

Grundkurs Physik

# KLASSISCHE THERMODYNAMIK

Peter Ryder

Mai 2003



# Vorwort

*Diese Einführung in die klassische Thermodynamik entstand aus einem Vorlesungsskript, das für das zweite Semester des Anfängerkurses (Grundkurs Physik II) an der Universität Bremen konzipiert war und ursprünglich als Papierdokument an die Teilnehmer verteilt wurde. Dies ist schon die zweite, gründlich überarbeitete elektronische Version des Skripts. An dieser Stelle möchte ich mich bei den Studenten und Kollegen bedanken, die auf Fehler hingewiesen oder Verbesserungsvorschläge gemacht haben. Dieses Dokument ist für **beidseitiges Drucken** gedacht. Eine inhaltlich identische online-Version dieses Skripts, die sich besser zum Browsen eignet, ist über die Seite „<http://www.ifp.uni-bremen.de/ryder/lv/skripte.html>“ zu erreichen.*



# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>i</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Thermische Eigenschaften der Materie</b>	<b>5</b>
2.1 Ideale Gase . . . . .	5
2.2 Temperatur . . . . .	6
2.3 Die Zustandsgleichung idealer Gase . . . . .	7
2.4 Die kinetische Gastheorie . . . . .	8
2.5 Brownsche Bewegung . . . . .	11
2.6 Spezifische Wärme und der Gleichverteilungssatz . . . . .	12
2.7 Isotherme und adiabatische Änderungen . . . . .	15
2.8 Antworten zu den Fragen . . . . .	17
<b>3 Grundlagen der statistischen Mechanik</b>	<b>21</b>
3.1 Die Boltzmann-Verteilung . . . . .	21
3.2 Die Maxwell-Verteilung . . . . .	24
3.3 Molvolumen, mittlere freie Weglänge . . . . .	26
3.4 Die Entropie . . . . .	27
3.5 Antworten zu den Fragen . . . . .	31
<b>4 Aggregatzustände, Phasengleichgewichte...</b>	<b>35</b>
4.1 Aggregatzustände und Phasen . . . . .	35
4.2 Phasenübergänge . . . . .	37
4.3 Die Zustandsgleichung realer Gase . . . . .	38
4.4 Zustandsflächen, Koexistenz von Phasen . . . . .	41
4.5 Wasser in der Atmosphäre . . . . .	43
4.6 Antworten zu den Fragen . . . . .	45
<b>5 Die Hauptsätze der Thermodynamik</b>	<b>47</b>
5.1 Einige wichtige Grundbegriffe . . . . .	47
5.1.1 Zustandsänderungen . . . . .	47
5.1.2 Die verrichtete Arbeit . . . . .	47
5.1.3 Die Temperatur . . . . .	49
5.1.4 Die Wärme . . . . .	49
5.1.5 Die Wechselwirkung eines Systems mit seiner Umgebung . . . . .	50
5.2 Die innere Energie und der Erste Hauptsatz . . . . .	50
5.3 Der Zweite Hauptsatz . . . . .	52

5.4	Der Carnot-Prozess . . . . .	54
5.5	Die thermodynamische Temperatur . . . . .	57
5.6	Die Clausius-Clapeyron-Beziehung . . . . .	58
5.7	Die Entropie und der Zweite Hauptsatz . . . . .	60
5.8	Die Entropie eines idealen Gases . . . . .	61
5.9	Der Dritte Hauptsatz . . . . .	62
5.10	Antworten zu den Fragen . . . . .	63
<b>6</b>	<b>Thermodynamische Funktionen</b>	<b>65</b>
6.1	Allgemeine Eigenschaften . . . . .	65
6.2	Thermodynamische Potentiale: Gleichgewichtsbedingungen . . . . .	66
6.3	Die Maxwell-Gleichungen . . . . .	67
6.4	Antworten zu den Fragen . . . . .	68
<b>7</b>	<b>Anwendungen</b>	<b>71</b>
7.1	Der Joule-Thomson-Effekt . . . . .	71
7.2	Die Bernoulli-Gleichung . . . . .	74
7.3	Die Oberflächenspannung . . . . .	75
7.4	Eigenschaften von Mischungen . . . . .	78
7.4.1	Das chemische Potential . . . . .	78
7.4.2	Ideale Lösungen . . . . .	80
7.4.3	Die Siedepunkterhöhung . . . . .	81
7.4.4	Die Gefrierpunktsenkung . . . . .	82
7.4.5	Der osmotische Druck . . . . .	83
7.5	Antworten zu den Fragen . . . . .	84
<b>8</b>	<b>Transportvorgänge</b>	<b>87</b>
8.1	Wärmetransport . . . . .	87
8.1.1	Wärmestrahlung . . . . .	87
8.1.2	Konvektion . . . . .	88
8.1.3	Wärmeleitung . . . . .	89
8.2	Diffusion . . . . .	91
8.3	Kinetische Theorie der Transportvorgänge in Gasen . . . . .	92
8.4	Antworten zu den Fragen . . . . .	95
	<b>Index</b>	<b>97</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>103</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Thermodynamik ist das Teilgebiet der Physik, das sich mit *thermischen* Phänomenen befasst, d.h. mit allen Vorgängen, die von der Temperatur oder von Temperaturänderungen beeinflusst werden. In der Thermodynamik spielt eine besondere Form der Energie, die wir als *Wärme* bezeichnen, eine zentrale Rolle. Deshalb findet man oft anstelle von „Thermodynamik“ die Bezeichnung „Wärmelehre“.

Die Gesetze der Thermodynamik setzen eindeutige Grenzen für die Umsetzung von Energie und haben daher weit reichende Konsequenzen für die Technik: Wer an den Ersten Hauptsatz der Thermodynamik (das Gesetz der Energieerhaltung) glaubt, verschwendet keine Zeit damit, sich an der Suche nach dem *Perpetuum mobile*, der Maschine, die Energie aus dem Nichts produziert, zu beteiligen. Wer außerdem noch den Zweiten Hauptsatz verstanden hat, weiß, warum Kraftwerke immer Abwärme erzeugen, warum es nie gelingen kann, Wärmeenergie vollständig in mechanische oder elektrische Energie umzuwandeln. Überall dort, wo Energie umgewandelt wird – in Motoren, Batterien, Kühlschränken, Ölheizungen – läuft alles nach den Gesetzen der Thermodynamik ab.

Die Thermodynamik zeigt uns auch, welche Vorgänge spontan und welche nur unter Energieaufwand ablaufen: Um die Suppe zu kochen, brauche ich Energie, aber auf dem Tisch kühlt die Suppe von ganz alleine ab.

Die Thermodynamik ist auch dabei, wenn Stoffe ihren „Aggregatzustand“ ändern, wenn sich Wasser z.B. in Wasserdampf oder Eis umwandelt. Solche Vorgänge passieren nicht nur in der Technik, sondern auch in der Natur. Die Umwandlungen des Wassers sind für das Wettergeschehen (Regen, Schnee, Hagel, Tau, Nebel, Wolken usw.) verantwortlich.

Am Anfang der Thermodynamik stehen die Begriffe „Temperatur“ und „Wärme“. In der Alltagssprache werden diese beiden Begriffe oft Synonyme gebraucht. In der Physik haben sie aber unterschiedliche Bedeutungen, die wir genau unterscheiden müssen.

Temperatur hat etwas mit der Sinneswahrnehmung „heiß“ bzw. „kalt“ zu tun: Ein heißer Körper hat eine hohe Temperatur, ein kalter Körper eine niedrige Temperatur. Wenn man einen kalten Körper und einen heißen Körper miteinander in Kontakt bringt, wird der heiße Körper mit der Zeit kälter, während der kalte Körper wärmer wird. Wenn nichts mehr passiert, sagen wir, dass die beiden Körper im **thermischen Gleichgewicht** sind: sie sind „gleich warm“, haben also die gleiche Temperatur.

Um zu erfahren, wie genau dieser Temperatúrausgleich stattfindet, müssen wir den Prozess sozusagen durch ein Supermikroskop betrachten. Dort sehen wir, dass alle Atome und Moleküle ständig in Bewegung sind. Im heißen Körper sind die Bewegungen heftiger: Dort haben die Atome (im Mittel) eine höhere Energie als die Atome des kälteren Körpers. An

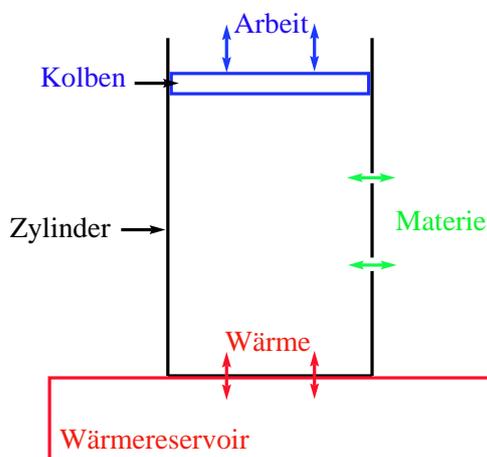
der Kontaktfläche stoßen die „heißen“ Atome mit den „kalten“ zusammen und geben einen Teil ihre Energie an sie ab. Diese ungeordnete Form der Energieübertragung wird als Wärme bezeichnet. Wärme ist also eine Energieform und wird in Joule gemessen. Auf die Frage, was eigentlich Wärme ist, kommen wir im Abschnitt 5.1.4 zurück.

Um die Gesetze der Thermodynamik formulieren zu können, betrachtet man eine genau spezifizierte Menge von Materie, die sich in einem begrenzten Teil des Raums befindet. Der so definierte Abschnitt der Welt wird als **System** bezeichnet. Alles, was außerhalb des Systems liegt, gehört zur **Umgebung**.

Ein System wird als **offen** oder **geschlossen** bezeichnet, je nachdem, ob ein Stoffaustausch mit der Umgebung möglich ist oder nicht. Beispiele für offene Systeme sind: eine Cumuluswolke, das Mittelmeer, ein Mensch. Geschlossene Systeme sind z.B. noch nicht geöffnete Bierflaschen oder Suppendosen.

Ein System kann auch Wärme mit der Umgebung austauschen. Wenn wir dies verhindern wollen, wird das System mit wärmeundurchlässigen Wänden versehen. Es handelt sich dann um ein **thermisch isoliertes** System. In der Praxis gibt es keine perfekte thermische Isolierung: der Kaffee in der Thermoskanne wird irgendwann doch kalt. Der Kochtopf ist bewusst nicht isoliert; hier ist der Wärmeaustausch (mit der Herdplatte) erwünscht.

Neben der Wärme kann Energie auch in Form von Arbeit ausgetauscht werden. Dies geschieht dann, wenn sich das Volumen des Systems ändert. Nimmt das Volumen zu, so leistet das System gegen den Druck der Umgebung Arbeit, und die entsprechende Energiemenge wird dem System entnommen. Jede Maschine, ob Dampfmaschine, Otto- oder Dieselmotor, nutzt diese Möglichkeit aus, um aus Wärme mechanische Energie zu gewinnen.



**Abbildung 1.1:** Das System wird in idealisierter Form als Zylinder mit beweglichem Kolben dargestellt. Zwischen dem System und der Umgebung kann Energie (in Form von Wärme oder Arbeit) und Stoff ausgetauscht werden. man betrachtet aber auch Systeme, bei denen eine oder mehrere dieser Austauschmöglichkeiten blockiert sind (s. Text).

Symbolisch wird das thermodynamische System oft als Zylinder mit Kolben dargestellt (s. Abb. 1.1). Je nach Art des Systems können die Wände des Zylinders durchlässig für Stoff und/oder Wärme sein. Will man den Austausch von Energie in Form von Arbeit zulassen, ist der Kolben frei beweglich, sonst fest.

Findet zwischen einem offenen System und der Umgebung kein Stoffaustausch statt, sagen wir, dass sich das System in **chemischem Gleichgewicht** mit der Umgebung befindet. Wenn kein Wärmeaustausch stattfindet, obwohl das System nicht thermisch isoliert ist, herrscht **thermisches Gleichgewicht**, d.h. das System hat die gleiche Temperatur. Schließlich reden wir von **mechanischem Gleichgewicht**, wenn das Volumen bei frei beweglichem Kolben konstant bleibt: Im System herrscht der gleiche Druck wie in der Umgebung.

Im Gleichgewicht herrscht an jedem Ort des Systems die gleiche Temperatur ( $T$ ) und der gleiche Druck ( $P$ ). Außerdem hat das System ein definiertes Volumen  $V$ . Die Größen  $P$ ,  $T$  und  $V$  bezeichnet man als **Zustandsgrößen**, weil sie nur von dem Zustand des Systems, nicht aber von seiner Vorgeschichte abhängen.

Als Bedingung für das innere Gleichgewicht des Systems gibt es eine Beziehung zwischen  $P$ ,  $V$  und  $T$ , die sog. **Zustandsgleichung**. Man kann also nur zwei von diesen drei Zustandsgrößen frei wählen; die dritte ist dann durch die Zustandsgleichung festgelegt. Um die stoffliche Zusammensetzung des Systems zu beschreiben, gibt man die **Komponenten** und ihre jeweiligen **Stoffmengen** an. Mit „Komponente“ meint man eine chemische Molekülart (wie z.B.  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{O}_2$ ). Die Einheit der Stoffmenge ist das **Mol** (als Einheitsymbol „mol“ geschrieben). Das Mol ist die Menge eines Stoffes, deren Masse  $M$  g (nicht kg!) beträgt, wo  $M$  die **molare Masse** der Komponente ist. Die molare Masse wiederum ist das Verhältnis der Masse des Moleküls zur atomaren Masseneinheit, die international als 1/12 der Masse des Kohlenstoffisotops  $^{12}\text{C}$  festgelegt wurde. Die Definition der SI-Einheit Mol lautet also (näheres s. Abschnitt 2.1):

Das Mol ist die Stoffmenge eines Systems, die aus ebenso vielen Einzelteilchen besteht, wie Atome in 0,012 kg des Kohlenstoffnukleids  $^{12}\text{C}$  enthalten sind. Bei Benutzung des Mol müssen die Einzelteilchen spezifiziert sein und können Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen sowie andere Teilchen oder Gruppen solcher Teilchen genau angegebener Zusammensetzung sein.

Sind alle Eigenschaften eines Systems an jedem Ort des Systems gleich, bezeichnet man das System als homogen. Dagegen besteht ein heterogenes System aus mehreren **Phasen**, d.h. aus Bereichen, die jeweils in sich homogen sind, sich aber in bestimmten Eigenschaften wie Dichte oder chemischer Zusammensetzung voneinander unterscheiden. Die Phasen können sich auch im **Aggregatzustand** (fest, flüssig, gasförmig) unterscheiden.

Der Gleichgewichtszustand des Gesamtsystems ist dadurch charakterisiert, dass alle Phasen in thermischem, mechanischem und chemischem Gleichgewicht miteinander sind.

In der Mechanik haben wir das Verhalten von makroskopischen Körpern untersucht. Wir haben dabei die Körper als mathematische Punkte idealisiert, in denen die Masse vereinigt gedacht wird, (*Punktmechanik*) und auch räumlich ausgedehnte Körper behandelt (*Mechanik starrer Körper*), indem wir kontinuierliche Massenverteilungen zugrunde gelegt haben. Gelegentlich haben wir auch das Verhalten mikroskopischer Körper—Atome, Kerne, Elektronen—mit den Gesetzen der klassischen Mechanik behandelt. Wir werden später sehen, dass dies nur sehr eingeschränkt möglich ist: die Eigenschaften der Atome, Kerne, Elektronen können nur im Rahmen der *Quantenmechanik* verstanden werden. Wenn wir die Eigenschaften der Materie verstehen wollen, so müssen wir das Verhalten einer sehr großen Zahl von miteinander wechselwirkenden Teilchen beschreiben; wir werden räumlich und zeitlich abhängige Größen mitteln müssen und zu Aussagen gelangen, die statistischen Charakter besitzen: die Eigenschaften der Materie können nur im Rahmen einer *statistischen Physik* verstanden werden.

Für die Beschreibung der Gesetzmäßigkeiten der thermischen Eigenschaften wird die Quantenmechanik nicht benötigt. Die zu beschreibenden Systeme werden als Materiekontinuum aufgefasst (ähnlich wie bei der Mechanik starrer Körper). Dieses Kontinuum kann dann durch makroskopische Zustandsgrößen wie Druck ( $P$ ), Volumen ( $V$ ) und Temperatur ( $T$ ) beschrieben werden.

Die Thermodynamik gibt jedoch keine Auskunft über die Ursachen der Zustandsgrößen und ihrer Verknüpfungen. Gleichzeitig weiß man von der atomistischen Struktur der Materie. Man geht nun davon aus, dass alle  $N$  Teilchen des betrachteten Systems den Gesetzen der Punktmechanik gehorchen und je nach Art des Systems gewisse Wechselwirkungen untereinander haben. Auf der Grundlage der Theorie der *statistischen Mechanik* werden dann die makroskopischen Zustandsgrößen aus den Verteilungen der Orts- und Impulskoordinaten der  $N$  Teilchen ermittelt. Streng genommen ist die klassische Punktmechanik auf atomistische Teilchen nicht anwendbar. Trotzdem liefert die klassische statistische Mechanik unter bestimmten Bedingungen richtige, d.h. mit der Erfahrung übereinstimmende Aussagen. Für Systeme, bei denen sich die quantenmechanischen Eigenschaften der Teilchen bemerkbar machen, muss die statistische Mechanik entsprechend abgeändert werden.

In der phänomenologischen Thermodynamik unterscheidet man zwischen der Thermodynamik der Gleichgewichtszustände und der Thermodynamik dissipativer Prozesse: Der im folgenden behandelte Formalismus der *Thermodynamik der Gleichgewichtszustände*<sup>1</sup> liefert *quantitative* Aussagen über die Bedingungen für thermodynamische Gleichgewichte. Prozesse, d.h. zeitliche Veränderungen des Systemzustands, lassen sich jedoch nur dann mit dem gleichen Formalismus quantitativ behandeln, wenn sich das System „nicht zu weit“ vom Gleichgewicht entfernt. Solche Prozesse sind immer umkehrbar und werden daher als *reversibel* bezeichnet. Andere Prozesse können nur mit Hilfe der *Thermodynamik dissipativer Prozesse* quantitativ erfasst werden.

Die Grundgrößen der klassischen Thermodynamik sind nur für Gleichgewichtszustände definiert!

Ein Gleichgewichtszustand wird durch einen Satz von *Zustandsgrößen* gekennzeichnet. Die Zustandsgrößen eines minimalen Satzes nennt man *unabhängige* Zustandsgrößen. Die Zustandsgrößen spannen den sog. *Zustandsraum* auf, so dass jeder Punkt dieses Raumes einen Gleichgewichtszustand darstellt. Die Koordinaten eines Punktes im Zustandsraum sind die Werte der unabhängigen Zustandsgrößen in dem betreffenden Gleichgewichtszustand.

---

<sup>1</sup>Nur im Kapitel 8 (Transportvorgänge) werden Nichtgleichgewichtsprozesse behandelt.

# Kapitel 2

## Thermische Eigenschaften der Materie

---

### 2.1 Ideale Gase

---

Wir wollen in diesem Kapitel die thermischen Eigenschaften von *Gasen* behandeln. Im gasförmigen Zustand ist die Dichte der Materie so gering, dass die mittlere Entfernung zwischen den Molekülen groß relativ zu den Abmessungen der Teilchen selbst ist. Unter bestimmten Voraussetzungen kann ein Gas angenähert als ein System von unabhängigen „harten“ Teilchen betrachtet werden. Folgende Annahmen werden gemacht:

1. Das Gesamtvolumen der atomistischen Teilchen, die das Gas aufbauen, ist sehr viel kleiner als das Systemvolumen.
2. Die Stöße der Teilchen sind elastisch.
3. Abgesehen von den Stößen wirken keine Kräfte zwischen den Teilchen.

Ein so geartetes Modellgas bezeichnet man als **ideales Gas**. Diese Forderungen sind für viele Gase unter Normalbedingungen angenähert erfüllt (Temperatur  $T \approx 300$  K, Druck  $P \approx 10^5$  Pa, Dichte  $\rho \approx 1$  kg m<sup>-3</sup>, Teilchenzahl  $N \approx 10^{25}$  m<sup>-3</sup>). Der Zustand, in dem die Materie (z.B. ein ideales Gas) vorliegt, wird durch die sog. **Zustandsgrößen** gekennzeichnet. Als solche dienen der Druck  $P$ , das Volumen  $V$ , die Temperatur  $T$  und andere noch einzuführende Größen.

Im folgenden wollen wir die thermischen Eigenschaften von Gasen durch Zustandsgrößen dieses Systems von Teilchen beschreiben und die Zustandsgrößen auf die mechanischen Bewegungsgrößen der Teilchen (d.h. Orts- und Impulskoordinaten) zurückführen. Da die Eigenschaften eines Gases von der Anzahl der Teilchen (Molekülen) und deren Massen abhängen wird, sollen zunächst auf einige grundlegende Beziehungen zwischen Massen, Teilchenzahl und **Stoffmenge** hingewiesen werden.

Die **relativen Atommassen** der Elemente, die früher als Atomgewichte bezeichnet wurden, sind gut bekannt. In erster Näherung ist die relative Atommasse eines bestimmten Nukleids gleich der Massenzahl, d.h. der Anzahl der Nukleonen, da das Wasserstoffatom mit der Massenzahl 1 ursprünglich als Basis benutzt wurde. Aufgrund der relativistischen Massenänderungen gibt es jedoch messbare Abweichungen, insbesondere bei den schweren Kernen. Außerdem bestehen fast alle in der Natur vorkommenden Elemente aus Mischungen

verschiedener Isotope. Man benutzt daher einen Mittelwert, die aus den relativen Häufigkeiten der Isotope berechnet wird. Heute benutzt man als Standard nicht Wasserstoff sondern das Kohlenstoffisotop  $^{12}\text{C}$  (Massenzahl 12). Die relative Atommasse dieses Isotops wird also per Definition gleich 12 gesetzt. Die **atomare Masseneinheit**  $u$  ist daher  $1/12$  der Masse dieses Atoms und beträgt

$$u = (1,6605525 \pm 0,0000017) \cdot 10^{-27} \text{ kg.}$$

Im Falle von Molekülen erhält man die relative **molare Masse** (früher: Molekulargewicht) durch Addition der relativen Atommassen der beteiligten Atome.

Die Einheit der **Stoffmenge** ist ein *Mol* (als Einheit : mol) und wird als die Menge definiert, die die molare Masse in g enthält. 1 mol eines Stoffes enthält also gleich viele Moleküle wie genau 12 g des Nuklids  $^{12}\text{C}$ . Die Anzahl der Teilchen in einem Mol, die sog. **Loschmidt-sche** oder **Avogadro'sche** Zahl, beträgt

$$L = (6,0220921 \pm 0,0000062) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Der Begriff „Mol“ wird auch für andere elementare Einheit definiert, z.B. Ionen. 1 mol  $\text{OH}^-$  enthält also  $L$   $\text{OH}^-$ -Ionen. Die Definition der international festgelegten SI-Einheit Mol wurde in der Einleitung (Seite 3) angegeben.

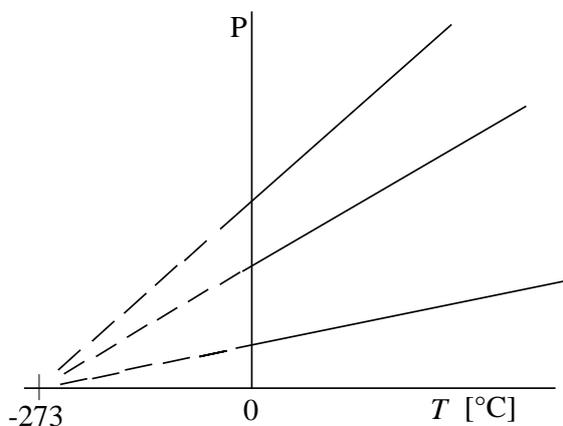
Wenn sich  $n$  mol bzw.  $N = nL$  Moleküle in einem Volumen  $V$  befinden, können wir die Konzentration des Stoffes durch die

**Molarität**  $C = n/V$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ) oder die **Teilchenzahldichte**  $\nu = N/V$  ( $\text{m}^{-3}$ ) ausdrücken.

**Frage 2.1** Wie viele  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle sind in einer Literflasche Mineralwasser enthalten?

## 2.2 Temperatur

In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie die Temperatur, die ein Maß für „heiß“ oder „kalt“ ist, quantitativ definiert und gemessen werden kann.



**Abbildung 2.1:** Der Druck verschiedener Gase als Funktion der Temperatur bei konstantem Volumen. Unter bestimmten Bedingungen ist die Beziehung linear. Die extrapolierten Geraden haben einen gemeinsam Schnittpunkt auf der Temperaturachse ( $P = 0$ ).

Experimentelle Erfahrung zeigt, dass der Druck eines Gases bei festem Volumen anwächst, wenn man das Gas erwärmt. Den Druckanstieg können wir mit einem Gasthermometer verfolgen: Somit können wir die messbare Druckänderung als Maß für eine vorgenommene Temperaturänderung verwenden. Zur Kalibrierung benötigen wir einige Eichpunkte:

Celsius<sup>1</sup> schlug vor, die Temperaturen des gefrierenden bzw. kochenden Wassers mit 0° und 100° festzulegen (**Celsiuskala**, C).

Wenn wir nun mit diesem Gasthermometer den Gasdruck bei 0°C und bei 100°C für verschiedene Gase messen und die Druckwerte nach niedrigen Temperaturen hin *linear* extrapolieren (Abb. 2.1), so stellt man fest, dass diese Schar von Geraden sich in einem Punkt der Temperaturskala schneidet: der Druck für verschiedene Gase verschwindet bei ein und derselben Temperatur von -273,15°C. Wir können somit eine sog. **absolute Temperaturskala** oder **Kelvinskala**<sup>2</sup> festlegen mit dem absoluten Nullpunkt bei  $-273,15^\circ\text{C} = 0\text{ K}$ .

Es werden verschiedene andere Materialeigenschaften zur Temperaturmessung herangezogen:

- Das Quecksilberthermometer benutzt die Volumenausdehnung.
- Beim Widerstandsthermometer wird die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Temperatur als Messgröße verwendet.
- Das Thermoelement arbeitet auf der Basis des thermoelektrischen Effektes: Bildet man einen Stromkreis durch Zusammenlöten von zwei verschiedenen Metallen, so entsteht in diesem Kreis eine elektrische Spannung, wenn die beiden Verbindungsstellen unterschiedliche Temperaturen haben.
- Das Pyrometer misst die Energieverteilung in der von einem Körper ausgestrahlten elektromagnetischen Strahlung und bestimmt daraus die Temperatur. Dieses Instrument ist besonders für hohe Temperaturen (ab etwa 1000°C) geeignet.

**Frage 2.2** Für die Höhe  $h$  der Quecksilbersäule eines Thermometers werden die Werte  $h_0$  bzw.  $h_{100}$  bei 0°C bzw. 100°C gemessen. Geben Sie die allgemeine Beziehung zwischen  $h$  und der Temperatur  $T$  an, wenn der Durchmesser des Kapillarröhrchens als konstant betrachtet werden kann. (Die thermische Ausdehnung ist in guter Näherung linear.)

## 2.3 Die Zustandsgleichung idealer Gase

Experimentell wurden folgende Gesetzmäßigkeiten bei den Zustandsänderungen von Gasen entdeckt:

1. Gesetz von Gay-Lussac<sup>3</sup>: Bei konstantem Volumen ist der Druck  $P$  proportional zur absoluten Temperatur  $T$ :  $P \sim T$ .
2. Die Avogadrosche<sup>4</sup> Regel: Gasmengen, deren Massen sich wie ihre molaren Massen  $M$  verhalten, also die gleiche Anzahl  $N$  von Molekülen enthalten, besitzen bei gleichen  $P$  und  $T$  dasselbe  $V$ .

<sup>1</sup>Anders Celsius (1701-1744).

<sup>2</sup>William Thomson, Lord Kelvin (1824-1907).

<sup>3</sup>Louis Joseph Gay-Lussac (1778-1850).

<sup>4</sup>Amadeo di Quaregna e Ceretto, Graf Avogadro (1776-1856).

3. Gesetz von Charles<sup>5</sup>: Bei konstantem Druck ist das Volumen  $V$  proportional zur absoluten Temperatur  $T$ :  $V \sim T$ .
4. Gesetz von Boyle<sup>6</sup> und Mariotte<sup>7</sup>: Bei konstanter Temperatur  $T$  ist das Produkt  $PV$  konstant:  $P \sim 1/V$ .

Diese an ganz verschiedenen Gasen gewonnenen Erfahrungstatsachen gelten mit erstaunlich hoher Genauigkeit, besonders bei hohen Temperaturen. Sie lassen sich durch folgende Beziehung zwischen den Zustandsgrößen—dem Druck  $P$ , dem Volumen eines Mols  $V_m$  und der absoluten Temperatur  $T$ —zusammenfassen:

$$PV_m = RT$$

Betrachtet man  $n$  mol eines Gases, so gilt  $PV_m n = nRT$  oder

$$PV = nRT. \quad (2.1)$$

Diese Beziehung wird als das **universelle Gasgesetz** (die *Zustandsgleichung* eines idealen Gases) bezeichnet.  $R$  ist die sog. **universelle Gaskonstante** und hat den Wert

$$R = (8,31441 \pm 0,00026) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

**Frage 2.3** Berechnen Sie das Molvolumen eines idealen Gases bei  $0^\circ\text{C}$  und  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  (Temperatur und Druck der „Standardatmosphäre“).

**Frage 2.4** Schätzen Sie die Dichte der Luft (im wesentlichen  $80\% \text{ N}_2 + 20\% \text{ O}_2$ ) bei  $25^\circ\text{C}$  und  $10^5 \text{ Pa}$ .

Bei hinreichend hohen Temperaturen bzw. hinreichend niedrigen Drucken, befolgen alle Gase dieses Gasgesetz, verhalten sich also wie *ideale Gase*. Bei großen Drucken oder tiefen Temperaturen ergeben sich deutliche Abweichungen vom idealen Gasgesetz. Bei  $T \rightarrow 0$  müsste beispielsweise  $V \rightarrow 0$  gehen, was nicht möglich ist, da die Gasteilchen ein Eigenvolumen besitzen. Zustandsgrößen für sog. *reale* Gase und Flüssigkeiten werden wir später noch behandeln.

In die universelle Gasgleichung gehen die individuellen Eigenschaften der Gasteilchen, z.B. ihre Molekülmasse, nicht ein, sondern nur die Teilchenzahl.

## 2.4 Die kinetische Gastheorie

Wir wissen, dass ein Gas einen Druck ausübt und wir wollen uns die Ursache des Gasdrucks klarmachen, indem wir die mechanischen Bewegungsvorgänge der Gasmoleküle untersuchen: Die Gasteilchen, welche die Masse  $m$  besitzen, mögen sich wie vollkommen elastische Kugeln verhalten, die keine Kräfte aufeinander ausüben, solange sie sich nicht berühren. Sie

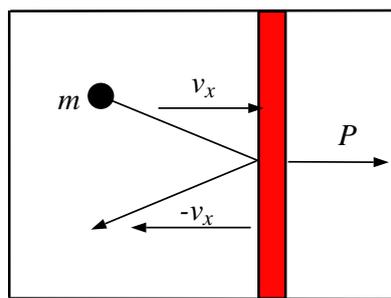
<sup>5</sup>Jacques Charles (1746-1823).

<sup>6</sup>Robert Boyle (1627-1691).

<sup>7</sup>Edme Mariotte (1620-1684).

bewegen sich daher unabhängig voneinander mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, ohne irgendeine Richtung im Raum zu bevorzugen. Beim elastischen Stoß zweier Teilchen tauschen diese Impuls und Energie aus. Dabei ändern sie im allgemeinen die Geschwindigkeit. Die Geschwindigkeit der Teilchen ist also eine zeitlich fluktuierende Größe, d.h. sie kann alle möglichen Richtungen und Beträge annehmen. Wir können also nicht mit den einzelnen Geschwindigkeiten sondern nur mit der *Geschwindigkeitsverteilung*  $f(v)$  rechnen, wobei  $f(v_x)dv_x$  den Anteil der Teilchen bedeutet, deren  $x$ -Komponenten der Geschwindigkeit zwischen  $v_x$  und  $v_x + dv_x$  liegt.

Der auf die Wand des Gasbehälters ausgeübte Druck rührt von den Stößen der Gasteilchen gegen die Wand her. Bei jedem dieser Stöße wird ein Impuls auf die Wand übertragen. Der Druck ist gleich dem pro Zeiteinheit auf die Flächeneinheit übertragenen Impuls. Im folgenden wollen wir der Einfachheit halber einen zylinderförmigen Behälter mit einem beweglichen Kolben betrachten (Abb. 2.2). In dem Volumen  $V$  des Behälters befinden sich  $N$  Moleküle. Von den Stößen der Gasmoleküle auf die Behälterwand betrachten wir nur die gegen die Kolbenwand  $x = \text{konst.}$  Beim elastischen Stoß mit der Wand wird jedes Teilchen spiegelnd reflektiert und erfährt dabei eine Impulsänderung  $2mv_x$ .



**Abbildung 2.2:** Der kinetische Ursprung des Gasdrucks. Die von den Wänden elastisch reflektierten Moleküle ändern ihren Impuls. Die Impulsänderungsrate ist die Wand ausgeübte Kraft.

Die Anzahl der Teilchen deren  $x$ -Komponenten der Geschwindigkeit zwischen  $v_x$  und  $v_x + dv_x$  liegen, und die pro Zeiteinheit auf eine Fläche  $A$  der Wand auftreffen, ist

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N}{V} A v_x f(v_x) dv_x.$$

Da jedes dieser Teilchen eine Impulsänderung  $2mv_x$  erfährt, ist ihr Beitrag zum Druck

$$dP = 2m \frac{N}{V} v_x^2 f(v_x) dv_x.$$

Der Gesamtdruck auf die Wand bei  $x = \text{konst.}$  ergibt sich durch Integration über alle *positiven* Werte von  $v_x$ . (Teilchen mit  $v_x < 0$  bewegen sich von der Wand weg!)

$$P = \frac{2mN}{V} \int_0^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x.$$

Da aber positive und negative Werte von  $v_x$  gleich wahrscheinlich sind ( $f(v_x) = f(-v_x)$ ), gilt:

$$P = \frac{mN}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x = \frac{mN}{V} \overline{v_x^2}.$$

Hier bedeutet  $\overline{v_x^2}$  den Mittelwert des Quadrats der  $x$ -Komponente der Geschwindigkeit.

In der völlig ungeordneten Bewegung der Teilchen sind natürlich alle anderen Richtungen gleich wahrscheinlich, d.h. es muss gelten

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}.$$

Wegen  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  ist somit

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}.$$

Wenn wir dies in den Ausdruck für den Gesamtdruck einsetzen, haben wir alle Richtungen, welche die Teilchen annehmen können, berücksichtigt:

$$P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \overline{v^2} = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \overline{E}_{\text{kin}} = \frac{2}{3} \frac{L}{V_m} \overline{E}_{\text{kin}}$$

oder

$$P V_m = \frac{2}{3} L \overline{E}_{\text{kin}}.$$

$\overline{E}_{\text{kin}}$  bedeutet die mittlere kinetische Energie eines Teilchens, so dass  $L \overline{E}_{\text{kin}}$  die in einem Mol des Gases enthaltene mittlere Energie der Translation ist.

