THERMODYNAMIK

Vorlesungsskript WS 2020/21

PRIV.-DOZ. DR. A. NABER

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Angewandte Physik

4. Februar 2021

Literatur

D. Meschede:	GERTHSEN-Physik (eBook) 24. Auflage Springer 2010
W. Demtröder:	Experimentalphysik 1, Mechanik und Wärme (eBook) 7. Auflage Springer Spektrum 2015
R. Becker:	Theorie der Wärme 2. Auflage Springer-Verlag 1978
W. Nolting:	Grundkurs Theoretische Physik 4/2, Thermodynamik (eBook) 9. Auflage Springer Spektrum 2016

Inhaltsverzeichnis

1	Gru	Indbegriffe und Hauptsätze 1
	1.1	Worum geht es?
	1.2	Basisgrößen
	1.3	Druck und Arbeit
	1.4	Temperatur und Wärme
	1.5	Der erste Hauptsatz
	1.6	Irreversible Prozesse und der zweite Hauptsatz
	1.7	Reversible Prozessführung
	1.8	Zustandsgrößen und Integrabilitätsbedingung
2	Das	ideale Gas 8
	2.1	Die allgemeine Gasgleichung
	2.2	Definition des idealen Gases
	2.3	Innere Energie und Wärmekapazität
	2.4	Reversible adiabatische Zustandsänderung
	2.5	Reversible isotherme Zustandsänderung 11
3	Die	kinetische Gastheorie 12
	3.1	Grundlagen
	3.2	Computer-Experimente: Molekulardynamische Simulationen
	3.3	Gleichverteilungssatz
	3.4	Anwendungen
		3.4.1 Die thermische Zustandsgleichung 15
		3.4.2 Die MAXWELLsche Geschwindigkeitsverteilung 16
		3.4.3 Die Barometrische Höhenformel
		3.4.4 Die mittlere freie Weglänge 18
		3.4.5 Molekulare Effusion
	3.5	Entropie und Wahrscheinlichkeit
4	DL S	a sur al a si al a Thanna daman il
4		Entropia und Wärmen 21
	4.1	Entropie und Warme
	4.2	Die Entropie und Temperatur
	4.3	Lucronaria la Decaración de Cartone in Claide accelet
	4.4	Irreversible Prozesse und Systeme im Gleicngewicht
	4.5	Der 3. Hauptsatz
5	The	rmodynamische Prozesse 26
0	51	Kreisprozesse und Wirkungsgrad 26
	5.2	Der CABNOTsche Kreisprozess 27
	5.2	Wärmekraftmaschinen 28
	0.0	5.3.1 STIBLING-Motor 28
		5.3.2 OTTO-Motor 28
		5.3.2 Gasturbine 20
	5.4	Kältemaschinen und Kraftwärmekopplung 30
	0.1	
6	The	rmodynamische Potentiale 31
	6.1	Innere Energie und Entropie
	6.2	Die Enthalpie
	6.3	Die freie Energie
	6.4	Die freie Enthalpie
	6.5	Das chemische Potential
	0.0	Polationen zwischen den Zustandsgrößen
	0.0	Relationen zwischen den Zustandsgröben

7	Rea	le Gase 37
	7.1	VAN-DER-WAALS-Zustandsgleichung 37
	7.2	Innere Energie
	7.3	Phasenübergänge
	7.4	CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung
	7.5	Der Joule-Thomson-Effekt
8	Lösı	ungen 45
	8.1	Der osmotische Druck
	8.2	Dampfdruckerniedrigung
9	Tra	nsportvorgänge 47
	9.1	Kontinuitätsgleichungen
	9.2	Allgemeine Wärmeleitung
	9.3	Diffusion
10	Das	Plancksche Strahlungsgesetz 52
	10.1	Die Hohlraumstrahlung 52
	10.2	Theorie
		10.2.1 RAYLEIGH-JEANS-Gesetz
		10.2.2 Die Lösung von PLANCK
	10.3	Darstellungen der Energiedichte
\mathbf{A}	Anl	age 59
	A.1	Spektrale Dichtefunktionen
	A.2	Berechnung der mittleren Besetzungszahl 59
	A.3	Zur Entdeckungsgeschichte des Strahlungsgesetzes

1 Grundbegriffe und Hauptsätze

1.1 Worum geht es?

In der Thermodynamik geht um die Beschreibung von makroskopischen Systemen, die aus sehr vielen Elementargebilden (Atome, Moleküle, Elektronen, Feldmoden, etc.) aufgebaut sind. Thermodynamische Systeme haben demgemäß eine sehr große Zahl von Freiheitsgraden (~ 10^{23} !). Für die Beschreibung ist daher die *Bildung neuer physikalischer Größen* notwendig, die durch *Mittelung* aus den Mikrozuständen des Systems bestimmt werden. Voraussetzung ist, dass sich das System im *thermodynamischen Gleichgewicht* befindet, also nicht mehr von der Zeit abhängt.

Dieser Zustand wird charakterisiert durch Zustandsgrößen:

- Mechanische Zustandsgrößen: Druck P, Volumen V
- Thermische Zustandsgrößen: Temperatur T, Entropie S
- Chemische Zustandsgrößen: Teilchenzahl N, chemisches Potential μ

(Elektrische und magnetische Zustandsgrößen können ohne konzeptuelle Probleme hinzugefügt werden.)

Wir unterscheiden zwischen *extensiven Größen* und *intensiven Größen* bzgl. Teilung eines Systems (0) in zwei Systeme (1 und 2).

- V und N sind extensiv es gilt $V_0 = V_1 + V_2$ und $N_0 = N_1 + N_2$.
- P und T sind intensiv es gilt $P_0 = P_1 = P_2$ und $T_0 = T_1 = T_2$.

In vielen Fällen reicht die Angabe von drei Zustandsgrößen (z.B. P, V, T) um den Zustand *ein*deutig zu charakterisieren, also drei Freiheitsgrade anstatt 10^{23}).

1.2 Basisgrößen

Die Stoffmenge wird in Mol angegeben:

Die Basiseinheit 1 Mol ist die Stoffmenge eines Stoffes, der aus $6.02214076 \cdot 10^{23}$ Einzelteilchen besteht.

Die Größe $N_A = 6.02214076 \cdot 10^{23} \,\mathrm{mol}^{-1}$ wird als Avogadro-Konstante bezeichnet. Allgemein gilt für die Teilchenzahl N mit der Molzahl n

 $N = N_A \cdot n$; $[n] = \operatorname{mol}$.

Die Basiseinheit der *Temperatur* T ist Kelvin (K):

Ein Kelvin (1 K) ist die thermodynamische Temperatur, die gegeben ist durch

 $1 \,\mathrm{K} = \frac{1.380649 \cdot 10^{-23} \,\mathrm{J}}{k} \,\,.$

Hierbei ist $k = 1.380649 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ die Boltzmann-Konstante.

Es gilt

 $T(\text{in }^{\circ}\text{C}) = T(\text{in }\text{K}) - 273.15 \text{ K}$.

1.3 Druck und Arbeit

Gegeben sei ein Quader mit Volumen V, der aus einem homogenen Stoff (fest, flüssig oder gasförmig) mit richtungsunabhängigen physikalischen Eigenschaften bestehe. Von außen wirke eine Kraft F_A senkrecht auf die Seitenfläche A. Dann ist der Druck p_A auf A gegeben durch

$$p_A = \frac{F_A}{A}$$

Bei Kompression des Körpers um Δx wird die Arbeit ΔW geleistet. Daher gilt

$$\delta W = F_A \, \mathrm{d}x \qquad ; \quad \mathrm{d}V = A \, \mathrm{d}x$$
$$= p_A \, \mathrm{d}V$$
$$W = \int_{V_0}^{V_1} p_A(V) \, \mathrm{d}V \qquad (1.1)$$

Die an einem thermodynamischen System geleistete Arbeit W ist keine Zustandsgröße des Systems, sondern eine Prozessgröße (vgl. Kap. 1.8). Wir kennzeichnen differentielle Änderungen der Arbeit in Zukunft als δW .

Vorzeichenkonvention:

W > 0	;	wenn <u>am</u> System Arbeit geleistet wird.
Q > 0	;	wenn Wärme in das System hinein fliesst

(Merkregel: das System ist "egoistisch".)

