 2 die Luft und Medium 3 das Öl. An der »linken« Ecke des Tropfens greifen nun drei Oberflächenspannungen an: Zwischen Wasser und Luft ($\sigma_{12} = 72,5 \text{ mN/m}$), zwischen Öl und Luft ($\sigma_{23} = 32 \text{ mN/m}$) und zwischen Öl und Wasser ($\sigma = 18,2 \text{ mN/m}$).

Die Oberfläche des Tropfens versucht sich nun so einzurichten, dass die Resultierende der drei Spannungen auf die Wasseroberfläche fällt. Ist dann, wie hier, die Resultierende der Spannungen σ_{23} und σ_{13} kleiner als σ_{12} , dann läuft der Tropfen auseinander und bildet den bekannten Ölfilm. Die Ausbreitung endet erst, wenn sich eine einmolekulare Schicht gebildet hat. Bei weiterer Ausdehnung zerreißt diese.

KAPILLARITÄT



An der Grenze zu festen Wänden erfährt ein Flüssigkeitsmolekül auch anziehende Kräfte von den Molekülen der Wand. Hat sich ein Gleichgewicht ausgebildet, so liegen die im linken Bild gezeigten Oberflächenspannungen vor. Dann müssen sich σ_{12} , σ_{13} und die vertikale Komponente von σ_{23} gerade aufheben, also muss gelten:

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \phi \quad \Rightarrow \quad \cos \phi = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}}$$

Man erkennt, dass sich ein spitzer Winkel dann ergibt, wenn $\sigma_{13} > \sigma_{12}$ ist. Dann nennt man die Flüssigkeit benetzend. Wasser an Glas hat diese Eigenschaft. Dagegen ist für Quecksilber das Gegenteil richtig, hier ist ϕ stumpf, also ist der Quecksilberspiegel am Rande niedriger als in der Mitte.

Besonders in engen Röhren kann man die Kapillarität beobachten, der Wasserspiegel verbundener Röhren ist in der dünnsten Röhre am größten, weil das Wasser am Rande durch die Oberflächenspannung hochgezogen wird.

Für dünne Röhren können wir den Wasserspiegel als Teil einer Kugelfläche vom Kugelradius r auffassen, die Oberflächenspannung bewirkt dann den Druck $p = 2\sigma_{23}/r$ (nur halb so groß wie bei der Seifenblase, da nur eine Oberfläche). Im Falle von Wasser ist dieser Druck nach oben, bei Quecksilber nach unten gerichtet.

In einem Rohr mit Radius R ist die von der Oberflächenspannung $\sigma_{13} - \sigma_{12} = \sigma_{23} \cos \phi$ am Rohrumfang (Länge $2\pi R$) erzeugte vertikale Kraft ja dann $\sigma_{23} \cos \phi \cdot 2\pi R$. Sie muss dem Gewicht der Säule $\rho g \pi R^2 h$ das Gleichgewicht halten. Durch Gleichsetzen bekommt man damit für die Steighöhe bzw. »Sinkhöhe« mit $\sigma = \sigma_{23}$:

$$h = \frac{2\sigma \cos \phi}{\rho g R} \quad (64)$$

8. Thermodynamische Potentiale

8.1. Extensive und intensive Größen

In der Physik unterscheidet man zwischen *extensiven* und *intensiven* Größen. Diese sind so definiert:

Nimmt man zwei identische Systeme und fügt sie zu einem zusammen, dann sind diejenigen Größen, die dabei ihren Wert nicht verändern *intensiv*, diejenigen, die ihren Wert verdoppeln *extensiv*.

Damit sind intensive Größen z. B. Druck, Geschwindigkeit, Dichte. Extensiv sind z. B. Volumen, Energie, Impuls, Entropie usw. Alle »mengenartigen« Größen sind extensiv.