Vergleicht man diese aus einem mechanischen Modell atomarer Stoßprozesse folgende Beziehung mit der empirischen makroskopischen Gasgleichung  $P V_m = RT$ , so folgt

$$RT = \frac{2}{3} L \overline{E}_{\text{kin}}$$

oder

$$kT = \frac{1}{3} m \overline{v^2}.$$

Die sog. **Boltzmann**<sup>8</sup>-Konstante  $k$  hat den Wert

$$k = (1,380658 \pm 0,000012) \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}.$$

Die mittlere kinetische Energie eines Teilchens ist

$$\overline{E}_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2},$$

also folgt

$$kT = \frac{2}{3} \overline{E}_{\text{kin}}.$$

Die mittlere kinetische Energie der Translation eines Atoms eines Gases ist  $\overline{E}_{\text{kin}} = \frac{3}{2} kT$ ; sie ist unabhängig von der Atommasse, von Druck  $P$  und Volumen  $V$  des Gases, sondern nur linear abhängig von der Temperatur  $T$ . Damit lässt sich das Gasgesetz (2.1) auch in folgender Form darstellen:

<sup>8</sup>Ludwig Boltzmann 1844–1906.

$$PV = NkT. \quad (2.2)$$

Betrachten wir eine *Mischung* aus  $n_A$  mol des idealen Gases *A* und  $n_B$  mol des idealen Gases *B* in einem Behälter mit dem Volumen  $V$  bei der Temperatur  $T$ . Unter der Annahme, dass das Verhalten der Gase auch in der Mischung ideal bleibt (z.B. keine chemische Reaktion), hängt der Druck der Mischung nur noch von der *Gesamt molzahl*  $n_A + n_B$  ab:

$$P = \frac{(n_A + n_B)RT}{V}.$$

Mit

$$P_A = \frac{n_A RT}{V} \quad \text{und} \quad P_B = \frac{n_B RT}{V}$$

folgt also

$$P = P_A + P_B.$$

$P_A$  ist der Druck, den die  $n_A$  mol des Gases *A* ausüben würden, wenn sie sich allein im Volumen  $V$  bei der gegebenen Temperatur  $T$  befinden würden. Die Größen  $P_A$  und  $P_B$  werden deshalb als die **Partialdrücke** der Komponenten *A* und *B* bezeichnet. Für eine Mischung aus idealen Gasen gilt also, dass der Gesamtdruck gleich der Summe der Partialdrücke der Komponenten ist. Die Partialdrücke verhalten sich zum Gesamtdruck wie die Molzahlen der Komponenten zur Gesamt molzahl :

$$P_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} P = x_A P,$$

$$P_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} P = x_B P.$$

**Frage 2.5** Welchen Wert hat der Partialdruck von  $O_2$  in der Atmosphäre?

## 2.5 Brownsche Bewegung

Nicht nur Moleküle, sondern auch makroskopische Körper haben eine mittlere Translationsenergie  $3kT/2$ . Der mittlere Geschwindigkeitsbetrag ist

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

und damit von der Masse abhängig. Bei normalen Temperaturen ( $T \approx 300$  K) beträgt die Geschwindigkeit für eine Masse von 1 g nur  $3,52 \text{ nm s}^{-1}$  und ist natürlich kaum nachweisbar. Mit  $m = 10^{-9}$  kg erhalten wir aber  $3,52 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$ . Teilchen mit Massen in der Größenordnung von  $\mu\text{g}$  haben also thermische Geschwindigkeiten in der Größenordnung von  $\mu\text{m s}^{-1}$ . Solche Bewegungen lassen sich leicht mit Hilfe eines Mikroskops beobachten.

1827 beobachtete der englische Botaniker Robert Brown (1811-1899) die thermischen Bewegungen von in Wasser schwimmenden Pollenteilchen unter dem Mikroskop. Diese statistische Bewegung wird nach dem Entdecker Brownsche Bewegung genannt.

1905 veröffentlichte Albert Einstein die erste Theorie der Brownschen Bewegung unter Verwendung der Methoden der statistischen Thermodynamik.

## 2.6 Spezifische Wärme und der Gleichverteilungssatz

**Frage:** Wie viel Wärme muss einem (idealen) Gas zugeführt werden, um seine Temperatur um 1 K zu erhöhen?

Die sog. innere Energie  $U$  (darüber mehr im Kapitel 5) eines idealen Gases besteht nur aus kinetischer Energie, da die Wechselwirkung zwischen den Molekülen vernachlässigbar ist.

$$U = N\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{3}{2}NkT.$$

Die Wärmemenge, die erforderlich ist, um die Temperatur eines Systems um 1 K zu erhöhen, nennt man die **Wärmekapazität** des Systems. Die Wärmekapazität einer bestimmten Mengeneinheit (z.B. 1 kg oder 1 mol) eines Stoffes wird als **spezifische Wärmekapazität** oder einfach **spezifische Wärme** dieses Stoffes bezeichnet.

Führt man die Erwärmung eines einatomigen Gases<sup>9</sup> bei *konstantem Volumen* durch, so folgt aus der Gasgleichung für 1 mol

$$C_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}Lk = \frac{3}{2}R.$$

Der Index  $V$  im Ausdruck  $\left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V$  bedeutet, dass  $V$  konstant ist. Die spezifische Wärme eines einatomigen Gases bei konstantem Volumen  $C_V$  ist also unabhängig von der Temperatur.

Führt man die Erwärmung bei *konstantem Druck* durch, so muss ein größerer Energiebetrag dem Gas zugeführt werden, um es um 1 K zu erwärmen, da das Gas bei seiner thermischen Volumenvergrößerung (Expansion) eine Arbeit gegen den Außendruck verrichten muss. Stellen wir uns einen Zylinder mit einem beweglichen Kolben vor, der 1 mol eines einatomigen, idealen Gases beim Druck  $P$  enthält. Es sei  $F$  die Querschnittsfläche des Zylinders. Bewegt sich der Kolben die Strecke  $dx$  nach außen, nimmt das Volumen um

$$dV = Fdx$$

zu. Die auf den Kolben wirkende Kraft ist  $PF$ . Die vom System geleistete Arbeit ist damit

$$dA = PFdx = PdV.$$

Aus der Gasgleichung folgt aber bei  $P = \text{konst.}$

$$PdV = RdT.$$

Die Gesamtenergiemenge, die zugeführt werden muss, ist somit

$$dU = \frac{3}{2}RdT + PdV = \frac{3}{2}RdT + RdT,$$

und die spezifische Wärme bei konstantem Druck  $C_P$  ist somit

<sup>9</sup>Wir behandeln mehratomige Gase gleich.

$$C_P = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_P = C_V + R = \frac{5}{2}R.$$

Da Wärme eine Energieform ist, wird sie in Joule gemessen. Die Einheiten der spezifischen Wärme sind damit  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ .

Aus der mittleren kinetischen Energie

$$\overline{E}_k = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$$

muss geschlossen werden, dass die spezifische Wärme eines Gases bei konstantem Volumen  $C_V = \frac{3}{2}R$ , also ungefähr  $12,5 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  sein müsste. Experimentell zeigt sich nun, dass nur einatomige Gase diesen Wert der spezifischen Wärme besitzen. Für zweiatomige Gase findet man je nach Temperatur  $C_V$ -Werte zwischen  $\frac{3}{2}R$  und  $\frac{7}{2}R$ . Mehratomige Gase zeigen bei hohen Temperaturen noch höhere Werte für  $C_V$ . Wie können wir diese Unterschiede in den spezifischen Wärmen deuten?

Die mittlere kinetische Energie  $\overline{E}_k$  ist eine mittlere Translationsenergie. Für die Komponenten von  $\mathbf{v}$  gilt aber

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$$

und damit ist

$$\frac{1}{2}m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{1}{2}kT.$$

Die Bewegungsmöglichkeiten der Translation in 3 zueinander senkrechten Richtungen nennt man **Freiheitsgrade**. Ein Massenpunkt hat eigentlich 6 Freiheitsgrade (s. Mechanik-Skript, Kapitel 7), je 3 für die Orts bzw. Impulskoordinaten, aber die Freiheitsgrade der Ortskoordinaten tragen nichts zur Energie bei, weil es keine Wechselwirkung zwischen den Molekülen gibt. Die Gleichung sagt nun aus, dass die Energie der Translation gleichmäßig über die restlichen 3 Freiheitsgrade verteilt ist und dass

jeder Freiheitsgrad im Mittel die Energie  $\frac{1}{2}kT$  besitzt.

Dieser Erfahrungssatz wird als **Gleichverteilungssatz** bzw. **Äquipartitionsprinzip** bezeichnet.

Außer den Freiheitsgraden der Translation besitzt ein Teilchen noch 6 Freiheitsgrade der *Rotation* um 3 zueinander senkrechte Achsen, von denen wieder nur 3 (die Komponenten des Drehimpulses) zur Energie beitragen. Nach dem Gleichverteilungssatz sollten sie auch je  $kT/2$  thermische Energie bekommen. Schließlich gibt es noch Freiheitsgrade der *Schwingung*. Ein einfacher harmonischer Oszillator hat zwei Freiheitsgrade, die beide zur Energie beitragen, und sollte also die mittlere Energie  $kT$  haben. Dies kann man durch folgende einfache Überlegung bestätigen:

Betrachten wir ein Atom mit der Masse  $M$  an der Oberfläche eines Festkörpers (Behälterwand) in Kontakt mit einem Gas mit der Temperatur  $T$ . Dieses Atom ist Teil des Festkörpers und damit fest mit den darunter liegenden Atomen verbunden. Diese Verbindung kann man als elastische Feder darstellen: Als einfaches Modell betrachten wir die Bewegungen des Atoms als harmonischer Oszillator in  $x$ -Richtung (senkrecht zur Oberfläche). Die Geschwindigkeit des Atoms zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$  ist  $u = u_0 \cos \omega t$ . Nun wird das

Atom von einem Gasmolekül mit der Masse  $m$  getroffen. Die Geschwindigkeit des Gasmoleküls in  $x$ -Richtung sei  $v$ . Die Geschwindigkeit des Oberflächenatoms nach dem elastischen Zusammenstoß sei  $u'$ . Aus Impuls- und Energieerhaltung folgt:

$$u' = \frac{2mv + (M - m)u}{M + m}.$$

Damit ist die beim Stoß übertragene Energie

$$\Delta E = \frac{M}{2}(u'^2 - u^2) = \frac{M(4m^2v^2 + 4m(M - m)vu - 4Mmu^2)}{2(M + m)^2}.$$

Im Gleichgewicht muss die mittlere Energieübertragung Null sein. Mit  $\bar{u} = 0$  und  $\overline{u^2} = u_o^2/2$  folgt

$$\overline{\Delta E} = \frac{M(4m^2\overline{v^2} - 2Mmu_o^2)}{2(M + m)^2} = 0$$

und damit

$$u_o^2 = 2m\overline{v^2}/M.$$

Die Gesamtenergie  $E_g$  des harmonischen Oszillators ist gleich der maximalen kinetischen Energie, in diesem Fall also

$$E_g = \frac{1}{2}Mu_o^2 = m\overline{v^2} = kT.$$

Die Atome in einem Festkörper kann man als dreidimensionale Oszillatoren betrachten, die jeweils 6 Freiheitsgrade haben. Die molare spezifische Wärme eines Festkörpers sollte daher

$$3R = 24,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

sein. Für viele Stoffe bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen wird diese Regel von Dulong<sup>10</sup> und Petit<sup>11</sup> experimentell bestätigt (s. Tabelle 2.1). Bei tiefen Temperaturen treten jedoch starke Abweichungen auf: Die spezifischen Wärmen aller Stoffe gehen gegen Null für  $T \rightarrow 0$ .

Um zu den Gasen zurückzukehren: Bei  $f$  Freiheitsgrade ergibt sich die molare spezifische Wärme zu  $C_V = fR/2$ . Durch Messung der spezifischen Wärme kann man also die Zahl der Freiheitsgrade bestimmen. Die Ergebnisse von Messungen an verschiedenen Gasen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

**Einatomige Gase** zeigen nur die 3 Freiheitsgrade der Translation:  $C_V = 3R/2$ .

**Zweiatomige Gase** zeigen bei tiefen Temperaturen nur die 3 Freiheitsgrade der Translation ( $C_V = 3R/2$ ). Bei mittleren Temperaturen (bei  $\text{H}_2$  rd. 300 K) kommen 2 Freiheitsgrade der Rotation dazu ( $C_V = 5R/2$ ) und bei höheren Temperaturen noch 2 Freiheitsgrade der Schwingungen ( $C_V = 7R/2$ ).

<sup>10</sup>Pierre-Louis Dulong, 1785–1838.

<sup>11</sup>Aléxis Thérèse Petit, 1791–1820.

**Tabelle 2.1:** Die molare Wärmekapazität einiger Metalle bei 20°C, Nach dem Gesetz von Dulong und Petit sollte der Wert  $24,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  sein.

Stoff	$C_v [\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$
Aluminium	24,3
Wismuth	25,7
Kupfer	24,5
Gold	25,6
Blei	26,4
Silber	24,9
Wolfram	24,8
Zink	25,2

**Mehratomige Gase** zeigen ebenfalls bei tiefen Temperaturen nur die 3 Freiheitsgrade der Translation ( $C_V = 3R/2$ ). Bei mittleren Temperaturen kommen 3 Freiheitsgrade der Rotation dazu ( $C_V = 3R$ ) und bei hohen Temperaturen eine von der Atomanzahl und der Molekularstruktur abhängige Anzahl von Schwingungsfreiheitsgraden.

Das „Einfrieren“ der Freiheitsgrade bei tiefen Temperaturen ist im Rahmen der klassischen Physik nicht zu erklären. Eine vollständige Beschreibung der spezifischen Wärmen für alle Temperaturen gelang erst mit der Entwicklung der Quantenphysik : Schwingungs- und Rotationsenergien können nur diskrete Werten annehmen. Die klassische und die Quantenphysik liefern nur dann die gleichen Ergebnisse, wenn die Abstände der Energieniveaus klein im Vergleich mit der thermischen Energie  $kT$  ist.

**Frage 2.6** Schätzen Sie, wie viel Energie Sie benötigen, um die Luft Ihres Wohnzimmers von 15°C auf 25°C zu erhöhen. (Im betreffenden Temperaturbereich kann man davon ausgehen, dass bei Sauerstoff und Stickstoff die Rotations- aber nicht die Vibrationsfreiheitsgrade aktiv sind, d.h.  $C_p \approx 7/2 R$ ).

---

## 2.7 Isotherme und adiabatische Änderungen

---

Die allgemeine Gasgleichung enthält drei Zustandsgrößen  $P$ ,  $V$  und  $T$ . Es gibt nun zwei spezielle Prozesse, die in der Praxis besonders wichtig sind: die *isotherme* und die *adiabatische* Zustandsänderung. Betrachten wir einen gasgefüllten Behälter, dessen Volumen durch Bewegung eines Kolbens verändert werden kann. Durch Kompression wird dem Gas durch die dabei verrichtete Arbeit Energie zugeführt. Abhängig von der Abgrenzung des Behälters von seiner Umgebung gibt es zwei prinzipielle Möglichkeiten, die Volumenänderung des Gases herbeizuführen:

### 1. Isotherme Prozessführung

- Die Behälterwand ist thermisch leitend an seine Umgebung, z.B. ein Wasserbad, angekoppelt, *und*
- die Volumenänderung wird sehr langsam durchgeführt.

Unter diesen Bedingungen wird dem Gas Kompressionsarbeit so langsam zugeführt, dass diese Energie praktisch ohne jede Verzögerung durch die thermisch leitenden Wände an die Umgebung abgeführt werden kann. Ist diese Umgebung groß gegenüber dem Behältervolumen, so verteilt sich die zugeführte Energie auf ein sehr großes Volumen; die Temperaturen von Gas, Behälter und Umgebung ändern sich daher praktisch nicht. Für einen isothermen Prozess ist das Produkt  $PV$  daher konstant.

## 2. Adiabatische Prozessführung

- Das Gas ist thermisch isoliert von der Umgebung des Behälters, z.B. durch ein Vakuum (Dewargefäß).

Unter diesen Bedingungen kann die dem Gas zugeführte Kompressionsenergie nicht an die Umgebung weitergegeben werden. Da hierbei *keine* Wärme durch die Wände hindurchgeht, nennt man diesen Vorgang einen *adiabatischen* Prozess<sup>12</sup>. Die ganze von außen verrichtete Arbeit, die Kompressionsenergie  $PdV$ , kommt allein dem Gas zugute und führt zu einer Temperaturänderung  $dT$ , die von der spezifischen Wärme  $C_V$  abhängt. Aus Energieerhaltung folgt für 1 mol:

$$PdV = -C_V dT$$

(negatives Vorzeichen, weil Verkleinerung von  $V$  zu Erhöhung von  $T$  führt). Aus der allgemeinen Gasgleichung  $PV = RT$  folgt durch Differentiation

$$PdV + VdP = RdT.$$

Eliminiert man  $dT$  aus diesen beiden Gleichungen, so erhält man mit  $C_P = C_V + R$

$$\frac{dP}{P} + \frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

und nach Integration dieser Differentialgleichung schließlich

$$PV^\gamma = \text{konst.} \quad (2.3)$$

mit  $\gamma = C_P/C_V$ . Diese Gleichung zeigt, wie sich der Druck bei einer adiabatischen Kompression erhöht.

Eliminieren wir statt  $dT$  den Druck  $dP$  aus den Gleichungen, so erhalten wir eine Differentialgleichung für  $T$  und  $V$ :

$$\frac{dT}{T} + \frac{C_P - C_V}{C_V} \frac{dV}{V} = 0.$$

Bei Kompression erhöht sich die Temperatur  $T$ , bei Dilatation erniedrigt sich  $T$ . Die Integration dieser Differentialgleichung ergibt:

$$TV^{\gamma-1} = \text{konst.}$$

<sup>12</sup>Aus dem Griechischen *adiabatos* (undurchlässig)

In einem  $P$ - $V$ -Diagramm sind die Adiabaten immer *steiler* als die Isothermen.

Als Anwendungsbeispiel berechnen wir die Schallgeschwindigkeit in Gasen. Schallwellen sind Druckwellen, deren Ausbreitungsgeschwindigkeit  $c$  durch

$$c = \sqrt{E/\rho}$$

gegeben ist.  $\rho$  ist die Dichte des Gases, und

$$E = -V \frac{\partial P}{\partial V}.$$

Den reziproken Wert  $1/E$  nennt man die Kompressibilität des Gases.

Bei Schwingungen mit hoher Frequenz findet kein Wärmeaustausch statt, d.h. der Prozess der Volumenänderung ist adiabatisch. Aus  $PV^\gamma = \text{konst.}$  folgt für die Kompressibilität:

$$E = \gamma P.$$

Die Dichte ist

$$\rho = \frac{M_{\text{ges}}}{V} = \frac{nM}{V},$$

wobei  $M_{\text{ges}}$  die Gesamtmasse des Gasvolumens  $V$ ,  $n$  die Molzahl und  $M$  die molare Masse bedeuten. Für kleine Änderungen des Druckes  $P$  und Volumens  $V$ , können wir für die mittlere Dichte das universelle Gasgesetz verwenden:

$$\rho = \frac{M}{V} n = \frac{M}{V} \frac{PV}{RT} = \frac{MP}{RT}.$$

Die Schallgeschwindigkeit in einem idealen Gas hängt also nur von  $T$  ab:

$$c = \sqrt{\gamma RT/M}.$$

**Frage 2.7** Berechnen Sie die Schallgeschwindigkeit in Luft bei 25°C.

Durch Messung der Schallgeschwindigkeit können wir  $\gamma$  und damit die Anzahl der aktiven Freiheitsgrade bestimmen.

## 2.8 Antworten zu den Fragen

**Frage 2.1** Die relativen Atommassen sind (ungefähr) 1 für H und 16 für O. Damit hat 1 mol Wasser die Masse 18 g = 0,018 kg. Die Anzahl der Moleküle in 1 l = 1 kg ist daher

$$N = \frac{1}{0,018} L = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{0,018} = 3,34 \cdot 10^{25}.$$

**Frage 2.2** Die allgemeine lineare Beziehung zwischen der Höhe  $h$  der Säule und der Temperatur  $T$  ist

$$h = A + BT.$$

Aus  $h = h_0$  bei  $T = 0$  folgt  $A = h_0$ , und aus  $h = h_{100}$  bei  $T = 100$  folgt

$$B = \frac{h_{100} - h_0}{100}.$$

Die gesuchte Beziehung ist also

$$h = h_0 + \frac{h_{100} - h_0}{100}T.$$

**Frage 2.3** Für 1 mol gilt

$$V = \frac{RT}{P}.$$

Mit  $R = 8,31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $T = 273,15 \text{ K}$  und  $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  erhalten wir

$$V = 0,02242 \text{ m}^3 = 22,421.$$

**Frage 2.4** Die Dichte ist Masse/Volumen, d.h. für 1 mol

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{MP}{RT},$$

wo  $M$  die Masse eines Mols ist. Im Falle einer Mischung aus 20%  $\text{O}_2$  (Massenzahl  $\approx 32$ ) und 80%  $\text{N}_2$  (Massenzahl  $\approx 28$ ) müssen wir für  $M$  den Mittelwert einsetzen:

$$M = (0,2 \cdot 32 + 0,8 \cdot 28) \text{ g mol}^{-1} = 28,8 \text{ g} = 0,0288 \text{ kg mol}^{-1}.$$

Für die anderen Variablen gilt:

$$P = 10^5 \text{ Pa}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Einsetzen in obige Gleichung ergibt  $\rho = 1,16 \text{ kg m}^{-3}$ .

**Frage 2.5** Ungefähr 20% der Moleküle in der Luft sind  $\text{O}_2$ . Der  $\text{O}_2$ -Partialdruck ist daher 20% des atmosphärischen Drucks, d.h. ca.  $2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ .

**Frage 2.6** Die für eine Erwärmung  $\Delta T$  benötigte Wärmemenge ist

$$Q = nC_p\Delta T,$$

wo  $n$  die Molzahl bedeutet. Aus der Gasgleichung folgt

$$n = \frac{PV}{RT}$$

und damit

$$Q = \frac{PVC_p\Delta T}{RT}.$$

Im vorliegenden Fall gilt

$$P \approx 10^5 \text{ Pa}$$

$$T \approx 293 \text{ K (Mittelwert)}$$

$$\Delta T = 10 \text{ K und}$$

$$C_p/R = 7/2.$$

Es bleibt noch, das Volumen  $V$  des Zimmers abzuschätzen. Für  $V = 50 \text{ m}^3$  erhalten wir z.B.  $Q = 0,597 \text{ MJ}$ . (Zum Vergleich: die gebräuchliche Einheit 1 kWh entspricht 3,6 MJ).

**Frage 2.7** Für Luft gilt  $\gamma = 7/5 = 1,4$  und  $M \approx 0,0288 \text{ kg mol}^{-1}$ . Mit  $T = 298 \text{ K}$  und  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  folgt für die Schallgeschwindigkeit  $c = 347 \text{ m s}^{-1}$ .



# Kapitel 3

## Grundlagen der statistischen Mechanik

---

### 3.1 Die Boltzmann-Verteilung

---

Im folgenden wollen wir einige wichtige statistische Gesetzmäßigkeiten behandeln, die ein aus einer sehr großen Zahl einzelner Teilchen bestehendes System beherrschen. Der Charakter dieser Gesetzmäßigkeiten hängt entscheidend davon ab, ob die Bewegung des individuellen Teilchens durch die klassische Mechanik oder aber durch die Quantentheorie beschrieben wird. Wir beschränken uns hier auf ein System von Teilchen, das den Gesetzen der klassischen Mechanik genügt: nämlich das ideale Gas.

Beim Bergsteigen machen wir die Erfahrung, dass die Luft „dünner“ wird, genauer, dass ihre Dichte mit zunehmender Höhe abnimmt.

**Frage:** Wie kommt diese Dichteabnahme zustande?

Die Gasmoleküle unterliegen zwei entgegengesetzten Wirkungen: Zum einen dem Einfluss des Gravitationsfeldes der Erde, welches bewirkt, dass die Moleküle eine Bewegung nach unten (auf den Erdmittelpunkt zu) ausführen. Diesem Effekt wirkt entgegen die Tendenz, die Gasmoleküle möglichst gleichmäßig im Raum zu verteilen. Diese letztere Wirkung resultiert aus einem universellen Bestreben eines Systems von Teilchen, den Zustand geringster Ordnung anzunehmen. Wir werden auf dieses Phänomen noch ausführlich zu sprechen kommen. Diese beiden gegenläufigen Tendenzen bewirken eine Abhängigkeit der Teilchenzahl und damit der Dichte des Gases von der Höhe (über der Erdoberfläche).

Aus der Gasgleichung  $PV = NkT$  folgt

$$P = \frac{N}{V}kT = \nu kT,$$

wobei  $\nu$  die Teilchenzahl pro Volumeneinheit (Teilchenzahldichte) ist. Die Dichte ist entsprechend  $\rho = m\nu$ . Für die Druckänderung folgt:

$$dP = kT d\nu + \nu k dT.$$

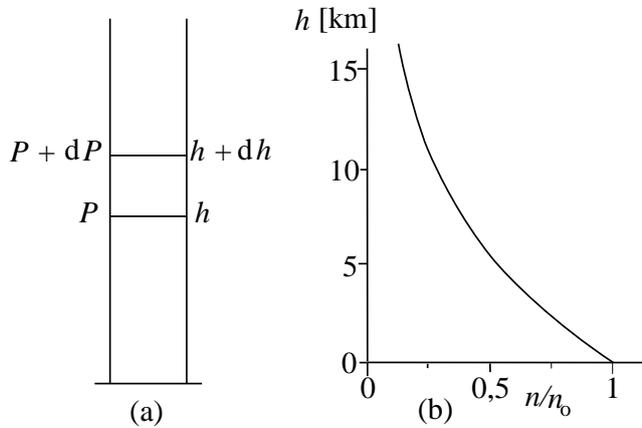
Wir wollen nun die vertikalen Temperaturgradienten der Erdatmosphäre vernachlässigen,<sup>1</sup> also  $dT = 0$  setzen; d.h. wir betrachten thermodynamisches Gleichgewicht. Dann gilt

$$dP = kT d\nu.$$

---

<sup>1</sup>Tatsächlich ist  $\Delta T/\Delta h \approx 10^\circ\text{C}/\text{km}$ !

Der Druck ändert sich also linear mit der Teilchenzahldichte  $\nu$ .



**Abbildung 3.1:** (a) Zur mechanischen Gleichgewicht einer Luftsäule der Erdatmosphäre: Der Druckgradient gleicht die Schwerkraft aus. (b) Veränderung der Luftdichte mit der Höhe (annähernd exponential).

Betrachten wir nun eine „Luftsäule“ über der Erdoberfläche und in ihr eine Scheibe  $dh$  in der Höhe  $h$  (Abb. 3.1(a)). Das Gewicht  $dF$  der Scheibe errechnet sich aus der Zahl der Teilchen  $dN$  der Masse  $m$  in ihr:

$$dF = mgdN.$$

Im Gleichgewicht muss die durch die Druckänderung  $dP$  hervorgerufene Kraft gleich dem Gewicht sein. Für die Fläche  $A$  der Säule folgt also:

$$dP = dF/A = mgdN/A.$$

Für eine dünne Scheibe  $dh$  können wir  $dN$  angeben mit

$$dN = \nu dV = \nu Adh.$$

Damit ergibt sich für die Druckänderung  $dP$  zwischen  $h$  und  $h + dh$ :

$$dP = -\nu mgdh = kT d\nu$$

(*negatives Vorzeichen*, weil der Druck mit zunehmender Höhe abnimmt). Für die Variation der Teilchenzahldichte mit der Höhe erhalten wir also die Differentialgleichung

$$\frac{d\nu}{\nu} = -\frac{mg}{kT} dh \quad (3.1)$$

und nach Integration schließlich

$$\nu(h) = \nu(0) \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right), \quad (3.2)$$

die sog. **barometrische Höhenformel**. Abb. 3.1(b) zeigt ungefähr, wie die Dichte der Erdatmosphäre mit der Höhe abnimmt. Der tatsächliche Verlauf ist von der Temperaturschichtung abhängig und deshalb zeitlichen und örtlichen Schwankungen unterlegen.

Da Druck  $P$  und Dichte  $\rho$  beide proportional zur Teilchenzahldichte  $\nu$  sind, gilt dasselbe Exponentialgesetz auch für  $P$  und  $\rho$ :

$$P(h) = P(0) \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right), \quad (3.3)$$

$$\rho(h) = \rho(0) \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right). \quad (3.4)$$

In den obigen Gleichungen kann man natürlich  $m/k$  durch  $M/R$  ersetzen.

Durch Messung des Luftdrucks kann man also eine rohe „barometrische Höhenbestimmung“ machen. Für eine genaue Höhenbestimmung ist es erforderlich, die Höhenabhängigkeit der Temperatur, die bei der Ableitung der barometrischen Höhenformel vernachlässigt wurde, mit zu berücksichtigen.

**Frage 3.1** Schätzen Sie, in welcher Höhe der Druck der Atmosphäre die Hälfte des Luftdrucks am Boden beträgt, wenn folgende Bedingungen herrschen: Temperatur am Boden: 25°C, Abnahme mit der Höhe: 0,01 K m<sup>-1</sup>.

Besonders bemerkenswert an der Höhenformel ist die Tatsache, dass der Zähler des Exponenten die potentielle Energie  $E_{\text{pot}}$  eines Teilchens der Masse  $m$  am Ort  $h$  ( $= mgh$ ) darstellt. Wir können also formulieren:

$$v(h) = v(0) \exp\left(-\frac{E_{\text{pot}}}{kT}\right).$$

Dieses Gesetz gilt nicht nur für ein Teilchen der Masse  $m$  im Gravitationsfeld, sondern beispielsweise auch für Teilchen, welche eine Ladung  $q$  tragen, im elektrischen Feld. Es gilt allgemein für jede Art von potentieller Energie, welche ein Teilchen in einem Feld erlangen kann.

Wir können diesen Zusammenhang auch anders ausdrücken: Die Teilchenzahldichten an zwei Orten 1 und 2 verhalten sich wie

$$\frac{v_2}{v_1} = \exp\left(-\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right),$$

wobei  $E_1$  und  $E_2$  die potentiellen Energien an diesen Orten sind. Dies ist das **Boltzmann-Gesetz**. Da diese Beziehung angibt, wie sich die Energie auf die Teilchen verteilt, spricht man von einer *Verteilungsfunktion*.

Allgemein heißt eine Energiefunktion der Form  $\exp(-E/kT)$  **Boltzmann-Faktor**. Er gibt an, mit welcher relativen Wahrscheinlichkeit bei einer Temperatur  $T$  ein Teilchen einen Zustand mit der Energie  $E$  einnimmt. Das Boltzmann-Gesetz gilt auch für die Verteilung der *kinetischen* Energie in einem idealen Gas. In seiner allgemeinsten Form lässt sich dieses Gesetz wie folgt formulieren:

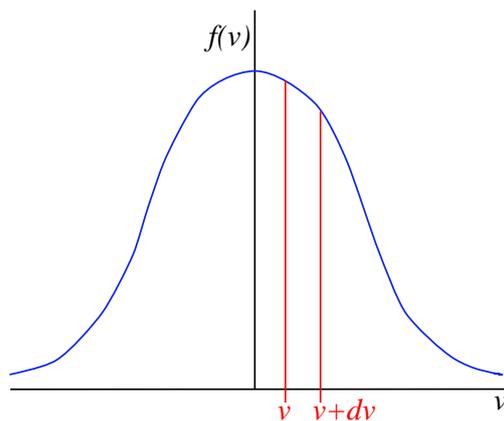
Wenn ein System (gleichgültig ob es sich um ein einzelnes Teilchen handelt oder um ein aus vielen Teilchen zusammengesetztes System) eine Reihe von Zuständen mit den Energien  $E_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) annehmen kann, dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich das System im Zustand mit der Energie  $E_i$  befindet,

$$W_i = g_i \exp(-E_i/kT). \quad (3.5)$$

$g_i$  ist das sog. „statistische Gewicht“ des Zustandes mit der Energie  $E_i$ . Verschiedene Zustände  $i$  haben i.a. unterschiedliche statistische Gewichte.

## 3.2 Die Maxwell-Verteilung

Wir haben die Verteilung der Teilchendichte im Raum behandelt und interessieren uns nun für die Verteilung der Geschwindigkeit. Die Teilchen bewegen sich statistisch, stoßen miteinander zusammen und ändern dabei ihre Geschwindigkeit dem Betrage und der Richtung nach. Obwohl jedes einzelne herausgegriffene Teilchen dauernd seine Geschwindigkeit ändert, und wir deshalb keine Angaben machen können, welche Geschwindigkeit es zu einem bestimmten Zeitpunkt besitzt, so können wir doch etwas über die Zahl der Teilchen aussagen, deren Geschwindigkeit in einem bestimmten Geschwindigkeitsbereich liegt. Der Bruchteil aller Teilchen, welche eine Geschwindigkeit im Bereich zwischen  $v$  und  $v + dv$  besitzen, ist charakterisiert durch eine bestimmte Verteilungsfunktion  $f(v)$  (Abb. 3.2). Dieser Bruchteil ist gegeben durch das Verhältnis der schraffierten Fläche  $f(v)dv$  zur Gesamtfläche unter der Verteilungsfunktion  $f(v)$ , und diese ist daher normiert zu 1.



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung einer Verteilungsfunktion. Die Fläche unter der Kurve zwischen  $v$  und  $v + dv$  entspricht dem Anteil der Moleküle, die Geschwindigkeiten in diesem Bereich haben. (Die Gesamtfläche muss daher 1 sein).

Die Geschwindigkeit ist aber eigentlich ein Vektor. Wir definieren daher eine *dreidimensionale* Verteilungsfunktion  $f(\mathbf{v})$  mit folgender Bedeutung: Der Bruchteil aller Teilchen, deren Geschwindigkeit durch einen Punkt innerhalb des Volumenelements  $dv_x dv_y dv_z$  am Ort  $\mathbf{v}$  des Geschwindigkeitsraums dargestellt wird, ist

$$dN/N = f(\mathbf{v})dv_x dv_y dv_z$$

Für ein ideales Gas ist die Gesamtenergie eines Teilchens gleich der kinetischen Energie  $\frac{1}{2}mv^2$ . Ferner können wir annehmen, dass alle Werte der Geschwindigkeitskomponenten das gleiche statistische Gewicht haben. Der Gewichtungsfaktor, der in der Boltzmann-Verteilung erscheint, ist daher proportional zur Größe des Volumenelements im Geschwindigkeitsraum. Wir erhalten daher

$$f(\mathbf{v}) = C \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

Der Wert des Faktors  $C$  ergibt sich aus der Normierungsbedingung

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\mathbf{v})dv_x dv_y dv_z = 1.$$

Man kann zeigen, dass das Integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

ist. Wir erhalten schließlich die sog. **Maxwell-Verteilung**<sup>2</sup> der Teilchengeschwindigkeiten:

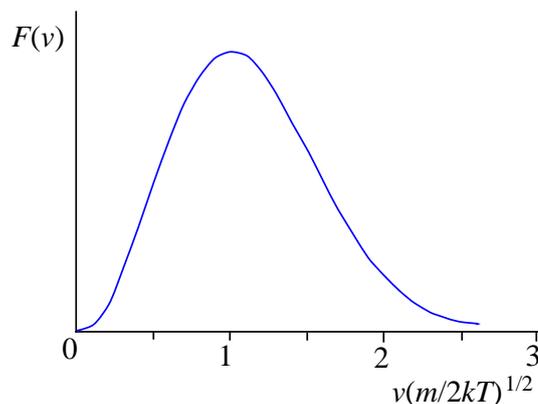
$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

Diese Gleichung stellt eine dreidimensionale Verteilung dar, die ein Maximum am Ursprung hat und gleichmäßig in allen Richtungen mit der Entfernung vom Ursprung abfällt. Die Verteilung einer Komponente (z.B. die  $x$ -Komponente) der Geschwindigkeit ist eine „Glockenkurve“, ähnlich wie Abb. 3.2.

Wenn wir die Verteilung des *Geschwindigkeitsbetrags*  $v$  bestimmen wollen, müssen wir über eine Kugelschale mit Radius  $v$  integrieren. Diese „Integration“ ist sehr einfach, da der Boltzmann-Faktor auf einer Kugeloberfläche im Geschwindigkeitsraum konstant ist. Wir brauchen daher nur das Volumenelement  $dv_x dv_y dv_z$  durch das Volumen der Kugelschale ( $4\pi v^2 dv$ ) zu ersetzen. Für die Verteilungsfunktion  $F(v)$  ergibt sich dann:

$$F(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) 4\pi v^2. \quad (3.6)$$

Abb. 3.3 zeigt eine schematische Darstellung dieser Verteilung.