1.4 Temperatur und Wärme

Die auffälligste Eigenschaft der Temperatur ist es sich auszugleichen. Zwei Körper (Systeme) verschiedener Temperatur $T_1 > T_2$ nehmen nach hinreichend langem thermischen Kontakt die gleiche Temperatur T mit $T_1 \ge T \ge T_2$ an.

(Vorläufige) Definition der Temperatur¹

Es gibt eine Zustandsgröße, die Temperatur T. Ihre Gleichheit ist *Bedingung* des thermischen Gleichgewichts zweier Systeme oder zweier Teile desselben Systems.

Nullter Hauptsatz

Wenn sich ein System A mit einem System B im thermischen Gleichgewicht befindet, d.h. $T_A = T_B$, und System B im thermischen Gleichgewicht mit einem System C ist, d.h. $T_B = T_C$, dann ist auch A mit C im thermischen Gleichgewicht, $T_A = T_C$.

Als Folge dieser Sätze ist die Temperatur eine skalare, intensive $Grö\beta e$.

Zur *Messung der Temperatur* kann jede Eigenschaft dienen, die sich stetig und reproduzierbar mit ihr ändert (z.B. Volumen, Länge, Druck, elektrischer Widerstand, etc.)



¹A. SOMMERFELD, Vorlesungen über Theoretische Physik, Bd. 5, Thermodynamik und Statistik, 2. Auflage

Definition der Wärme

Die $W\ddot{a}rme~Q$ ist diejenige Größe, die zwischen Systemen verschiedener Temperatur ausgetauscht wird und damit den Gleichgewichtszustand herbeiführt. Sie fließt ausschließlich in die Richtung niedrigerer Temperatur, ist also immer mit einem *Temperaturgradienten* verbunden.

Da die Wärme eine Zustandsänderung bewirkt, nennt man sie eine Prozessgröße (im Gegensatz zu Zustandsgröße).

Die Wärme Q ist eine extensive Größe und hat die Einheit einer Energie, [Q] = J.

<u>Aber Vorsicht:</u> Wärme transportiert nicht allein Energie, sondern auch *Entropie* (dazu später!). Zur besseren Unterschiedung verschiedener Energiebeiträge werden wir zukünftig den Anteil der nur von der Temperatur T abhängigen Energie eines Systems als *thermische Energie* bezeichnen.

Wie hängt die zugeführte Wärme δQ mit der bewirkten Temperaturdifferenz dT zusammen? Dazu wird die *Wärmekapazität* C eines Systems definiert. Sie gibt an, mit welcher Temperaturänderung dT das System auf eine sehr kleine (differentielle) Wärmezufuhr δQ reagiert. Es gilt ²

$$\mathrm{d}T = \frac{1}{C} \cdot \delta Q$$

oder

$$C := \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}$$
; $[C] = \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$.

Die Definition ist in dieser Form noch nicht eindeutig. Das Ergebnis einer Messung hängt von den gewählten Randbedingungen ab, z.B. V = const oder p = const. Die gewählte Bedingung wird mit einem Index gekennzeichnet,

$$C_p := \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_p \qquad ; \qquad C_v := \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_v \tag{1.2}$$

Die Wärmekapazität C ist proportional zur Stoffmenge oder Masse des Systems. Wir definieren daher weiter:

Im Rahmen dieser Vorlesung gelten die Bezeichnungen

$$c_v = \frac{C_v}{n} \qquad ; \qquad c_p = \frac{C_p}{n} . \tag{1.3}$$

Die klassische Einheit der Wärme ist die Kalorie (cal).

1 cal ist diejenige Wärme Q, welche man einer Probe von 1 g H₂O unter dem Druck p = 1013.25 hPa zuführen muss, um sie von 14.5°C auf 15.5° C zu erwärmen.

Die heutige Definition der Kalorie bezieht sich auf das mechanische Wärmeäquivalent der thermischen Energie. Dieses ist

 $1 \operatorname{cal} = 4.19002 \operatorname{J}$.

Es wird experimentell bestimmt anhand der Reibungswärme (JOULE, 1843-1849).

²Differentielle Änderungen von Prozessgrößen werden mit einem " δ " gekennzeichnet.

1.5 Der erste Hauptsatz

Definitionen:

Ein *abgeschlossenes (isoliertes) System* hat keinerlei Austausch von Eigenschaften und Inhalten mit der Umgebung; d.h. kein Teilchen- oder Energieaustausch, keine Wechselwirkung mit äußeren Feldern etc.

Ein geschlossenes System hat keinen Teilchenaustausch mit der Umgebung.

Die innere Energie U ist eine Zustandsgröße. Sie ist gegeben durch

$$U = E_{\rm kin} + E_{\rm pot} \ . \tag{1.4}$$

Sie kann sich nur ändern, wenn dem System von außen Energie zugeführt wird. Der Wärmelehre eigentümlich ist die Unterscheidung der zugeführten Energie in zugeführte Wärme Q und der am System geleisteten Arbeit W. Demgemäß gilt für die Änderung der inneren Energie ΔU :

Erster Hauptsatz (MEYER, JOULE, HELMHOLTZ, 1842-1847)

$$\Delta U = Q + W$$
oder
$$dU = \delta Q + \delta W$$
(1.5)
(1.6)

Der 1. Hauptsatz ist eine spezielle Formulierung des Energieerhaltungssatzes.

1.6 Irreversible Prozesse und der zweite Hauptsatz

Zwei Körper verschiedener Temperatur gleichen unter Wärmeaustausch ihre Temperaturen einander *spontan* an.

Der umgekehrte Vorgang, die spontane Entstehung einer Temperaturdifferenz, kommt in der Natur nach aller Erfahrung *nicht* vor, obwohl der erste Hauptsatz das nicht verbietet.

Damit gilt: Jeder Temperaturausgleich durch direkten Wärmeaustausch ist *irreversibel* (unumkehrbar) und kann nur durch Änderung der Umgebung (z.B. Energieentzug) wieder rückgängig gemacht werden.

Zweiter Hauptsatz (erste Formulierung)

Es gibt keine Zustandsänderung, deren einziges Ergebnis die Übertragung von Wärme von einem Körper niederer Temperatur auf einen Körper höherer Temperatur ist. (CLAUSIUS, 1850)

1.7 Reversible Prozessführung

Im Gegensatz zu irreversiblen Zustandsänderungen können reversible Zustandsänderungen rückgängig gemacht werden, ohne dass in der Umgebung anderweitige Änderungen zurückbleiben (vgl. 2. HS).

Eine Zustandsänderung ist genau dann reversibel, wenn das betrachtete thermodynamische System *in jedem Moment* im thermodynamischen Gleichgewicht ist.

Zur näherungsweisen Realisierung reversibler Zustandsänderungen im Experiment müssen die Prozesse *sehr langsam* durchgeführt werden.

Schlussfolgerung:

Reversible Prozesse sind nur näherungsweise realisierbar. Sie sind ein theoretisches Konzept!

Anmerkung: Das Druckgleichgewicht stellt sich weit schneller ein als das Temperaturgleichgewicht.

Beispiel: Volumenänderung



Für die Änderung des Volumens muss Arbeit geleistet werden,

$$\delta W = -F \,\mathrm{d}h = -\frac{F}{A} \,\mathrm{d}V \;.$$

Im Gleichgewicht gilt p = F/A, also gilt für reversible Prozesse

$$\delta W_{\rm rev} = -p \,\mathrm{d}V \qquad \Rightarrow \qquad W_{\rm rev} = -\int_{V_0}^{V_1} p(V) \,\mathrm{d}V \;.$$

$$\tag{1.7}$$

Für eine reale Prozessführung ist dagegen

I. Expansion : $\frac{F}{A}$ $II. Kompression : <math>\frac{F}{A} > p \implies W_{\rm II} > W_{\rm rev}$

Im Grenzfall unendlich langsamer Prozessführung fallen die Kurven I und II mit p(V) zusammen.

Beispiel: Wie kann man den Zufluss von Wärme reversibel durchführen?

Der 2. Hauptsatz und das thermische Gleichgewicht verlangen T = const, also

$$dT = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \delta Q = \delta Q_{\rm rev}$$

In einem realen Prozess fließt Wärme nur in endlicher Zeit, wenn ein Temperaturgradient existiert, $\Delta T > 0$. Auch hier wird die Reversibilität nur durch unendlich langsame Prozessführung $(t \to \infty)$ exakt erreicht.