8 Thermodynamische Potentiale

Energieänderungen haben immer die Form $dU = \xi dX$, wobei ξ eine intensive und X eine extensive Größe ist. Beispiele dafür sind:

$p dV$ Kompressionsarbeit

$T dS$ (verallgemeinerte) Wärme

$v dP$ Bewegungsenergie (P ist hier der Impuls, weil p Druck ist)

ωdL Rotationsenergie

μdN chemische Energie (μ chemisches Potential, N Teilchenzahl)

8.2. Enthalpie, Freie Energie und Freie Enthalpie

In diesem Skript betrachten wir meist nur Gase, wir haben es also mit den Größen Temperatur T , Volumen V , Druck p , Energie U und Entropie S zu tun. Schreibt man wie in Gleichung (40)

$$dU = \delta Q + \delta W = T dS - p dV \quad (65)$$

so folgt, dass bei konstanten Volumen gilt $dU = \delta Q = T dS = C_V dT$. Die letzte Gleichheit gilt bekanntlich nur bei idealen Gasen. Bei einem Gas hat man also ein System, das durch die Größen p , V , T , S und U beschrieben werden kann. Durch Angabe zweier dieser Größen lassen sich die übrigen berechnen. Betrachtet man z. B. U als Funktion $U(S, V)$, dann ist ja

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

wobei die Indices angeben, welche Größen bei der partiellen Ableitung konstant gehalten werden sollen. Diese Schreibweise findet man praktisch nur in der Thermodynamik, mathematisch ist sie unnötig, denn bei partiellen Ableitungen sind ja immer alle anderen Variablen konstant. Trotzdem macht es einen gewissen Sinn, denn in der Physik rechnet man ja eher mit Größen denn mit Funktionen, und mit dieser Schreibweise kann man erkennen, von welchen Variablen die Größe als abhängig betrachtet wird. Aber sei's drum. Auf jeden Fall folgt aus dem Vergleich mit Gl. (65), dass gelten muss:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p$$

Somit erlaubt die Kenntnis der Funktion $U(S, V)$ die Berechnung der übrigen Größen des Systems.

Man kann natürlich auch die Funktion $U(V, T)$ betrachten und eine beliebige Zustandsgleichung $p = p(V, T)$, dann hätte man:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Man kann zeigen, dass bei dieser Wahl der unabhängigen Variablen die restlichen Variablen im Allgemeinen nicht durch Ableiten von U vollständig bestimmt werden können.

Wir haben nun also ein System mit der Eigenschaft, dass sich durch Vorgabe von S und V zunächst die Energie U und aus dieser wieder durch Ableiten die Größen T und p bestimmen lassen. Das System hat demnach zwei unabhängige Variable. Eine Größe wie $U(S, V)$, aus der sich die übrigen Größen durch Ableiten ermitteln lassen heißt ein *thermodynamisches Potential*. Die Wahl von S und V ist gut für adiabatische ($dS = 0$) oder isochore ($dV = 0$) Vorgänge. In der Praxis sind aber isotherme oder isobare Vorgänge weit häufiger. Deshalb müssen wir Potentiale mit anderen unabhängigen Variablen suchen. Dazu definieren wir:

$$H = U + pV \quad \text{Enthalpie} \quad (66)$$

$$F = U - TS \quad \text{Freie Energie} \quad (67)$$

$$G = H - TS = F + pV \quad \text{Freie Enthalpie} \quad (68)$$

Nun gelten die vier Grundbeziehungen:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV & dF &= -SdT - pdV \\ dH &= TdS + Vdp & dG &= -SdT + VdT \end{aligned} \quad (69)$$

Das bekommt man so:

$$dH = dU + pdV + Vdp = (TdS - pd)V + pdV + Vdp$$

Die vier thermodynamischen Potentiale liefern nun wie gewünscht mittels Ableitung die restlichen Größen:

$$U(S, V) \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (70)$$

$$H(S, p) \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \quad (71)$$

$$F(T, V) \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad (72)$$

$$G(T, p) \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (73)$$