**Abbildung 3.3:** Maxwell-Verteilung der Beträge der Geschwindigkeiten der Moleküle eines idealen Gases. Der gewählte Parameter  $v\sqrt{m/2kT}$  ist dimensionslos.

Die *wahrscheinlichste Geschwindigkeit* entspricht dem Maximum der Maxwell-Verteilung der Geschwindigkeitsbeträge:

$$\tilde{v} = \sqrt{2kT/m}$$

Der *mittlere Betrag der Geschwindigkeit*<sup>3</sup> ergibt sich zu

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v F(v) dv = \sqrt{8kT/m\pi} \approx 1,13\tilde{v}$$

<sup>2</sup>James Clerk Maxwell (1831–1897).

<sup>3</sup>Die mittlere Geschwindigkeit als Vektor ist natürlich 0.

und das *mittlere Geschwindigkeitsquadrat* ist

$$\overline{v^2} = 3kT/m \approx (1,22\bar{v})^2.$$

**Frage 3.2** Mit welcher (mittleren) Geschwindigkeit  $\bar{v}$  bewegen sich die Luftmoleküle bei Raumtemperatur? Welcher Anteil der Moleküle haben eine Geschwindigkeit, die mehr als das Doppelte von  $\bar{v}$  beträgt?

### 3.3 Molvolumen, mittlere freie Weglänge

Die Teilchenzahl pro Volumeneinheit ergibt sich aus der Gasgleichung (2.2) zu

$$\nu = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT}.$$

Für  $P = 10^5$  Pa (normaler Atmosphärendruck am Boden),  $T = 273$  K ( $0^\circ\text{C}$ ) ist  $\nu = 2,7 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$ . Das Molvolumen (Volumen eines Mols) ist unter diesen Bedingungen für alle Gase

$$V_m = L/\nu = 22,4 \text{ l}.$$

Um den mittleren Abstand der  $\nu$  Teilchen zu ermitteln, unterteilen wir ein Volumen von  $1 \text{ m}^3$  in  $\nu$  Teilvolumina  $a^3$ , von denen jedes im Mittel ein Teilchen enthalten soll; d.h.

$$\frac{1}{a^3} = \frac{N}{V} = \nu.$$

Daraus ergibt sich der mittlere Abstand  $a$  zu

$$a = \nu^{-1/3} = 33 \cdot 10^{-10} \text{ m}.$$

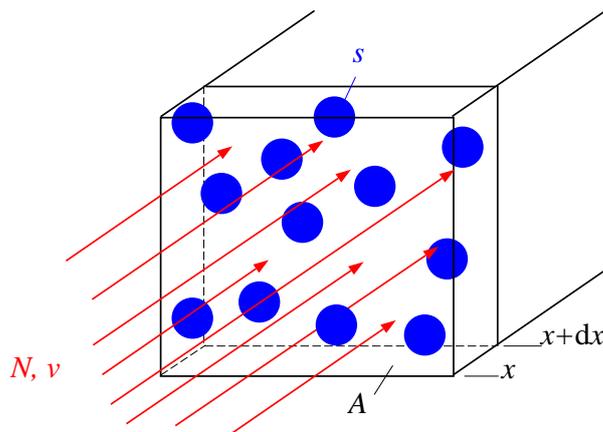
**Frage:** Welches ist die mittlere Entfernung, die ein Teilchen zurücklegt, bis es mit einem anderen Teilchen zusammentrifft? (Diese Größe wird als *mittlere freie Weglänge* bezeichnet).

Ein Teilchen A wird dann von einem anderen Teilchen B gestreut, wenn der Abstand geringer als ein bestimmter Wert  $\rho$  wird. Die Wahrscheinlichkeit eines Streuvorgangs ist daher gleich der Wahrscheinlichkeit, eine Scheibe mit dem Radius  $\rho$  und der Fläche  $\sigma = \pi\rho^2$  mit einem punktförmigen Teilchen zu treffen. Die Größe  $\sigma$ , die von beiden Teilchen abhängt, wird als *Querschnitt* des Streuprozesses oder kurz bezeichnet.

Für zwei harte Kugeln ist  $\rho$  gleich der Summe der Radien. Bei Molekülen hängt  $\rho$  und damit  $\sigma$  von der Wechselwirkung zwischen den Teilchen ab. In einem Gas mit nur einer Molekülsorte ist  $\sigma$  für alle Streuvorgänge gleich.

Um den Zusammenhang zwischen dem Streuquerschnitt und der mittleren freien Weglänge abzuleiten, betrachten wir ein Volumen (s. Abb. 3.4), in dem Teilchen homogen verteilt sind, und Teilchen eines homogenen Teilchenbündels, welche dieses Volumen durchqueren. Im Volumen  $A dx$  befinden sich  $\nu A dx$  Teilchen. Die Wahrscheinlichkeit  $dW_S$ , dass ein anfliegendes Teilchen eines der homogen verteilten Teilchen trifft und abgelenkt wird, ist gegeben durch die Querschnittsfläche  $\nu\sigma A dx$  der  $\nu A dx$  Teilchen im Volumen bezogen auf die Fläche  $A$ :

$$dW_S = \frac{\nu\sigma A dx}{A} = \nu\sigma dx.$$



**Abbildung 3.4:** Streuung eines Teilchenbündels durch statistisch verteilte Teilchen: Der Streuquerschnitt  $\sigma$  ist die effektive, projizierte Fläche, innerhalb der ein Streuprozess stattfindet.

Von  $N$  ankommenden Teilchen scheiden beim Durchqueren der Schicht  $-dN$  Teilchen durch Streuung aus:

$$dN = -dW_{\sigma} N.$$

Wenn wir den obigen Ausdruck für  $dW_{\sigma}$  einsetzen, erhalten wir für  $N(x)$  die Differentialgleichung

$$dN/N = -\nu\sigma dx$$

mit der Lösung

$$N = N_0 \exp(-\nu\sigma x) = N_0 \exp(-x/\lambda).$$

Die Zahl der nichtgestreuten Teilchen nimmt also exponential mit der Entfernung  $x$  ab.

Die Größe  $\lambda = 1/\nu\sigma$  ist die Strecke in der die Anzahl der noch nicht gestreuten Teilchen um den Faktor  $1/e$  abnimmt, und ist auch die mittlere Strecke, die ein Teilchen zwischen zwei Streuereignissen zurücklegt, d.h. die mittlere freie Weglänge.

**Frage 3.3** Können Sie die letzte Behauptung beweisen? Versuchen Sie, die mittlere freie Weglänge der Luftmoleküle bei Raumtemperatur und normalem Druck abzuschätzen.

## 3.4 Die Entropie

Werte der unabhängigen Zustandsgrößen wie  $P, V, T, \dots$  charakterisieren einen makroskopischen Gleichgewichtszustand (*Makrozustand*) eines Gases. Dieser entspricht einer bestimmten Verteilung der Moleküle, z.B. der *Maxwell-Verteilung* im Falle der Geschwindigkeit der Moleküle in einem idealen Gas. Durch sie wird der Anteil von Molekülen mit einer bestimmten Geschwindigkeit, jedoch nicht die Geschwindigkeit jedes einzelnen Moleküls festgelegt. Ein Zustand, in dem die Geschwindigkeit und andere Eigenschaften jedes einzelnen Teilchens genau festgelegt sind, ist ein *Mikrozustand* des Gases. Es gibt offensichtlich viele verschiedene Mikrozustände, die alle dieselbe Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle besitzen und deshalb alle denselben Makrozustand realisieren.

Diejenigen Zustände, die keinem Gleichgewicht entsprechen, unterscheiden sich makroskopisch von den Gleichgewichtszuständen. Zu jedem Nichtgleichgewichtszustand gehört

eine Geschwindigkeitsverteilung  $f'(\mathbf{v})$ , die sich von der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung  $f(\mathbf{v})$  des Gleichgewichtszustands unterscheidet. Auch  $f'(\mathbf{v})$  kann durch viele verschiedene Mikrozustände realisiert werden.

Wenn ein System sich in einem Gleichgewichtszustand befindet, dann ändert sich sein (durch eine bestimmte Verteilung realisierter) Makrozustand zeitlich nicht mehr. Infolge der statistischen Bewegung der Teilchen ändert sich der Mikrozustand jedoch ständig. Es ist lediglich nötig, dass bei der statistischen Teilchenbewegung bestimmte Randbedingungen eingehalten werden. Für das ideale Gas in einem abgeschlossenen System sind diese Randbedingungen:

1. Die Zahl der Teilchen  $N$  ist konstant.
2. Die innere Energie  $U = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^N v_i^2$  ist konstant.
3. Alle Orte  $\mathbf{r}_i$  der Teilchen ( $i = 1 \dots N$ ) liegen innerhalb des Volumens  $V$ .

Für alle realen Systeme ist  $N$  sehr groß; zu jedem Makrozustand gehören daher sehr viele Mikrozustände. Ein **Grundpostulat** der statistischen Mechanik besagt nun:

Alle Zustände der Moleküle besitzen *a priori* die gleiche Wahrscheinlichkeit.

Um die sog. *statistische Physik* richtig zu behandeln, brauchen wir die Quantenmechanik (4. Semester). Als Beispiel für die „klassische“ Statistik betrachten wir ein System von  $N$  Moleküle (z.B. ein Gas), in dem jedes Molekül nur diskrete Zustände  $1, 2, 3, \dots$  mit den Energien  $E_1, E_2, E_3, \dots$  annehmen kann. **Frage:** können wir mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung herausfinden, wie der Makrozustand dieses einfachen Modellsystems *im Gleichgewicht* aussieht? Zunächst müssen wir uns klarmachen, wie der Mikrozustand und der Makrozustand in diesem Fall definiert werden:

- Der *Mikrozustand* wird festgelegt, indem wir für jedes der  $N$  Moleküle angeben, in welchem Zustand es befindet.
- Der *Makrozustand* wird festgelegt, in dem wir die *Anzahl*  $m_i$  der Moleküle angeben, die sich im Zustand  $i$  befinden.

Zu jedem Makrozustand gibt es viele Mikrozustände, die als „Realisierungsmöglichkeiten“ dieses Makrozustands bezeichnet werden. Da alle Mikrozustände gleich Wahrscheinlich sind (Grundpostulat), ist der Makrozustand, der die höchsten Zahl der Realisierungsmöglichkeiten hat, der wahrscheinlichste. Für große Zahlen sind die Makrozustände, die messbar vom wahrscheinlichsten abweichen, extrem unwahrscheinlich. Der wahrscheinlichste Makrozustand entspricht also dem Gleichgewicht.

Aus der Kombinatorik wissen wir, dass die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten des Zustands  $m_1, m_2, \dots$  durch

$$W = \frac{N!}{m_1! m_2! \dots} \quad (3.7)$$

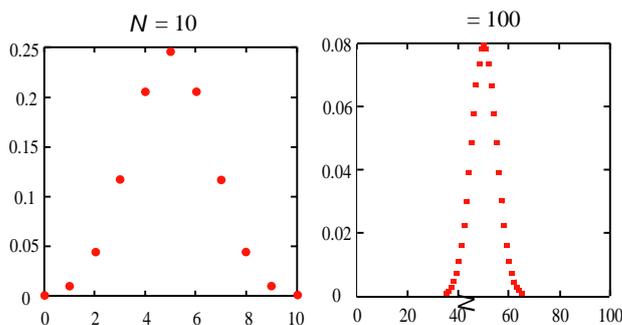
gegeben ist, wenn wir davon ausgehen, dass die Moleküle unterscheidbar sind.

**Frage 3.4** Ich werfe mit 5 Würfeln. Wie viele Realisierungsmöglichkeiten gibt es für die Konstellation 3-mal 6 und 2-mal 5? Was ist die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten dieses Ereignisses in einem Wurf?

Um nun den Gleichgewichtszustand zu finden, brauchen wir nur das Maximum dieser Funktion zu suchen. Bei sehr großen Zahlen sind Makrozustände, die messbar von dem Zustand abweichen, der die höchste Zahl der Realisierungsmöglichkeiten besitzt, so unwahrscheinlich, dass sie vernachlässigt werden können. Dies lässt sich an einem einfachen Beispiel demonstrieren: Ein Gasbehälter bestehe aus zwei gleich großen Teilen, die offen miteinander verbunden sind. Im Gleichgewicht sind gleich viele Moleküle in jeder Hälfte. Die tatsächliche Zahl schwankt jedoch um diesen Mittelwert, da sich jedes Molekül unabhängig von den anderen mit gleicher Wahrscheinlichkeit links oder rechts aufhalten kann. Bei  $N$  Molekülen ist die Wahrscheinlichkeit, dass  $n$  Moleküle in der einen Hälfte und  $(N - n)$  in der anderen Hälfte befinden durch

$$w = \frac{N!}{2^N n!(N - n)!} \quad (3.8)$$

gegeben. Abb. 3.5 zeigt diese Funktion für  $N = 10$  und  $N = 100$ . Bei  $N = 10$  ist die



**Abbildung 3.5:** Grafische Darstellung der in Gleichung (3.8) definierten Wahrscheinlichkeit  $w$  für  $N = 10$  und  $N = 100$ .

Halbwertsbreite der Verteilung ca. 40% der Gesamtzahl, bei  $N = 100$  nur noch ca. 12%. Für große Zahlen ist die Halbwertsbreite proportional zu  $1/\sqrt{N}$ . Für ein makroskopisches System ( $N \approx 10^{23}$ ) wäre die Breite überhaupt nicht in einem Bild wie Abb. 3.5 darstellbar.

**Frage 3.5** Leiten Sie Gleichung (3.8) ab.

Bei der Berechnung des Maximums müssen wir noch die Randbedingungen berücksichtigen:

- Die Anzahl der Moleküle ist konstant. d.h.

$$\sum_i m_i = N. \quad (3.9)$$

- Im Falle eines isolierten Systems ist die innere Energie  $U$  konstant:

$$\sum_i m_i E_i = U \quad (3.10)$$

Eine anschauliche Lösung dieses Problems gelingt nur mit Hilfe einiger mathematischen Tricks: Zunächst untersuchen wir nicht  $W$  sondern den Logarithmus

$$\ln W = \ln(N!) - \sum_i \ln(m_i!).$$

Bei großen Zahlen können wir dann die Stirlingsche Näherung

$$\ln(p!) \approx p \ln p - p$$

anwenden und erhalten

$$\ln W \approx N \ln N - N - \sum_i (m_i \ln M_i - m_i) = N \ln N - \sum_i m_i \ln m_i,$$

wobei wir im zweiten Schritt (3.9) benutzt haben. Um das Maximum dieser Funktion unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen (3.9) und (3.10) zu bestimmen, verwenden wir die Methode der Lagrange-Multiplikatoren und bilden dazu die Funktion

$$F = \ln W + \alpha \sum_i m_i + \beta \sum_i m_i E_i,$$

wo  $\alpha$  und  $\beta$  zunächst unbekannte Parameter sind. Für große Zahlen können wir die  $m_i$  als kontinuierliche Variable behandeln und die Methoden der Differentialrechnung anwenden.

Wir setzen also  $\frac{\partial F}{\partial m_i} = 0$  und erhalten schließlich

$$m_i = C \exp(\beta E_i),$$

wo der Wert des Faktors  $C$  durch die Bedingung (3.9) festgelegt wird.

Was bedeutet der Parameter  $\beta$ ? Zunächst ist es klar, dass  $\beta$  etwas mit der *Temperatur* zu tun haben muss, und wenn wir einen Vergleich mit der uns schon bekannten Boltzmann-Verteilung (3.5) anstellen, kommen wir zwangsläufig zu dem Schluss, dass  $\beta = -1/kT$  ist. Damit ist

$$m_i = C \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right). \quad (3.11)$$

Wir kennen jetzt den durch die  $m_i$  gekennzeichneten Makrozustand explizit als Funktion der Temperatur  $T$ .

Hier ist ein Java-Modell eines Spinsystems zum Experimentieren:

[http://www.phy.syr.edu/courses/ijmp\\_c/Ising.html](http://www.phy.syr.edu/courses/ijmp_c/Ising.html).

Wir können aber auch die Funktion  $W$  makroskopisch deuten. Dazu überlegen wir, was passiert, wenn das System bei konstantem Volumen eine Wärmemenge  $\delta Q$  reversibel aufnimmt. Da keine Arbeit geleistet wird, ist die Änderung der inneren Energie  $\delta U = \delta Q$ . Für die Änderung des Makrozustands gilt also

$$\delta U = \sum_i E_i \delta m_i = \delta Q.$$

Mit Hilfe von (3.11) können wir für  $\ln W$  schreiben

$$\ln W = N \ln N - \sum_i m_i \left( \ln C - \frac{E_i}{kT} \right) = N(\ln N - \ln C) + \sum_i \frac{m_i E_i}{kT}.$$

Für eine Änderung in  $\ln W$  gilt also

$$\delta(\ln W) = \sum_i \frac{E_i \delta m_i}{kT} = \frac{\delta Q}{kT}.$$

Wir können daher eine *Zustandsgröße*  $S$  nach

$$S = k \ln W$$

definieren, deren Änderung durch  $\delta S = \delta Q/T$  gegeben wird. Diese Größe wird als **Entropie** bezeichnet. Wir werden sehen, dass die Entropie eine wichtige Rolle in der Thermodynamik spielt.

## 3.5 Antworten zu den Fragen

**Frage 3.1** Um eine Näherung zu bekommen, verwenden wir Gleichung (3.3), die eigentlich nur für eine konstante Temperatur gilt, wobei wir noch überlegen müssen, welchen Wert wir für  $T$  einsetzen müssen. Bezeichnen wir die gesuchte Höhe mit  $h_{1/2}$ . Aus (3.3) folgt für  $P(h)/P(0) = 0,5$  (wir ersetzen  $m/k$  durch  $M/R$ )

$$\frac{Mgh_{1/2}}{RT} = \ln 2$$

oder

$$h_{1/2} = \frac{RT \ln 2}{Mg}.$$

Die Temperatur nimmt linear ab nach

$$T = T_0 - \alpha h$$

mit  $T_0 = 298 \text{ K}$  und  $\alpha = 0,01 \text{ K m}^{-1}$ . Der Mittelwert der Temperatur im Bereich  $h = 0$  bis  $h = h_{1/2}$  ist daher  $T_0 - (\alpha/2)h_{1/2}$ . Wir setzen diesen Ausdruck anstelle von  $T$  in die obige Gleichung für  $h_{1/2}$  ein und erhalten nach Umformung

$$h_{1/2} = T_0 \left( \frac{Mg}{R \ln 2} + \frac{\alpha}{2} \right)^{-1}.$$

Mit den o.a. Werten für  $T_0$  und  $\alpha$ ,  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $M = 0,03 \text{ kg mol}^{-1}$  und  $g = 9,91 \text{ m s}^{-2}$  erhalten wir

$$h_{1/2} = 5,31 \text{ km}.$$

Diese Art von Schätzung verwenden Physiker sehr oft. In diesem Fall lässt sich das Problem aber exakt lösen, so dass wir kontrollieren können, wie gut die Abschätzung ist. Die Differentialgleichung für  $P$ —analog zu (3.1)—mit  $T = T_0 - \alpha h$  ist

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mgdh}{R(T_0 - \alpha h)}.$$

Diese Gleichung lässt sich leicht integrieren mit dem Ergebnis für  $h_{1/2}$ :

$$h_{1/2} = \frac{T_0}{\alpha} \left( 1 - 2^{-\frac{\alpha R}{Mg}} \right).$$

Diese Gleichung ergibt den Wert  $h_{1/2} = 5,30$  km.

**Frage 3.2** Der mittlere Geschwindigkeitsbetrag ist

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

( $k$  = Boltzmann-Konstante,  $T$  = Absoluttemperatur,  $m$  = Masse eines Moleküls,  $R$  = Gaskonstante,  $M$  = molare Masse). Mit  $M = 0,03$  kg mol<sup>-1</sup> (Sauerstoff/Stickstoff),  $R = 8,314$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> und  $T = 300$  K ist  $\bar{v} = 460$  m s<sup>-1</sup>.

Die zweite Frage kann man nur mit numerischer Integration lösen. Wenn wir eine dimensionslose Geschwindigkeitsvariable  $x = v/\bar{v}$  definieren, lautet die Maxwell-Verteilung für den Betrag der Geschwindigkeit (3.6):

$$G(x)dx = \frac{32}{\pi^2} x^2 \exp\left(-\frac{4x^2}{\pi}\right) dx.$$

Numerische Integration (z.B. mit Mathcad) ergibt

$$\int_0^2 f(x)dx = 0,9829.$$

Nur rd. 1,7% der Moleküle haben mehr als das Doppelte der mittleren Geschwindigkeit. (Bei der dreifachen Geschwindigkeit sind es nur noch 0,004%.)

**Frage 3.3** Der Anteil der Moleküle, die eine Strecke von *mindestens*  $x$  erreichen, ist  $\exp(-x/\lambda)$ . Von diesen wird wieder der Anteil  $dx/\lambda$  innerhalb der Strecke zwischen  $x$  und  $x + dx$  gestreut. Die *Wahrscheinlichkeit*, dass ein beliebiges Molekül eine Strecke zwischen  $x$  und  $x + dx$  zurücklegt, ist daher

$$W(x)dx = \frac{e^{-x/\lambda} dx}{\lambda}.$$

(Kontrolle:  $\int_0^\infty W(x)dx = 1$ ). Der Mittelwert von  $x$  ist daher

$$\bar{x} = \frac{1}{\lambda} \int_0^\infty x e^{-x/\lambda} dx.$$

Das Integral lässt sich einfach durch partielle Integration auswerten, und wir erhalten  $\bar{x} = \lambda$ .

Um die Größenordnung der freien Weglänge in der Luft angeben zu können, müssen wir zunächst  $\sigma$  abschätzen. Als grobe Näherung nehmen wir das Quadrat des Abstandes der Atome in  $N_2$  bzw.  $O_2$ . Wie man aus einem Buch über Molekülphysik erfährt, ist dieser Abstand von der Größenordnung  $10^{-10}$  m, so dass wir für  $\sigma$  den Wert  $10^{-20}$  m<sup>2</sup> ansetzen können. Wir brauchen noch die Teilchendichte  $\nu$ ; diese ergibt sich aus der Gasgleichung:

$$\nu = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT}.$$

Somit haben wir für die freie Weglänge

$$\lambda = \frac{1}{\nu\sigma} = \frac{kT}{\sigma P}.$$

Diese Gleichung ergibt mit  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J K<sup>-1</sup>,  $T = 300$  K,  $P = 10^5$  Pa und  $\sigma = 10^{-20}$  m<sup>2</sup>

$$\lambda \approx 4\mu\text{m}.$$

**Frage 3.4** Wir können Gleichung (3.7) direkt anwenden mit  $N = 5$ ,  $m_1 = m_2 = m_3 = m_4 = 0$ ,  $m_5 = 2$  und  $m_6 = 3$ . Das Ergebnis (es gilt  $0! = 1$ ) ist

$$W = \frac{5!}{2!3!} = 10.$$

Sie können dieses Ergebnis leicht überprüfen, indem Sie alle 10 Möglichkeiten aufschreiben.

Bei einem Wurf mit 5 Würfeln gibt es insgesamt  $6^5$  Möglichkeiten. Die Wahrscheinlichkeit, 3-mal 6 und 2-mal 5 in einem Wurf zu erhalten, ist also  $10/6^5 = 1,286 \cdot 10^{-3}$ .

**Frage 3.5** Die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten ergibt sich wieder aus Gleichung (3.7), wobei wir hier nur zwei Möglichkeiten für jede Molekül haben:

$$W = \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

Die Gesamtzahl der Möglichkeiten bei je zwei für jedes von  $N$  Molekülen ist  $2^N$  und die Wahrscheinlichkeit daher  $w = W/2^N$ , entsprechend der Gleichung (3.8).



# Kapitel 4

## Aggregatzustände, Phasengleichgewichte und Phasenumwandlungen

---

### 4.1 Aggregatzustände und Phasen

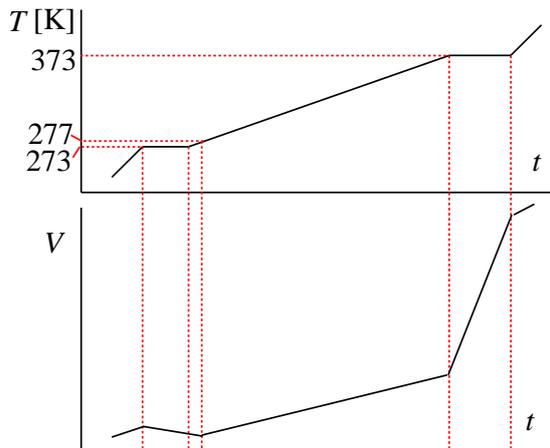
---

Jeder Stoff kann durch entsprechende Wahl der Zustandsgrößen in jedem der drei sog. **Aggregatzustände**—im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand—existieren. Innerhalb eines Aggregatzustandes kann ein Stoff noch im allgemeinen in verschiedenen Zustandsformen oder **Phasen** existieren. Unter einer Phase versteht man einen räumlich abgegrenzten Bereich innerhalb eines Systems, der sich durch seine Eigenschaften wie z.B. Zusammensetzung, Dichte, Kristallstruktur von anderen Bereichen unterscheiden. Durch Änderung der Zustandsgrößen kann ein Übergang von einer in eine andere Phase erreicht werden, man bezeichnet dies als **Phasenumwandlung**. Es können auch mehrere Phasen miteinander im Gleichgewicht koexistieren, wobei alle Phasen die gleiche Temperatur und den gleichen Druck haben müssen. In Systemen, die mehrere Substanzen („Komponenten“) enthalten, gibt es noch weitere Gleichgewichtsbedingungen, die wir im Abschnitt 7.4.1 besprechen werden. In diesem Kapitel beschränken wir uns zunächst auf Systeme, die nur eine Molekülsorte enthalten.

Wir wollen uns diese Sachverhalte an einem konkreten Beispiel klarmachen: Als Stoff wählen wir  $\text{H}_2\text{O}$ . Einer bestimmten Probenmenge wollen wir nun kontinuierlich Wärme  $Q$  zuführen, und zwar so, dass  $dQ/dt$  konstant bleibt.  $dQ/dt$  soll dabei so klein sein, dass sich die zugeführte Wärme gleichmäßig über die Probenmenge verteilt, so dass sich die Probe zu jedem Zeitpunkt im thermischen Gleichgewicht befindet. Beobachtet wird nun die Änderung der Temperatur und des Volumens bei konstantem Druck ( $P = \text{konst.} = 10^5 \text{ Pa}$ ).

Es lassen sich folgende charakteristische Bereiche unterscheiden (Abb. 4.1):

1. Bei tiefen Temperaturen liegt  $\text{H}_2\text{O}$  als Festkörper, als Eis, vor. Bei Wärmezufuhr erhöht sich  $T$ , und  $V$  vergrößert sich, bis die Temperatur  $T = 273,15 \text{ K}$  erreicht ist. In diesem



**Abbildung 4.1:** Schematischer Verlauf der Temperatur ( $T$ ) und des Volumens ( $V$ ) von 1 mol  $\text{H}_2\text{O}$  als Funktion der Zeit ( $t$ ) bei konstanter Wärmezufuhr ( $dQ/dt = \text{konst.}$ ).

Bereich ist die spezifische Wärmekapazität<sup>1</sup>

$$C_p \approx C_v \approx 2,3 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

- Bei dieser Temperatur beginnt Eis zu schmelzen. Obwohl die Wärmezufuhr anhält, bleibt die Temperatur konstant (273 K), solange zwei Phasen vorhanden sind, d.h. bis das gesamte Eis geschmolzen ist. Von diesem Zeitpunkt an beginnt  $T$  wieder anzuwachsen. Während der Zeitdauer in der  $T$  konstant bleibt, verringert sich das Volumen um rd. 9%, weil Eis eine geringere Dichte als Wasser hat. Die während der Zeitdauer des Schmelzvorganges zugeführte Wärmemenge bezeichnet man als **Schmelzwärme**  $Q_S$ . Für  $\text{H}_2\text{O}$  ist

$$Q_S \approx 335 \text{ kJ kg}^{-1}.$$

- Oberhalb 273 K nimmt die Temperatur zu, aber das Volumen nimmt zunächst weiter ab, bis bei 277 K  $\text{H}_2\text{O}$  seine größte Dichte erreicht hat. Dieser gegenüber anderen Stoffen außergewöhnliche Sachverhalt wird als „Anomalie des Wassers“ bezeichnet.
- Oberhalb 277 K liegt  $\text{H}_2\text{O}$  als Flüssigkeit vor, mit der Wärmezufuhr nehmen  $T$  und auch  $V$  zu. Die spezifische Wärme ist von da ab

$$C_p \approx C_v \approx 4,19 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

- Bei Erreichen von 373 K beginnt Wasser zu sieden, d.h. unter Blasenbildung zu verdampfen. Dieser Verdampfungsvorgang verläuft qualitativ ähnlich wie der Schmelzvorgang. Bei anhaltender Wärmezufuhr bleibt die Temperatur  $T$  konstant, bis die gesamte Flüssigkeit in Dampf umgewandelt ist. Die hierfür erforderliche Wärme bezeichnet man als **Verdampfungswärme**  $Q_D$ . Für Wasser ist

$$Q_D = 2,26 \text{ MJ kg}^{-1}.$$

Während dieses Verdampfungsvorganges vergrößert sich das Volumen um ungefähr das Tausendfache. Oberhalb 373 K liegt  $\text{H}_2\text{O}$  als Gas vor. Bei anhaltender Wärmezufuhr nehmen  $T$  und auch  $V$  zu. Die spezifische Wärme bei konstantem Druck ist in

<sup>1</sup> $C_p$  und  $C_v$  sind temperaturabhängig. Die hier angegebenen Werte sind ungefähre Mittelwerte für den angegebenen Temperaturbereich.

diesem Bereich

$$C_p = 1,9 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

**Frage 4.1** Wie viel Wärme benötigt man, um 1 kg Wasser von  $-10^\circ\text{C}$  bis  $110^\circ\text{C}$  zu erhitzen?

Wir fassen zusammen: Die Phasenumwandlungen fest-flüssig und flüssig-gasförmig erfolgen unter Energiezufuhr, ohne dass eine Temperaturerhöhung des Systems dabei erfolgt. Die zugeführten Energien werden als **latente Wärmen** dieser Phasenübergänge bezeichnet. Sie werden bei umgekehrtem Verlauf des Phasenübergangs wieder freigesetzt. Bei der Phasenumwandlung wird die Zufuhr der latenten Wärme an das System dazu benützt, die potentielle Energie der Teilchen des Systems zu erhöhen: Im Festkörper sitzen die Teilchen auf Plätzen, in festen Entfernungen voneinander. In der Flüssigkeit ist die mittlere Entfernung der Teilchen voneinander vergrößert. Im Gas ist die Entfernung der Teilchen voneinander schließlich so groß, dass sie sich praktisch frei bewegen.

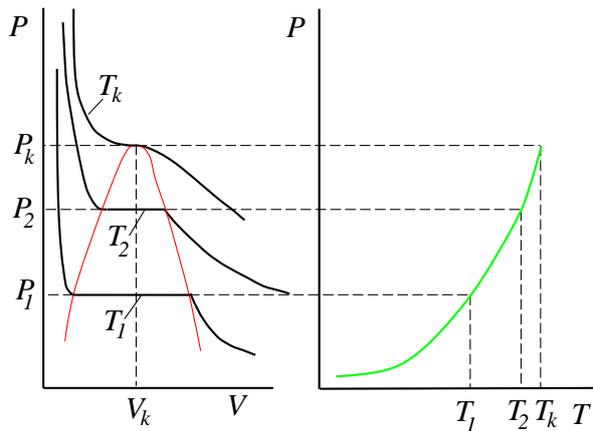
## 4.2 Phasenübergänge

Wir wollen einen geschlossenen Behälter betrachten, in dem sich Wasser und darüber *reiner* Wasserdampf (keine Luft!) im Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur  $T$  und unter einem bestimmten Druck  $P$  befinden. Wenn wir nun das Dampfvolumen über dem Wasser verändern, z.B. durch Herausziehen oder Hineindrücken eines Kolbens, so stellen wir fest, dass sich der Druck  $P$  nicht ändert, solange die Temperatur  $T$  konstant bleibt, und solange im Behälter noch flüssiges Wasser vorhanden ist. Ein Teil des Wassers verdampft, wenn das Volumen vergrößert wird, oder ein Teil des Wasserdampfes kondensiert, wenn das Volumen verkleinert wird. Die entsprechende latente Wärme muss dem System zugeführt bzw. entnommen werden, um die Temperatur konstant zu halten. Der Druck von Wasserdampf, der sich im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit befindet, ändert sich also nicht in der Weise, wie wir dies aufgrund der Gasgleichung erwarten würden. Erst wenn der letzte Tropfen Wasser verdampft ist, beginnt der Druck zu fallen. Und umgekehrt: erst wenn mit wachsender Volumenverminderung der ganze Behälter nur mit Flüssigkeit gefüllt ist, steigt der Druck an. In dem Volumenbereich, in dem der Druck konstant bleibt, koexistieren die gasförmige und die flüssige Phase des Wassers miteinander. Der Druck, der sich dabei einstellt, ist stark von der Temperatur abhängig und wird als **Dampfdruck** bezeichnet (Abb. 4.2).

Der **Siedepunkt** ist die Temperatur, bei der der Dampfdruck den Wert des *atmosphärischen* Drucks erreicht. Es können sich dann Blasen des Dampfes innerhalb der Flüssigkeit bilden: das Wasser „kocht“. Wasser *verdampft* auch bei Temperaturen weit unterhalb des Siedepunktes, nur sehr viel langsamer. Die Siedetemperatur des Wassers ist druckabhängig: Auf dem Berg siedet Wasser bei niedrigerer Temperatur als im Tal!

Mit steigender Temperatur wird der Bereich, in dem zwei Phasen koexistieren, immer kleiner (Abb. 4.2) und verschwindet schließlich am **kritischen Punkt**. Oberhalb der kritischen Temperatur  $T_k$  beobachtet man nie zwei getrennte Phasen. Dieses Verhalten wird qualitativ richtig durch die von **van der Waals**<sup>2</sup> vorgeschlagene Zustandsgleichung beschrieben, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird.

<sup>2</sup>Johannes Diderik van der Waals (1837–1923), Nobel-Preis 1910



**Abbildung 4.2:** Links:  $P$ - $V$ -Kurven für den Übergang flüssig-gasförmig. Rechts: Dampfdruck als Funktion der Temperatur.

**Frage 4.2** Wie erfolgt der Phasenübergang von Wasser zu Wasserdampf, wenn das Volumen bei einer konstanten Temperatur oberhalb des kritischen Punktes vergrößert wird?

Der Übergang fest  $\leftrightarrow$  flüssig läuft ähnlich ab, d.h. es gibt einen Bereich, wo der Druck bei steigendem oder fallendem Volumen konstant bleibt, bis der Phasenübergang vollendet ist. Dieser Bereich bleibt aber bei allen Temperaturen erhalten, d.h. es gibt keinen kritischen Punkt für diesen Übergang. Bei fast allen Stoffen ist die feste Phase dichter als die flüssige, und eine Erhöhung des Drucks bei  $T = \text{konst.}$  führt zur Erstarrung der Flüssigkeit. Bei Wasser ist dies umgekehrt.

Der Phasenübergang bei Druckänderung ist ein Beispiel für das Prinzip von Le Chatelier<sup>3</sup>, auch als „Flucht vor dem Zwang“ bezeichnet: Ein im Gleichgewicht befindliches System reagiert immer so, dass die durch äußere Einflüsse verursachte Änderungen vermindert werden.

Im festen Zustand können noch weitere Phasenübergänge zwischen verschiedenen Kristallstrukturen stattfinden.