1.8 Zustandsgrößen und Integrabilitätsbedingung

Der thermodynamische Zustand soll durch einen Satz weniger Zustandsgrößen eindeutig festgelegt werden. Insbesondere sollen die Zustandsgrößen unabhängig davon sein, über welchen Prozess der Zustand herbeigeführt wird.

Aus dieser Forderung können wir eine mathematische Bedingung formulieren. Gegeben sei eine Größe F(x, y), die vom Ort (x, y) abhängt (z.B. Höhe). Es wird gefordert, dass die gemessene Differenz $F_1 - F_0$ zwischen zwei Orten (x_0, y_0) und (x_1, y_1) unabhängig ist vom Weg, der bei der Messung benutzt wird.



Die Größe A(x, y) sei die Steigung entlang der x-Koordinate, B(x, y) die Steigung entlang der y-Koordinate. Dann gilt für für kleine Wegabschnitte

$$dF = A(x,y) dx + B(x,y) dy .$$
(1.8)

 $\mathrm{d}y$

Aus der geforderten Wegunabhängigkeit erhält man die Bedingung (vgl. Abbildung)

$$A(x_0, y_0) dx + B(x_0 + dx, y_0) dy = A(x_0, y_0 + dy) dx + B(x_0, y_0)$$

$$\Rightarrow \frac{B(x_0 + dx, y_0) - B(x_0, y_0)}{dx} = \frac{A(x_0, y_0 + dy) - A(x_0, y_0)}{dy}$$

Mit partiellen Ableitungen folgt die Integrabilitätsbedingung

$$\frac{\partial B(x,y)}{\partial x} = \frac{\partial A(x,y)}{\partial y} \tag{1.9}$$

Diese Bedingung kann auch abgeleitet werden mittels einer Funktion F(x, y), von der bekannt ist, dass sie integrabel ist. Dann läßt sich für sie das *vollständige Differential* bilden:

$$dF = \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y}_{A(x,y)} dx + \underbrace{\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x}_{B(x,y)} dy .$$
(1.10)

(Ein Index x kennzeichnet, dass die Ableitung bei festem x geschieht.)

Aus der Unabhängigkeit vom Weg folgt, dass die Reihenfolge zweier hintereinander durchgeführte Ableitungen zum selben Ergebnis führt, also

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\partial}{\partial y} A(x, y) = \frac{\partial}{\partial x} B(x, y) \ . \tag{1.11}$$

Die Integrabilitätsbedingung wird nach Einführung der *thermodynamischen Potentiale* (Kap. 6) sehr nützlich sein, um die fundamentalen Beziehungen (6.35) zwischen den Zustandsgrößen abzuleiten (MAXWELL-Relationen).

Konsequenz für die mathematische Gestalt der Thermodynamik. U, T und V sind Zustandsgrößen. Wir nehmen an, zwei Größen, z.B. T und V, legen den Zustand aller weiteren Zustandsgrößen eindeutig fest. Dann kann man schreiben:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV .$$
(1.12)

Das gilt *immer*, unabhängig vom tatsächlichen Prozess. Das Differential beschreibt Übergänge zwischen Gleichgewichtszuständen³ und gilt für Systeme im ständigen Temperatur- und Druckgleichgewicht.

Beispiel: Wärmekapazität C_v

1. HS:
$$dU = \delta Q + \delta W$$

 $\delta W = -p_A dV$

 δW ist die <u>am</u> System geleistete (Volumen-) Arbeit durch *äußeren* Druck p_A (keine Zustandsgröße). Wenn die Prozessführung sehr langsam geschieht, gilt für den Druck p im System (vgl. Kap. 1.7)

$$p \simeq p_A \qquad \Rightarrow \qquad \mathrm{d}U = \delta Q - p \,\mathrm{d}V \;.$$

Für dV = 0 gilt also

$$\mathrm{d}U = \delta Q \stackrel{!}{=} C_v \cdot \mathrm{d}T \; .$$

Vergleich mit dem vollständigen Differential der inneren Energie U(T, V) (s.o.) ergibt unmittelbar

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \,. \tag{1.13}$$

Wir haben die Wärmekapazität C_v damit durch Zustandsgrößen ausgedrückt. Dieser Ausdruck kann als allgemeine Definition von C_v dienen.

³nur dafür sind T und p definiert!

2 Das ideale Gas

2.1 Die allgemeine Gasgleichung

(oder: Thermische Zustandsgleichung idealer Gase)

Ein Gas mit Volumen V, Temperatur T, Druck p und Molzahl n ist in einem Zylinder mit einem beweglichen Stempel mit Fläche A eingeschlossen. Im Kräftegleichgewicht gilt p = F/A.

Die Zustandsgleichung idealer Gase wurde durch vier *experimentelle Teilaussagen* begründet.



n, T const	:	p	\propto	$\frac{1}{V}$	(Boyle-Mariotte, 1662 u. 1676)
n, V const	:	p	\propto	T	(Amontons, 1702)
n, p const	:	V	=	$V_0 \left(1 + \gamma_0 T(\text{in }^\circ \mathbf{C})\right)$	(GAY-LUSSAC, 1802)
T, p const	:	V	\propto	n	(Avogadro, 1811)

Das Gesetz von GAY-LUSSAC zeigte, dass es einen absoluten Nullpunkt gibt (kein negatives Volumen!) mit $\gamma_0 = 1/273.15^{\circ}$ C.

Das Gesetz von Avogadro besagt, dass das Volumen V unabhängig ist von der Art des Gases, wenn die Molzahl n (oder Teilchenzahl N) gleich ist.

Auf der Basis der absoluten Temperaturskala (in K) folgt dann die allgemeine Gasgleichung mit der universellen Gaskonstanten ${\cal R}$

$$pV = nRT$$
; $R = N_A k = 8.31 \frac{J}{\text{mol K}}$. (2.1)

Mit der Anzahl $N = n \cdot N_A$ der Gasteilchen folgt

$$pV = NkT . (2.2)$$

Die BOLTZMANN-Konstante k ist eine von der Definition der Temperaturskala abhängige Größe (vgl. Kap. 1.2). Von grundsätzlicher Bedeutung ist dagegen die energetische Größe kT. Bei Raumtemperatur ist

$$k T_{\rm RT} \simeq 4 \cdot 10^{-21} \,\mathrm{J} \qquad (\simeq 25 \,\mathrm{meV}) \;.$$
 (2.3)

Für viele Gase hat sich die allgemeine Gasgleichung bei niedrigen Dichten als gute Beschreibung erwiesen. Es ist aber nicht imstande, Phasenübergänge zu erklären. *Reale Gase* erfüllen die Gasgleichung somit nur in engen Grenzen.

2.2 Definition des idealen Gases

Zur Betonung diese Umstandes definieren wir daher:

Ein *ideales Gas* erfüllt die allgemeine Gasgleichung.

Im Modell atomarer Teilchen (siehe Kap. 3) ist ein Gas ideal, wenn das Eigenvolumen der Teilchen vernachlässignbar klein ist und zwischen den Gasteilchen die Wechselwirkungskräfte verschwindend klein sind.

2.3 Innere Energie und Wärmekapazität

Grundlegendes Experiment. Irreversible adiabatische Expansion eines Gases

Ein Gefäß mit Volumen V_1 sei mit einem Gas gefüllt und von einem zweiten, leeren Gefäß (Vakuum) durch eine Scheidewand S getrennt. Die gesamte Anordnung ist thermisch isoliert, also



Nach Entfernung von S, ohne Arbeit zu leisten ($\delta W = 0$), zeigt die Messung für viele Gase unter Normalbedingungen nahezu keine Temperaturänderungen, also

$$\Delta T = T_2 - T_1 \simeq 0 \; .$$

Schlussfolgerung für die Innere Energie. Da

$$U(V_1, T_1) = U(V_2, T_2)$$
 (abgeschlossenes System)

und somit

$$\mathrm{d}U = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_v} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = 0$$

folgt aus dT = 0 unmittelbar

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

und damit

$$\mathrm{d}U = C_v \,\mathrm{d}T \tag{2.5}$$

$$U(T) = \int_0^T C_v(T') \, \mathrm{d}T'$$
(2.6)

Die innere Energie ist hier also allein einer Funktion der Temperatur T. Wir werden später sehen, dass die allgemeine Gasgleichung und damit ein ideales Gas diese Eigenschaft beinhaltet (Kap. 6.6). Für *reale Gase* ist das Modell idealer Gase nur begrenzt anwendbar. Insbesondere für tiefe Temperaturen und/oder hohen Drücken wird die Relation ungültig (z.B. Phasenübergänge; vgl. 7.3).

Wir können nun auch eine Aussage über die Wärmekapazität C_p von idealen Gasen bei konstantem Druck machen. Aufgrund des 1. HS gilt im Druckgleichgewicht

$$\delta Q = dU - \delta W$$
$$= C_v \, dT + p \, dV$$

2 DAS IDEALE GAS

Für das Volumen V(T, p) ist das vollständige Differential

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_V dp .$$
(2.7)

Bei konstantem Druck, dp = 0, erhalten wir daher

$$\delta Q = \left[C_v + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT .$$
(2.8)

Für die partielle Ableitung erhalten wir mit der allgemeinen Gasgleichung

$$V = \frac{nRT}{p} \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} ,$$

so dass schließlich folgt

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_p = C_v + nR \;. \tag{2.9}$$

Zusammenfassung. Ideale Gase haben also folgende Eigenschaften:

Kalorische Zustandsgleichung	:	U(T)	=	$\int_0^T C_v(T') \mathrm{d}T'$		
Thermische Zustandsgleichung	:	pV	=	n R T	$\left. \right\rangle$ (2.	(10)
Wärmekapazität bei konstantem Druck	:	$C_p(T)$	=	$C_v(T) + n R$		

Im Rahmen der *kinetischen Gastheorie* (Gleichverteilungssatz, Kap. 3.3) werden wir später die Wärmekapazität C_v und die innere Energie U genauer bestimmen können (Gl. 3.11).

2.4 Reversible adiabatische Zustandsänderung

Erinnerung: Ein adiabatischer Prozess findet ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung statt, $\delta Q = 0$ (Wärmeisolierung).

Ein Gewicht der Masse m werde durch den Druck p des Gases in die Höhe gedrückt. Wie ändern sich Temperatur T und Volumen V eines idealen Gases für einen reversiblen, adiabatischen Prozess?

Mit dem 1. Hauptsatz gilt

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W_{\mathrm{rev}}$$

und damit

$$C_{v} dT = 0 - p dV \qquad ; \quad p = \frac{n RT}{V}$$

$$C_{v} \frac{dT}{T} = -n R \frac{dV}{V} \qquad ; \quad n R = C_{p} - C_{v}$$

$$\frac{dT}{T} = -\frac{C_{p} - C_{v}}{C_{v}} \frac{dV}{V}$$

Mit dem Adiabatenkoeffizienten

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} \tag{2.11}$$

und nach Integration erhält man die Poissongleichungen

$$T \cdot V^{\kappa - 1} = \text{const} \quad \text{und} \quad P \cdot V^{\kappa} = \text{const} .$$
 (2.12)



2.5 Reversible isotherme Zustandsänderung

Das Gas stehe diesmal in thermischen Gleichgewicht zu einem (unendlich großen) Wärmebad, welches die Temperatur T im Gas konstant hält, dT = 0.

$$\mathrm{d}U = \delta Q_{\mathrm{rev}} + \delta W_{\mathrm{rev}} \; .$$

Wegen $dU = C_v dT$ folgt dU = 0, also

$$\delta W_{\rm rev} = -\delta Q_{\rm rev} \ . \tag{2.13}$$



Bei Expansion des Volumens V wird die am Gewicht M geleistete Arbeit als thermische Energie vollständig dem Wärmereservoir entzogen. Dazu wird M in einem reversiblen Prozess kontinuierlich um dm verringert und als Folge angehoben. Die innere Energie U des Gases sowie die Temperatur des Wärmebades bleiben ungeändert.

Die potentielle Energie könnte nun benutzt werden, die Temperatur eines zweiten Körper zu erhöhen. Widerspricht das dem 2. HS? Nein, denn sowohl das Gas als auch das Wärmebad haben andere Zustände eingenommen.

Die dem Gas bei Expansion von $V = V_0$ zu $V = V_1$ entzogene mechanische Energie ist

$$\delta W_{\text{rev}} = -p \, \mathrm{d}V \qquad ; \quad pV = nRT$$
$$= -nRT \frac{\mathrm{d}V}{V}$$
$$\Rightarrow \qquad W_{\text{rev}} = -nRT \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right) . \tag{2.14}$$

Entsprechend ist die dem Gas zugeführte Wärme

=

$$Q_{\rm rev} = -W_{\rm rev} = nRT \ln\left(\frac{V_1}{V_0}\right) . \tag{2.15}$$

Bei anschließender Kompression des Gases zu $V = V_0$ wird die potentielle Energie wieder vollständig in thermische Energie des Wärmebades umgesetzt. Gas, Wärmebad und das Gewicht sind wieder in ihren Ausgangszuständen $\rightarrow Reversibilität.$

3 Die kinetische Gastheorie

3.1 Grundlagen

Die statistische Mechanik begründet die Eigenschaften von Gasen durch mechanische Wechselwirkungen von *submikroskopischen Teilchen* (Atome und Moleküle). Demnach sind thermodynamische Größen wie Druck p und Temperatur T auf Mittelwerte von den individuellen physikalischen Eigenschaften (Impulse, Energie) einer sehr großen Zahl N von Teilchen (~ 10²³) zurückführbar.

Charakteristisch ist, dass mit wachsender Teilchenzahl, $N \to \infty$, unsere Kenntnis der mikroskopischen Verteilung immer geringer wird, dagegen aber die (relativen) Schwankungen der makroskopischen Mittelwerte immer kleiner.

Beispiel: Teilchenzahl n in einem Teilvolumen v des Volumens V mit Gesamtteilchenzahl N

Wie groß ist die mittlere Zahl \bar{n} und die mittlere Schwankungsbreite s der Teilchenzahl n im Teilvolumen v?

Die Wahrscheinlichkeit, ein bestimmtes Teilchen innerhalb \boldsymbol{v} zu finden ist

$$p = \frac{v}{V}$$
.

Die Wahrscheinlichkeit, es außerhalb zu finden ist dann

$$q = 1 - p \; .$$

Wir nummerieren alle Teilchen von $1 \dots N$. Die Wahrscheinlichkeit, genau die Teilchen mit Nummern $1 \dots n$ in v zu finden, ist dann

$$p^n \cdot q^{N-n}$$
.

Die Anzahl verschiedener Kombinationen von n Teilchen ist

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{(N-n)!\,n!} \; .$$

Folglich ist die Wahrscheinlichkeit, genau n Teilchen in v zu finden

$$w(n) = \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \tag{3.1}$$

mit der Eigenschaft

$$\sum_{n=0}^{N} w(n) = (p+q)^{N} \; .$$

Zur Berechnung von \bar{n} wenden wir die Operation $p \cdot \partial/\partial p$ auf beiden Seiten der Gleichung an mit dem Ergebnis (bei Verwendung von p + q = 1)

$$p\frac{\partial w(n)}{\partial p} = p \cdot \binom{N}{n} n p^{n-1} q^{N-n} = n w(n)$$
(3.2)

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^{N} n w(n) = N p (p+q)^{N-1} = N p$$
(3.3)

Und zur Berechnung von $\overline{n^2}$ ein zweites Mal:

$$\overline{n^2} = \sum_{n=0}^{N} n^2 w(n)$$

$$= N p (p+q)^{N-1} + N(N-1) p^2 (p+q)^{N-2}$$

$$= \overline{n} + \overline{n}^2 - \overline{n} p .$$
(3.4)
(3.4)
(3.4)
(3.5)



Dann folgt für das mittlere Schwankungsquadrat mit $p\ll 1$

$$s^{2} = \overline{n^{2}} - \overline{n}^{2}$$

= $\overline{n} - p \overline{n} \simeq \overline{n}$. (3.6)

Somit erhalten wir für die relative Schwankungsbreite

$$\frac{s}{\bar{n}} = \frac{\sqrt{\bar{n}}}{\bar{n}} = \frac{1}{\sqrt{\bar{n}}} \ . \tag{3.7}$$

Für sehr große Mittelwerte \bar{n} der Teilchenzahlen n im Teilvolumen v kann die Schwankung praktisch vernachlässigt werden ($\bar{n} = 10^{22} \Rightarrow s/\bar{n} = 10^{-11}$).