### 4.3 Die Zustandsgleichung realer Gase

Wir haben bereits darauf hingewiesen, dass die Zustandsgleichung idealer Gase nur für Gase bei hinreichend hohen Temperaturen und niedrigen Drucken gilt. Die Gründe hierfür sind:

1. Im Modell des idealen Gases wird das Eigenvolumen der Moleküle im Vergleich zum Gesamtvolumen vernachlässigt. Bei hohen Drucken und niedrigen Temperaturen erreicht man irgendwann eine Gasdichte, bei der diese Näherung nicht mehr gültig ist, da das Gesamtvolumen immer kleiner wird, während das Volumen der Atome bzw. Moleküle konstant bleibt.
2. Beim idealen Gas werden die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen außer bei Zusammenstößen vernachlässigt. Wir machen also die Annahme, dass die *potentielle* Energie der Moleküle sehr viel kleiner als ihre *kinetische* Energie ist. Bei hohen Dichten und niedrigen Temperaturen wird diese Annahme ungültig, weil

<sup>3</sup>Henri Louis Le Chatelier, 1850–1936.

- die potentielle Energie wegen der kleiner werdenden Teilchenabstände größer wird, und
- die kinetische Energie bei abnehmender Temperatur kleiner wird.

Reale Gase können näherungsweise durch die sog. **van der Waalssche Zustandsgleichung** beschrieben werden:

$$\left( P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT.$$

In dieser Gleichung werden Korrekturen des Druckes  $P$  und des molaren Volumens  $V_m$  angebracht, die wie folgt begründet werden:

Nehmen wir an, dass zwischen den Teilchen anziehende Kräfte bestehen. Sie haben auf jeden Fall eine begrenzte Reichweite, so dass nur die Teilchen, die sich innerhalb eines kugelförmigen Volumens um ein bestimmtes Teilchen befinden, zu dessen potentieller Energie beitragen. Trifft das betrachtete Teilchen auf die Gefäßwand, so ist die Hälfte dieses Kugelvolumens nicht mehr mit Gasteilchen besetzt. Die potentielle Energie des Teilchens ist deshalb höher als die eines Teilchens, das sich weit entfernt von der Wand befindet. Die kinetische Energie ist deshalb geringer; der *gemessene Druck* ist entsprechend niedriger und muss also nach oben korrigiert werden, um den „wahren“ Werte des Gasdrucks zu erhalten. Die Energieänderung ist proportional zur Anzahl der Teilchen im Kugelvolumen und damit umgekehrt proportional zu  $V_m$ . Im Abschnitt 2.3 wurde gezeigt, dass der Druck selbst durch

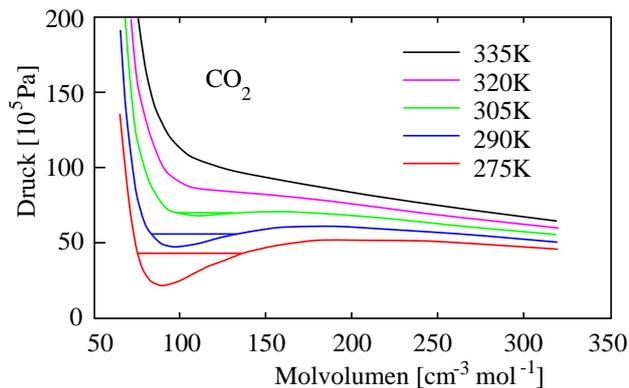
$$P = \frac{2}{3} \frac{L}{V_m} \overline{E}_{\text{kin}}$$

gegeben ist. Die Druckänderung ist damit umgekehrt proportional zu  $V_m^2$  und wird daher durch ein Additionsglied der Form  $+a/V_m^2$  in der van-der-Waals-Gleichung berücksichtigt. Das Zusatzglied  $-b$  sorgt dafür, dass das freie Volumen um das als konstant angenommene Eigenvolumen der Moleküle vermindert wird.

**Tabelle 4.1:** Van-der-Waals-Konstanten einiger Stoffe.

	$a$ [m <sup>6</sup> Pa mol <sup>-2</sup> ]	$b$ [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
He	0,00350	2,37
H <sub>2</sub>	0,0259	2,70
O <sub>2</sub>	0,142	3,16
N <sub>2</sub>	0,145	3,85
CO <sub>2</sub>	0,372	4,25
Cl <sub>2</sub>	0,690	5,60

Tabelle 4.1 zeigt eine Zusammenstellung der van-der-Waals-Konstanten einiger Gase. Die Konstanten  $a$  und  $b$  sind stoffspezifische Parameter, die durch Anpassung der van-der-Waals-Funktion an Messdaten gewonnen werden. Für verschiedene Stoffe hat  $a$  recht unterschiedliche Werte, weil die Wechselwirkungskräfte stark variieren. Dagegen ist  $b$  nicht sehr



**Abbildung 4.3:** Van-der-Waals-Isothermen für  $\text{CO}_2$ . Die kritische Temperatur ist  $31^\circ\text{C}$ .

stoffabhängig: der Wert beträgt etwa das vierfache des Eigenvolumens der Moleküle eines Mols des Stoffes.

Wir wollen nun die  $P$ - $V$ -Isothermen eines realen Gases genauer betrachten (Abb. 4.3): Bei sehr hohen Temperaturen verlaufen die Isothermen wie bei einem idealen Gas. Bei tiefen Temperaturen beobachten wir einen grundlegend anderen Verlauf: Von großen Werten von  $V$  und kleinen Werten von  $P$  ausgehend steigt  $P$  mit abnehmendem  $V$  zunächst wie beim idealen Gas an. Im Koexistenzbereich von Flüssigkeit und Gas bleibt dann bei weiterer Verminderung von  $V$  der Druck  $P$  konstant. Jenseits des Koexistenzbereiches erfolgt ein weiterer steiler Anstieg von  $P$  mit abnehmendem  $V$ . Dieser starke Druckanstieg bei Kompression ist Ausdruck der geringen Kompressibilität von Flüssigkeiten (und Festkörpern).

Die van-der-Waals-Funktion beschreibt das Verhalten realer Gase nur außerhalb des Koexistenzbereiches der Phasen richtig. Innerhalb des Koexistenzbereiches hat die van-der-Waals-Funktion einen schleifenförmigen Verlauf mit Maximum und Minimum und gibt daher den empirischen Sachverhalt, nämlich  $P = \text{konst.}$ , nicht wieder. Dieser S-förmige Verlauf der van-der-Waals-Funktion ist daher durch eine horizontale Gerade zu ersetzen. Die Gerade muss dabei so gezogen werden, dass die Fläche oberhalb gleich der Fläche unterhalb der Geraden ist. Diese Konstruktion ergibt nicht nur den konstanten Dampfdruck bei gegebener konstanter Temperatur, sondern legt gleichzeitig die Grenzen des Koexistenzbereiches fest.

**Tabelle 4.2:** Kritische Daten (Druck, Temperatur, Dichte) einiger Stoffe.

	$10^{-6} P_k$ [Pa]	$T_k$ [K]	$\rho_k$ [kg m <sup>-3</sup> ]
He	0,23	5,2	68
H <sub>2</sub>	1,31	33,2	31
O <sub>2</sub>	5,13	154,6	420
N <sub>2</sub>	3,43	126,0	311
Ar	4,92	150,7	531
CO <sub>2</sub>	7,47	304,1	465
Cl <sub>2</sub>	7,81	417,0	567
H <sub>2</sub> O	22,42	647,3	317

Der S-förmige Bereich der van-der-Waals-Funktion verkleinert sich mit zunehmender Temperatur und schrumpft bei der oben erwähnten *kritischen Temperatur*  $T_k$  zu einem Punkt

zusammen. Die zugehörige Isotherme hat dementsprechend bei einem *kritischen Volumen*  $V_k$  und bei einem *kritischen Druck*  $P_k$  einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente.

Die kritische Temperatur  $T_k$  begrenzt den Koexistenzbereich. Oberhalb von dieser Temperatur gibt es keinen diskreten Phasenübergang mehr: der Stoff geht bei steigender Druck kontinuierlich von einem gasähnlichen in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand über. Die kritischen Daten einiger Stoffe sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

Aus der Bedingung, dass am Sattelpunkt der kritischen Isotherme  $\frac{\partial P}{\partial V}$  und  $\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}$  beide Null sind, kann man folgende Beziehungen zwischen den kritischen Größen und den van-der-Waals-Parametern ableiten:

$$\begin{aligned} V_k &= 3b, \\ T_k &= \frac{8a}{27Rb}, \\ P_k &= \frac{a}{27b^2}. \end{aligned} \quad (4.1)$$

**Frage 4.3** Geben Sie die Ableitung der obigen Beziehungen an.

## 4.4 Zustandsflächen, Koexistenz von Phasen

Die Zustandsgleichung

$$F(P, T, V) = 0$$

stellt eine Fläche in einem dreidimensionalen Raum dar, der durch ein kartesisches Koordinatensystem mit den Zustandsvariablen  $P$ ,  $V$  und  $T$  (Abb. 4.4) definiert ist. Jedem Punkt auf dieser Fläche entspricht ein Gleichgewichtszustand des Systems. Wenn wir die Schnittlinie dieser Fläche mit einer Ebene  $P = \text{konst.}$  auf die  $V$ - $T$ -Ebene projizieren, so erhalten wir eine Kurve, welche die zu diesem  $P$ -Wert gehörende Beziehung zwischen  $V$  und  $T$  darstellt. Ebenso können wir entsprechende Kurven für  $T = \text{konst.}$  bzw.  $V = \text{konst.}$  konstruieren. Solche Kurven werden wie folgt bezeichnet:

**Isochoren:**  $P$ - $T$ -Kurven für  $V = \text{konst.}$

**Isothermen:**  $P$ - $V$ -Kurven für  $T = \text{konst.}$

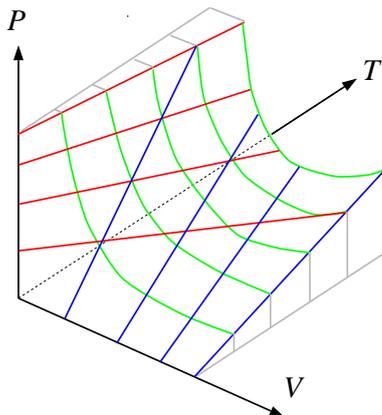
**Isobaren:**  $V$ - $T$ -Kurven für  $P = \text{konst.}$

Aus der Zustandsgleichung  $PV_m = RT$  des idealen Gases folgt, dass die o.g. graphischen Darstellungen folgende Formen haben:

**Isochoren:**  $P \sim T$  (Geraden)

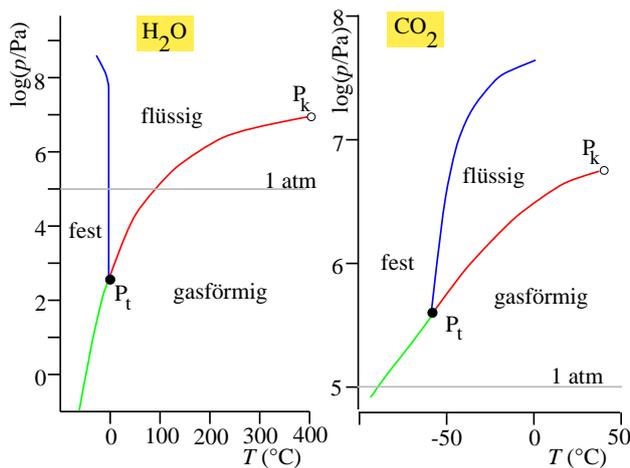
**Isothermen:**  $P \sim 1/V$  (Hyperbeln)

**Isobaren:**  $V \sim T$  (Geraden)



**Abbildung 4.4:** Schematische Darstellung einer Zustandsfläche im  $PVT$ -Raum. Die eingezeichneten Linien sind *Isochoren*, *Isothermen* und *Isobaren*.

Reale Stoffe haben davon abweichende Formen; außerdem gibt es für jeden der drei Aggregatzustände eine eigene Zustandsfläche. Enthält das System nur *eine* Phase, können  $P$  und  $T$  unabhängig voneinander variiert werden. Zu jedem  $(P, T)$ -Wertepaar gehört ein Volumenwert  $V$ , der durch die Zustandsfläche des entsprechenden Aggregatzustandes gegeben ist. Die Bereich, wo *zwei* Phasen koexistieren sind jedoch dadurch gekennzeichnet, dass ein funktioneller Zusammenhang zwischen  $P$  und  $T$  besteht: Zu jeder Temperatur gehört ein bestimmter Druck, und umgekehrt. Das *Volumen* lässt sich aber bei konstanter Temperatur— und infolgedessen bei konstantem Druck—in gewissen Grenzen variieren, indem die Anteile der beiden Phasen verändert wird. Das Zweiphasengebiet wird daher im  $P$ - $V$ - $T$ -Raum durch eine Fläche dargestellt, die parallel zur  $V$ -Achse verläuft. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, diese Flächen auf die  $P$ - $T$ -Ebene zu projizieren, da sie dort als Linien erscheinen. Ein Beispiel hierfür war die im Abb. 4.2 gezeigte Dampfdruckkurve.



**Abbildung 4.5:**  $P$ - $T$ -Diagramme für Wasser und Kohlendioxid:  $P_t$ : Tripelpunkt,  $P_k$ : kritischer Punkt.

Abb. 4.5 zeigt die  $P$ - $T$ -Diagramme für Wasser und Kohlendioxid als Beispiele, die verschiedene Aspekte illustrieren. Die Gleichgewichtskurven fest-flüssig und flüssig-gasförmig treffen sich am sog. Tripelpunkt, an dem alle drei Phasen im Gleichgewicht sind. Am Tripelpunkt sind sowohl der Druck als auch die Temperatur festgelegt (aus diesem Grund wird heute der Tripelpunkt und nicht der Gefrierpunkt des Wassers als Temperaturstandard verwendet). Das Volumen kann sich aber je nach den Anteilen der Phasen ändern. Bei Drucken bzw. Temperaturen unter denen des Tripelpunktes gibt es keine flüssige Phase; stattdessen

gibt es den direkten Übergang fest  $\leftrightarrow$  gasförmig. Die Linie, die den Koexistenzbereich dieser beiden Phasen darstellt, führt natürlich auch zum Tripelpunkt hin. Der direkte Übergang fest  $\rightarrow$  flüssig wird als **Sublimation** bezeichnet. Die drei sich am Tripelpunkt treffenden Kurven nennt man entsprechend den jeweiligen Phasenübergänge „Schmelzkurve“, „Verdampfungskurve“ bzw. „Sublimationskurve“. Die Verdampfungskurve endet am kritischen Punkt.

Die Werte der Systemparameter ( $P$ ,  $T$ ) für den Tripelpunkt und den kritischen Punkt für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  sind in Tabelle 4.3 angegeben.

**Tabelle 4.3:** Werte des Tripelpunktes und des kritischen Punkts für Wasser und Kohlendioxid.

		$P$ [Pa]	$T$ [°C]
$\text{H}_2\text{O}$	$P_t$	$6,133 \cdot 10^2$	0,0074
	$P_k$	$2,175 \cdot 10^7$	374,2
$\text{CO}_2$	$P_t$	$5,013 \cdot 10^5$	-56,2
	$P_k$	$7,88 \cdot 10^6$	31,0

In beiden Diagrammen ist der Normaldruck der Atmosphäre ( $10^5 \text{ Pa}$ ) durch eine Horizontallinie angezeigt. Im Falle des Wassers überquert diese Linie sowohl die Grenze fest-flüssig (bei  $0^\circ\text{C}$ ) als auch die Grenze flüssig-gasförmig (bei  $100^\circ\text{C}$ ). Daher beobachten wir die Übergänge Eis  $\leftrightarrow$  Wasser bzw. Wasser  $\leftrightarrow$  Wasserdampf bei diesen Temperaturen unter Normaldruck.

Kohlendioxid dagegen wird bei  $10^5 \text{ Pa}$  nicht flüssig, weil dieser Druck unter dem des Tripelpunktes liegt. Beim Abkühlen erfolgt direkt der Übergang gasförmig-fest. Festes Kohlendioxid wird als „Trockeneis“ bezeichnet, weil es unter normalen Bedingungen ohne Bildung von Flüssigkeit verdampft (sublimiert). Kohlendioxid kann jedoch unter Druck bei Raumtemperatur in flüssiger Form gespeichert werden. Abb. 4.5 (rechts) zeigt, dass hierfür etwa das Fünffzigfache des Atmosphärendrucks notwendig ist.

Wenn wir bei einer konstanten, oberhalb der des Tripelpunktes liegenden Temperatur den Druck des Kohlendioxid-Gases erhöhen, erfolgt zunächst die Verflüssigung, und bei einem höheren Druck geht die Flüssigkeit in den festen Zustand über. Dieses Verhalten zeigen fast alle Stoffe: Wasser stellt jedoch eine Ausnahme dar: Oberhalb der Tripelpunkt-Temperatur wird Wasser nie zu Eis, egal wie hoch der Druck wird, weil die Schmelzkurve im Gegensatz zu anderen Stoffen eine negative Steigung hat.

Bei Temperaturen bzw. Drücken oberhalb des kritischen Punktes erfolgt der Übergang flüssig  $\leftrightarrow$  gasförmig ohne Diskontinuität: Das System bleibt einphasig, und die Dichte ändert sich kontinuierlich.

Die Koexistenz von Phasen in Systemen mit mehreren Komponenten wird im Abschnitt 7.4.1 behandelt.

## 4.5 Wasser in der Atmosphäre

Abb. 4.5 (links) hilft uns auch, das Verhalten von Wasser in der Atmosphäre (Wolken, Nebelbildung, Niederschlag) zu verstehen. Entscheidend ist der *Partialdruck* des Wasserdampfes in der Luft: Ein Gemisch aus Luft und Wasserdampf ist dann in Gleichgewicht mit der flüs-

sigen Phase, wenn der Partialdruck des Wasserdampfes gleich dem für die jeweilige Temperatur gültige Dampfdruck (rote Kurve in Abb. 4.5).

Wird eine Luftmasse, die Wasserdampf enthält, bei konstantem Gesamtdruck abgekühlt, bewegt sich der Punkt, der im  $P$ - $T$ -Diagramm den Partialdruck und die Temperatur des Wasserdampfes darstellt, horizontal nach links und wird irgendwann die Dampfdruckkurve treffen. Wir sagen, dass die Luftmasse bei dieser Temperatur „gesättigt“ ist: Bei weiterer Abkühlung scheidet sich Wasser in Form von Tröpfchen (Tau, Nebel) aus. Die Temperatur, bei der der Partialdruck dem Dampfdruck entspricht, heißt deshalb **Taupunkt**. Tabelle 4.4 zeigt einige Werte des Dampfdrucks von Wasser.

**Tabelle 4.4:** Dampfdruck  $P_D$  von Wasser als Funktion der Temperatur  $T$

$T$ [°C]	$P_D$ [hPa]
0	6,1
10	12,3
20	23,3
30	42,4
40	73,7
50	123
60	199
70	311
80	473
90	710
100	1013

Der Taupunkt ist ein indirektes Maß für den Wassergehalt (die Feuchtigkeit) der Luft. Ein anderes Maß ist die sog. **relative Luftfeuchtigkeit**, die als das Verhältnis des tatsächlichen Wassergehalts zum Sättigungsgesamt bei der jeweiligen Temperatur definiert ist und meistens als % angegeben wird. Bei konstantem absoluten Wassergehalt ist die relative Luftfeuchtigkeit temperaturabhängig und beträgt beim Taupunkt definitionsgemäß 100%.

Der Partialdruck  $p$  des Wassers in der Atmosphäre verhält sich zum Gesamtdruck  $P$  der Atmosphäre wie der Molanteil  $x$  des Wassers:

$$p = xP.$$

Die relative Luftfeuchtigkeit nach der obigen Definition ergibt sich daher aus dem Verhältnis des Partialdrucks  $p$  zum Dampfdruck  $P_D$ :

$$F = (p/P_D) \cdot 100\%.$$

Ist der Partialdruck des Wasserdampfes der Atmosphäre kleiner als der Druck des Tripelpunktes, entstehen beim Erreichen des Taupunktes, der zwangsweise unter 0°C sein muss, Eiskristalle statt Wassertropfen. Auf diese Weise bilden sich Rauheif, Schnee und Cirruswolken.

Über die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur bzw. die Abhängigkeit des Taupunktes vom Wassergehalt werden wir mehr im Abschnitt 5.6 erfahren.

**Frage 4.4** Wie groß ist der Molanteil von  $H_2O$  in Luft, wenn der Taupunkt 30°C beträgt? Welche Masse  $H_2O$  enthält 1 m<sup>3</sup> dieser Luft? Welche relative Luftfeuchtigkeit hat die gleiche Luft-Wasserdampf-Mischung bei 40°C? Wie viel Wasser wird—pro m<sup>3</sup> Luft bei 30°C—ausgeschieden, wenn die Luft auf 10°C abgekühlt wird?

## 4.6 Antworten zu den Fragen

**Frage 4.1** Mit den im Text angegebenen Zahlenwerten erhalten wir folgende Energiebilanz:

Eis	-10°C→0°C	10 · 2,3 kJ	=	23 kJ
Schmelzen				335 kJ
Wasser	0°C→100°C	100 · 4,19 kJ	=	419 kJ
Verdampfen				2240 kJ
Dampfphase	100°C→110°C	10 · 1,9 kJ	=	19 kJ
Insgesamt				3036 kJ

**Frage 4.2** Die Dichte ändert sich kontinuierlich, und das System besteht zu jeder Zeit aus einer einzigen Phase. Bei kleinem Volumen und entsprechend hohem Druck sind die physikalischen Eigenschaften wie Dichte oder Viskosität typisch für eine Flüssigkeit, bei niedrigem Druck entsprechen sie den Eigenschaften eines Gases.

**Frage 4.3** Durch Umstellung erhalten wir aus der van-der-Waals-Gleichung

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}. \quad (4.2)$$

Die Bedingungen  $\frac{\partial P}{\partial V} = 0$  und  $\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = 0$  führen zu folgenden Gleichungen für  $P_k$ ,  $V_k$  und  $T_k$ :

$$RT_k V_k^3 = 2a(V_k - b)^2, \quad (4.3)$$

und

$$2RT_k V_k^4 = 6a(V_k - b)^3. \quad (4.4)$$

Wir bilden den Quotienten aus (4.3) und (4.4), um  $T_k$  zu eliminieren, und erhalten für  $V_k$

$$V_k = 3b. \quad (4.5)$$

Einsetzen von (4.5) in (4.3) ergibt

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}. \quad (4.6)$$

Schließlich erhalten wir aus (4.2) mit (4.5) und (4.6):

$$P_k = \frac{a}{27b^2}.$$

**Frage 4.4** Der Molanteil ist das Verhältnis des Partialdrucks (in diesem Fall gleich dem Dampfdruck  $P_D = 42,4$  hPa) zum Gesamtdruck (1013 hPa), also

$$x = \frac{42,4}{1013} = 0,0419.$$

Die Gesamtanzahl ist  $n = PV/RT$ , die Wassermolanzahl ist gleich  $xn$ , und mit  $m =$  Masse eines Mols  $H_2O$  erhalten wir für die Masse des Wassers

$$M = \frac{mxPV}{RT}.$$

Die Werte  $m = 0,018$  kg,  $x = 0,0419$ ,  $P = 101300$  Pa,  $V = 1$  m<sup>3</sup>,  $R = 8,314$  J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> und  $T = 303$  K ergeben eine Masse von 30,3 g.

Bei 10°C beträgt der Dampfdruck nur noch 12,3 hPa, und die gesättigte Luft enthält bei dieser Temperatur nur  $12,3/42,4 = 0,29$  der Menge, die bei 30°C enthalten war. Die ausgeschiedene Masse ist damit  $30,3(1 - 0,29)$  g = 21,5 g.

# Kapitel 5

## Die Hauptsätze der Thermodynamik

---

### 5.1 Einige wichtige Grundbegriffe

---

#### 5.1.1 Zustandsänderungen

Die Zustandsänderungen makroskopischer Systeme befolgen einen Satz von allgemein gültigen Prinzipien, die man die **Hauptsätze der Thermodynamik** nennt. Diese Hauptsätze stellen Erfahrungstatsachen dar. Bevor wir sie im einzelnen besprechen, wollen wir noch einige Vorbemerkungen über Zustandsänderungen, Zustandsgrößen und Zustandsfunktionen machen.

Eine Zustandsänderung eines Systems wird durch Angabe von Anfangs- und Endzustand definiert, z.B. bei der Erwärmung einer bestimmten Menge eines Stoffes die Anfangs- und Endwerte von  $T$  und  $V$ , und kann sich auf verschiedenen Wegen vollziehen. Dabei bewegt sich ein Punkt durch den Zustandsraum und durchläuft in zeitlicher Abfolge Zwischenzustände.

Wenn sich die Werte der Zustandsgrößen eines Systems nicht mit der Zeit ändern, so kann entweder ein Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts vorliegen oder aber ein stationärer Nichtgleichgewichtszustand. Frage: Wie kann man diese beiden Fälle unterscheiden? Man umgibt das System mit isolierenden Systemgrenzen. Ändert sich danach der Zustand nicht, so liegt ein thermodynamisches Gleichgewicht vor, anderenfalls ein stationärer Nichtgleichgewichtszustand. Beispiel: Eine lebende Zelle stirbt ab, wenn durch Isolierung von der Umgebung die Nahrungsmittelzufuhr unterbunden wird, und stellt daher einen stationären Nichtgleichgewichtszustand dar.

Die Zustandsänderungen können so langsam verlaufen, dass das System näherungsweise im thermodynamischen Gleichgewicht bleibt; d.h. dass längs des eingeschlagenen Weges die durchlaufenden Zwischenzustände näherungsweise Gleichgewichtszustände sind. Diese sind sog. **reversible Zustandsänderungen**. Alle realen Prozesse—physikalische (technische) und biologische—verlaufen dagegen über **irreversible Zustandsänderungen**, d.h. sie verlaufen nur in einer Richtung.

#### 5.1.2 Die verrichtete Arbeit

Ein Gas mit dem Volumen  $V$ , das sich gegen einen äußeren Druck ausdehnt, verrichtet eine Arbeit. An einem Gas dessen Volumen  $V$  gegen einen inneren Druck verkleinert wird, wird

Arbeit verrichtet. Die mechanische Arbeit  $dA$  ist durch die Kraft  $F$  gegeben, welche längs eines Weges  $dr$  auf das System oder einen Teil des Systems wirkt. Bei einer Änderung des Volumens  $dV$  gilt

$$dA = -PdV.$$

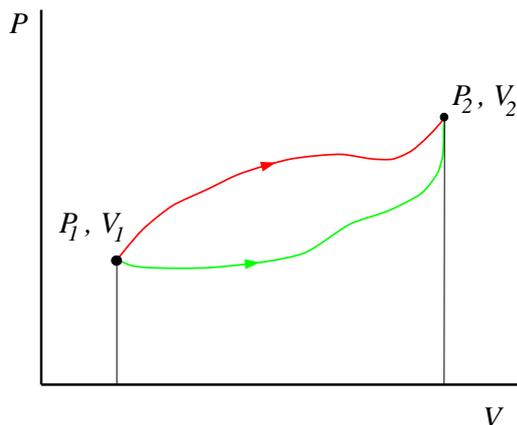
**Frage 5.1** Im Abschnitt 2.6 wurde diese Gleichung für das Zylinder-Kolben-Modells eines thermodynamische Systems bewiesen. Können Sie einen allgemeineren Beweis geben?

Geschieht die Änderung von einem Anfangswert  $V_1$  auf einen Endwert  $V_2$ , so ist die gesamte verrichtete Arbeit

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} P dV.$$

Geometrisch lässt sich die Arbeit als die Fläche unter der Kurve in einem  $P$ - $V$ -Diagramm.

Über das Vorzeichen der Arbeit wollen wir folgende Vereinbarung treffen: Wir stellen uns auf den Standpunkt des Systems: Dem System zugeführte Energie kommt dem System „zugute“ und wird positiv gezählt. Vom System weggeführte Energie geht dem System verloren und wird negativ gezählt.



**Abbildung 5.1:** Zustandsänderung von  $(P_1, V_1)$  nach  $(P_2, V_2)$  auf verschiedenen Wegen im  $P$ - $V$ -Diagramm. Die geleistete Arbeit (Fläche unter der Kurve) ist vom Weg abhängig.

Wenn wir die Zustandsänderung im  $P$ - $V$ -Diagramm (Abb. 5.1) darstellen, so erkennen wir, dass der Wert der geleisteten Arbeit—dargestellt durch die Fläche unter der  $P(V)$ -Kurve—vom Weg, auf dem sie verrichtet wird, abhängt. Laufen wir (reversibel) auf dem einen Weg hin und auf dem anderen Weg zurück, ist die bei diesem Kreisprozess geleistete Arbeit nicht Null (sie ist gleich der eingeschlossenen Fläche), obwohl das System vorher und nachher in exakt dem gleichen Zustand befindet. Wir ziehen daraus eine wichtige Schlussfolgerung:

Die *Arbeit*  $A$  ist keine Zustandsgröße, welche das System eindeutig charakterisiert, sie hängt sozusagen von der Vorgeschichte des Systems ab, vom Weg, auf dem der Zustand erreicht worden ist. Das Differential einer Arbeit  $dA$  ist daher auch *kein vollständiges Differential*.

**Frage 5.2** Ein System besteht aus 1 mol eines idealen Gases bei der Temperatur  $T_0$  und dem Druck  $P_0$ . Wie viel Arbeit wird geleistet, wenn das Volumen ausgehend von diesem Zustand (a) isotherm bzw. (b) adiabatisch verdoppelt wird?

### 5.1.3 Die Temperatur

Die *Temperatur* ist eine Zustandsgröße. Obwohl wir eine unmittelbare qualitative Erfahrung dieser Eigenschaft eines Systems über das Wärmeempfinden unserer Haut besitzen, benötigen wir zu ihrer quantitativen Messung eine physikalische Definition. Wir wollen uns nochmals klarmachen, was eine Temperaturmessung eigentlich bedeutet. Wir betrachten zwei thermisch isolierte Systeme, wovon jedes für sich in einem Gleichgewichtszustand befindet. Wenn wir nun beide Systeme in thermischen Kontakt bringen, so laufen in ihnen im allgemeinen Zustandsänderungen ab, z.B. Änderung in  $V$  und  $P$ . Nach deren Ablauf befinden sich die beiden Systeme *miteinander* im thermischen Gleichgewicht. Die nunmehr beiden Systemen gemeinsame Eigenschaft in Bezug auf ihre (thermisch isolierten) Systemgrenzen nennt man Temperatur. Die zur Gleichgewichtseinstellung notwendigen Zustandsänderungen beruhen auf den gegebenen Temperaturunterschieden der beiden Systeme. Sind nun zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten System, so sind sie auch untereinander im thermischen Gleichgewicht. Diese Erfahrungstatsache wird auch als der **Nullte Hauptsatz der Thermodynamik** bezeichnet. Hieraus ergibt sich unmittelbar die Möglichkeit der Messung des thermischen Gleichgewichts, d.h. der Temperaturgleichheit: Eines der Systeme wird als Thermometer ausgebildet und dient als Vergleich mit anderen Systemen.

### 5.1.4 Die Wärme

Wir haben bereits gesehen, dass zwei ursprünglich getrennte Systeme, in thermischen Kontakt gebracht, ihre Zustände solange ändern, bis sie im thermischen Gleichgewicht sind, d.h. die gleiche Temperatur besitzen. Wir sprechen dann davon, dass beim „Temperaturausgleich“ Wärme vom wärmeren zum kälteren System übertragen worden ist. Wir haben auch bereits festgestellt, dass die Temperatur ein Maß für den Energieinhalt eines idealen Gases darstellt. Beim Temperaturausgleich ändert sich offenbar der Energieinhalt jedes der beiden betrachteten Systeme, es muss also Energie vom einen auf das andere System übertragen worden sein. Wärme muss demnach eine Energieform darstellen.

**Frage:** Welche Energieform stellt Wärme dar? Offenbar ist Wärme keine Energieform, bei der Impuls oder Drehimpuls, Ladung oder Teilchen ausgetauscht werden. Es findet offenbar auch kein Energieaustausch mit einem Feld statt, wie bei der Gravitation oder im elektromagnetischen Feld. Wenn wir verschiedene uns schon geläufige Energieformen miteinander vergleichen, so stellen wir fest, dass wir folgenden mathematischen Zusammenhang für Energieformen finden:

$$dE = \xi dx.$$

$\xi$  und  $x$  sind dabei physikalische Größen mit den Bedingungen, dass

- das Produkt  $\xi x$  die Dimension einer Energie hat,
- $\xi$  eine sog. **intensive Größe** ist, und
- $x$  eine sog. **extensive Größe** ist.

*Intensive* Größen—z.B. Druck, Temperatur—haben an jedem Punkt im Raum einen definierten Wert, während *extensive* Größen—z.B. Volumen, Impuls—*mengenartig* sind.  $\xi$  und  $x$  sind *energiekonjugierte Größen*. Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht über verschiedene Energieformen und die energiekonjugierten Größen.

Tabelle 5.1: Energieformen und energiekonjugierte Größen.

Energieform	intensive Größe	extensive Größe	$dE$
Bewegungs-	Geschwindigkeit $v$	Impuls $p$	$v \cdot dp$
Kompressions-	Druck $P$	Volumen $V$	$P dV$
elektrische	elektr. Potential $\phi$	Ladung $q$	$\phi dq$
Polarisations-	elektr. Feld $E$	elektr. Dipolmoment $p$	$E \cdot dp$
Magnetisierungs-	magnet. Feld $B$	magnet. Dipolmoment $m$	$B \cdot dm$
<b>Wärme</b>	<b>Temperatur <math>T</math></b>	<b>Entropie <math>S</math></b>	<b><math>T dS</math></b>
chemische	chem. Potential $\mu$	Teilchenzahl $N$	$\mu dN$

Wir wollen nun die Annahme machen, dass Wärme nur aus *einer* Energieform besteht. Dann muss sie in der Form  $dE = \xi dx$  darstellbar sein. Da Wärme thermischen Charakter hat, wollen wir als intensive Größe die Temperatur  $T$  wählen. Die zur Temperatur  $T$  energiekonjugierte Größe ist die **Entropie  $S$**  (s. Abschnitt 3.4). Die Entropie ist definitionsgemäß eine extensive, d.h. mengenartige Größe. Wärme ist also eine Energieform, und zwar eine Energieform im Übergang, denn sie tritt nur beim Energieaustausch auf.

Wärme steckt nicht im System drin, sie ist also *keine Systemeigenschaft*, denn an ihrer Übertragung sind mindestens zwei Systeme beteiligt. Wärme ist daher—wie Arbeit—*keine Zustandsgröße*. Das Differential einer Wärme  $dQ$  ist *kein vollständiges Differential*. Bei einem Kreisprozess kann also das Integral  $\oint dQ$  verschieden von 0 sein.

### 5.1.5 Die Wechselwirkung eines Systems mit seiner Umgebung

Ein thermodynamisches System kann mit seiner Umgebung Energie—in Form von Wärme oder Arbeit—und Stoffe austauschen. Ob und in welchem Ausmaß ein solcher Austausch möglich ist, hängt von der Systemgrenze ab. Ist das System durch Wände begrenzt, die keine Moleküle durchlassen, so ist der Stoffaustausch ausgeschlossen. (Eine Änderung der Anzahl und Art der Moleküle ist jedoch durch chemische Reaktionen möglich).

Für Systeme, die ihr Volumen nicht verändern können, ist der Austausch von Energie in Form von *mechanischer* Arbeit nicht möglich. (Es gibt aber andere Formen der Arbeit, z.B. elektrische). Thermisch isolierte Systeme können kein Wärme mit der Umgebung austauschen.