3.2 Computer-Experimente: Molekulardynamische Simulationen

Einfaches Modell

- "Harte" Kugeln ohne Reibung (keine "inneren" Freiheitsgrade); rein elastische Stöße.
- Feste Teilchenzahl N in einem vorgegebenen Volumen V mit harten Wänden.
- Newtonsche Gesetze: Impuls- und Energieerhaltung, keine Rotation.
- Einschränkung auf 2 Dimensionen (Scheiben): kein prinzipieller Unterschied zu 3D, aber bessere Performance (höhere Rechengeschwindigkeit).

Druck

Der Druck p wird durch den Impulsübertrag ΔM der Teilchen auf die Wand bei der Reflexion berechnet. Zeigt die Normale der Fläche A in x-Richtung, dann ist

$$\Delta M_x = 2mv_x$$

mit Masse m und x-Komponente der Geschwindigkeit der Teilchen. Durch zeitliche Mittelung über Δt erhält man die mittlere Kraft

$$\bar{F}_x = \frac{\sum_i \Delta M_{x,i}}{\Delta t} \tag{3.8}$$

und damit den Druck

$$p = \frac{\bar{F}_x}{A} \ . \tag{3.9}$$

Welche mechanische Größe kann als Maß für die Temperatur T dienen?

Simulationen: Es werden die mittlere Geschwindigkeitsverteilung und Energieverteilung der Teilchen bestimmt und als Histogramme dargestellt (Wahrscheinlichkeitsdichten). Das geschieht sowohl für alle Teilchen zu einer gegebenen Zeit (Scharmittel) als auch für ein einzelnes Teilchen gemittelt über die Gesamtzeit (Zeitmittel).

Ergebnis: Jedes Teilchen im System hat nach Einstellung der Gleichgewichtsverteilung im Mittel dieselbe kinetische Energie E_0 , unabhängig von Größe und Masse. Die gesamte innere Energie U ist gegeben durch

$$U = N \cdot E_0 \; .$$

Da E_0 eine intensive Größe ist, kann sie die Temperatur T repräsentieren.

3.3 Gleichverteilungssatz

Das Ergebnis der Simulationen ist ein *zentrales Ergebnis* der statistischen Mechanik und kann streng bewiesen werden. Es kann zur *Definition der absoluten Temperatur* dienen (vgl. vorläufige Definition in Kap. 1.4).

Jeder Freiheitsgrad eines Systems im thermodynamischen Gleichgewicht hat die mittlere Energie $\frac{1}{2}\,k\,T\,$.

Die Zahl f der Freiheitsgrade eines Teilchens entspricht der Anzahl seiner voneinander unabhängigen Bewegungsmöglichkeiten (z.B. Translationen und Rotationen). Einer Schwingung werden zwei Freiheitgrade zugerechnet (pot. und kin. Energie). Die Konstante k kann frei gewählt werden und bestimmt die Skala der (absoluten) Temperatur. Für die SI-Einheit der Temperatur (Kelvin) ist k die BOLTZMANN-Konstante.

Beispiel: Innere Energie und Wärmekapazität eines ideales Gas

Mit der Zahl der Freiheitsgrade f ist die mittlere kinetische Energie pro Teilchen

$$\bar{E}_{\rm kin} = \frac{1}{2} m \,\overline{v^2} = \frac{f}{2} \,k \,T \qquad \Rightarrow \qquad T = \frac{1}{f} \,\frac{m \overline{v^2}}{k} \,. \tag{3.10}$$

Die innere Energie und Wärmekapazität sind dann

$$U = \frac{f}{2} N k T = \frac{f}{2} n R T \qquad \Rightarrow \qquad C_v = \frac{f}{2} N k = \frac{f}{2} n R .$$
(3.11)

х

Im Falle von Atomen ist f = 3 für die drei Freiheitsgrade der Translation.

Beispiel: Freiheitsgrade und Adiabatenkoeffizienzen

He	N	O H H	0-0-0	y y
	Fre	iheitsgrade	Adiabatenk	oeff

			0			
Molekül	Trans	Rot	Vib	Alle	c_p/c_v	Exp.
He	3	0	0	3	1.66	1.66
N_2, O_2	3	2	0	5	1.40	1.40
H_2O	3	3	0	6	1.33	1.33
$\rm CO_2$	3	2	2	7	1.29	1.30
	•	•	•	•	•	•

Beispiel: Festkörper

Jedes Atom hat f = 6 Freiheitsgrade, drei der kinetischen Energie und drei der potentiellen Energie. Also ist

 $U = 3 n R T \tag{3.12}$

mit dem DULONG-PETIT-Gesetz

$$C_v = 3 n R$$
 . (3.13)



3.4 Anwendungen

3.4.1 Die thermische Zustandsgleichung

Betrachte eine sehr große Zahl $(N \to \infty)$ von Teilchen der Masse m und verschwindender Größe (Eigenvolumen $b \to 0, N b \to 0$) in einem Behälter mit Volumen V und frei beweglichem Kolben der Fläche A. Das Gas sei im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur T und dem Druck p. Ziel der folgenden Rechnung ist die Verknüpfung der Zustandsgrößen p, V, T und N.



Der Druck auf die Fläche A beträgt

$$p = \frac{F_x}{A}$$

Im Zeitintervall dt stoßen dN_i Teilchen mit Impuls $M_{ix} = mv_x$ in x-Richtung mit dem Kolben und bewirken den Kraftstoß (Impulserhaltung bei Reflexion an Wand)

$$F_{ix} \,\mathrm{d}t = 2 \,M_{ix} \,\mathrm{d}N_i$$

Die Teilchen dN_i mit Geschwindigkeit v_x sind dx vom Stempel entfernt und die Hälfte davon bewegt sich im Mittel nach links. daher gilt

$$\frac{\mathrm{d}N_i}{N_i} = \frac{1}{2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = \frac{1}{2} \frac{A\,\mathrm{d}x}{V} \qquad \Rightarrow \qquad \mathrm{d}N_i = \frac{1}{2} N_i \frac{A}{V} \frac{M_{ix}}{m} \,\mathrm{d}t \;.$$

Es folgt

$$p_i = \frac{F_{ix}}{A} = \frac{N_i}{V} \frac{M_{ix}^2}{m} \; .$$

(Zu dem gleichen Ergebnis kommt man bei Betrachtung der Zeitdauer zwischen zwei Stößen eines Teilchens mit dem Stempel, wenn dieses nicht mit anderen Teilchen kollidiert.)

Summation über alle Impulse M_{ix} und Teilchen N_i ergibt

$$p = \frac{1}{V} \sum_{i} N_i \frac{M_{ix}^2}{m} .$$
 (3.14)

Da keine Richtung ausgezeichnet ist, ist die kinetische Energie gegeben durch

$$E_{\rm kin} = \sum_{i} N_i \left(\frac{M_{ix}^2}{2m} + \frac{M_{iy}^2}{2m} + \frac{M_{iz}^2}{2m} \right) = \frac{3}{2} \sum_{i} N_i \frac{M_{ix}^2}{m} \,. \tag{3.15}$$

Zusammen mit dem Gleichverteilungssatz erhalten wir dann die thermische Zustandsgleichung:

$$\left. \begin{array}{c} p V = \frac{2}{3} E_{\rm kin} \\ E_{\rm kin} = \frac{3}{2} N k T \end{array} \right\} \quad \Rightarrow \quad p V = N k T \quad \text{oder} \quad p V = n R T . \quad (3.16)$$

Wie ändert sich die Zustandsgleichung für ein endliches Eigenvolumen b?

(Die Wechselwirkung soll weiterhin auf elastische Stöße begrenzt sein.)

Simulation (2D-Gas): Druck p als Funktion der Teilchendichte $\rho = N/V$.

Ergebnis: Erst bei hohen Dichten führt das Eigenvolumen zu einer deutlichen Abweichung vom idealen Verhalten (vgl. Kap. 7.

3.4.2 Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

In den Simulationen wurden Histogramme berechnet, in denen die Anzahl der Moleküle gleicher Energie als Funktion der Energie aufgetragen wurde. Es zeigte sich, dass sich im thermodynamischen Gleichgewicht immer die gleiche Verteilung einstellt und diese *exponentiell* verläuft. Da jedes Teilchen im Laufe der Zeit alle möglichen Zustände durchläuft (Ergodizität), folgte daraus der *Gleichverteilungssatz* (Mittelwert der Verteilung).