---

## 5.2 Die innere Energie und der Erste Hauptsatz

---

Wir wollen nun den Energieaustausch in einem thermisch isolierten und in einem geschlossenen System betrachten:

Wenn wir an einem *thermisch isolierten System* Arbeit verrichten, z.B. indem wir es vom Zustand  $(P_1, T_1)$  in den Zustand  $(P_2, T_2)$  überführen, so ist die für eine solche *adiabatische Zustandsänderung* aufzuwendende Arbeit unabhängig vom Weg, auf dem sie herbeigeführt worden ist. Der „Energiegehalt“ des Systems wird durch an ihm verrichtete Arbeit erhöht, durch vom System verrichtete Arbeit erniedrigt. Man bezeichnet diesen „Energiegehalt“ des Systems als seine **innere Energie  $U$** . Für *adiabatische Zustandsänderungen* gilt also  $Q = 0$

und  $\Delta U = A$ . Ein thermisch isoliertes System kann also nur durch Erniedrigung seiner Inneren Energie  $U$  Arbeit verrichten!

In einem geschlossenen System, welches sich in thermischem Kontakt mit seiner Umgebung befindet, kann sich die innere Energie dadurch ändern, dass Arbeit verrichtet wird, indem wir das System vom Zustand  $(P_1, V_1)$  in den Zustand  $(P_2, V_2)$  überführen, und/oder dadurch, dass Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird. Allgemein gilt also

$$\Delta U = Q + A.$$

Dies ist einer der wichtigsten Erhaltungssätze der Thermodynamik und wird als der **Erste Hauptsatz** der Thermodynamik bezeichnet. In Worten lautet dieser Satz:

Die Änderung der inneren Energie eines geschlossenen Systems ist gleich der Summe der zugeführten Wärme und der am System verrichteten Arbeit.

Im Innern eines Systems kann von sich aus keine Energie erzeugt oder vernichtet werden!

In einem reversiblen Prozess ist  $dQ = SdT$  und  $dA = -PdV$ , und der Erster Hauptsatz lässt sich in folgender Form schreiben:

$$dU = TdS - PdV.$$

Die Innere Energie  $U$  hängt nur vom Zustand des Systems und nicht von dem Weg ab, auf dem dieser Zustand erreicht wurde. Obwohl die beim Übergang von einem Anfangs- in einen Endzustand aufgenommene Wärmemenge  $Q$  und die verrichtete Arbeit  $A$  vom eingeschlagenen Weg abhängen, ist also ihre Summe  $Q + A = \Delta U$  unabhängig davon, wie die Zustandsänderung vollzogen worden ist. Die *innere Energie*  $U$  ist somit eine *Zustandsfunktion*, und nur abhängig von den Zustandsgrößen  $P$ ,  $V$ ,  $T$ . Die innere Energie ist eine *extensive* Größe.

Bei einer beliebigen Zustandsänderung ergibt sich die Änderung der inneren Energie als die Differenz der inneren Energien des End- bzw. Anfangszustandes, ist jedoch nicht möglich, nur aus der Kenntnis der beiden Zustände festzustellen, ob die Energie als Wärme, Arbeit oder eine Kombination von beiden ausgetauscht wurde. Dazu müsste man alle Zwischenzustände kennen.

Bei einer Zustandsänderung auf einem geschlossenen Weg, d.h. einem sog. *Kreisprozess*, ändert sich die innere Energie  $U$  nicht:

$$\Delta U = \oint dU = 0$$

Trotzdem kann dabei eine Wärmezufuhr  $Q$  und eine Arbeit  $A$  auftreten. Für einen Kreisprozess folgt also aus dem Ersten Hauptsatz  $Q = -A$ . Dies ist das Prinzip einer **Wärme-kraftmaschine**: die dem System insgesamt zugeführte Wärme ist gleich der vom System verrichteten Arbeit. Man kann einem System Energie in einer bestimmten Form, z.B. durch Wärme  $Q$  zuführen und erhöht damit seine innere Energie  $U$ . Anschließend entzieht man dem System Energie, z.B. durch Arbeitsverrichtung an die Umgebung, und erniedrigt damit wieder seine innere Energie  $U$ . Wenn man dafür sorgt, dass das System wieder in seinen ursprünglichen Zustand gebracht wird (Kreisprozess), hat sich die innere Energie insgesamt nicht geändert.

Der Erste Hauptsatz verbietet nicht, dass eine Energieform restlos in eine andere umgewandelt wird, also beispielsweise Wärme vollständig in mechanische Arbeit. Der Erste Hauptsatz macht Aussagen über die Energiebilanz. Bei der energetischen Beschreibung von Zustandsänderungen können mit dem Ersten Hauptsatz solche Vorgänge als physikalisch unmöglich ausgeschlossen werden, bei denen die Energiebilanz nicht stimmt. Wir werden aber sehen, dass die Bedingungen, unter denen eine Umwandlung von einer in eine andere Energieform erfolgen kann, das Ausmaß dieser Umwandlung und die Richtung, in welcher ein Prozess ablaufen kann, erst durch den Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik festgelegt wird.

Der Erste Hauptsatz gibt auch eine Antwort auf die Frage, ob es möglich ist, eine Maschine zu konstruieren, die mehr Energie nach außen abgibt, als man ihr zuführt: Es ist unmöglich, ein **Perpetuum mobile erster Art**, d.h. eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, welche Arbeit abgibt, ohne Energie aufzunehmen. In der Geschichte der Menschheit hat es natürlich nicht an geistreichen Versuchen gefehlt, den ersten Hauptsatz zu überlisten. Es ist oft nicht einfach—aber eine gute Übung—zu erklären, warum eine bestimmte Maschine nicht funktionieren kann. Bis jetzt konnte keiner der Erfinder seinen Apparat vorführen. Mogeleien hat es natürlich gegeben.

---

### 5.3 Der Zweite Hauptsatz

---

Die industrielle Gesellschaft benötigt Maschinen, die mechanische Arbeit verrichten, wobei die benötigte Energie in Form von Wärme angeboten wird, z.B. durch Verbrennung oder Kernreaktionen. Natürlich möchten wir möglichst viel von dieser Energie, die Geld kosten, in Arbeit umwandeln, und möglichst wenig durch den Schornstein schicken. Idealerweise möchten wir die Wärme vollständig in Arbeit umwandeln, aber die Erfahrung hat gezeigt, dass dies aus physikalischen Gründen nicht möglich ist. Diese Tatsache wird im Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik formuliert.

Wie könnte die Umwandlung von Wärme in Arbeit prinzipiell stattfinden? Betrachten wir als Modell eine einfache „Maschine“, bestehend aus einem mit einem idealen Gas gefüllten Zylinder. Wir lassen das Gas sich *isotherm* und reversibel ausdehnen, wobei die Arbeit  $A_1$  geleistet wird. Um die Temperatur konstant zu halten, muss dem System eine gewisse Wärmemenge  $Q_1$  zugeführt werden. Da die Energie des idealen Gases nur von der Temperatur abhängt, bleibt sie bei einer isothermen Prozess konstant. Aus dem Ersten Hauptsatz folgt also  $A_1 = Q_1$ , d.h. wir haben zunächst die Wärmemenge  $Q_1$  vollständig in Arbeit umgewandelt. Diese Volumenausdehnung kann aber nicht uneingeschränkt fortgeführt werden. Irgendwann müssen wir die Maschine in den Ausgangszustand zurückbringen, d.h. eine für die Praxis nützliche Maschine muss immer als *Kreisprozess* arbeiten.

Wenn wir aber auf dem gleichen Weg zum Ausgangspunkt zurückkehren würden, hätten wir nichts gewonnen, weil wir die gleiche Arbeit  $A_1$  aufbringen müssten, wobei die äquivalente Wärmemenge  $Q_1$  freigesetzt würde. Wir wir später bei der Betrachtung eines speziellen Kreisprozesses sehen werden, kann aber durch die Wahl eines anderen Weges erreicht werden, dass die freigesetzte Wärmemenge  $Q_2 < Q_1$  ist, so dass die Differenz  $Q_1 - Q_2$  als Nettoarbeit gewonnen wird. Die Erfahrung hat jedoch gezeigt, dass es nicht möglich ist, die für die Arbeit verlorene Wärme  $Q_2$  auf Null zu reduzieren, d.h folgender Prozess ist nicht möglich:

In einem *Kreisprozess* nimmt das System eine gewisse Wärmemenge  $Q$  auf und verrichtet eine äquivalente Menge Arbeit  $A = Q$ .

Nach einem Kreisprozess hat sich die innere Energie des Systems nicht verändert. Offensichtlich wird der Erste Hauptsatz also durch diese „Maschine“ *nicht* verletzt. Nach dem Zweiten Hauptsatz ist ein solcher Vorgang jedoch nicht möglich. Entweder das System wird verändert—es handelt sich also nicht um einen Kreisprozeß—, oder es wird nur ein Teil der aufgenommenen Wärme in Arbeit umgewandelt, und der Rest geht „verloren“ d.h. er wird *an die Umgebung* abgegeben.

Dagegen ist der folgende Prozess *erlaubt*:

In einem Kreisprozess entnimmt das System einem Wärmespeicher bei der Temperatur  $T_1$  die Wärme  $Q_1$ , gibt die Wärme  $Q_2$  an einen zweiten Wärmespeicher bei der Temperatur  $T_2 (< T_1)$  ab und verrichtet dabei insgesamt die Arbeit  $A = Q_1 - Q_2$ .

Ein solches System wird als **Wärmekraftmaschine** bezeichnet<sup>1</sup> Die Dampfmaschine ist ein Beispiel für eine Wärmekraftmaschine. Der umgekehrte Vorgang ist auch möglich und stellt das Prinzip der **Wärmepumpe** dar (z.B. Kühlschrank):

Im Kreisprozess wird die Wärme  $Q_1$  bei der Temperatur  $T_1$  *abgegeben*, die Wärme  $Q_2$  bei der Temperatur  $T_2 (< T_1)$  *aufgenommen* und die Arbeit  $A = Q_1 - Q_2$  *am System* verrichtet.

Es gilt aber immer  $A > 0$ , d.h. der Kühlschrank verbraucht Energie.

Es auch ist wichtig zu verstehen, dass die vollständige Umwandlung von Wärme in Arbeit nur für einen *Kreisprozess* verboten ist, wie man am oben diskutierten Beispiel des idealen Gases erkennen kann.

Was wäre ohne den Zweiten Hauptsatz alles möglich? Ein Flugzeug oder Schiff könnte seine Antriebsenergie dadurch gewinnen, dass es die umgebende Luft bzw. das Meer entsprechend abkühlte. Da die Antriebsenergie im wesentlichen dazu dient, die Reibung zu überwinden, würde ein Großteil der aufgebrauchten Arbeit wieder an den Wärmespeicher Luft bzw. Meer in Form von Wärme zurückfließen, und wir hätten damit ein *Perpetuum mobile* gebaut. Dieses verletzt offenbar den Ersten Hauptsatz nicht und heißt **Perpetuum mobile zweiter Art**.

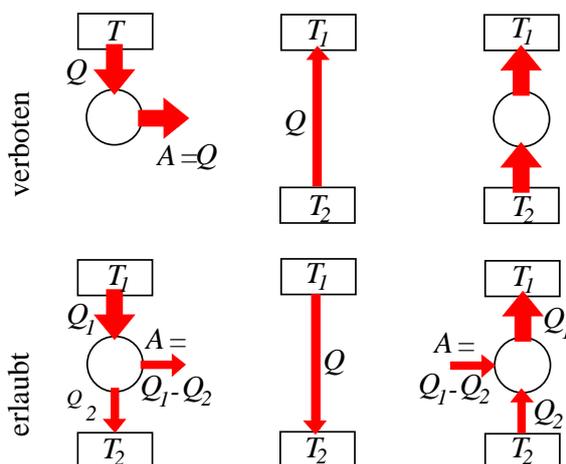
Wenn ein Perpetuum mobile zweiter Art möglich wäre, dann könnten wir bei einer bestimmten Temperatur  $T_1$  Wärme aus einem Wärmespeicher entnehmen, die dabei gewonnene Arbeit wieder in Wärme umwandeln (z.B. durch Reibung) und bei einer anderen Temperatur  $T_2 > T_1$  einem zweiten Wärmespeicher zuführen. Die Konsequenz wäre, dass sich der kältere Wärmespeicher abkühlen und der wärmere erwärmen würde. Die Erfahrung zeigt, dass dies nicht möglich ist.

Wir können somit den **Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik** auf verschiedene Weise formulieren:

<sup>1</sup>Die Tatsache, dass  $Q_2 > 0$  sein muss, ist die Ursache des *Abwärmeproblems* der Kraftwerke.

- Es existiert keine *periodisch* arbeitende Maschine, die nichts anderes bewirkt, als Erzeugung mechanischer Arbeit und Abkühlung eines Wärmebehälters.
- Es ist nicht möglich, eine gewisse Wärmemenge  $Q$  von einem System bei der Temperatur  $T_1$  auf ein System bei der Temperatur  $T_2 > T_1$  zu übertragen, ohne weitere Veränderung der Systeme oder der Umgebung zu verursachen.
- Es gibt in der Natur keinen Vorgang, bei dem Wärme von einem Stoff niedriger Temperatur zu einem Stoff höherer Temperatur übergeht, und sonst keine Veränderungen im Stoff oder seiner Umgebung auftreten.

Die verschiedenen erlaubten bzw. verbotenen Prozesse sind im Abb. 5.2 schematisch dargestellt.



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung von Vorgängen, die nach dem Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik „erlaubt“ bzw. „verboten“ sind. Rechtecke: Wärmespeicher, Kreise: Kreisprozesse (Wärmekraftmaschinen oder Wärmepumpen), vertikale Pfeile: Wärmeflüsse, horizontale Pfeile: Arbeit. ( $T_1 > T_2$ ).

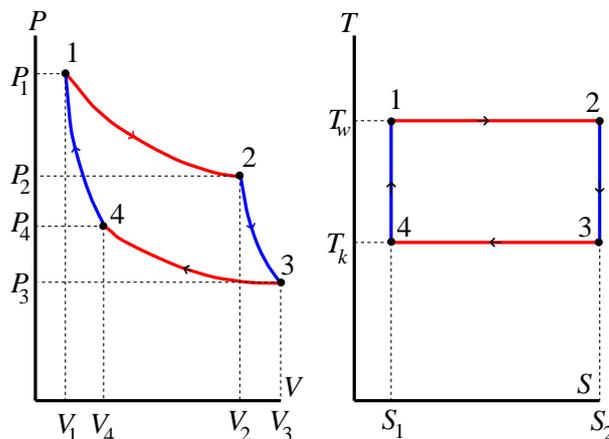
**Frage 5.3** Es ist oft sehr amüsant, einen Film anzuschauen, der rückwärts läuft. Woher kann man genau wissen, ob ein Film richtig oder rückwärts läuft? Vielleicht hat man nur den Schauspielern angewiesen, immer rückwärts zu laufen! Denken Sie einige Filmszenen aus, die dem *Physiker* die richtige Zeitrichtung verraten würden.

## 5.4 Der Carnot-Prozess

Als Folge des Zweiten Hauptsatzes muss eine Wärmekraftmaschine stets zwischen zwei Wärmespeichern unterschiedlicher Temperatur arbeiten: Dabei entzieht sie einem Wärmespeicher der Temperatur  $T_w$  die Wärme  $Q_w$ , wandelt hiervon einen Teil in mechanische Arbeit um (gemäß dem Ersten Hauptsatz) und führt den Rest  $Q_k$  dem Wärmespeicher der Temperatur  $T_k < T_w$  zu. Mit endlichen Wärmespeichern kann daher eine derartige Wärmekraftmaschine nicht beliebig lange betrieben werden, da  $T_w$  fällt und  $T_k$  steigt, bis schließlich  $T_w = T_k$  ist und die Maschine daher zum Stillstand kommt. Daher muss der eine Wärmespeicher  $T_w$  dauernd geheizt und der andere  $T_k$  dauernd gekühlt werden, und dies erfordert also einen Energieaufwand.

Die Umformung von Wärme in mechanische Arbeit lässt man sinnvollerweise über einen Kreisprozess erfolgen, damit die Maschine periodisch arbeiten kann. Die Maschine bestehe aus einem Gasbehälter mit beweglichem Stempel. Als Arbeitsmedium werde z.B. ein Gas— nicht notwendigerweise ein ideales Gas— verwendet. Durch Verschieben des Stempels kann das Gas abwechselnd komprimiert und expandiert werden. Es gebe zwei Wärmespeicher unterschiedlicher Temperatur  $T_w$  und  $T_k (< T_w)$ . Der Gasbehälter kann abwechselnd thermisch isoliert oder thermisch leitend an je einen Wärmespeicher angekoppelt werden.

Es gibt viele mögliche Kreisprozesse. Der *Carnotsche*<sup>2</sup> Kreisprozess vollzieht sich in folgenden vier Schritten (s. Abb. 5.3):



**Abbildung 5.3:** Der Carnotsche Kreisprozess in einem  $P$ - $V$ -Diagramm sowie in einem  $T$ - $S$ -Diagramm. Er besteht aus zwei *isothermen* und zwei *adiabatischen* Stufen.

1. **Isotherme Expansion** vom Ausgangszustand 1 auf den Zustand 2. Der Gasbehälter bleibt bei diesem Schritt in thermischem Kontakt mit dem Wärmespeicher  $T_w$ . Das Gas nimmt während der Expansion eine Wärmemenge  $Q_w$  vom Wärmespeicher  $T_w$  auf. Die Entropie nimmt um den Betrag  $\Delta S = Q_w/T_w$  zu.
2. **Adiabatische Expansion** vom Zustand 2 auf den Zustand 3. Der Gasbehälter bleibt während dieses Schrittes thermisch isoliert, d.h.  $Q = 0$ . Das Gas kühlt sich daher bei der Expansion ab.  $P_3$  und  $V_3$  werden gerade so gewählt, dass die Temperatur des Wärmespeichers  $T_k$  erreicht wird. In einem reversiblen adiabatischen Prozess ändert sich die Entropie des Systems nicht.
3. **Isotherme Kompression** vom Zustand 3 auf den Zustand 4. Der Gasbehälter bleibt bei diesem Schritt in thermischem Kontakt mit dem Wärmespeicher  $T_k$ . Das Gas gibt während der Kompression die Wärmemenge  $Q_k$  an den Wärmespeicher  $T_k$  ab<sup>3</sup>. Die Entropie nimmt um den Betrag  $\Delta S = Q_k/T_k$ .
4. **Adiabatische Kompression** vom Zustand 4 zum Ausgangszustand 1. Während dieser Kompression bleibt der Gasbehälter thermisch isoliert, d.h.  $Q = 0$ .  $P_4$  und  $V_4$  sind dabei so gewählt worden, dass bei der adiabatischen Zustandsänderung gerade die Ausgangsgrößen  $P_1$  und  $V_1$  und die Temperatur des Wärmespeichers  $T_w$  erreicht werden. Bei diesem Schritt ändert sich die Entropie nicht.

<sup>2</sup>Nicholas Léonard Sadi Carnot (1796–1832).

<sup>3</sup>Abweichend von der üblichen Vorzeichenregel betrachten wir hier die Beträge aller Energieflüsse als positiv.

Dieser Prozess lässt sich im  $P$ - $V$ -Diagramm (Abb. 5.3) anschaulich verfolgen. Die vier beschriebenen Prozessschritte verlaufen auf den entsprechenden Zustandsflächen, und sind daher reversible Zustandsänderungen. Sie verlaufen abwechselnd entlang von Isothermen und Adiabaten und ergeben auf diese Weise einen Kreisprozess, welcher reversibel durchlaufen werden kann.

Dieser Kreisprozess kann prinzipiell in 2 Umlaufrichtungen erfolgen:

1. In dem beschriebenen Umlaufsinn  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$  wird die Wärme  $Q_w$  bei höherer Temperatur  $T_w$  aufgenommen und die Wärme  $Q_k$  bei tieferer Temperatur  $T_k$  abgegeben. Die Differenz  $Q_w - Q_k = A$  wird als mechanische Arbeit von dieser *Wärmekraftmaschine* abgegeben.
2. Bei umgekehrtem Umlaufsinn  $1 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$  wird unter Aufwand der Arbeit  $A$  die Wärme  $Q_k$  einem Wärmespeicher bei  $T_k$  entnommen und die Wärme  $Q_w = A + Q_k$  an einen Wärmespeicher bei der höheren Temperatur  $T_w$  weitergegeben. Dies ist das Prinzip einer *Wärmepumpe* bzw. einer *Kältemaschine*.

Wir wollen nun den **Wirkungsgrad**, d.h. den Nutzeffekt, einer Carnot-Maschine berechnen. Dazu betrachten wir die Energie- und Entropiebilanz:

Da die Entropie eine Zustandsgröße ist, müssen sich die Entropieänderung in den vier Schritten des Kreisprozesses zu Null addieren. Die Entropie ändert sich aber nur in den isothermen Schritten (s. Abb. 5.3 rechts). Die Änderungen bei  $T_w$  und  $T_k$  sind also betragsmäßig gleich. Daraus folgt eine sehr wichtige Beziehung, die die Wärmemengen  $Q_w$  und  $Q_k$  mit den entsprechenden Temperaturen verbindet:

$$|\Delta S| = \frac{Q_w}{T_w} = \frac{Q_k}{T_k}. \quad (5.1)$$

Die Wärmemengen sind also im gleichen Verhältnis wie die absoluten Temperaturen.

Aus dem Ersten Hauptsatz folgt, dass die als Arbeit abgegebene Energie gleich der Netto-Wärmeaufnahme  $Q_w - Q_k$  sein muss.

Als Wirkungsgrad oder Nutzeffekt  $\eta$  der Carnotschen Maschine bezeichnet man das Verhältnis der gewonnenen Arbeit zur *aufgenommenen* Wärmemenge  $Q_w$ , weil diese Wärme z.B. durch Strom oder Verbrennung zur Verfügung gestellt werden muss und die „Kosten“ darstellt. Es gilt also:

$$\eta = \frac{Q_w - Q_k}{Q_w} = \frac{T_w - T_k}{T_w}.$$

Das zweite Gleichheitszeichen folgt aus (5.1).  $\eta$  ist stets kleiner als 1 und steigt mit der benützten Temperaturdifferenz  $T_w - T_k$ .

**Frage 5.4** Welche Bedingungen müssen erfüllt werden, damit eine Wärmepumpe, die zur Beheizung verwendet wird, möglichst effizient arbeitet?

## 5.5 Die thermodynamische Temperatur

Es ist wichtig zu verstehen, dass der Wirkungsgrad des Carnot-Kreisprozesses nur von den beiden Temperaturen und nicht vom Arbeitsstoff abhängt. Dies gibt uns die Möglichkeit, eine Temperaturskala ohne Bezug zu Materialeigenschaften (Volumenausdehnung von Quecksilber) oder idealisierten Modellstoffen (idealen Gasen) zu definieren:

Es sei  $T_r$  eine Referenztemperatur, deren Wert festgelegt wird, und  $T$  eine unbekannte, zu messende Temperatur. Wenn eine zwischen den Temperaturen  $T_r$  und  $T$  operierende Carnot-Maschine die Wärmemengen  $Q_r$ , bzw.  $Q$  austauscht, so ergibt sich die Temperatur  $T$  zu

$$T = Q T_r / Q_r.$$

Die so definierte Temperaturskala wird als **thermodynamische Temperaturskala** bezeichnet. Zur Festlegung der **SI-Einheit der Temperatur** wurde nicht der Schmelzpunkt sondern der **Tripelpunkt** des Wassers (s. Abschnitt 4.4) gewählt, und der Wert wurde als 273,16 K festgelegt. Die Definition der SI-Einheit der Temperatur lautet also:

Das Kelvin (K), die thermodynamische Einheit der Temperatur, ist der 273,16te Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes des Wassers.

Allerdings stellt der Carnotsche Kreisprozess kein geeignetes Verfahren, um Temperaturen tatsächlich zu messen. Um praktisches Messen der Temperatur mit möglichst genauem Bezug zur oben definierten thermodynamischen Temperatur wurde deshalb 1990 die „International Temperature Scale 1990“ (kurz ITS-90) festgelegt. Diese besteht aus einer Reihe von Fixpunkten und genau vermessenen Stoffeigenschaften und überdeckt einen Bereich von 0,65 K bis zur höchsten Temperatur, die praktisch mit Strahlungsmessung erfasst werden kann.

Es folgt eine kurze Beschreibung der Definitionen der ITS-90-Temperatur ( $T_{90}$ ) in verschiedenen Temperaturbereichen. Die in der ITS-90 festgelegten Fixpunkte sind in der Tabelle 5.2 angegeben.

**Tabelle 5.2:** Fixpunkte der Internationalen Temperaturskala 1990.

Tripelpunkte [K]		Schmelzpunkte [K]	
H <sub>2</sub>	13,8033	Ga	302,9146
Ne	24,5561	In	429,7485
O <sub>2</sub>	54,3584	Sn	505,078
Ar	83,8058	Zn	692,677
Hg	234,3156	Al	933,473
H <sub>2</sub> O	273,16	Ag	1234,93
		Au	1337,33
		Cu	1357,77

1. Zwischen 0,65 K und 5,0 K wird  $T_{90}$  durch den Dampfdruck von <sup>3</sup>He und <sup>4</sup>He definiert.

- Zwischen 3,0 K und dem Tripelpunkt des Neons (24,5561 K) wird  $T_{90}$  durch ein He-Gasthermometer (Messgröße Druck bei konstantem Volumen) definiert.
- Zwischen dem Tripelpunkt des Wasserstoffs (13,8033 K) und dem Erstarrungspunkt des Silbers (1234,93 K) wird  $T_{90}$  durch das Platin-Widerstandsthermometer definiert.
- Oberhalb des Erstarrungspunktes des Silbers wird  $T_{90}$  mit Hilfe des Planckschen Strahlungsgesetzes definiert.

Für weitere Einzelheiten s. z.B. <http://www.its-90.com/index.html>.

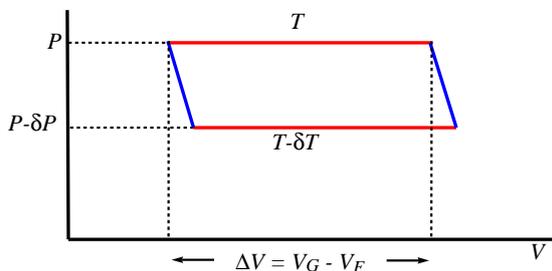
Zur Realisierung des Tripelpunktes des Wassers verwenden man eine Glaszelle, die nur reines Wasser enthält. Bei Raumtemperatur sind Wasser und Wasserdampf im Gleichgewicht. Bei Abkühlung bewegt sich der Zustand des Systems entlang der Gleichgewichtslinie (Abb. 4.5), bis der Tripelpunkt erreicht wird. Dort kann sich Eis bilden, und die Temperatur bleibt definitionsgemäß bei exakt 273,16 K, solange alle drei Phasen noch vorhanden sind. Für die letzte Stufe der Abkühlung eignet sich eine Mischung aus Eis und Wasser, deren Temperatur nur geringfügig unterhalb der des Tripelpunktes liegt.

Im Oktober 2000 wurde die PLTS 2000 (Provisional Low Temperature Scale = vorläufige Tieftemperaturskala) für den Bereich unter 1 K eingeführt.

## 5.6 Die Clausius-Clapeyron-Beziehung

Ein Beispiel für die Anwendung der Eigenschaften des Carnot-Prozesses, um Beziehung zwischen verschiedenen physikalischen Eigenschaften abzuleiten, ist die zunächst von Clausius<sup>4</sup> nach Ideen von Clapeyron<sup>5</sup> abgeleitete Beziehung zwischen dem Dampfdruck und der Temperatur. Die Ableitung basiert auf folgenden Gedankenversuch durch:

Das System bestehe aus einem Behälter mit veränderlichem Volumen, in dem sich sowohl Flüssigkeit als auch Gas im Gleichgewicht befinden. Mit diesem System wird ein Carnot-Kreis mit den folgenden Schritten durchgeführt (s. Abb. 5.4):



**Abbildung 5.4:** Der Carnotsche Kreisprozess für ein Gas, das sich im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase befindet.

- Eine isotherme Ausdehnung bei der Temperatur  $T$ , wobei genau 1 mol der Flüssigkeit bei konstantem Druck  $P$  verdampfen soll. Das Volumen ändert sich um den Betrag  $\Delta V = V_G - V_F$ , wobei  $V_G$  und  $V_F$  die Molvolumina der Gas- bzw. Flüssigkeitsphase

<sup>4</sup>Rudolf Julius Emmanuel Clausius, 1822–1888.

<sup>5</sup>Benoît Paul Emile Clapeyron, 1799–1866.

bedeuten, und es wird die Arbeit  $A = P(V_G - V_F)$  verrichtet. Es soll auch nach diesem Schritt noch Flüssigkeit vorhanden sein, so dass  $P$  konstant bleibt. Um die Temperatur konstant zu halten, muss die Verdampfungswärme  $Q_D$  dem System zugeführt werden.

2. Ein adiabatischer Übergang auf die Temperatur  $T - \delta T$ , wobei der Druck auf den Wert  $P - \delta P$  fällt. Die Flüssigkeitsmenge, die bei diesem Vorgang verdampft oder kondensiert, kann im Grenzfall  $\delta T \rightarrow 0$  im Vergleich zu 1 mol vernachlässigt werden.
3. Eine isotherme Kompression bei der Temperatur  $T - \delta T$  und dem Druck  $P - \delta P$ , bei der 1 mol wieder kondensiert. Das Volumen verringert sich dabei um

$$(V_G - \delta V_G) - (V_F - \delta V_F) \approx V_G - V_F.$$

Die Wärmemenge  $Q_D - \delta Q_D \approx Q_D$  wird abgegeben und die Arbeit  $(P - \delta P)(V_G - V_F)$  aufgenommen.

4. Ein adiabatischer Übergang auf die Temperatur  $T$ , wobei sich der Dampfdruck  $P$  einstellt.

Die im gesamten Kreisprozess geleistete Arbeit ist gleich der im  $P$ - $V$ -Diagramm eingeschlossenen Fläche:

$$-\delta A = (V_G - V_F)\delta P.$$

Der Wirkungsgrad ist damit

$$\eta = \frac{-\delta A}{Q_D} = \frac{(V_G - V_F)\delta P}{Q_D}.$$

Gemäß dem Zweiten Hauptsatz gilt aber  $\eta = \delta T/T$  und wir erhalten schließlich die **Clausius-Clapeyron-Gleichung**:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q_D}{(V_G - V_F)T}, \quad (5.2)$$

die die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur angibt.

Im allgemeinen sind die Größen  $Q_D$ ,  $V_G$  und  $V_F$  von der Temperatur abhängig. In einem kleinen Temperaturbereich kann man oft  $Q$  als konstant betrachten. Wenn wir ferner annehmen, dass  $V_G \gg V_F$  ist, und dass die Gasphase sich wie ein ideales Gas verhält ( $PV_G = RT$ ), dann erhalten wir

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{Q_D}{V_G T} = \frac{Q_D P}{RT^2},$$

und nach Integration

$$P = P_0 \exp(-Q_D/RT). \quad (5.3)$$

**Frage 5.5** Welche Wert hat  $P_0$  in dieser Gleichung für Wasser?

**Frage 5.6** Der „Taupunkt“ einer Luftmasse ist die Temperatur, bei der der Partialdruck des in ihr enthaltenen Wasserdampfs gleich dem Dampfdruck des Wassers ist (s. Abschnitt 4.5). Welche Beziehung besteht zwischen dem Taupunkt und dem Wasserdampfgehalt (Molanteil) der Atmosphäre?

Die Clausius-Clapeyron-Gleichung gilt in der allgemeinen Form auch für den Übergang vom festen in den flüssigen Zustand:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q_S}{(V_F - V_S)T}.$$

Hier bedeutet  $V_S$  das Molvolumen der festen Phase, und  $Q_S$  ist die Schmelzwärme. Die Clausius-Clapeyron-Gleichung könnten wir in der Form

$$\Delta T = \frac{T(V_1 - V_2)}{Q} \Delta P$$

mit  $V_1 =$  Molvolumen der Hochtemperaturphase,  $V_2 =$  Molvolumen der Tieftemperaturphase, dazu verwenden, um die Änderung der Schmelz- oder Siedepunkte infolge einer Druckänderung zu berechnen. Ist  $V_F > V_S$ , so steigt der Schmelzpunkt mit zunehmendem Druck (und umgekehrt bei  $H_2O$ ).

## 5.7 Die Entropie und der Zweite Hauptsatz

Die für den Carnot-Prozess gefundene Beziehung kann man für jeden beliebigen *reversiblen* Kreisprozeß verallgemeinern:

$$\Delta S = \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$$

oder im Grenzfall

$$\Delta S = \oint \frac{dQ}{T} = 0,$$

wobei über die Kurve zu integrieren ist, die den Kreisprozess beschreibt.  $S$  ist die im Abschnitt 3.4 eingeführte Funktion Entropie. Daraus folgt, dass bei jeder reversiblen Änderung von einem Zustand  $Z_1$  zu einem Zustand  $Z_2$  die Entropieänderung

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

*unabhängig vom Weg* sein muss und allein durch Anfangszustand und Endzustand festgelegt wird. Der Zweite Hauptsatz ist daher eine Konsequenz der Tatsache, dass die Entropie eine *Zustandsgröße* ist. Führt man in einem beliebigen thermodynamischen System bei der Temperatur  $T$  durch einen beliebigen, reversiblen Prozess die Wärmemenge  $dQ$  zu, so erhöht sich dadurch die Entropie des Systems um den Betrag  $dQ/T$ . Die Entropie ist eine *extensive* Größe.

Bisher haben wir uns nur mit reversiblen Zustandsänderung befasst, d.h. mit Prozessen, die über Gleichgewichtszustände, also entlang der Zustandsfläche, ablaufen. Ein Prozess ist nur dann streng reversibel, wenn er unendlich langsam abläuft. Alle realen Prozesse enthalten daher irreversible Zustandsänderungen.

**Frage:** Wie verläuft ein Kreisprozess bei *irreversiblen* Zustandsänderungen? Eine irreversibel nach Art eines Carnot-Prozesses arbeitende Wärmekraftmaschine hat einen *kleineren* Nutzeffekt als die reversible Carnotsche Maschine! Es gilt also

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

(abgegebene Wärme =  $-Q_2$ ) und damit

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0.$$

Für jeden beliebigen irreversiblen Kreisprozess gilt daher:

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0.$$

Betrachten wir nun einen Kreisprozess, bei dem vom Zustand 1 ausgehend der Zustand 2 durch eine irreversible Zustandsänderung erreicht wird, und durch eine reversible Zustandsänderung zum Zustand 1 zurückgeführt wird. Für den ganzen Kreisprozess gilt:

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \left( \frac{dQ}{T} \right)_{\text{irrev}} + \int_2^1 \left( \frac{dQ}{T} \right)_{\text{rev}} < 0.$$

Das zweite Integral ist der Entropieunterschied zwischen den Zuständen 1 und 2. Es folgt daher

$$\Delta S = S_2 - S_1 > \int_1^2 \left( \frac{dQ}{T} \right)_{\text{irrev}}.$$

In einem *abgeschlossenen* System (kein Wärmeaustausch) gilt daher ganz allgemein für jede Zustandsänderung

$$\Delta S \geq 0.$$

Das Gleichheitszeichen gilt für reversible Prozesse. Dies ist eine weitere mögliche Formulierung des Zweiten Hauptsatzes.

In einem abgeschlossenen System nimmt die Entropie bei einem irreversiblen Prozess stets zu; sie bleibt höchstens konstant bei einem reversiblen Prozess, aber kein realer Prozess ist vollständig reversibel. In einem *offenen* System sind positive oder negative Entropieänderungen möglich. Insbesondere kann die Entropie eines Systems infolge der Wechselwirkung mit einem anderen System abnehmen; entsprechend muss jedoch dann die Entropie des anderen Systems zunehmen: Für alle Änderungen in den beteiligten Systemen muss wieder  $\Delta S \geq 0$  gelten. Aus dieser Betrachtung folgt, dass die Entropie des Universums ständig zunimmt.