In einer strengen theoretischen Behandlung im Rahmen der statistischen Mechanik stellt sich heraus, dass die exponentielle Verteilung eine grundsätzliche Eigenschaft von Systemen im Gleichgewicht bei konstanter Temperatur ist. Eine zentrale Rolle nimmt hier der

BOLTZMANN-Faktor
$$e^{-E/kT}$$

mit Energie E ein. Für eine sehr große Zahl gleichartiger Systeme im thermischen Kontakt bei der Gleichgewichtstemperatur T gilt mit $N_i = \Delta N(E_i)$ und $N = \sum_i N_i$ allgemein

$$N_i \propto \mathrm{e}^{-E_i/kT}$$

Insbesondere gilt für das Verhältnis der "Besetzungszahlen" zweier Systeme verschiedener Energien E_1 und E_2

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-(E_2 - E_1)/kT} . (3.17)$$

Mit Hilfe des BOLTZMANN-Faktors wollen wir nun bestimmen, auf welche Weise die Geschwindigkeiten der Teilchen im Gas verteilt sind. Dazu betrachten wir die Wahrscheinlichkeit dw, ein Teilchen mit der Geschwindigkeit $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ im "Volumenelement" $dv_x dv_y dv_z$. Mit der kinetischen Energie $E_{\rm kin} = m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2$ gilt dann

$$\mathrm{d}w(v_x, v_y, v_z) \quad \propto \quad \mathrm{e}^{-mv_x^2/2kT} \,\mathrm{d}v_x \cdot \mathrm{e}^{-mv_y^2/2kT} \,\mathrm{d}v_y \cdot \mathrm{e}^{-mv_z^2/2kT} \,\mathrm{d}v_z \;,$$

also mit $v = |\vec{v}|$ und einer Normierungskonstanten K

$$dw(v_x, v_y, v_z) = K \cdot e^{-mv^2/2kT} dv_x dv_y dv_z .$$
(3.18)

Meist interessiert man sich aber nicht für die Verteilung der einzelnen Geschwindigkeitskomponenten, sondern für die Verteilung der Absolutgeschwindigkeiten.

Ziel: Finde die Wahrscheinlichkeitsdichte dw(v) = f(v) dv

Die Menge der Zustände mit $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ liegt im Geschwindigkeitsraum in einer Kugelschale mit Radius v und Dicke dv (vgl. Abb.). Für diese gilt

$$\int_{\text{Schale}} \mathrm{d}v_x \,\mathrm{d}v_y \,\mathrm{d}v_z = 4\pi \,v^2 \,\mathrm{d}v \,\,. \tag{3.19}$$

Also ist

$$f(v) dv = K \cdot 4\pi v^2 e^{-mv^2/2kT} dv .$$
(3.20)

Zur Normierung wird verlangt, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit Eins wird,

$$\int_{0}^{\infty} f(v) \,\mathrm{d}v = 1 \;. \tag{3.21}$$

Damit wird die MAXWELLsche Geschwindigkeitsverteilung

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 4\pi v^2 \,\mathrm{e}^{-mv^2/2kT} \,. \tag{3.22}$$

Die Verteilung ist eine *Dichtefunktion*. Ihre Einheit ist [f(v)] = s/m.



Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit entspricht dem Maximum der Verteilung und ist gegeben durch

$$v_w = \sqrt{\frac{2\,k\,T}{m}} \tag{3.23}$$

die mittlere Geschwindigkeit ist

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v) \, \mathrm{d}v = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_w = 1.13 \, v_w$$
 (3.24)

und der Mittelwert des Geschwindigkeitsquadrats ist

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{2 E_{\rm kin}}{m}} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_w = 1.09 \langle v \rangle \tag{3.25}$$

3.4.3 Die Barometrische Höhenformel

Es sei V ein kleines Volumen in der Höhe z der Erdatmosphäre bei konstanter Temperatur T. Mit der potentiellen Energie mgz eines Moleküls im Gravitationsfeld ist die Wahrscheinlichkeit, in V ein Molekül zu finden

$$g(z) dz \propto e^{-mgz/kT} dz$$

und daher gilt für zwei gleiche Volumina in unterschiedlicher Höhez=0 und z=h

$$\frac{g(h)}{g(0)} = \frac{N_1}{N_0} = e^{-mgh/kT} .$$
(3.26)

Mit pV = NkT folgt dann

$$p(h) = p(0) \cdot e^{-mgh/kT}$$
 (3.27)

Der Exponent kann geschrieben werden als

$$\frac{mgh}{kT} = \frac{N(0)m}{V} \frac{gh}{p(0)} = \frac{\rho(0)gh}{p(0)}$$

mit Massendichte $\rho(0)$ bei z = 0. Damit erhalten wir die Barometrische Höhenformel

$$p(h) = p_0 \cdot e^{-\rho_0 g h/p_0} . ag{3.28}$$

Für trockene Luft mit $\rho_0 = 1.2 \text{ g/L}$, $T = 15^{\circ}\text{C}$ und $p_0 = 1013 \text{ hPa}$ erhält man für die Höhe h_0 mit Druckabfall auf 1/e des Normaldrucks

$$h_0 = \frac{p_0}{\rho_0 g} \simeq 8.5 \,\mathrm{km} \;.$$
 (3.29)

3.4.4 Die mittlere freie Weglänge

Die endliche Größe der Teilchen führt zu einer endlichen Stoßrate der Teilchen untereinander. Mit Hilfe einer einfachen statistischen Betrachtung bestimmen wir die mittlere Weglänge λ zwischen zwei Stößen eines Teilchens.

Wir betrachten gleichartige Teilchen und idealisieren sie als Kugeln mit Durchmesser d. Dann ist ihr *Wirkungsquerschnitt*

$$\sigma = \pi \, d^2 \, . \tag{3.30}$$

Bewegt sich ein Teilchen um eine Strecke l weiter, dann überstreicht es ein Zylindervolumen

$$V_z = \sigma \cdot l \qquad (d \ll l) \; .$$



Die Zahl der Teilchen N_z in diesem Volumen im Verhältnis zur Gesamtzahl N ist

$$\frac{N_z}{N} = \frac{V_z}{V} \qquad \Rightarrow \qquad N_z = \frac{N}{V} \cdot \sigma \cdot l \; .$$

Wird die Zahl $N_z \simeq 1$, dann findet im Mittel ein Stoß statt, also

$$\frac{N}{V} \cdot \sigma \cdot \lambda = 1 \qquad \Rightarrow \qquad \lambda = \frac{1}{\left(\frac{N}{V}\right) \cdot \sigma} . \tag{3.31}$$

In dieser Betrachtung wurden die Gasteilchen als ruhend angenommen. Berücksichtigt man die Relativgeschwindigkeit zwischen den Teilchen, erhält man die *mittlere freie Weglänge*

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \left(\frac{N}{V}\right) \cdot \sigma} \qquad ; \quad \sigma = \pi d^2 \tag{3.32}$$

Die Zahl der unabgelenkten Teilchen als Funktion der Laufstrecke x ist gegeben durch

$$N(x) = N_0 \,\mathrm{e}^{-x/\lambda} \tag{3.33}$$

3.4.5 Molekulare Effusion

Durch sehr kleine Öffnungen in einer Gefäßwand oder durch andere molekulare Öffnungen können Gasmoleküle entweichen. Im Mittel ist die Geschwindigkeit der entweichenden Moleküle deutlich größer als die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} des Gases.

Wenn die Fläche A der Öffnung kleiner als die mittlere freie Weglänge ist, gilt für den Effusionsfluss

$$\frac{1}{A}\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{4}\cdot\frac{N}{V}\cdot\bar{v} \ . \tag{3.34}$$

Die mittlere Energie pro Molekül beträgt

$$E_{\rm kin, Eff} = 2\,kT \,\,, \tag{3.35}$$

ist also um den Faktor 4/3 größer als die kinetische Energie in Atomgasen (f = 3).

Grund: Die Wahrscheinlichkeit, die Öffnung zu "treffen", ist proportional zur Geschwindigkeit!

Aus der Formel für die Effusionsrate folgt: Moleküle kleinerer Masse (größeres \bar{v}) haben eine höhere Effusionsrate R (*Gesetz von* GRAHAM)

$$\frac{R_2}{R_1} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \,. \tag{3.36}$$

Anwendung: Isotopentrennung.

3.5 Entropie und Wahrscheinlichkeit

Betrachte ein Gas in einem abgeschlossenen Volumen V. Das Volumen sei in n gleichgroße Zellen Z_1, Z_2, \ldots, Z_n unterteilt. Das Gas bestehe aus N gleichen Teilchen, die zu einem gegebenen Zeitpunkt zufällig auf die n Zellen verteilt wurden. In der Zelle Z_i seien N_i Teilchen, $N = \sum_i N_i$.

Wenn wir die Teilchen als verschieden (nummeriert) ansehen, dann ist jede der zufällig gewählten Verteilungen gleich wahrscheinlich. Wenn wir uns aber nur für Anzahlen N_i in ihren jeweiligen Zellen Z_i interessieren, dann kommen manche Zustandskonfigurationen weit häufiger vor als andere. So ist es z.B. sehr unwahrscheinlich, alle N Teilchen nach der zufälligen Zuteilung in genau einer Zelle zu finden.

Fragestellung: Wie groß ist die Zahl W der Möglichkeiten (oder *Mikrozustände*), genau N_1 Teilchen in Z_1 , N_2 in Z_2 , ... und N_n Teilchen in Z_n zu finden?

Lösung:

$$W(N_1, N_2, \dots, N_n) = \frac{N!}{N_1! N_2! \cdots N_n!}$$
(3.37)

Für sehr große N kann die Zahl W extrem groß werden. Wir betrachten daher den Logarithmus von W. In guter Näherung gilt die STIRLING*sche Formel*

$$\ln N! \simeq N \ln N - N . \tag{3.38}$$

Damit erhalten wir

$$\ln W = -N \sum_{i=1}^{n} P_i \ln P_i \qquad \text{mit} \quad P_i = \frac{N_i}{N}$$
(3.39)

Beispiel: Zwei Zellen A und B mit gleichen Volumina $V_A = V_B$

 $\ln W = -N \left(P_A \ln P_A + P_B \ln P_B \right)$

Dann gilt für die vollständig irreversible Expansion (vgl. Kap. 2.3)

1. Vor dem Entfernen der Scheidewand sind alle Teilchen in A:

 $P_A = 1; P_B = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \ln W_1 = 0$

Es gibt nur eine Realisierungsmöglichkeit, $W_1 = 1$.

2. Nach dem Entfernen der Wand ist

$$P_A = \frac{1}{2}; \ P_B = \frac{1}{2} \qquad \Rightarrow \qquad \ln W_2 = N \ln 2$$

Die Zahl der unterschiedlichen Aufteilungen der Teilchen auf die beiden Volumina ist für den Endzustand (2) also um den Faktor 2^N größer als für den Ausgangszustand (1). Man findet leicht, dass der Fall (2) die größtmögliche Zustandszahl liefert – es ist daher der *wahrscheinlichste* Zustand. Die Rückkehr aller Teilchen in das Volumen V_A ist extrem unwahrscheinlich: Die Expansion ist *irreversibel*.

N_1	N_2			
•••		•.		•••
••••			N_i	•
•				N_n

3 DIE KINETISCHE GASTHEORIE

Die Größe W ist geeignet eine *neue Zustandsgröße* zu definieren, die den Gleichgewichtszustand und den Charakter eines thermodynamischen Prozesses (reversibel, irreversibel) bestimmt.

Definition der Entropie

$$S = k \ln W \tag{3.40}$$

Darin ist W die (nicht normierte) "thermodynamische Wahrscheinlichkeit", das Gesamtsystem in einem Zustand mit gegebenen Besetzungszahlen N_1, N_2, \ldots, N_n in den n Unterräumen (Zellen) des *Phasenraums* zu finden.⁴ Die Entropie ist eine *extensive Größe*.

Beispiel: Zwei verschiedene ideale Gase a und b befinden sich in dem gleichen Volumen. Es gilt

$$W_{\text{ges}} = W_{\text{a}} \cdot W_{\text{b}}$$
$$S_{\text{ges}} = k \ln(W_{\text{a}} W_{\text{b}}) = \underbrace{k \ln W_{\text{a}}}_{S_{\text{a}}} + \underbrace{k \ln W_{\text{b}}}_{S_{\text{b}}}$$

Beispiel: In drei gleichen Gefäßen sind Teilchen des gleichen Stoffs mit Molzahlen $n_1 = 1$, $n_2 = 2$ und $n_3 = 3$. Nach Öffnen der Ventile stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. Berechne die Änderung der Entropie.

$$\ln W = -N \sum_{i=1}^{n} P_i \ln P_i \qquad ; \quad P_i = \frac{N_i}{N}$$

Entropie zu Anfang: Mit $n_{\text{ges}} = 6$ wird

$$S_0 = -R\left(1\,\ln\frac{1}{6} + 2\,\ln\frac{2}{6} + 3\,\ln\frac{3}{6}\right) = 6.068\,R$$

Entropie am Ende:

$$S_1 = -R \cdot 3 \cdot 2 \, \ln \frac{2}{6} = 6.592 \, R$$

Die Entropie ist um 4.354 J/K gestiegen.



 $^{{}^{4}}$ Es wird also gezählt, wieviele Realisierungsmöglichkeiten für einen bestimmten thermodynamischen Zustand unter gegebenen Randbedingungen (Energie, Temperatur, etc.) existieren (Orte und Impulse aller Teilchen).

4 Phänomenologische Thermodynamik

Die nur mit makroskopischen Größen operierende phänomenologische Thermodynamik bezieht ihre Begriffsbildung direkt aus dem Experiment, geht also im Gegensatz zur *statistischen Thermodynamik* (kinetische Gastheorie) von keinem speziellen (atomaren) Modell des thermodynamischen Systems aus. Sie basiert auf den zu Beginn eingeführten fundamentalen Hauptsätzen, die als experimentelle Erfahrungstatsachen aufgefasst werden müssen. Begriffe wie Temperatur, Wärme oder Entropie werden auf allgemeinere Weise begründet. Die phänomenologische Thermodynamik ist die Grundlage der Energietechnik und der Chemietechnik (Verfahrenstechnik).

4.1 Entropie und Wärme

Was wissen wir bisher über Wärme?

- Wärme ist eine Prozessgröße.
- Sie transportiert Energie, $dU = \delta Q p \, dV$.
- Sie führt in einem *irreversiblen Prozess* zum thermischen Gleichgewicht.

Welche Zustandsgröße kann die Wärme repräsentieren?

Gibt es eine Zustandsgröße 'Wärmeenergie' Q'? Nein, denn verschiedene Energieformen können sich ja ineinander umwandeln. Der formale Beweis dafür kann mit der *Integrabilitätsbedingung* geführt werden. Für die differentielle Wärmezufuhr gilt mit dem 1. Hauptsatz

$$\delta Q = C_v \,\mathrm{d}T + p \,\mathrm{d}V$$

Wir nehmen an, es gebe zur Prozessgröße Q eine entsprechende Zustandsgröße Q'(T, V). Für ein ideales Gas ist dann

$$dQ' = A(T, V) dT + B(T, V) dV$$
$$A(T, V) = C_v(T) \quad ; \quad B(T, V) = \frac{n R T}{V}$$

Offenbar ist damit für ein ideales Gas die Integrabilitätsbedingung

$$\frac{\partial A(T,V)}{\partial V} = \frac{\partial B(T,V)}{\partial T}$$

nicht erfüllt, da die linke Seite identisch Null ist, die rechte Seite im Allgemeinen aber nicht.

Ein guter Kandidat zur Repräsentation der Wärme ist dagegen die Entropie. Sie führt ebenfalls in einem irreversiblen Prozess zu einem Gleichgewichtszustand (mit Maximierung der Entropie). Da die Entropie eine Zustandsgröße ist, können wir formal U als Funktion von S und V schreiben,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV .$$
(4.1)

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist S maximal, also S = const und dS = 0. Unter diesen Bedingungen ist aber bekanntlich (Kap. 1.7)

$$dU = -p \, dV \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \;. \tag{4.2}$$

4.2 Entropie und Temperatur

Welche Bedeutung hat $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$?