Der Erste Hauptsatz gibt Auskunft darüber, ob eine bestimmte *Änderung eines Systems*—diese nennen wir einen **Prozess**—unter gegebenen Bedingungen möglich ist; aber er liefert kein Kriterium dafür, ob ein Prozess, z.B. eine chemische Reaktion, *spontan* abläuft. Für rein mechanische Prozesse, die von keinem Wärmeaustausch begleitet sind, muss die Änderung der inneren Energie  $\Delta U < 0$  sein, damit ein Prozess spontan abläuft. Bei thermodynamischen Prozessen ist die Entropie die Größe, welche ein Kriterium für die Richtung und den freiwilligen Ablauf eines Prozesses darstellt. Freiwillig laufen nur solche Prozesse ab, bei denen die Entropie insgesamt zunimmt!

## 5.8 Die Entropie eines idealen Gases

Bei einer reversiblen Zustandsänderung eines idealen Gases sei  $dQ$  die aufgenommene Wärmemenge. Es gilt

$$dQ = C_V dT + PdV,$$

und damit für die Entropieänderung  $dS$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{PdV}{T}.$$

Mit  $PV = RT$  folgt nach Integration<sup>6</sup>

$$S = \int C_V \frac{dT}{T} + R \ln V + S_0.$$

Dies ist die Entropie pro Mol eines idealen Gases (das Modell eines idealen Gases gilt *nicht* für  $T \rightarrow 0!$ ) Bei einer Volumenänderung  $V_1 \rightarrow V_2$  bei konstanter Temperatur ist die Entropieänderung für  $n$  Mole =  $N$  Moleküle:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Da die Entropie eine extensive Zustandsgröße ist, ergibt sich die Gesamtentropie eines Systems aus der Summe der Entropien der Teilsysteme, aus denen sich das System zusammensetzt. Betrachten wir als Beispiel ein Gasgemisch: Zwei verschiedene Gase (Molzahlen  $n_1, n_2$ ) seien zunächst getrennt in den Volumina  $V_1, V_2$  bei gleichem Druck  $P$  und gleicher Temperatur  $T$ . Nach Entfernung der Trennwand diffundieren die Gase ineinander, bis schließlich das Volumen  $V_1 + V_2$  homogen durchmischt ist. Für jedes der beiden Gase ergibt sich eine Volumenvergrößerung von  $V_i \rightarrow V_1 + V_2$ , und damit verbunden

$$\Delta S_i = n_i R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_i}$$

( $i = 1, 2$ ). Die *Mischungsentropie* ist daher

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R \left( n_1 \ln \frac{n}{n_1} + n_2 \ln \frac{n}{n_2} \right)$$

mit  $n = n_1 + n_2$ .

## 5.9 Der Dritte Hauptsatz

Wir haben bisher nur Entropieunterschiede diskutiert.

**Frage:** Besitzt ein thermodynamisches System auch einen Absolutwert der Entropie? Da die Entropie eine Zustandsgröße ist, ihr Wert also von der Art des reversiblen Weges unabhängig ist, folgt für die Entropie eines beliebigen Systems bei der Temperatur  $T_1$

$$S(T_1) = \int_0^{T_1} \frac{dQ}{T} + S(0),$$

wobei  $S(0)$ , die Entropie beim absoluten Nullpunkt, zunächst nicht bekannt ist, so dass gefolgert werden müsste, dass die Entropie nur bis auf eine Konstante festgelegt ist.

Als wichtige Erfahrungstatsache wurde jedoch erkannt, dass die Entropie eines thermodynamischen Systems im Gleichgewichtszustand dem Grenzwert Null zustrebt, wenn die Temperatur des Systems gegen Null geht:

<sup>6</sup>Für mehratomige Gase ist  $C_V$  eine Funktion der Temperatur.

$$T \rightarrow 0 \Rightarrow S(T) \rightarrow 0.$$

Diesen zuerst von Nernst<sup>7</sup> erkannten Sachverhalt bezeichnet man als den **Dritten Hauptsatz der Thermodynamik** oder **Nernstsches Theorem**.

## 5.10 Antworten zu den Fragen

**Frage 5.1** Es sei  $S$  bzw.  $S'$  die Begrenzungsfläche des Systems vor bzw. nach der Expansion. Die Zunahme des Volumens,  $\delta V$ , ist das zwischen den beiden Flächen  $S$  und  $S'$  eingeschlossene Volumen. Wir betrachten nun ein Flächenelement  $dS$  auf  $S$  und definieren einen Vektor  $dS$ , der senkrecht auf  $dS$  steht und den Betrag  $dS$  hat. (Von dieser Vektordarstellung des Flächenelements wird in der Physik viel Gebrauch gemacht). Die Verschiebung des Flächenelements  $dS$  während der Expansion bezeichnen wir mit dem Vektor  $\delta q$ , der nicht notwendigerweise parallel zu  $dS$  ist. Dabei überstreicht das Flächenelement das Volumen  $\delta q \cdot dS$ . Die Volumenänderung  $\delta V$  erhalten wir die Beiträge aller zu  $S$  gehörenden Flächenelemente addieren, d.h. wir bestimmen das Flächenintegral

$$\delta V = \int_S \delta q \cdot dS.$$

Die auf  $dS$  wirkende Kraft ist  $-PdS$  und die auf  $dS$  geleistete Arbeit damit  $\delta A = -P\delta q \cdot dS$ . Die Arbeit beträgt also insgesamt

$$A = -P \int_S \delta q \cdot dS = -P\delta V.$$

**Frage 5.2** (a) Für den isothermen Prozess gilt  $PV = RT_0 = \text{konst.}$ , und die vom System geleistete Arbeit ist

$$A = \int_{V_0}^{2V_0} P dV = RT_0 \int_{V_0}^{2V_0} dV/V = RT_0 \ln 2.$$

(b) Für den adiabatischen Prozess gilt Gleichung (2.3):

$$PV^\gamma = C,$$

( $\gamma = C_p/C_v$ ,  $C = \text{konst.}$ ). Daher ist

$$A = C \int_{V_0}^{2V_0} V^{-\gamma} dV = \frac{C(1 - 2^{-(\gamma-1)})}{(\gamma - 1)V_0^{\gamma-1}}.$$

Aus  $P_0 V_0 = RT_0$  folgt

$$\frac{C}{V_0^{\gamma-1}} = P_0 V_0 = RT_0,$$

und die Arbeit ist damit

$$A = RT_0(1 - 2^{-(\gamma-1)}).$$

<sup>7</sup>Walter Hermann Nernst (1864–1941) bekam für diese Entdeckung 1920 den Nobel-Preis für Chemie.

**Frage 5.3** Hier einige Beispiele:

- Auf dem Boden liegende Porzellanscherben springen hoch und setzen sich zu einer Kaffeetasse zusammen, die von einem der Schauspieler ergriffen wird.
- Ein Wasserfall fließt nach oben.
- Ein Teekessel wird in eine Pfütze Wasser gestellt. Unter dem Kessel bildet sich ein Eisblock, wobei der Kessel angehoben wird, und das im Kessel befindliche Wasser fängt an zu kochen.
- Eine Strandszene: Aus der Gischt entwickeln sich Wellen, die sich vom Strand entfernen.

**Frage 5.4** Um die Wärme  $Q_w$  zu bekommen, muss man die Arbeit  $A = Q_w - Q_k$  aufbringen. Das Verhältnis

$$\frac{A}{Q_w} = 1 - \frac{Q_k}{Q_w} = 1 - \frac{T_k}{T_w}$$

sollte also möglichst klein sein. Je mehr das Verhältnis  $T_k/T_w$  von 1 abweicht, umso mehr Arbeit muss für eine gegebene Wärmemenge geleistet werden.

Der Fall  $T_k = 0 \text{ K}$  ist besonders interessant. Es ist dann  $Q_w = A$  und  $Q_k = 0$ , d.h. es wird dem kalten Wärmespeicher keine Wärme entzogen. Mit einer Wärmepumpe kann man also keine Temperaturen unter  $0 \text{ K}$  erreichen.

**Frage 5.5** Umstellung der Gleichung (5.3) ergibt

$$P_o = P \exp(Q_D/RT).$$

Die Verdampfungswärme des Wassers (s. Abschnitt 4.1) ist  $2,26 \text{ MJ kg}^{-1}$  bzw. bezogen auf  $1 \text{ mol}$  ( $= 0,018 \text{ kg}$ )  $40,68 \text{ kJ mol}^{-1}$  (). Ferner wissen wir, dass der Dampfdruck  $10^5 \text{ Pa}$  bei  $373 \text{ K}$  (Siedepunkt) beträgt. Einsetzen dieser Werte in die obige Gleichung ergibt

$$P_o = 4,977 \cdot 10^{10} \text{ Pa}.$$

**Frage 5.6** Ist  $x$  der Molanteil des Wassers in der Luft, so beträgt sein Partialdruck  $x p_A$  ( $p_A = \text{Atmosphärendruck}$ ). Für den Taupunkt  $T_{\text{TP}}$  gilt daher

$$x p_A = p_o \exp\left(-\frac{Q_D}{RT_{\text{TP}}}\right)$$

bzw.

$$T_{\text{TP}} = \frac{Q_D}{R \ln(p_o/x p_A)}.$$

# Kapitel 6

## Thermodynamische Funktionen

---

### 6.1 Allgemeine Eigenschaften

---

Eine Zustandsgröße  $Z$  wie z.B.  $U$  oder  $S$  kann als Funktion von zwei der drei Zustandsvariablen  $P, V, T$  dargestellt werden:

$$Z = f(P, V) = g(V, T) = h(P, T). \quad (6.1)$$

Bei einer kleinen Änderung der Zustandsvariablen kann die Änderung in  $Z$  über die entsprechenden partiellen Differentialkoeffizienten dargestellt werden:

$$\begin{aligned} dZ &= \frac{\partial f}{\partial P} dP + \frac{\partial f}{\partial V} dV \\ &= \frac{\partial g}{\partial V} dV + \frac{\partial g}{\partial T} dT \\ &= \frac{\partial h}{\partial P} dP + \frac{\partial h}{\partial T} dT. \end{aligned} \quad (6.2)$$

Da  $Z$  eine Zustandsgröße ist, muss das Integral  $\int_1^2 dZ$  unabhängig vom Weg des Integrals sein. Eine notwendige Bedingung hierfür ist (s. z.B. Courant, Differential- und Integralrechnung Bd. 2):

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial P \partial V} &= \frac{\partial^2 f}{\partial V \partial P} \\ \frac{\partial^2 g}{\partial V \partial T} &= \frac{\partial^2 g}{\partial T \partial V} \\ \frac{\partial^2 h}{\partial P \partial T} &= \frac{\partial^2 h}{\partial T \partial P} \end{aligned} \quad (6.3)$$

**Frage 6.1** Betrachten wir die Funktion  $Z = PV^\gamma$  für ein ideales Gas, d.h. die Größe, die bei adiabatischen Änderungen konstant bleibt. Geben Sie die Funktionen  $f, g, h$  der Gleichung (6.1) und die Differentialkoeffizienten in (6.2) an.

Um die Funktionen  $f, g, h$  nicht extra bezeichnen zu müssen, werden die Differentialkoeffizienten in der Thermodynamik wie folgt bezeichnet:

$$\frac{\partial f}{\partial P} = \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_V; \quad \frac{\partial f}{\partial V} = \left( \frac{\partial Z}{\partial V} \right)_P$$

$$\frac{\partial g}{\partial V} = \left( \frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T; \quad \frac{\partial g}{\partial T} = \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V$$

$$\frac{\partial h}{\partial P} = \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T; \quad \frac{\partial h}{\partial T} = \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P$$

Die Zustandsgröße, die bei der Ableitung konstant gehalten wird, wird als Index angegeben. Die Integrabilitätsbedingungen (6.3) lauten in dieser Schreibweise

$$\left( \frac{\partial}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial Z}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial Z}{\partial x} \right)_y, \quad (6.4)$$

wobei  $x, y$  zwei der Variablen  $P, V, T$  darstellen.

## 6.2 Thermodynamische Potentiale: Gleichgewichtsbedingungen

Für eine beliebige Änderung eines Systems gilt für die Entropie

$$dS \begin{cases} = dQ/T & \text{für reversible Prozesse} \\ > dQ/T & \text{für irreversible Prozesse.} \end{cases}$$

Betrachten wir nun den Spezialfall eines thermisch isolierten Systems ( $dQ = 0$ ), so ist  $dS \geq 0$ . Bei allen Änderungen nimmt die Entropie also zu, es sei denn, das System befindet sich im Gleichgewicht. Damit ist der Gleichgewichtszustand eines thermisch isolierten Systems durch ein Maximum der Entropie charakterisiert.

Im reversiblen Fall gilt  $dQ = dU + PdV$  (1. Hauptsatz). Wir können also generell schreiben

$$TdS \geq dU + PdV. \quad (6.5)$$

Diese Gleichung bildet die Basis für die Bestimmung des Gleichgewichts für ein System unter verschiedenen Bedingungen. Dazu werden verschiedene Energiefunktionen, die sog. **thermodynamischen Potentiale** definiert:

$$1. \text{ Die freie Energie: } F = U - TS.$$

Aus dieser Definition folgt:  $dF = dU - TdS - SdT$  und mit (6.5)

$$dF \leq -PdV - SdT.$$

Für Prozesse, die bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur ablaufen, (isotherm-isochores Prozesse) ist  $dF \leq 0$ , und die freie Energie ist ein *Minimum* im Gleichgewicht.

$$2. \text{ Die Enthalpie: } H = U + PV.$$

Es gilt  $dH = dU + PdV + VdP$  und damit mit (6.5)

$$dH \leq TdS + VdP.$$

Für Prozesse, die bei konstanter Entropie und konstantem Druck ablaufen, (adiabatisch-isobare Prozesse) ist  $dH \leq 0$ , und die Enthalpie ist ein Minimum im Gleichgewicht.

$$3. \text{ Die freie Enthalpie: } G = U + PV - TS$$

In diesem Fall enthalten wir  $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$  und damit, wieder unter Verwendung der Ungleichheit (6.5)

$$dG \leq VdP - SdT,$$

woraus folgt, dass die freie Enthalpie für isobar-isotherme Prozesse ein Minimum im Gleichgewicht hat.

**Frage 6.2** Berechnen Sie die Änderungen in  $U$ ,  $F$ ,  $H$  und  $G$  bei einer isothermen Ausdehnung eines idealen Gases ( $V_1 \rightarrow V_2$ ).

## 6.3 Die Maxwell-Gleichungen

Indem wir die zweiten Ableitungen der Funktionen  $U$ ,  $F$ ,  $H$  und  $G$  bilden, und die Integrabilitätsbedingungen (6.4) anwenden, lassen sich einige wichtige Beziehungen zwischen den Ableitungen von  $S$ ,  $P$ ,  $V$  und  $T$  untereinander gewinnen.

Wenn wir  $U$  als Funktion von  $S$  und  $V$  auffassen, gilt für eine reversible Änderung des Systems

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

Aus (6.5) folgt jedoch (mit Gleichheitszeichen, weil wir reversible Vorgängen betrachten)

$$dU = TdS - PdV.$$

Ein Vergleich der beiden letzten Gleichungen zeigt, dass wir die partiellen Differentialkoeffizienten den Systemgrößen  $T$  bzw.  $-P$  gleichsetzen können:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P.$$

Durch weitere Differentiation folgt

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

sowie

$$\left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

Aus der Gleichheit der beiden Differentialkoeffizienten (6.4) folgt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V. \quad (6.6)$$

Auf ähnliche Weise gewinnt man aus

$$dF = -PdV - SdT$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dG = VdP - SdT$$

die Beziehungen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad (6.7)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \quad (6.8)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (6.9)$$

Die Gleichungen (6.6) bis (6.9) sind die sog. **Maxwell-Gleichungen**. Sie lassen sich einfach mit Hilfe des folgenden Diagramms merken:

$$\begin{array}{ccc} T & \leftrightarrow & V \\ \updownarrow & & \updownarrow \\ P & \leftrightarrow & S \end{array}$$

Die miteinander verbundenen Differentialkoeffizienten sind durch gegenüberliegende Seiten des Quadrats dargestellt. Das Minuszeichen gilt für die Beziehungen zwischen den horizontal liegenden Paaren.

**Frage 6.3** Beweisen Sie folgende Beziehungen für 1 mol eines idealen Gases:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{R}{P}.$$

## 6.4 Antworten zu den Fragen

**Frage 6.1** Die erste Funktion ist gegeben:

$$f(P, V) = PV^\gamma.$$

Die anderen beiden finden wir, indem wir  $P$  bzw.  $V$  mit Hilfe der Gasgleichung  $PV = RT$  eliminieren:

$$g(V, T) = RV^{\gamma-1}T,$$

$$h(P, T) = R^\gamma P^{-(\gamma-1)}T^\gamma.$$

Die Differentialkoeffizienten sind

$$\begin{array}{ll} \frac{\partial f}{\partial P} = V^\gamma & \frac{\partial f}{\partial V} = \gamma P V^{\gamma-1} \\ \frac{\partial g}{\partial V} = (\gamma - 1) R V^{\gamma-2} T & \frac{\partial g}{\partial T} = R V^{\gamma-1} \\ \frac{\partial h}{\partial P} = (\gamma - 1) R^\gamma P^{-\gamma} T^\gamma & \frac{\partial h}{\partial T} = \gamma R^\gamma P^{-(\gamma-1)} T^{\gamma-1} \end{array}$$

**Frage 6.2** Für eine isotherme Änderung ist für ein ideales Gas  $dU = 0$  und daher  $TdS = PdV$ . Für  $H$  gilt

$$dH = TdS + VdP = PdV + VdP = d(PV).$$

Aus der Gasgleichung folgt aber

$$d(PV) = RdT = 0$$

für eine isotherme Änderung. Es gilt also  $PdV = -VdP$  und  $dH = 0$ . Die Änderung in  $F$  ist

$$dF = -PdV - SdT = -PdV,$$

und für  $G$  gilt

$$dG = VdP - SdT = VdP = dF.$$

Das Integral ergibt

$$\Delta F = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -RT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right).$$

Zusammengefasst:

$$\Delta U = \Delta H = 0; \quad \Delta F = \Delta G = -RT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

**Frage 6.3** Die Maxwell-Gleichungen ergeben allgemein

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V; \quad \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

und aus der Gasgleichung erfolgt

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V}; \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}.$$



# Kapitel 7

## Anwendungen

---

### 7.1 Der Joule-Thomson-Effekt

---

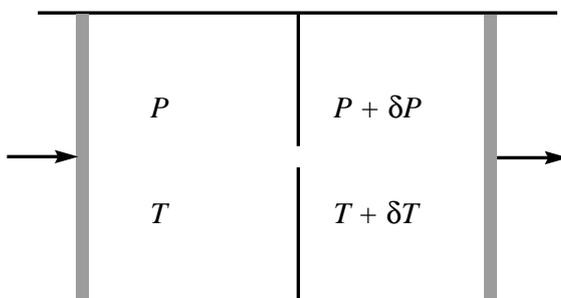
Ein Gas wird mit dem Druck  $P$  durch eine enge Öffnung gedrückt und ändert dabei seinen Druck um den Betrag  $\delta P$  auf  $P + \delta P$  (Abb. 7.1). Die enge Öffnung ist eingebaut, um zu erreichen, dass der Prozess sehr langsam abläuft, und die Beschleunigungsarbeit an den Gasmolekülen vernachlässigbar klein gehalten wird (*gedrosselte Entspannung*). Der Prozess erfolge adiabatisch, also  $\delta Q = 0$ . Wir wollen nun berechnen, wie sich die Temperatur des Gases bei diesem Prozess ändert. Da kein Wärmeaustausch stattfindet, ist die Änderung der inneren Energie gleich der verrichteten Arbeit. Um das Volumen  $V$  beim Druck  $P$  durch die Öffnung drücken zu können, müssen wir die Arbeit  $PV$  leisten. Auf der anderen Seite der Öffnung leistet das expandierende Gas die Arbeit  $(P + \delta P)(V + \delta V)$ . Es gilt also

$$\delta U = PV - (P + \delta P)(V + \delta V) \approx -\delta(PV).$$

oder

$$\delta H = \delta(U + PV) = 0.$$

Die Enthalpie  $H$  bleibt also bei diesem Prozess konstant. Aus der Definition  $dH = TdS +$



**Abbildung 7.1:** Der Joule-Thomson-Effekt. Ein Gas wird langsam durch eine kleine Öffnung gepresst. Dabei ändern sich der Druck und der Temperatur.

$VdP$  folgt  $TdS + VdP = 0$ . Betrachten wir nun die Entropie  $S$  als Funktion von  $T$  und  $P$ , so gilt

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP.$$

Aus der Definition der spezifischen Wärme  $C_p$  folgt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T},$$

und aus den Maxwell-Relationen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Die Entropieänderung ist also

$$dS = \frac{C_p}{T}dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP.$$

Wenn wir dieses Ergebnis in  $dH = TdS + VdP = 0$  einsetzen, erhalten wir schließlich:

$$\mu = \frac{dT}{dP} = \frac{1}{C_p} \left[ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right].$$

$\mu$  ist der sog. **Joule-Thomson-Koeffizient**; von seinem Wert hängt ab, ob die Temperatur des Gases bei dem beschriebenen Prozess zu- oder abnimmt.

Für ein *ideales* Gas gilt mit  $PV = RT$  ist

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} = \frac{V}{T}$$

und damit

$$\mu = \frac{dT}{dP} = 0.$$

Ein ideales Gas zeigt also keinen Effekt. Die Ursache für dieses Verhalten ist, dass die innere Energie eines idealen Gases nur von der Temperatur, nicht aber vom Volumen oder vom Druck abhängt!

Für ein *reales* Gas ist dagegen die innere Energie  $U$  von Druck und Temperatur abhängig. Aus der van-der-Waals-Gleichung

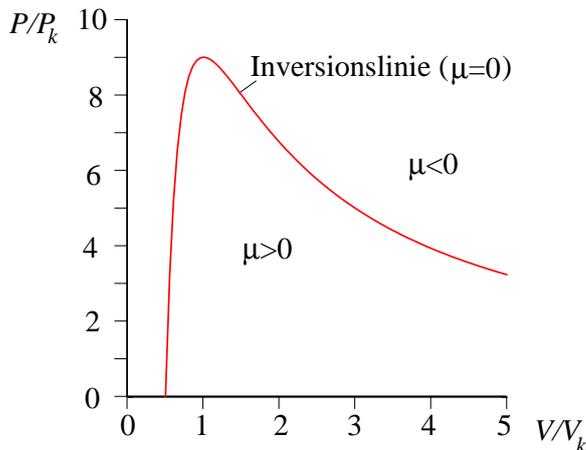
$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

folgt

$$\mu = \frac{2a/V - 3ab/V^2 - bP}{C_p[P - a/V^2 + 2ab/V^3]}.$$

Im  $T$ - $P$ -Diagramm sind die Kurven konstanter Enthalpie keine Geraden mehr wie beim idealen Gas sondern Kurven variabler Steigung. Das Vorzeichen von  $\mu$  bestimmt das Vorzeichen der Temperaturänderung. Der Punkt, an dem für gegebenes  $H$   $\mu$  sein Vorzeichen wechselt, ist der sog. **Inversionspunkt**. Die Kurve, die die Inversionspunkte für verschiedene  $H$ -Werte miteinander verbindet, heißt **Inversionslinie**. Die Bedingung für  $\mu = 0$  ist

$$\frac{2a}{V} - \frac{3ab}{V^2} - bP = 0. \quad (7.1)$$



**Abbildung 7.2:** Die Inversionslinie des Joule-Thomson-Koeffizienten ( $\mu$ ) im  $P$ - $V$ -Diagramm eines realen Gases. An der Inversionslinie ändert sich das Vorzeichen von  $\mu$ .

Die durch diese Gleichung im  $P$ - $V$ -Diagramm (s. Abb. 7.2) dargestellte Inversionslinie grenzt den Bereich  $\mu > 0$ , für den die Entspannung zu *Abkühlung* führt, gegen den Bereich  $\mu < 0$ , für den Entspannung zu *Erwärmung* führt, ab. In Abhängigkeit von den kritischen Größen  $P_k$ ,  $V_k$  lautet die Gleichung für die Inversionslinie:

$$\frac{P}{P_k} = 9 \frac{V_k}{V} \left( 2 - \frac{V_k}{V} \right).$$

**Frage 7.1** Verwenden Sie die Beziehungen zwischen den Parametern  $a$ ,  $b$  der van-der-Waals-Gleichung und den kritischen Größen (4.1), um die letzte Gleichung für die Inversionslinie aus (7.1) abzuleiten.

Abb. 7.2 zeigt  $P/P_k$  als Funktion von  $V/V_k$  entsprechend dieser Gleichung. Diese universelle Kurve gilt für alle realen Gase im Rahmen der van-der-Waals-Näherung.

Bei der dem Joule-Thomson-Effekt zugrundegelegten gedrosselten Entspannung wird dafür gesorgt, dass bei der Entspannung möglichst keine Beschleunigungsarbeit an den Gasmolekülen verrichtet wird. Wenn man diese Bedingung fallen lässt, so kann bei *ungedrosselter* Entspannung die aufzuwendende Beschleunigungsarbeit direkt zur Abkühlung genutzt werden. Beispielsweise kühlt  $\text{CO}_2$ -Gas beim Ausströmen aus einer Hochdruckflasche so stark ab, dass die Übergangstemperatur gasförmig  $\rightarrow$  fest (194 K) unterschritten wird, und wir erhalten Trockeneis.

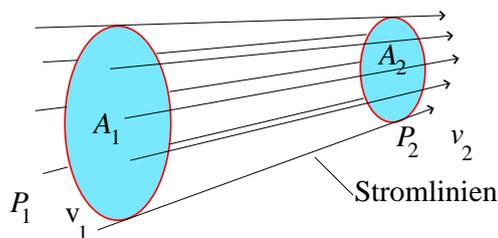
Der Joule-Thomson-Effekt wird z.B. in der Tieftemperaturtechnik ausgenutzt. Im sog. **Linde-Verfahren** werden Gase wie Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff verflüssigt. Ein wesentliches Element der Verflüssigungsanlage ist der Wärmeaustauscher, der dem Drosselventil, durch welches das Gas entspannt wird, vorgeschaltet ist. Durch eine Gasrückleitung wird die im Joule-Thomson-Effekt erzeugte Kälteleistung auf das zu entspannende Gas übertragen. Auf diese Weise wird in wiederholten Entspannungsprozessen das Gas abgekühlt, bis die Verflüssigungstemperatur erreicht ist. Der Kompressor arbeitet bei konstanter Außentemperatur, Kompressionswärme wird durch Wasserkühlung entfernt.

## 7.2 Die Bernoulli-Gleichung

Eine wichtige Gesetzmäßigkeit von stationären Strömungen wollen wir aus dem Energieerhaltungsprinzip herleiten (vgl. auch Mechanik-Skript, Abschnitt 8.4.1). Wir betrachten eine Flüssigkeit, die durch ein von Stromlinien begrenztes Gebiet fließt (s. Abb. 7.3). Die Strömung sei stationär, d.h. die Strömungsgeschwindigkeit habe an jedem Punkt einen zeitlich konstanten Wert, der aber vom Ort abhängt! Da im Verlauf dieser stationären Strömung keine lokale Änderung der Massendichte stattfindet, muss offenbar genauso viel Masse pro Zeiteinheit durch den Querschnitt  $A_1$  einströmen, wie durch den Querschnitt  $A_2$  ausströmt. Aus dieser Überlegung folgt die sog. **Kontinuitätsgleichung** stationärer Strömungen:

$$\rho v A = \text{konst.}$$

Ist die Temperatur angenähert konstant, so tragen nur die kinetische Energie des bewegten



**Abbildung 7.3:** Stromlinien in einer Flüssigkeit. Die Stromlinien zeigen die momentane, lokale Flussrichtung an. Je dichter die Stromlinien, umso höher ist die Geschwindigkeit.

Mediums und die Gravitationsenergie zur Änderung der inneren Energie  $U$  bei. Für eine bestimmte Masse  $m$  des Mediums gilt daher

$$U = U_o + \frac{1}{2} m v^2 + m g h.$$

Betrachten wir die Flüssigkeit angenähert als inkompressibel, so ist die Dichte der Flüssigkeit  $\rho = m/V$  konstant<sup>1</sup>, und wir können die innere Energie in folgender Form schreiben:

$$U = U_o + \frac{1}{2} V \rho v^2 + V \rho g h.$$

Zwischen der Strömungsröhre und ihrer Umgebung möge kein Wärmeaustausch stattfinden, dann wird die innere Energie wie beim Joule-Thomson-Prozess nur durch Arbeit verändert, d.h. (s. Abb. 7.3)  $\Delta U = P_1 V_1 - P_2 V_2 = \Delta(PV)$  und damit

$$H = U + PV = \text{konst.}$$

und damit

$$U_o + \left( \frac{1}{2} \rho v^2 + \rho g h + P \right) V = \text{konst.}$$

Da  $U_o$  und  $V$  konstant sind, folgt schließlich

$$\frac{1}{2} \rho v^2 + \rho g h + P = \text{konst.}$$

<sup>1</sup>Diese Näherung gilt auch für Gase, wenn die relativen Druckunterschiede klein sind.

Diese Beziehung ist das sog. **Bernoulli-Gesetz**, das den Zusammenhang zwischen dem Druck und der Geschwindigkeit einer Strömung beschreibt: Vergrößerung der Geschwindigkeit—z.B. durch Verkleinerung des Querschnitts der Stromröhre—ist verknüpft mit einer Verringerung des hydrostatischen Druckes und umgekehrt.

Es gibt viele (insbesondere auch technische) Anwendungen der Bernoulli-Gleichung, z.B. die Grundlage des Fliegens mit einer *Tragfläche*: Die Form der Tragflächen ist so, dass die Strömungsgeschwindigkeit der Luft auf der Oberseite des Flügels ( $v_1$ ) größer ist, als an der Unterseite ( $v_2$ ). Daher ist der hydrostatische Druck auf der Unterseite größer als auf der Oberseite, und es resultiert eine Kraft nach oben:

$$F = A(P_2 - P_1) = \frac{A\rho}{2}(v_1^2 - v_2^2),$$

wobei  $A$  die Fläche des Flügels bedeutet. Die Geschwindigkeit des Flugzeugs ist

$$v = \frac{v_1 + v_2}{2}.$$

Mit  $\Delta v = v_1 - v_2$  gilt also

$$F = A\rho v\Delta v.$$

(Gesetz von **Kutta-Jukowski**).

**Frage 7.2** Beim „Staudruckfahrmesser“ wird der Differenzdruck  $\Delta P = \frac{1}{2}\rho v^2$  verwendet, um die Geschwindigkeit des Flugzeugs zu messen. Welche Messfehler entstehen in großen Höhen?

## 7.3 Die Oberflächenspannung

Flüssigkeiten besitzen eine Oberflächenspannung  $\sigma$  (Einheiten :  $\text{Nm}^{-1}$ , siehe auch Mechanik-Skript, Abschnitt 8.3). In einem kugelförmigen Tropfen der Flüssigkeit verursacht die Oberflächenspannung einen erhöhten inneren Druck, wie man durch eine Betrachtung des mechanischen Gleichgewichts zeigen kann: Stellen wir uns eine Ebene vor, die die Kugel in zwei gleiche Hälften teilt. Die Kräfte, die eine Hälfte auf die andere ausübt, müssen in Gleichgewicht sein. Die Kraft der Oberflächenspannung ist das Produkt von  $\sigma$  mit dem Umfang des Querschnitts, und die Druckkraft ergibt sich als Produkt des Druckes mit der Querschnittsfläche. Für einen Tropfen mit dem Radius  $r$  erhalten wir

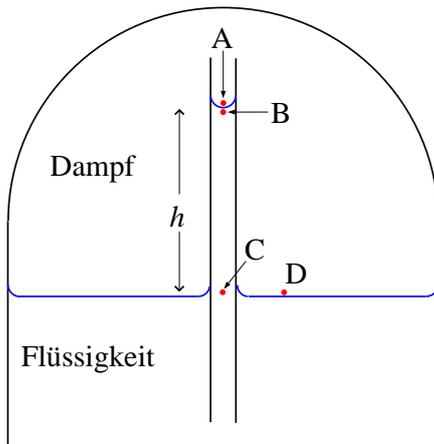
$$2\pi r\sigma = \pi r^2 \Delta P.$$

Der Überdruck ist damit

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r}.$$

Diese Druckerhöhung ist für den Kapillareffekt verantwortlich und bewirkt außerdem, dass der *Dampfdruck* einer Flüssigkeit von der *Oberflächenkrümmung* abhängig ist. Um dies zu beweisen, betrachten wir das mechanische Gleichgewicht einer Flüssigkeitssäule in einem Kapillarröhrchen:

Die Situation ist im Abb. 7.4 schematisch dargestellt. Der Druck an der Stelle A, gerade oberhalb der Flüssigkeitssäule ist  $P_r$ , der Gleichgewichtsdampfdruck für eine konkave Fläche



**Abbildung 7.4:** Der Kapillareffekt. Der Flüssigkeit ist im Gleichgewicht mit der reinen Dampfphase unter dem Einfluss des Gravitationsfeldes.

mit dem Krümmungsradius  $r$ . Am Punkt B, gerade unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche, herrscht der Druck  $P_r - 2\sigma/r$ . An den Punkten C und D, in Höhe der Flüssigkeitsoberfläche außerhalb des Röhrcchens, beträgt der Druck

$$P_\infty = P_r - \frac{2\sigma}{r} + \rho gh.$$

Hier bedeutet  $P_\infty$  den Dampfdruck im Gleichgewicht mit einer planen Oberfläche ( $r \rightarrow \infty$ ), und  $\rho$  ist die Dichte der Flüssigkeit. Da die flüssige Phase im allgemeinen viel dichter als die Gasphase ist, gilt  $(P_\infty - P_r) \ll \rho gh$  und damit

$$h \approx \frac{2\sigma}{\rho gr}.$$

Für die Gasphase können wir die barometrische Höhenformel (3.2) anwenden:

$$\ln \frac{P_r}{P_\infty} = -\frac{Mgh}{RT} = -\frac{2M\sigma}{RT\rho r}$$

( $M$  = molare Masse). Für einen Tropfen hat  $r$  das umgekehrte Vorzeichen, und wir erhalten damit für den Dampfdruck

$$\ln \frac{P_r}{P_\infty} = \frac{2M\sigma}{RT\rho r}. \quad (7.2)$$

Die Radiusabhängigkeit des Dampfdrucks hat eine wichtige Konsequenz für das Problem der **Keimbildung**. Um dies zu verstehen, betrachten wir ein System bestehend aus einer Mischung aus Luft und Wasserdampf. Der Partialdruck des Wasserdampfes sei  $P_p$ . Wir halten den Gesamtdruck  $P$  (und damit auch  $P_p$ ) konstant, und untersuchen, was passiert, wenn die Temperatur verändert wird. Der Taupunkt  $T_p$  (s. Abschnitt 4.5) ist definiert als die Temperatur, bei der der Partialdruck des Wasserdampfes gleich dem Dampfdruck ist, d.h.  $P_p = P_\infty(T_p)$ . Kühlen wir das Luft-Wasserdampf-Gemisch unterhalb des Taupunktes, ist es übersättigt, und wir erwarten Kondensation. Am Taupunkt selbst jedoch ist der durch Gleichung (7.2) gegebene Dampfdruck des Tropfens immer größer als der Partialdruck  $P_p$ , so dass jeder Tropfen, der sich durch zufällige Fluktuationen bildet, wieder verdampft.

Ein Tropfen kann sich erst bei einer endlichen Unterkühlung unterhalb des Taupunktes bilden: Dort ist  $P_p > P_\infty$ , und es gibt einen kritischen Radius  $r_k$ , bei dem  $P_r$  gleich  $P_\infty$  ist.

Tropfen mit  $r > r_k$  haben einen niedrigeren Dampfdruck als der Partialdruck  $P_p$  und werden durch Kondensation wachsen. Um die Änderung des Dampfdrucks  $P_\infty(T)$  mit der Temperatur in der Nähe des Taupunktes zu bestimmen, verwenden wir die Clausius-Clapeyron-Beziehung in der Näherung (5.3). Für die Temperaturen  $T_p$  bzw.  $T_p + \delta T$  erhalten wir

$$P_\infty(T_p) = P_\circ \exp\left(-\frac{Q_D}{RT_p}\right) = P_p,$$

$$P_\infty(T_p + \delta T) = P_\circ \exp\left(-\frac{Q_D}{R(T_p + \delta T)}\right),$$

mit  $Q_D =$  Verdampfungswärme. Wenn wir  $P_\circ$  aus diesen beiden Gleichungen eliminieren, erhalten wir in der Näherung  $\delta T \ll T_p$

$$P_\infty(T_p + \delta T) = P_p \exp\left(\frac{Q_D \delta T}{RT_p^2}\right).$$

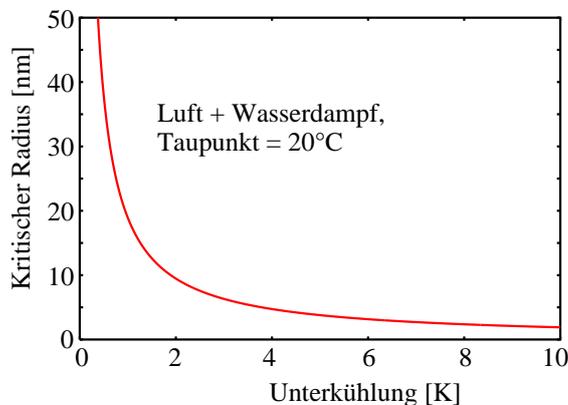
Aus (7.2) folgt

$$P_r(T_p + \delta T) = P_\infty(T_p + \delta T) \exp\left(\frac{2M\sigma}{RT_p \rho r}\right) = P_p \exp\left(\frac{2M\sigma}{RT_p} + \frac{Q_D \delta T}{RT_p^2}\right).$$

Für  $r = r_k$  gilt aber  $P_r = P_p$ , d.h. das Argument der Exponentialfunktion im letzten Ausdruck ist Null, und wir erhalten für den kritischen Radius

$$r_k = -\frac{2M\sigma T}{\rho Q_D \delta T}. \quad (7.3)$$

**Frage 7.3** Schätzen Sie die kritische Größe von Wassertropfen in reinem Wasserdampf unter normalem atmosphärischem Druck bei einer Unterkühlung von  $2^\circ\text{C}$ . Die Oberflächenspannung ist ( $\sigma = 0,073 \text{ N m}^{-1}$ ).



**Abbildung 7.5:** Die kritische Tropfengröße in Luft mit einem Taupunkt von  $20^\circ\text{C}$  als Funktion der Unterkühlung.

Abb. 7.5 zeigt den kritischen Tropfenradius für den Fall einer Luftmasse mit einem Taupunkt von  $20^\circ\text{C}$ . Daran erkennt man, warum es möglich ist, Wasserdampf oder mit Wasserdampf versetzte Luft weit unterhalb des Taupunktes abzukühlen, ohne dass Kondensation stattfindet. Bei geringer Unterkühlung ist die Anzahl der Moleküle, die durch zufällige

Fluktuationen zusammentreffen müssten, um einen wachstumsfähigen Keim zu bilden, so groß, dass eine Keimbildung beliebig unwahrscheinlich ist. Die Keimbildung wird durch das Vorhandensein von festen Oberflächen erleichtert („heterogene Keimbildung“). Deshalb kondensiert Wasser aus feuchter Luft zuerst auf Flächen (Tau) oder Staubteilchen (Nebel, Smog).

Das Problem der Keimbildung existiert auch für andere Phasenübergänge: In Wolken werden Wassertropfen bis etwa  $-10^\circ\text{C}$  abgekühlt, bevor sie gefrieren. Im unterkühlten Zustand sind sie für Flugzeuge sehr gefährlich, weil sie bei Kontakt mit der Tragfläche sofort gefrieren und eine Eisschicht bilden, die die Luftströmung stören kann.

## 7.4 Eigenschaften von Mischungen

### 7.4.1 Das chemische Potential

Bisher haben wir fast nur Systeme betrachtet, die keine Materie aufnehmen oder abgeben. In diesem Abschnitt wollen wir untersuchen, welche Form die thermodynamischen Funktionen für *offene* Systeme annehmen. Da die Molzahlen  $n_1, n_2, \dots, n_k$  der  $k$  Komponenten nicht mehr als konstant betrachtet werden können, müssen sie als Variablen bei der Berechnung der thermodynamischen Funktionen berücksichtigt werden. Für eine Änderung der inneren Energie  $U$  gilt z.B.

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V} dn_i.$$

Die Differentialkoeffizienten<sup>2</sup>  $\frac{\partial U}{\partial n_i}$  sind die sog. **chemischen Potentiale**  $\mu_i$ . Es gilt also die Definition:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V}.$$

Unter Benutzung der Definitionen der thermodynamischen Funktionen  $F$ ,  $H$  und  $G$  erhalten wir schließlich folgende Differenzgleichungen für offene Systeme:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT - VdP + \sum_i \mu_i dn_i.$$

<sup>2</sup>Bei der Bildung der partiellen Ableitung nach  $n_i$  müssen alle  $n_k$  mit  $k \neq i$  konstant gehalten werden.

Um die Bedeutung des chemischen Potentials deutlich zu machen, betrachten wir den einfachen Fall von zwei Komponenten  $A$  und  $B$  (z.B. Wasser und Alkohol), die zwei koexistierende, homogene Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  (z.B. Flüssigkeit und Gas) bilden. Jede Phase kann zunächst für sich als offenes System betrachtet werden. Da sie miteinander in mechanischem und thermischem Gleichgewicht stehen, müssen sie die gleiche Temperatur und den gleichen Druck haben. Eine Änderung der freien Enthalpie  $G$  des Gesamtsystems kann also nur durch Austausch der beiden Komponenten zwischen den Phasen zustande kommen. Gehen z.B.  $dn_A$  mol  $A$  und  $dn_B$  mol  $B$  von  $\alpha$  nach  $\beta$ , so beträgt die Änderung in  $G$

$$dG = (\mu_A^\beta - \mu_A^\alpha)dn_A + (\mu_B^\beta - \mu_B^\alpha)dn_B.$$

Für das (geschlossene) Gesamtsystem gilt aber noch die Bedingung, dass  $G$  ein Minimum sein muss, d.h.  $\frac{\partial G}{\partial n_A} = 0$  und  $\frac{\partial G}{\partial n_B} = 0$ . Wir erhalten also die Gleichgewichtsbedingungen

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad \text{und} \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta,$$

die sich leicht für Systeme mit beliebig vielen Komponenten und Phasen verallgemeinern lassen.

Im Gleichgewicht gilt für jede im System enthaltene chemische Spezies, dass ihr chemisches Potential in allen Phasen des Systems den gleichen Wert hat.

Das chemische Potential kann man als Energie pro Mol ausdrücken. Es ist eine Funktion von  $P$ ,  $T$  und der Zusammensetzung der Phase, in der sich die betreffende Komponente befindet. Ein Unterschied im chemischen Potential einer Komponente zwischen zwei Phasen wirkt als treibende Kraft für den Stoffaustausch.

Wir untersuchen nun das Gleichgewicht eines Systems bestehend aus mehreren Komponenten und Phasen. Das System selbst soll geschlossen sein (kein Stoffaustausch mit der Umgebung) aber die Phasen sind im Gleichgewicht miteinander. Der Zustand des Systems wird z.B. durch Angabe folgender Daten spezifiziert:

$P, T, V,$

$k =$  Anzahl der Komponenten,

$p =$  Anzahl der Phasen,

$N_i =$  Molzahl der Komponente  $i$  im System (Summe über alle Phasen),

$n_j =$  Molzahl der Phase  $j$  (Summe über alle Komponenten),

$x_{ij} =$  Konzentration (Molanteil) der Komponente  $i$  in der Phase  $j$ .

Wie wir schon im Abschnitt 4.4 gesehen haben, ist es u.U. möglich, die relativen Anteile der Phasen und damit das Volumen  $V$  bei festem  $P$  und  $T$  zu verändern. In einem abgeschlossenen System mit mehreren Komponenten müssen bei jeder Änderung die Nebenbedingung erfüllt werden, dass die Molzahlen der einzelnen Komponenten  $N_1 \dots N_k$  konstant bleiben. Zwischen den Größen  $N_i$ ,  $n_j$  und  $x_{ij}$  bestehen aber die Beziehungen

$$N_i = \sum_{j=1}^p x_{ij}n_j. \quad (7.4)$$

Die Konzentrationen  $x_{ij}$  sind durch die chemischen Potentiale bestimmt, also ebenfalls konstant. Man kann (7.4) als einen Satz von  $k$  linearen Gleichungen für die  $p$  Variablen  $n_1 \dots n_p$  auffassen. Man kann drei Fälle unterscheiden:

1.  $p > k$  (mehr Phasen als Komponenten): In diesem Fall kann man  $p - k$  der  $p$  Variablen  $n_1 \dots n_p$  willkürlich festlegen. Die relativen Anteile der Phasen können also verändert werden.

2.  $p = k$  (genauso viel Phasen wie Komponenten): In diesem Fall sind alle Variablen bestimmt, und es ist keine Verschiebung möglich.

3.  $p < k$  (weniger Phasen als Komponenten): Hier ist keine allgemeine Lösung möglich. Ob es weniger Phasen als Komponenten geben kann, hängt vom System ab. (Alkohol und Wasser können eine Phase bilden, Öl und Wasser bilden mindestens zwei.)

Wenn wir uns nur für die Anzahl und Zusammensetzung der Phasen, nicht aber für ihre relativen Mengen interessieren, brauchen wir nur noch die  $pk$  Variablen  $x_{11} \dots x_{kp}$  sowie  $P$  und  $T$  in Betracht zu ziehen. Die Bedingungen der Gleichheit der chemischen Potentiale ergeben

$$\begin{aligned} \mu_{ij}(P, T, x_{1j}, x_{2j} \dots x_{kj}) &= \mu_{im}(P, T, x_{1m}, x_{2m} \dots x_{km}), \\ i &= 1 \dots k, \\ j, m &= 1 \dots p, \quad j \neq m \end{aligned}$$

Dies ergibt  $k(p - 1)$  Gleichungen. Ferner haben wir die Bedingung, dass die Summe der Molanteile der Komponenten in jeder Phase gleich 1 ist:

$$\sum_{i=1}^k x_{ij} = 1, \quad j = 1 \dots p.$$

Dies ergibt weitere  $p$  Gleichungen. Wir haben also  $pk + 2$  Variablen und  $k(p - 1) + k$  Bedingungen. Die Anzahl der **Freiheitsgrade**  $f$  des Systems, d.h. die Anzahl der frei bestimmbar Variablen ist die Differenz:

$$f = k - p + 2.$$

Dies ist die zunächst von Gibbs<sup>3</sup> aufgestellte **Phasenregel**.

Da  $f$  nicht kleiner als 0 sein kann, ergibt die Phasenregel u.a. die Ungleichheit

$$p \leq k + 2.$$

Die Anzahl der Phasen kann die Anzahl der Komponenten um höchstens 2 übersteigen. Ein System mit einer Komponente kann also maximal 3 Phasen haben, ein System mit 2 Komponenten 4 usw.

### 7.4.2 Ideale Lösungen

Für eine flüssige Phase, die zwei Moleküllarten  $A$  und  $B$  enthält, erwarten wir, dass der Dampfdruck irgendeinen Wert zwischen den Dampfdrücken der reinen Komponenten, die

<sup>3</sup>Josiah Willard Gibbs, 1839–1903.

wir mit  $P_A^\circ$  bzw.  $P_B^\circ$  bezeichnen wollen, annehmen wird. Lösungen, für die diese Beziehung *linear* ist, d.h.

$$P_D = x_A P_A^\circ + x_B P_B^\circ,$$

(**Gesetz von Raoult**<sup>4</sup>), bezeichnet man als *ideale* Lösungen. Aus experimenteller Erfahrung weiß man, dass reale Lösungen im allgemeinen Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz zeigen. Alle Lösungen zeigen jedoch im Grenzfall kleiner Konzentrationen einer der Komponenten ein annähernd ideales Verhalten.

Setzt man auch für die Gasphase ein ideales Verhalten voraus, so gilt für die *partiellen* Dampfdrücke:

$$P_A = x_A P_A^\circ \quad \text{und} \quad P_B = x_B P_B^\circ.$$

### 7.4.3 Die Siedepunkterhöhung

Der Dampfdruck eines festen Stoffes ist im allgemeinen mehrere Größenordnungen kleiner als der einer Flüssigkeit bei der gleichen Temperatur. Bei der Berechnung des Dampfdrucks der Lösung eines *festen Stoffes* in einer *Flüssigkeit* (z.B. Zucker in Wasser) braucht man deshalb nur den Beitrag des Lösungsmittels zu berücksichtigen.

$P$  sei der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels. Ein Molanteil  $x$  des gelösten Stoffes verursache eine Änderung  $\delta P$ . Unter der Voraussetzung eines idealen Verhalten erhalten wir aus dem Raoult'schen Gesetz

$$\frac{\delta P}{P} = -x.$$

**Dampfdrucksenkung** bei konstanter Temperatur bedeutet eine Erhöhung der Siedetemperatur bei konstantem Druck, da eine höhere Temperatur benötigt wird, um den atmosphärischen Druck zu erreichen. Ist  $x \ll 1$ —im allgemeinen eine Voraussetzung für ideales Verhalten—können wir die notwendige Temperaturerhöhung  $\delta T$  sehr einfach aus der Differentialform der

Clausius-Clapeyron-Gleichung (5.2) berechnen. Für die Erhöhung der Siedetemperatur erhalten wir

$$\delta T = \frac{PT(V_G - V_F)}{Q_D}x,$$

wo  $Q_D$  = molare Verdampfungswärme,  $V_G$  = molares Volumen der Gasphase und  $V_F$  = molares Volumen der flüssigen Phase. In der Näherung  $V_G \gg V_F$  und  $PV_G \approx RT$  erhalten wir

$$\delta T \approx \frac{RT^2}{Q_D}x.$$

Wenn  $y$  mol eines festen Stoffes in einer Volumeneinheit einer Flüssigkeit gelöst ist, gilt

$$x = \mu y / \rho,$$

wo  $\mu$  die molare Masse (in kg) und  $\rho$  die Dichte der Flüssigkeit bedeuten. Die Siedepunkterhöhung lässt sich dann in folgender Form ausdrücken:

$$\delta T = \frac{\mu RT^2}{\rho Q_D}y = K_E y.$$

<sup>4</sup>François-Marie Raoult, 1830–1901.

$K_E$  ist die sog. **ebullioskopische Konstante**. Für Wasser ist

$$K_E = 0,512 \text{ K l mol}^{-1},$$

d.h. 1 mol eines in 1 l Wasser gelösten Stoffes erhöht den Siedepunkt um 0,512 K. Die Messung der Siedepunkterhöhung ist eines der Standardverfahren („Ebullioskopie“) zur Bestimmung der *molaren Masse* einer Substanz.

**Frage 7.4** 400 g Zucker wird in 1 l Wasser aufgelöst. Der Siedepunkt wird um 0,598 K erhöht. Berechnen Sie die molare Masse von Zucker.

#### 7.4.4 Die Gefrierpunktsenkung

Wir können auch zeigen, dass ein gelöster Stoff die Schmelztemperatur einer Flüssigkeit erniedrigt, wenn dieser Stoff in der festen Phase praktisch nicht löslich ist. Dazu betrachten wir zunächst die Verschiebung des Tripelpunktes, der als Schnittpunkt der Dampfdruckkurven der festen und der flüssigen Phasen definiert ist.

Da weder die Dampfphase noch die feste Phase wesentliche Anteile des gelösten Stoffes erhalten, verschiebt sich die Sublimationslinie im  $P$ - $T$ -Diagramm nicht, während die Dampfdruckkurve nach unten ( $\delta P$ ) verschoben wird. Dadurch verschiebt sich der Tripelpunkt nach links, weil die Sublimationskurve steiler als die Dampfdruckkurve ist. Damit verschiebt sich die Schmelzkurve auch nach links. Wenn wir annehmen, dass sich die Steigung dieser Kurve nicht verändert, entspricht die Verschiebung  $-\delta T$  des Tripelpunktes auch der Verschiebung des Gefrier- bzw. Schmelzpunktes, der als Schnittpunkt der Schmelzkurve mit der Linie  $P = 1 \text{ atm}$ . definiert ist.

Mit den Abkürzungen  $y = P - P_T$  ( $P_T =$  Druck des Tripelpunktes) und  $z = T - T_T$  ( $T_T =$  Temperatur des Tripelpunktes) können wir die drei Gleichgewichtslinien des reinen Lösungsmittels in der Nähe des Tripelpunktes durch folgende Geraden annähern:

$$\text{fest-flüssig:} \quad y = \alpha z \quad (7.5)$$

$$\text{flüssig-gasförmig:} \quad y = \beta z \quad (7.6)$$

$$\text{fest-gasförmig} \quad y = \gamma z. \quad (7.7)$$

Wenn wir die Aggregatzustände mit den Indizes  $F$  (flüssig),  $G$  (gasförmig) und  $S$  („solid“ = fest) bezeichnen und die entsprechenden Transformationswärmen mit  $Q_{SF}$ ,  $Q_{FG} = Q_D$  und  $Q_{SG}$  sind die Steigungen nach der Clausius-Clapeyron-Beziehung (5.2) durch folgende Gleichungen gegeben:

$$\alpha = \frac{Q_{SF}}{T_T(V_F - V_S)}$$

$$\beta = \frac{Q_{FG}}{T_T(V_G - V_F)}$$

$$\alpha = \frac{Q_{SG}}{T_T(V_G - V_S)}$$

Nach den obigen Überlegungen gilt Gleichung (7.7) auch für die Lösung, während (7.5) und (7.6) folgende Formen annehmen (mit  $\delta P = Px$ ):

$$y = \alpha(z + \delta T) \quad (7.8)$$

$$y = \beta z - \delta P = \beta z - Px. \quad (7.9)$$

Die Bedingung, dass sich die Geraden (7.7), (7.8) und (7.9) in einem Punkt (Tripelpunkt) treffen müssen, führt schließlich zu der Beziehung:

$$\delta T = \frac{(\alpha - \gamma)Px}{\alpha(\gamma - \beta)}. \quad (7.10)$$

Die Gefrierpunktsenkung ist also Proportional zum Molanteil  $x$  des gelösten Stoffes. Mit den Näherungen  $V_G \gg V_F$ ,  $V_G \gg V_S$  und  $Q_{SG} \approx Q_{SF} + Q_{FG}$  (in der Nähe des Tripelpunktes) folgt aus (7.10)

$$-\delta T = \frac{RT^2}{Q_{SF}}x.$$

Wir können die Gefrierpunktsenkung ebenfalls in der Form

$$-\delta T = K_k y$$

schreiben, wo  $K_k$  die ist, die den Wert  $1,86 \text{ K l mol}^{-1}$  für Wasser hat. Die Kryoskopie ist ebenso wie die Ebullioskopie eine Methode zur Bestimmung von molaren Massen.

**Frage 7.5** Um welchen Betrag senkt sich der Gefrierpunkt, wenn 400 g Zucker in 1 l Wasser gelöst wird?

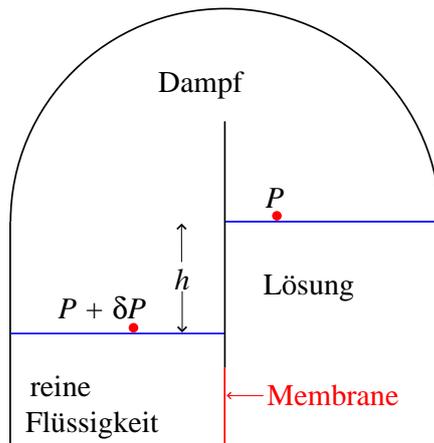
Die Beseitigung von Eis auf Straßen mittels Streusalz ist eine praktische Anwendung der Gefrierpunktsenkung. Wir können diesen Effekt auch zum Kühlen ausnutzen: Wird Kochsalz mit Eiswasser vermischt, fällt die Temperatur unter  $0^\circ\text{C}$ , weil ein Teil des Eises schmilzt, und die dafür benötigte latente Wärme dem System entzogen wird. Auf diese Weise können Temperaturen bis  $-10^\circ\text{C}$  leicht erreicht werden.

### 7.4.5 Der osmotische Druck

Trennt man eine Lösung vom reinen Lösungsmittel durch eine Membrane, die nur die Moleküle des Lösungsmittels und nicht die des gelösten Stoffes durchlässt, stellt man fest, dass die Lösung Flüssigkeit aufnimmt. Dieser Vorgang wird als **Osmose** bezeichnet. Herrscht in der Lösung jedoch ein höherer hydrostatischer Druck als in der reinen Flüssigkeit, wirkt dieser der Osmose entgegen. Die Druckdifferenz, die gerade ausreicht, um die Osmose zu verhindern, ist der sog. **osmotische Druck** der Lösung. Im folgenden wenden wir die Gesetze der Thermodynamik an, um die Abhängigkeit des osmotischen Drucks von der Konzentration des gelösten Stoffes für verdünnte Lösungen zu berechnen.

Im Abb. 7.6 soll der Niveauunterschied  $h$  gerade ausreichen, um den osmotischen Druck auszugleichen. Das Gesamtsystem befindet sich also im Gleichgewicht. Wie im vorhergehenden Abschnitt wollen wir annehmen, dass die Dampfphase frei vom gelösten Stoff ist. Der Druck in der Dampfphase sei  $P$  gerade oberhalb der Lösung und  $P + \delta P$  gerade oberhalb der reinen Flüssigkeit. Der Druckunterschied zwischen den Flüssigkeiten auf beiden Seiten der Membrane—and damit der osmotische Druck—beträgt (mit  $\delta P \ll P_{os}$ )

$$P_{os} = \rho gh,$$



**Abbildung 7.6:** Zur Wirkung des osmotischen Drucks einer Lösung. Im Gleichgewicht wird der osmotische Druck durch den hydrostatischen Druck ausgeglichen.

wobei  $\rho$  die Dichte der Lösung bedeutet. Aus der Ableitung der barometrischen Höhenformel (Abschnitt 3.1) wissen wir, dass für die Druckdifferenz  $\delta P$  in der Gasphase die Beziehung

$$\frac{\delta P}{P} = \frac{Mgh}{RT}$$

gilt, in der  $M$  die molare Masse des Lösungsmittels bedeutet.

Die Druckwerte  $P$  und  $P + \delta P$  müssen aber den jeweiligen Gleichgewichtsdrücken entsprechen, sonst würde nicht, wie vorausgesetzt, Gleichgewicht herrschen. Aus dem Raoult'schen Gesetz folgt  $\delta P/P = x$  (Molanteil des gelösten Stoffes). Wenn wir dies einsetzen und  $h$  aus den letzten beiden Gleichungen eliminieren erhalten wir

$$P_{os} = \frac{x\rho RT}{M}.$$

Da die Dichte einer verdünnten Lösung sich nicht sehr viel von der der reinen Flüssigkeit unterscheidet, ergibt das Verhältnis  $\rho/M$  in guter Näherung die Molzahl des Lösungsmittels pro Volumeneinheit. Mit  $x \ll 1$  ist daher  $n = xV\rho/M$  die Molzahl des gelösten Stoffes im Volumen  $V$  der Lösung. Die Gleichung für den osmotischen Druck vereinfacht sich also zu

$$P_{os} V = nRT.$$

Diese Gleichung hat die gleiche Form wie die universelle Gasgleichung. Damit haben wir ein weiteres Verfahren für die Bestimmung der molaren Masse—vorausgesetzt, dass eine geeignete Membrane zur Verfügung steht.

**Frage 7.6** Welchen osmotischen Druck hat eine Lösung von 10 g NaCl in 1 l Wasser bei 300 K? (NaCl wird als  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen gelöst.)

## 7.5 Antworten zu den Fragen

**Frage 7.1** Die erste und dritte der Gleichungen (4.1) ergeben nach Umstellung

$$b = \frac{V_k}{3}; \quad a = 27b^2 P_k = 3P_k V_k^2.$$

Einsetzen in (7.1) ergibt

$$\frac{6P_k V_k^2}{V} - \frac{3P_k V_k^3}{V^2} - \frac{P V_k}{3}$$

und nach Vereinfachung

$$\frac{P}{P_k} = 9 \frac{V_k}{V} \left( 2 - \frac{V_k}{V} \right).$$

**Frage 7.2** Die Luftdichte  $\rho$  fällt mit der Höhe ab, und der angezeigte Wert der Geschwindigkeit—proportional zu  $\rho^{-1/2}$ —ist zu klein. Aus  $v \sim \rho^{-1/2}$  folgt

$$\frac{\delta v}{v} \approx -\frac{1}{2} \frac{\delta \rho}{\rho}.$$

In Bodennähe fällt der Luftdruck—und damit die Luftdichte, wenn wir den Temperatureffekt vernachlässigen—um etwa 0,1% pro 8 m. Unser Fahrtmesser zeigt also in 1600 m etwa 10% zu wenig an.

**Frage 7.3** Der Taupunkt von reinem Wasserdampf ist gleich dem Siedepunkt, also  $T = 373$  K. Die anderen benötigten Größen sind:  $Q_D = 40,68$  kJ mol<sup>-1</sup>,  $M = 0,018$  kg mol<sup>-1</sup>,  $\rho = 10^3$  kg m<sup>-3</sup>,  $\sigma = 0,073$  N m<sup>-1</sup>,  $\delta T = 2$  K. Aus Gleichung (7.3) erhalten wir mit diesen Zahlenwerten  $r_k = 12$  nm. Dieser Wert mag sehr klein erscheinen, aber ein Tropfen dieser Größe enthält immerhin schon über  $2 \cdot 10^5$  Moleküle!

**Frage 7.4** Ist  $m$  die gelöste Masse und  $M$  die molare Masse des gelösten Stoffes, gilt

$$\delta T = K_E y = K_E m/M,$$

und damit

$$M = K_E m / \delta T = \frac{0,512 \cdot 400}{0,598} = 342.$$

**Frage 7.5** Aus der letzten Aufgabe wissen wir, dass  $M = 342$  ist. Die Gefrierpunktsenkung ist daher

$$\delta T = K_k m/M = 1,86 \cdot 400/342 \text{ K} = 2,18 \text{ K}.$$

**Frage 7.6** Die Atommassen sind 23 (Na) bzw. 35 (Cl). Die Masse 10 g entspricht daher  $2 \cdot 10/(23 + 35) = 0,335$  mol. Die Konzentration der Lösung ist daher  $n/V = 335$  mol m<sup>-3</sup>, und der osmotische Druck ist

$$P_{os} = \frac{n}{V} RT = 335 \cdot 8,314 \cdot 300 \text{ Pa} = 8,356 \cdot 10^5 \text{ Pa}.$$



# Kapitel 8

## Transportvorgänge

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik hat uns gelehrt, dass nur solche Prozesse freiwillig ablaufen, bei denen die Entropie des Systems irreversibel zunimmt. In einem isolierten System ist ein irreversibler Prozess dadurch gekennzeichnet, dass die Energie gleichmäßig über das System verteilt wird, im System „dissipiert“ wird. Will man wissen, wie solche Prozesse unter gegebenen Randbedingungen real ablaufen, so muss man Bewegungsgesetze für geeignete physikalische Größen formulieren. Im folgenden wollen wir zwei wichtige dissipative Prozesse genauer untersuchen: **Wärmetransport** und **Stofftransport (Diffusion)**.

---

### 8.1 Wärmetransport

---

Existiert nicht an allen Orten eines Systems dieselbe Temperatur, befindet sich das System also nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, so findet spontan ein Energietransport von Orten hoher Temperatur zu Orten niedriger Temperatur statt, bis das System mit der Zeit thermodynamisches Gleichgewicht erreicht hat. Der Ausgleich von Temperaturunterschieden kann durch drei verschiedene Prozesse erfolgen:

1. Wärmetransport durch Strahlung.
2. Wärmetransport durch Strömung (Konvektion). Dieser Mechanismus ist mit Stofftransport verkoppelt und tritt nur in fluiden Medien auf.
3. Wärmeleitung. Hierbei wird Wärme in Form von Bewegungsenergie ohne Materialtransport weitergegeben. Wärmeleitung findet in allen Medien statt.

**Frage 8.1** Welche Mechanismen des Wärmetransports können bei der Abkühlung einer Tasse Kaffee eine Rolle spielen? Wie funktioniert eine Thermoskanne?

#### 8.1.1 Wärmestrahlung

Jeder Körper strahlt Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung aus. Die Strahlungsleistung  $\dot{Q}$  ist durch das aus der Quantentheorie abgeleitete **Stefan-Boltzmann-Gesetz** gegeben:

$$\dot{Q} = A\epsilon\sigma T^4,$$

mit  $A$  = Oberfläche des Körpers,  $T$  = absolute Temperatur. Der Parameter  $\sigma$  ist die Stefan-Boltzmann-Konstante und hat den Wert  $5,7 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ ;  $\epsilon (\leq 1)$  ist eine Oberflächeneigenschaft, die sog. Emissivität.

Kühlt sich ein warmer Körper (Temperatur  $T$ ) in einer kälteren Umgebung ( $T - \Delta T$ ) ab, und erfolgt der Wärmeaustausch hauptsächlich durch Strahlung, so gilt

$$\dot{Q} = A\epsilon\sigma \left[ T^4 - (T - \Delta T)^4 \right].$$

Für den Fall  $\Delta T \ll T$  vereinfacht sich diese Beziehung zu

$$\dot{Q} \approx 4A\epsilon\sigma T^3 \Delta T.$$

Der Wärmestrom ist also annähernd proportional zur Temperaturdifferenz (Abkühlungsgesetz von Newton).

**Frage 8.2** In einer klaren Nacht kühlt sich der Boden stark ab, weil praktisch keine Strahlung vom Himmel kommt. Schätzen Sie die Verlustleistung pro  $\text{m}^2$  bei einer Bodentemperatur von  $0^\circ\text{C}$ . Die Emissivität kann dabei zwischen fast 1 (dunkle Erde) bis etwa 0,1 (Eis, Schnee).

## 8.1.2 Konvektion

Die Treibende Kraft der Konvektion ist die Schwerkraft: Hat ein Teilvolumen einer flüssigen oder gasförmigen Phase eine höhere Temperatur als die Umgebung, erfährt es einen Auftrieb aufgrund seiner geringeren Dichte. Im Wohnzimmer steigt die durch die Heizkörper erwärmte Luft nach oben und wird durch kältere Luft ersetzt. Auf diese Weise entsteht ein Kreislauf, der die Wärme im Zimmer verteilt.

Die Konvektion spielt eine wichtige Rolle beim Energie- und Wassertransport in der Atmosphäre. Da die Luft durchsichtig ist, wird sie kaum von der Sonnenstrahlung erwärmt. Die unteren Schichten erwärmen sich durch Kontakt mit dem Boden, steigen auf und kühlen sich dabei wegen der adiabatischen Ausdehnung ab. Das in der Luft enthaltene Wasser kann zur Wolkenbildung führen.

Wenn Wasser unter  $4^\circ\text{C}$  abgekühlt wird, kehrt sich der Konvektionsvorgang um, weil die Dichte ab dieser Temperatur mit abnehmender Temperatur wieder zunimmt. Bei Lufttemperaturen unter  $0^\circ\text{C}$  sammelt sich das kalte Wasser im Gartenteich an der Oberfläche, wo es dort weiter abkühlt und gefriert. Auf diese Weise kann sich eine Eisschicht an der Oberfläche bilden, ohne dass die ganze Wassermasse auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt werden muss.

Bei bestimmten Versuchen an Flüssigkeiten und Gasen—z.B. Kristallwachstum oder Messung der thermischen Leitfähigkeit—kann die Konvektion störend sein. Man hat deshalb solche Versuche unter Bedingungen der Mikrogravitation ( $\mu\text{g}$ ) im Weltraum durchgeführt. Leider gibt es eine andere Art der Konvektion, die sog. **Marangoni-Konvektion**, die auf die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung zurückzuführen ist und deshalb auch unter  $\mu\text{g}$ -Bedingungen auftritt. Haben verschiedene Regionen der Oberfläche unterschiedliche Temperaturen, ist die Oberfläche nicht im mechanischen Gleichgewicht, und dies verursacht Bewegung der Flüssigkeit, solange die Temperaturunterschiede bestehen.

### 8.1.3 Wärmeleitung

Wenn die beiden Flächen einer Platte aus einem bestimmten Material verschiedene Temperaturen  $T_1, T_2$  haben, stellt man experimentell fest, dass der Wärmefluß  $\dot{Q}$  proportional zur Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_1 - T_2$  sowie zur Fläche  $A$  und umgekehrt proportional zur Dicke  $d$  ist:

$$\dot{Q} = -\frac{K A \Delta T}{d}.$$

Das Minuszeichen wird deshalb gewählt, weil der Wärmefluß dem *negativen* Temperaturgradienten folgt. Die Proportionalitätskonstante  $K$  ist eine Materialeigenschaft, die als **Wärmeleitfähigkeit** bezeichnet wird. Tabelle 8.1 zeigt die Werte der Wärmeleitfähigkeit einiger Stoffe.

**Tabelle 8.1:** Die Wärmeleitfähigkeiten einiger Stoffe bei 0°C.

Stoff	$K [\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}]$
Silber	420
Platin	71
Quarzglas	1,4
Wasser	0,540
Helium	0,140
Luft	0,024

Manchmal stellt eine Grenze zwischen zwei Stoffen einen Widerstand für den Wärmefluß dar, und es entsteht eine Temperaturdifferenz mit dem Wärmefluß  $\dot{Q} = -\alpha A \Delta T$ , wo  $\alpha$  als **Wärmeübergangszahl** bezeichnet wird.

Man kann auch den Wärmefluß in einem „Ohmschen Gesetz“ der Form

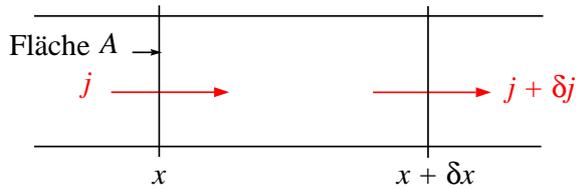
$$-\Delta T = r_w \dot{Q}$$

darstellen, wo der „Wärmewiderstand“  $r_w = d/kA$  bzw.  $1/\alpha A$  ist. Dies hat den Vorteil, dass man die Widerstände von Strecken und Grenzen, die der Wärmestrom hintereinander durchfließen muss, einfach addieren kann, um einen Gesamtwiderstand zu erhalten. Eine Wand der Dicke  $d$  mit der Wärmeleitfähigkeit  $K$  und den Wärmeübergangszahlen  $\alpha_1$  bzw.  $\alpha_2$  hat z.B. bezogen auf die Fläche  $A$  den Widerstand

$$r_w = \frac{1}{A} \left( \frac{1}{\alpha_1} + \frac{d}{K} + \frac{1}{\alpha_2} \right).$$

Um den Wärmefluß etwas allgemeiner zu behandeln, beschreiben wir die räumliche und zeitliche Verteilung der Temperatur im betrachteten System durch ein skalares *Temperaturfeld*  $T(\mathbf{r}, t)$ , und den Energietransport durch ein Vektorfeld, die *Wärmestromdichte*  $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ , die wie folgt definiert wird: Der Energiefluss pro Zeiteinheit durch ein Flächenelement  $d\mathbf{f}$  ist  $\mathbf{j} \cdot d\mathbf{f}$ . Der Einfachheit halber betrachten wir zunächst ein Temperaturfeld  $T(x, t)$ , das nur von einer Koordinate  $x$  abhängt. Das Problem lässt sich dann eindimensional behandeln. Messungen haben gezeigt, dass der Wärmestrom proportional zum örtlichen Temperaturgradienten  $\frac{\partial T}{\partial x}$  ist:

$$j(x, t) = -K \frac{\partial T}{\partial x},$$



**Abbildung 8.1:** Wärmefluss in einem Volumenelement. Aufgrund der Änderung  $\delta j$  im Wärmestrom gibt es einen (positiven oder negativen) Nettofluss in das Volumenelement hinein.

wobei  $K$  die **Wärmeleitfähigkeit** ist. Dies ist das sog. **Fourier-Gesetz** der Wärmeleitung.

Die Rate  $\delta \dot{Q}$ , mit der Wärme vom Volumenelement  $\delta V = A \delta x$  (Abb. 8.1) aufgenommen wird, ist gleich dem Nettowärmetransport durch den Querschnitt  $A$ :

$$\delta \dot{Q} = -A \delta j = -A \frac{\partial j}{\partial x} \delta x = -\delta V \frac{\partial j}{\partial x}.$$

Um die Temperatur des Massenelements  $\delta m = \rho \delta V$  ( $\rho$  = Dichte des Materials) um  $\delta T$  zu erhöhen, benötigt man die Wärmemenge  $C \rho \delta V \delta T$ , wobei  $C$  die spezifische Wärme des Materials bezogen auf eine Masseneinheit bedeutet. Hieraus folgt

$$C \rho \dot{T} = -\frac{\partial j}{\partial x},$$

und mit dem Fourier-Gesetz schließlich

$$\dot{T} = \frac{K}{\rho C} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}.$$

Dies ist die **Wärmeleitungsgleichung**. Im stationären Fall  $\dot{T} = 0$  folgt  $\frac{\partial j}{\partial x} = 0$  und damit  $j = \text{konst.}$ , d.h. die Wärmestromdichte hat—im pseudo-eindimensionalen Fall—überall den gleichen Wert. Integriert man die Wärmeleitungsgleichung für den stationären Fall, so erhält man aus dem Fourier-Gesetz:

$$j = -K \frac{\Delta T}{\Delta x}.$$

Im dreidimensionalen Fall gilt das Fourier-Gesetz getrennt für die drei Komponenten des Wärmestroms<sup>1</sup>

$$\begin{aligned} j_x &= -K \frac{\partial T}{\partial x} \\ j_y &= -K \frac{\partial T}{\partial y} \\ j_z &= -K \frac{\partial T}{\partial z}, \end{aligned}$$

oder in der Schreibweise der Vektoranalysis:

$$\mathbf{j} = -K \nabla T.$$

Die Wärmeleitungsgleichung lautet

<sup>1</sup>Die Wärmeleitfähigkeit ist eigentlich ein Tensor; sie kann jedoch für *isotrope* Körper wie eine skalare Größe behandelt werden.

$$\dot{T} = \frac{K}{\rho C} \nabla^2 T.$$

Für den stationären Fall  $\dot{T} = 0$  folgt  $\nabla \cdot \mathbf{j} = 0$ , d.h. die *Divergenz* des Wärmestroms verschwindet.

Der Parameter  $K/\rho C$  wird als **Temperatur-Leitwert** bezeichnet. Ein über eine Strecke  $d$  bestehender Temperaturgradient gleicht sich in einer Zeit der Größenordnung

$$\tau = d^2 \rho C / K$$

aus. Diese Zeit ist die sog. **thermische Relaxationszeit**.

**Frage 8.3** Das Innere der Erde ist sehr heiß (bis rd. 7500 K). Warum hat sich die Erde nicht schon längst abgekühlt?

## 8.2 Diffusion

Befindet sich eine Lösung in einem Nichtgleichgewichtszustand, bei dem die Konzentration des gelösten Stoffes in verschiedenen Teilvolumina ungleich ist, so findet spontan ein Stofftransport von Orten hoher Konzentration zu Orten niedriger Konzentration statt, bis schließlich ein Ausgleich der Konzentrationsunterschiede und damit thermodynamisches Gleichgewicht erreicht ist. In Analogie zur Wärmeleitung beschreiben wir die räumliche und zeitliche Verteilung des gelösten Stoffes durch ein skalares Konzentrationsfeld  $c(\mathbf{r}, t)$ , und den Stofftransport, die Diffusion, durch das Vektorfeld der Diffusionsstromdichte  $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ .

Ähnlich wie bei der Wärmeleitung betrachten wir den einfachen Fall, dass die Konzentration des Stoffes nur von einer Koordinate abhängt, also  $c = c(x, t)$ . Experimentell findet man, dass die Diffusionsstromdichte proportional zum örtlichen Konzentrationsgradienten ist:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}.$$

Dies ist das sog. **erste Ficksche Gesetz** der Diffusion. Die Diffusionskonstante  $D$  hängt vom gelösten Stoff und vom Lösungsmittel ab.

Betrachtet man die zeitliche Änderung der Stoffmenge  $\delta V \dot{c}$  im Volumenelement  $\delta V = A \delta x$ , so ergibt sich für den Nettodiffusionsstrom durch den Querschnitt  $A$ :

$$\delta V \dot{c} = -A \delta J = -\delta V \frac{\partial J}{\partial x}.$$

mit dem ersten Fickschen Gesetz folgt daraus

$$\dot{c} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Dies ist die **Diffusionsgleichung**, die auch **zweites Ficksches Gesetz** genannt wird. Sie hat die gleiche mathematische Form wie die Wärmeleitungsgleichung.

Für einen *stationären* Diffusionsstrom gilt analog zur Wärmeleitung für den eindimensionalen Fall

$$J = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}.$$

Die dreidimensionale Form des ersten Fickschen Gesetzes lautet

$$\mathbf{J} = -D\nabla c,$$

und die Diffusionsgleichung hat die Form

$$\dot{c} = D\nabla^2 c.$$

Die Diffusionsgleichung und die Wärmeleitungsgleichung sind also mathematisch äquivalent. Die Diffusionskonstante spielt die gleiche Rolle wie der Temperatur-Leitwert. Ein häufig verwendeter Vergleichswert ist der sog. **Diffusionslänge**

$$l = \sqrt{Dt},$$

der ein Maß für die Strecke darstellt, die in der Zeit  $t$  durch Diffusion überbrückt werden kann. Bringt man z.B. eine Schicht Silber auf eine Kupferoberfläche auf, hat man zunächst eine scharfe Grenze zwischen den beiden Metallen. Bei hohen Temperaturen vermischen sich die Metalle durch Diffusion. Die Diffusionslänge entspricht der Dicke der Vermischungsschicht.

Diffusionskonstanten in Festkörpern sind stark Temperaturabhängig und können im allgemeinen in der Form

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

dargestellt werden. Die Parameter  $D_0$  und  $Q$  sind sowohl vom diffundierenden Stoff als auch von Zusammensetzung des Festkörpers ab, in dem die Diffusion stattfindet (z.B. Diffusion von Ag in Cu). Bei Raumtemperatur erfolgt in den meisten Festkörpern keine messbare Diffusion.

**Frage 8.4** Für die Diffusion eines Elements A im Stoff B gilt  $D_0 = 8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $Q = 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ . Welche Zeit wird benötigt für eine Diffusionslänge von  $10 \mu\text{m}$  bei 300 K, 500 K, 800 K?

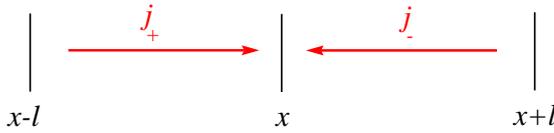
### 8.3 Kinetische Theorie der Transportvorgänge in Gasen

Die Bewegung der Moleküle und ihre Stöße haben die Tendenz, räumliche Änderungen in den Eigenschaften (z.B. Temperatur, Zusammensetzung) auszugleichen. Es wird also etwas „transportiert“, bis ein Ausgleich (Gleichgewicht) erreicht wird. Wir behandeln hier drei wichtige Transportprozesse:

**Wärmeleitung:** Transport von kinetischer Energie,

**Diffusion:** Transport von Molekülen und

**Viskosität:** Transport von Impuls.



**Abbildung 8.2:** Ein einfaches Modell der Transportvorgänge in Gasen.  $l$  ist die mittlere freie Weglänge, und wir betrachten den Austausch zwischen Ebenen im Abstand  $\Delta x = l$ .

Dazu machen wir folgendes vereinfachtes Modell (s. Abb. 8.2):

Wir nehmen eine eindimensionale Änderung der Eigenschaften in  $x$ -Richtung an. Da die Moleküle im Mittel die Strecke  $l =$  freie Weglänge zwischen Stößen zurücklegen, teilen wir die  $x$ -Achse in Abschnitte dieser Länge. Die Moleküle, die bei  $x$  ankommen, bringen *im Mittel* die Eigenschaften der Moleküle mit, die sich an der Stelle  $x - l$  bzw.  $x + l$  befinden.

Der mittlere Betrag der Geschwindigkeit der Moleküle an der Stelle  $x$  sei  $v$  und die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit  $n$ . Wir müssen nun ausrechnen, wie viel Moleküle pro Zeit- und Flächeneinheit von links bzw. von rechts bei  $x$  ankommen. Dazu müssten wir eigentlich über alle Raumrichtungen integrieren. In unserem einfachen Modell tun wir aber so, als ob sich die Moleküle exakt parallel zu den Koordinatenachsen bewegen. Pro Volumeneinheit bewegen sich also  $n/6$  Moleküle in  $+x$ - und  $n/6$  in  $-x$ -Richtung. Die Molekülströme (Anzahl pro Zeit- und Flächeneinheit), die wir mit  $j_+$  bzw.  $j_-$  bezeichnen wollen, errechnen sich aus dem Produkt der Teilchendichte und -geschwindigkeit unter Berücksichtigung möglicher örtlicher Änderungen:

$$j_+ = \frac{1}{6}n(x-l)v(x-l) \approx \frac{1}{6} \left( n(x) - l \frac{\partial n}{\partial x} \right) \left( v(x) - l \frac{\partial v}{\partial x} \right) \quad (8.1)$$

$$j_- = \frac{1}{6}n(x+l)v(x+l) \approx \frac{1}{6} \left( n(x) + l \frac{\partial n}{\partial x} \right) \left( v(x) + l \frac{\partial v}{\partial x} \right) \quad (8.2)$$

Die Gleichungen (8.1) und (8.2) bilden die Basis für die Behandlung aller Transportvorgänge in Gasen.

### Diffusion

Bei der Behandlung der Diffusion gehen wir davon aus, dass die Temperatur und damit  $v$  konstant ist. Ferner stellt sich das mechanische Gleichgewicht immer schnell ein (im Vergleich mit Diffusionsprozessen), so dass der Druck konstant ist. Damit ist auch  $n$  konstant. Wenn wir aber ein Gasgemisch haben, in dem die Anzahl  $n_A$  einer Molekülsorte  $A$  nicht überall gleich ist, können wir die Gleichungen (8.1) und (8.2) auf diese Moleküle anwenden, um die Diffusion zu berechnen.

Setzen wir also  $\frac{\partial v}{\partial x} = 0$  und  $n = n_A$  in (8.1) und (8.2) ein, erhalten wir für den Nettostrom der  $A$ -Moleküle

$$j_A = j_+ - j_- = -\frac{1}{3}vl \frac{\partial n_A}{\partial x}.$$

Daraus folgt für den Diffusionskoeffizienten :

$$D = \frac{1}{3}vl.$$

### Viskosität

Nehmen wir an, dass das Gas in Abb. 8.2 laminar in  $z$ -Richtung fließt, und dass ein Geschwindigkeitsgradient  $\frac{\partial w}{\partial x}$  in  $x$ -Richtung herrscht. Die Moleküle bei  $x$  habe den Impuls  $mw$  ( $m$  = Masse des Moleküle), während die Moleküle, die von  $x \pm l$  kommen, den Impuls  $m(w \pm l \frac{\partial w}{\partial x})$  mit bringen. Um den Nettoimpulsstrom zu bekommen, multiplizieren wir die Teilchenströme  $j_+$  und  $j_-$ , die in diesem Fall gleich sind, mit dem jeweiligen Impulsbeitrag und erhalten für den Impulsstrom  $j_p$

$$j_p = \frac{1}{3} mnvl \frac{\partial w}{\partial x}.$$

Dieser Impulsstrom entspricht aber gerade der Kraft pro Flächeneinheit, die aufgebracht werden muss, um die Strömung aufrechtzuerhalten. Daraus folgt also für die Viskosität

$$\eta = \frac{1}{3} nmvl.$$

### Wärmeleitung

Bei der Wärmeleitung ist die transportierte Größe die thermische Energie, die pro Molekül  $fkT/2$  beträgt ( $f$  = Freiheitsgrade). Wenn wir die Teilchenströme aus (8.1) und (8.2) mit den entsprechenden Wärmeenergien multiplizieren, die die Teilchen von  $x - l$  bzw.  $x + l$  mitbringen, erhalten wir für den Wärmestrom

$$j_q = \frac{1}{12} n(x-l)v(x-l)fkT(x-l) - \frac{1}{12} n(x+l)v(x+l)fkT(x+l).$$

Aufgrund des Temperaturgradienten variieren sowohl  $v$  als auch  $n$ . Bei konstantem Druck gilt aber für ein ideales Gas  $nT = \text{konstant}$ , d.h.

$$n(x-l)T(x-l) = n(x+l)T(x+l) = n(x)T(x),$$

und damit

$$j_q = -\frac{1}{6} nfkTl \frac{\partial v}{\partial x}.$$

Es ist aber  $T \sim v^2$ , also

$$\frac{\partial v}{\partial x} = \frac{v}{2T} \frac{\partial T}{\partial x},$$

und wir erhalten schließlich für den Wärmestrom

$$j_q = -\frac{1}{12} nfkvl \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Die Wärmeleitfähigkeit ist also

$$\kappa = \frac{1}{12} fnkvl.$$

Die spezifische Wärmekapazität  $c_V$  des Gases bezogen auf eine Masseneinheit ist  $fk/2m$ . Die Gleichung für die Wärmeleitfähigkeit lässt sich also in folgender Form schreiben:

$$\kappa = \frac{1}{6} nmcvl = \frac{1}{2} \eta c_V.$$

Genauere Rechnungen führen zu der Beziehung

$$\kappa = \frac{1}{2} \alpha \eta c_V,$$

mit  $\alpha = 2,4$  für ein einatomiges Gas, 1,9 für ein zweiatomiges Gas und 1,6 für ein dreiatomiges Gas.

## 8.4 Antworten zu den Fragen

**Frage 8.1** Prinzipiell können folgende Vorgänge eine Rolle spielen:

1. Konvektion im Kaffee,
2. Wärmeleitung durch die Wände der Tasse,
3. Strahlung von der Kaffeeoberfläche,
4. Strahlung von der Oberfläche der Tasse,
5. Konvektion in der Luft.

Eine wichtige Rolle spielt auch die Verdunstung des Wassers, die dem Kaffee Energie in Form von latenter Wärme entzieht.

Eine Thermoskanne besteht im wesentlichen aus einem doppelwändigen Glasgefäß. Der Raum zwischen den Wänden ist evakuiert, so dass dort weder Wärmeleitung noch Konvektion stattfinden kann. Ferner sind die vakuumseitigen Flächen der Wände mit einer hochreflektierenden Metallschicht versehen, um den Austritt von Strahlung weitgehend zu verhindern. Schließlich wird das Gefäß verschlossen, um Kühlung durch Verdampfung zu vermeiden.

**Frage 8.2** Die Gleichung  $\dot{Q} = \epsilon \sigma T^4$  ergibt bei  $T = 273 \text{ K}$  und  $\epsilon = 0,1$  bis  $1$   $\dot{Q} \approx 30$  bis  $300 \text{ W m}^{-2}$ . Paradoxerweise vermindert eine Schneedecke die Abkühlung des Bodens.

**Frage 8.3** Die innere Struktur der Erde ist sehr kompliziert und nicht in allen Einzelheiten bekannt. Es geht aber hier nur um die Abschätzung einer Größenordnung. Wir machen uns also ein radikal vereinfachtes Modell—eine homogene Kugel mit folgenden Eigenschaften:

Radius  $R = 6 \cdot 10^6 \text{ m}$ ,

Dichte  $\rho = 5 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ ,

Wärmekapazität  $C = 500 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}$  (Wasser hat die höchste bekannte Wärmekapazität mit  $4,2 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),

Wärmeleitfähigkeit  $K = 1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (wie Glas).

Dies ergibt  $\tau \approx 10^{21} \text{ s} \approx 3 \cdot 10^{13}$  Jahre. Das Alter der Erde ist rd.  $4,5 \cdot 10^9$  Jahre.

**Frage 8.4** Die für die Diffusionslänge  $l$  benötigte Zeit ist

$$t = \frac{l^2}{D} = \frac{l^2}{D_0} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right).$$

Mit  $l = 10^{-5}$  m,  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $D_0 = 8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $Q = 10^5 \text{ J mol}^{-1}$  erhalten wir folgende Ergebnisse:

$$T = 300 \text{ K} \Rightarrow t = 3,23 \cdot 10^{12} \text{ s} \approx 10^5 \text{ a}$$

$$T = 500 \text{ K} \Rightarrow t = 3,50 \cdot 10^5 \text{ s} \approx 4 \text{ d}$$

$$T = 800 \text{ K} \Rightarrow t = 42,3 \text{ s.}$$

# Index

- Abkühlung, 43, 44, 53, 54, 73, 87, 95  
Abkühlungsgesetz, 88  
adiabatisch-isobare Prozessführung, 67  
adiabatische Prozessführung, 16, 17, 48, 55,  
56, 59, 63, 65, 71, 88  
Ag, 92  
Aggregatzustand, 1, 3, 35, 42  
Alkohol, 79, 80  
Aluminium, 15  
Anomalie des Wassers, 36  
Anwendungen, 71  
Äquipartitionsprinzip, 12, 13  
Ar, 40  
Arbeit, 2, 15, 30, 47, 48, 50–52  
Atmosphäre, 21–23, 43, 44, 77, 88  
Atmosphärendruck, 26, 43, 64  
Atom, 3, 6  
Atommasse, relative, 5, 6, 10, 17, 85  
Auftrieb, 88  
Ausdehnung, 47, 52, 58, 67, 88  
– thermische, 7  
Avogadro, Amadeo, 7  
Avogadro-Regel, 7  
Avogadrosche Zahl, 6
- Bergsteigen, 21  
Bernoulli-Gesetz, 75  
Beschleunigungsarbeit, 71, 73  
Bewegung, Brownsche, 11  
Bewegungsgesetze, 87  
Bewegungsgrößen, 5  
Blei, 15  
Boltzmann-Faktor, 23  
Boltzmann-Gesetz, 21, 23  
Boltzmann-Konstante, 32  
Boyle, Robert, 8  
Boyle-Mariotte-Gesetz, 8  
Brown, Robert, 11
- Carnot, Nicholas, 55  
Celsius, Anders, 7  
Celsiuskala, 7  
Charles, Jacques, 8  
Charles-Gesetz, 8  
Cirruswolken, 44  
Cl, 85  
Clapeyron, Benoît, 58  
Clausius-Clapeyron-Gleichung, 60, 77  
Cu, 92
- Dampf, 36, 37, 45, 76, 82  
Dampfdruck, 37, 38, 40, 42, 44, 46, 58, 59,  
64, 76, 80–82  
Dampfmaschine, 53  
Dewargefäß, 16  
Dichte, 76  
Diffusion, 87, 91–93  
Diffusionsgleichung, 92  
Diffusionskonstante, 91–93  
Diffusionslänge, 92, 96  
Diffusionsstrom, 91  
Diffusionsstromdichte, 91  
Dipolmoment, elektrisches, 50  
Dipolmoment, magnetisches, 50  
dissipativer Prozess, 4, 87  
Drehimpuls, 13, 49  
Druck, 8, 9, 50  
Druckwellen, 17  
Dulong, Pierre-Louis, 14  
Dulong-Petit-Regel, 14
- Ebullioskopie, 83  
ebullioskopische Konstante, 82  
Eichpunkte, 6  
Eigenvolumen, 8, 38–40  
Einstein, Albert, 11  
Eis, 35, 36, 43, 45, 64, 83, 88  
Eiskristalle, 44

- Elektron, 3  
 Element, 5  
 Emissivität, 88  
 Energie, 66, 72  
 – der Rotation, 13  
 – der Schwingung, 13  
 – der Translation, 10, 13  
 – innere, 12, 28–30, 50, 51, 53, 71, 72, 74, 78  
 – kinetische, 10, 12–14, 23, 24, 38, 39, 74  
 – potentielle, 23, 37–39  
 – thermische, 13, 15  
 Energieerhaltung, 14, 16, 74  
 energiekonjugiert, 49, 50  
 Enthalpie, 67, 71, 72  
 Entropie, 27, 31, 50, 55, 56, 60–62, 66, 67, 71, 72, 87  
 Entspannung, gedrosselte, 71, 73  
 Erde, 21, 95  
 Erstarrung, 38
- Fahrtmesser, 85  
 Festkörper, 13, 14, 35, 37, 40, 92  
 Feuchtigkeit, 44  
 Ficksches Gesetz, 91, 92  
 Ficksches Gesetz (zweites), 91  
 Flugzeug, 53, 75, 78  
 Fluktuationen, 78  
 Flüssigkeit, 8, 36, 37, 40  
 Freiheitsgrad, 13–15, 17, 94
- Gas, 5, 7, 27, 57, 72  
 – dreiatomiges, 95  
 – einatomiges, 12–14, 95  
 – ideales, 5, 7, 8, 11, 12, 21, 23–25, 28, 38, 40, 41, 48, 49, 52, 53, 61, 62, 65, 67–69, 72, 94  
 – mehratomiges, 12, 13, 15, 62  
 – reales, 8, 39, 40, 47, 60, 61, 72, 73, 81, 87  
 – zweiatomiges, 13, 14, 95  
 Gasgemisch, 62, 93  
 Gasgesetz, universelles, 8, 10, 12, 15–17, 19, 21, 26, 33, 37, 68, 69, 84  
 Gaskonstante, universelle, 8, 32  
 Gastheorie, kinetische, 8  
 Gasthermometer, 6, 7  
 Gay-Lussac, Louis Joseph, 7  
 Gay-Lussac-Gesetz, 7  
 Gefrierpunkt, 42, 83  
 Gefrierpunktsenkung, 82, 83, 85  
 Gemisch, 43  
 Geschwindigkeit, 11, 24–26, 32, 50  
 Gewicht, statistisches, 23, 24  
 Gibbs, Josiah Willard, 80  
 Gibbsche Phasenregel, 80  
 Glas, 95  
 Gleichgewicht, 4, 27–29, 35, 37, 38, 41, 47, 62, 66, 67  
 – mechanisch, 22  
 chemisch, 2  
 mechanisch, 2  
 thermisch, 1, 2  
 Gleichverteilungssatz, 12, 13  
 Gold, 15  
 Gravitation, 21–23, 49, 74, 76, 88  
 Grundpostulat, 28
- Hauptsatz, 47  
 – 0., 49  
 – 1., 50–53, 66  
 – 2., 52–54, 60, 61, 87  
 – 3., 62, 63  
 Heizkörper, 88  
 Helium, 89  
 Höhenbestimmung, barometrische, 23  
 Höhenformel, barometrische, 23, 84  
 Höhenformel, barometrische, 22, 76
- Impuls, 4, 5, 9, 13, 49, 50, 92, 94  
 Integrabilitätsbedingungen, 66, 67  
 Inversionslinie, 73  
 Inversionspunkt, 72  
 Ionen, 3, 6  
 isobar-isotherme Prozessführung, 67  
 isotherm-isochores Prozessführung, 66  
 isotherme Prozessführung, 15–17, 40, 41, 48, 52, 56, 58, 59, 63, 67, 69  
 Isotop, 6
- Joule (J), 13  
 Joule-Thomson-Effekt, 71, 73  
 Joule-Thomson-Koeffizient, 72
- Kapillareffekt, 75, 76  
 Keimbildung, 76, 78  
 Kelvin (K), 7, 57  
 Kelvin, Lord, 7

- Kelvinskala, 7  
Kern, 3, 5  
Kernreaktion, 52  
Kessel, 64  
Kochsalz, 83  
Koexistenz, 35, 37, 42, 79  
Koexistenzbereich, 40, 41, 43  
Kohlendioxid, 42, 43  
Kohlenstoffisotop, 3, 6  
Komponente, 3, 11, 35, 43, 78–80  
Kompressibilität, 17, 40  
Kompression, 15, 16, 40, 55, 59  
Kompressionsarbeit, 16  
Kompressionsenergie, 16  
Kondensation, 37, 59, 77, 78  
Konvektion, 87, 88, 95  
Kraftwerk, 53  
Kreislauf, 88  
Kreisprozess, 48, 50–56, 58–61  
– Carnotscher, 54, 55, 58, 60  
Kristallstruktur, 35, 38  
Kristallwachstum, 88  
kritische Daten, 41, 73  
kritische Isotherme, 41  
kritische Keimgröße, 77  
kritische Temperatur, 37, 40, 41  
kritischer Druck, 41  
kritischer Punkt, 37, 38, 43  
kritisches Volumen, 41  
Kryoskopie, 83  
Kühlschrank, 53  
Kühlschrank, 53  
Kupfer, 15  
Kutta-Jukowski-Gesetz, 75
- Ladung, 23, 49, 50  
Le Chatelier, Henri, 38  
Leitfähigkeit, elektrische, 7  
Loschmidtsche Zahl, 6  
Lösung, 81–85, 91  
Lösung, ideale, 81  
Lösung, 82  
Luft, 8, 15, 17–19, 21, 33, 43, 44, 46, 53, 64, 73, 75, 77, 78, 88, 89, 95  
Luftdichte, 21, 22, 85  
Luftdruck, 23  
Luftfeuchtigkeit, 44  
Luftmasse, 44, 59  
Luftmolekül, 26  
Luftströmung, 78
- Makrozustand, 27–30  
Mariotte, Edme, 8  
Maschine, 52–55  
Masseneinheit, atomare, 6  
Massenpunkt, 13  
Massenverteilung, 3  
Massenzahl, 5, 6, 18  
Materie, Eigenschaften, 3  
Materiekontinuum, 3  
Maxwell-Gleichungen, 67, 69, 72  
Maxwell-Verteilung, 24, 25, 28, 32  
Mechanik, 4, 21  
Membrane, 83, 84  
Mengeneinheit, 12  
Metall, 7  
Mikrogravitation, 88  
Mikrozustand, 3, 27, 28  
Mineralwasser, 6  
Mischung, 11, 18  
Mittelwert, 29, 32  
Mol (mol), 3, 6, 10  
molare Masse, 6, 17, 32, 76, 81–84  
Molekularstruktur, 15  
Molvolumen, 8, 26, 58, 60  
Molzahl, 62
- Na, 85  
NaCl, 84  
Nebel, 43, 44, 78  
Nernstsches Theorem, 62  
Nichtgleichgewichtsprozesse, 4  
Nichtgleichgewichtszustand, 47  
Niederschlag, 43  
Nobel-Preis  
– Nernst, 63  
Normalbedingungen, 5  
Normaldruck, 43  
Nukleid, 5, 6  
Nukleon, 5  
Nullpunkt, absoluter, 7, 62  
Nutzeffekt, 56, 60
- Oberflächenspannung, 75, 88  
Ohmsches Gesetz, 89

- Öl, 80  
 Ordnung, 21  
 Ortskoordinaten, 13  
 Osmose, 83  
 osmotischer Druck, 83–85  
 Oszillator, harmonischer, 13, 14  
  
 Partialdruck, 11, 44, 46, 59, 64  
 Perpetuum mobile, 1  
 – erster Art, 52  
 – zweiter Art, 53  
 Petit, Aléxis, 14  
 Phase, 3, 35, 79  
 Phasengleichgewichte, 35  
 Phasenübergang, 35, 37, 38, 41, 43, 60, 78  
 Phasenübergang, 43  
 Platin, 89  
 Potential  
 – chemisches, 50, 78–80  
 – elektrisches, 50  
 – thermodynamisches, 66  
 Prinzip von Le Chatelier, 38  
 Prozes  
 – reversibler, 60  
 Prozess  
 – irreversibler, 60, 61, 66, 87  
 – reversibler, 30, 48, 51, 55, 56, 60–62, 66, 67  
 Pyrometer, 7  
  
 Quantenmechanik, 3, 4, 21, 28, 87  
 Quarzglas, 89  
 Quecksilber, 57  
 Quecksilbersäule, 7  
 Quecksilberthermometer, 7  
  
 Radius, kritischer, 77  
 Raoult, François-Marie, 81  
 Raoult'sches Gesetz, 81  
 Raureif, 44  
 Reaktion, chemische, 50, 61  
 Realisierungsmöglichkeiten, 28, 29, 33  
 Referenztemperatur, 57  
 Reichweite, 39  
 Relativität, 5  
 Rotationsbewegung, 13–15  
  
 Sättigungsgehalt, 44  
  
 Sauerstoff, 15, 73  
 Schallgeschwindigkeit, 17, 19  
 Schallwellen, 17  
 Schmelzen, 36, 83  
 Schmelzkurve, 43, 82  
 Schmelzpunkt, 60, 82  
 Schmelzwärme, 36, 60  
 Schnee, 44, 88, 95  
 Schornstein, 52  
 Schwingung, 13–15, 17  
 SI-Einheit der Temperatur, 57  
 Siedepunkt, 37, 60, 64, 81, 82, 85  
 Siedepunkterhöhung, 81  
 Siedepunkterhöhung, 81, 82  
 Silber, 15, 89, 92  
 Smog, 78  
 Sonnenstrahlung, 88  
 Spinsystem, 30  
 Standardatmosphäre, 8  
 Stickstoff, 15, 73  
 Stirlingsche Näherung, 30  
 Stoß, 9, 14, 24, 93  
 Stoffmenge, 3, 5, 91  
 Stofftransport, 87, 91  
 Strömung, laminar, 94  
 Strahlung, elektromagnetische, 7, 87, 88, 95  
 Strahlungsleistung, 87  
 Streuprozess, 26, 27  
 Streuquerschnitt, 26, 27  
 Streusalz, 83  
 Strom, 56  
 Stromkreis, 7  
 Stromlinie, 74  
 Strömung, 74, 75, 87, 94  
 Sublimation, 43  
 Sublimationskurve, 43, 82  
 System, 2  
 – abgeschlossen, 28  
 – geschlossen, 2  
 – geschlossenes, 13, 37, 50, 51, 79  
 – heterogen, 3  
 – homogen, 3  
 – isoliert, 2  
 – isoliertes, 50  
 – offen, 2  
 Systemgröße, 4, 5, 43, 67

- Tau, 44  
 Taupunkt, 44, 59, 64, 76, 77, 85  
 Teekessel, 64  
 Teilchenstrom, 94  
 Teilchenzahldichte, 21–23  
 Temperatur, 1, 6  
 Temperaturgradient, 21, 89, 91, 94  
 Temperaturmessung, 7, 49  
 Temperaturskala, 7  
   – absolute, 7  
   – ITS-90, 57  
   – PLTS-90, 58  
   – thermodynamische, 57  
 Temperaturstandard, 42  
 Tensor, 90  
 Thermodynamik  
   – dissipative, 4  
   – Gleichgewichts-, 4  
   – phänomenologische, 4  
 thermoelektrischer Effekt, 7  
 Thermoelement, 7  
 Thermometer, 7, 49  
 Thermoskanne, 95  
 Thomson, William, 7  
 Tieftemperaturtechnik, 73  
 Tragfläche, 75, 78  
 Transformationswärme, 82  
 Translationsbewegung, 13–15  
 Transportvorgänge, 87, 92, 94  
 Tripelpunkt, 42–44, 57, 82, 83  
   – de Wassers, 57  
   – des Wassers, 58  
 Trockeneis, 43  
 Tröpfchen, 44  
  
 Unterkühlung, 76  
  
 van der Waals, Johannes, 37  
 van-der-Waals-Gleichung, 39–41, 45, 72, 73  
 Verdampfung, 36, 37, 43, 58, 59, 95  
 Verdampfungskurve, 43  
 Verdampfungswärme, 36, 59, 64, 77, 81  
 Verdunstung, 95  
 Verflüssigung, 43, 73  
 Verteilungsfunktion, 24, 25  
 Viskosität, 45  
 vollständiges Differential, 48  
 Volumenausdehnung, 52, 57  
  
 Vorzeichenregel, 55  
  
 Wahrscheinlichkeit, 23, 26, 28, 29, 33  
   – a priori, 28  
 Wahrscheinlichkeitsrechnung, 28  
 Wärme, 1, 2, 13, 49–52, 56  
 Wärme, latente, 37, 83, 95  
 Wärmeempfinden, 49  
 Wärmefluss, 54, 89–91, 94  
 Wärmekapazität, 12, 95  
   – spezifische, 12–14, 16, 36, 72, 94  
 Wärmekraftmaschine, 53, 54, 56, 60  
 Wärmelehre, 1  
 Wärmeleitfähigkeit, 89, 90, 94, 95  
 Wärmeleitfähigkeit, 94  
 Wärmeleitung, 87, 90–92, 94, 95  
 Wärmeleitung, 90  
 Wärmepumpe, 54, 56, 64  
 Wärmespeicher, 53–56, 64  
 Wärmestrom, 88, 89, 94  
 Wärmetransport, 87  
 Wärmeübergangszahl, 89  
 Wasser, 7, 11, 17, 36–38, 42–46, 57, 59, 64,  
   78–84, 88, 89, 95  
 Wasserbad, 15  
 Wasserdampf, 37, 38, 43, 44, 59, 76, 77, 85  
 Wasserfall, 64  
 Wasserstoff, 6, 73  
 Wasserstoffatom, 5  
 Wassertransport, 88  
 Weglänge, mittlere freie, 5, 10, 11, 13, 14, 26,  
   27, 93  
 Weglänge, mittlere freie, 10, 26  
 Weltraum, 88  
 Wetter, 1  
 Widerstandsthermometer, 7  
 Wirkungsgrad, 57, 59  
 Wismuth, 15  
 Wohnzimmer, 15, 88  
 Wolfram, 15  
 Wolken, 43, 78, 88  
  
 Zink, 15  
 Zucker, 82, 83  
 Zustandsfläche, 42, 56, 60  
 Zustandsänderung, 7, 47–49, 51, 52, 56, 60,  
   61  
 Zustandsfunktion, 47

Zustandsgleichung, 3, 37, 38, 41  
– ideales Gas, 7  
Zustandsgröße, 3–5, 8, 15, 27, 35, 41, 47,  
51, 56, 62, 65, 66  
Zustandsgröße, 3  
Zustandsraum, 4, 47  
Zweiphasengebiet, 42

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Das thermodynamische System . . . . .	2
2.1	Veränderung des Gasdrucks mit der Temperatur . . . . .	6
2.2	Der kinetische Ursprung des Gasdrucks. . . . .	9
3.1	Veränderung der Luftdichte mit der Höhe. . . . .	22
3.2	Verteilungsfunktion. . . . .	24
3.3	Maxwell-Verteilung . . . . .	25
3.4	Teilchenstreuung. . . . .	27
3.5	Wahrscheinlichkeitsverteilungen bei kleinen Zahlen . . . . .	29
4.1	Temperatur und Volumen von 1 mol H <sub>2</sub> O als Funktion der Zeit . . . . .	36
4.2	Der Übergang flüssig-gasförmig . . . . .	38
4.3	Van-der-Waals-Isothermen für CO <sub>2</sub> . . . . .	40
4.4	Zustandsfläche. . . . .	42
4.5	<i>P-T</i> -Diagramme für Wasser und Kohlendioxid . . . . .	42
5.1	Zustandsänderung auf verschiedenen Wegen im <i>P-V</i> -Diagramm. . . . .	48
5.2	Nach dem Zweiten Hauptsatz erlaubte bzw. verbotene Prozesse. . . . .	54
5.3	Der Carnotsche Kreisprozess in einem <i>P-V</i> -Diagramm. . . . .	55
5.4	Carnotscher Kreisprozess Gas im Gleichgewicht mit Flüssigkeit. . . . .	58
7.1	Der Joule-Thomson-Effekt. . . . .	71
7.2	Die Inversionslinie des Joule-Thomson-Koeffizienten. . . . .	73
7.3	Stromlinien in einer Flüssigkeit. . . . .	74
7.4	Der Kapillareffekt . . . . .	76
7.5	Kritische Tropfengröße . . . . .	77
7.6	Der osmotische Druck . . . . .	84
8.1	Wärmefluss in einem Volumenelement. . . . .	90
8.2	Zum Modell der Transportvorgänge in Gasen. . . . .	93