Betrachte dazu zwei Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht, die gemeinsam ein abgeschlossenes System bilden. Es gelten

$$S = S_1(U_1) + S_2(U_2)$$
; $U = U_1 + U_2$

so dass

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}U_1} = \frac{\mathrm{d}S_1}{\mathrm{d}U_1} + \frac{\mathrm{d}S_2}{\mathrm{d}U_2}\frac{\mathrm{d}U_2}{\mathrm{d}U_1}$$

$$= \frac{\mathrm{d}S_1}{\mathrm{d}U_1} - \frac{\mathrm{d}S_2}{\mathrm{d}U_2} .$$

$$U_1, S_1 \qquad U_2, S_2$$

Wegen dS = 0 folgt dann sofort

$$\frac{\mathrm{d}S_1}{\mathrm{d}U_1} = \frac{\mathrm{d}S_2}{\mathrm{d}U_2} \; .$$

Die Gleichheit von dS/dU in den Teilsystemen ist offenbar ein Ausdruck des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen beiden! (Das war die einzige Forderung.) Damit eignet sich diese Größe als ein Temperaturbegriff, der keinen Bezug auf ein spezielles (statistisches) Modell nimmt.

Definition der Temperatur

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \qquad \text{bzw.} \qquad T := \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \tag{4.3}$$

Wir setzen dieses in die Gl. (4.1) ein und erhalten die

Grundrelation der Thermodynamik

$$dU = T \, dS - p \, dV \tag{4.4}$$

Das totale Differential beschreibt Änderungen von Zuständen im ständigen thermischen Gleichgewicht, also reversible Prozesse. (Der Übergang zum Gleichgewicht ist irreversibel!)

Der Vergleich mit dem 1. HS für reversible Prozesse

$$\mathrm{d}U = \delta Q_{\mathrm{rev}} + \delta W_{\mathrm{rev}}$$

ergibt (CLAUSIUS, 1865)

$$\delta Q_{\rm rev} = T \,\mathrm{d}S \qquad \mathrm{bzw.} \qquad \mathrm{d}S = \frac{\delta Q_{\rm rev}}{T} \,.$$

$$\tag{4.5}$$

Für irreversible Prozesse gilt dagegen

$$\delta Q_{\rm irr} < T \, \mathrm{d}S \tag{4.6}$$

4.3Die Entropie des idealen Gases

Das Differential für die Entropie lautet entsprechend der Grundrelation (4.4)

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V}{T} \,. \tag{4.7}$$

Einsetzen der bekannten Relationen für das ideale Gas führt zu (nachrechnen!)

$$S(T,V) = C_v \ln T + N k \ln V + \text{const} .$$

$$(4.8)$$



Die Integrationskonstante kann noch von Nabhängen. Wir bestimmen diese mit folgender Überlegung: Ein System mit N Teilchen und Volumen V wird ohne Arbeit zu verrichten durch eine Zwischenwand getrennt, so dass zwei



Systeme entstehen. Der Prozess ist reversibel, d.h. die Gesamtentropie bleibt ungeändert. Wir folgern, dass nur das Verhältnis V/N in die Entropie eingehen kann, also

$$S(T,V) = C_v \ln T + N k \ln \frac{V}{N} + \sigma$$

oder

$$S(T,V) = C_v \ln T + N k \ln V - N k \ln N + \sigma$$

$$(4.9)$$

Die Entropiekonstante σ geht in Vorgänge ein, bei denen Moleküle aus dem Gas ausscheiden (z.B. Kondensation, chemische Reaktion).

Beispiel: Mischungsentropie

Zwei verschiedene Gase A und B befinden sich in verschiedenen Volumina V_A und V_B , die durch eine Scheidewand voneinander getrennt sind. Sie haben die gleiche Dichte, $N_A/V_A = N_B/V_B$, und die gleiche Temperatur, $T_A = T_B$. Die Trennwand wird entfernt. Wie ändert sich die Gesamtentropie S? Es gilt $S = S_A + S_B$ und $V = V_A + V_B$, so dass

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B$$

= $N_A k \ln \frac{V}{V_A} + N_B k \ln \frac{V}{V_B}$
= $N_A k \ln \frac{N}{N_A} + N_B k \ln \frac{N}{V_B}$ = $k \left(N \ln N - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B \right)$

Warum steigt die Entropie S mit der Temperatur?

Betrachte die Verteilung im Phasenraum.

(*Erinnerung:* Der dynamische Zustand eines mechanischen Systems wird im Phasenraum eindeutig abgebildet. Bei insgesamt $N \cdot f$ Freiheitsgraden hat er $2 \cdot N \cdot f$ Koordinaten bestehend aus Ortsund Impuls-Koordinaten.)

Bei einem ideales Gas gilt für die Wahrscheinlichkeitsdichte:

im Ortsraum:	homogen (keine Anderungen mit T)
im Impulsraum:	MAXWELL-Verteilung



Wahrscheinlichkeitsdichte der Teilchenimpulse im 2D-Impulsraum für verschiedene Temperaturen.

Das für den Systemzustand erreichbare Volumen im Phasenraum wächst mit der Temperatur, $\sigma^2 \propto T$, da die kinetische Energie $\propto T$ wächst.

Das unter den gegebenen Randbedingungen (Volumen, Temperatur, etc.) eingenommene *Phasenraumvolumen* Ω ist ein Maß für die Zahl der erreichbaren Zustände und damit für die Entropie, $S = k \ln \Omega$.

4.4 Irreversible Prozesse und Systeme im Gleichgewicht

Gegeben sei ein Körper K mit innerer Energie $U_K = C T_K$ und Anfangstemperatur $T_K = T_1$. Er wird in Kontakt gebracht mit einem unendlich großen Wärmereservoir der Temperatur $T_0 \neq T_1$.

Wie ändert sich die Entropie des Gesamtsystems?

Feststellungen:

- Der Prozess läuft spontan ab bis $T_K = T_0$, ist also *irreversibel*.
- Das Gesamtsystem ist anfangs nicht im thermischen Gleichgewicht, d.h. das Differential dU = T dS p dV kann *nicht* auf das Gesamtsystem angewendet werden.

Ausweg:

- Zerlege das Gesamtsystem in Teilsysteme, die jeweils sowohl im Anfangs- als auch im Endzustand im thermodynamischen Gleichgewicht sind.
- Die Zustandsgrößen sind wegunabhängig! Bestimme diese in den Teilsystemen über einen *reversiblen Ersatzprozess*.

Mit diesem Vorgehen erhalten wir folgende Lösung: Körper K:

$$dS_K = \frac{1}{T} dU_K = C \frac{dT}{T}$$
$$\Delta S_K = C \int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T} = -C \ln \frac{T_1}{T_0}$$

Wärmereservoir W: $(T = T_0 = \text{const})$

$$Q_W = U_K(T_1) - U_K(T_0) = C(T_1 - T_0)$$

$$\Delta S_W = \frac{Q_W}{T_0} = C\frac{T_1 - T_0}{T_0}$$

Insgesamt:

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_K + \Delta S_W = C \left(\frac{T_1}{T_0} - 1 - \ln \frac{T_1}{T_0} \right)$$

Für $T_1 \neq T_0$ folgt dann $\Delta S_{\text{ges}} > 0$ (nachrechnen!). Der Prozess ist damit irreversibel.

Beispiel: Irreversible adiabatische Expansion für ideales Gas (JOULE-Versuch, vgl. Kap. 2.3) Mit der Randbedingung dU = 0 (abgeschlossenes System) und der allgemeinen Gasgleichung erhält man mit Gl. (4.7)

$$\mathrm{d}S = \frac{p}{T} \,\mathrm{d}V = nR \,\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

Integration über reversiblen Ersatzprozess vom Anfangsvolumen V_0 zum Endvolumen V_1 ergibt dann

$$\Delta S = \int_{V_0}^{V_1} nR \, \frac{\mathrm{d}V}{V} = nR \, \ln \frac{V_1}{V_0} \; .$$

Da hier S(T, V) mit Gl. (4.9) bekannt ist, hätte man natürlich die Differenz $\Delta S = S(T_1, V_1) - S(T_0, V_0)$ mit $T_1 = T_0$ auch direkt berechnen können.

4.5 Der 3. Hauptsatz

(NERNSTscher Wärmesatz, 1906)

Die Entropie eines thermodynamischen Systems bei T = 0 ist eine universelle Konstante, die man zu Null wählen kann. (PLANCK, 1911)

Folgerungen: (experimentell bestätigt)

- Der absolute Temperatur-Nullpunkt, T = 0, ist unerreichbar. Kälterekord (2003): Na-Atome, $T = 0.5 \cdot 10^{-9}$ K.
- Die Wärmekapazitäten aller Substanzen verschwinden für $T \to 0$,

$$C \to 0 \quad \text{und} \quad \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}T} \to 0 \;.$$

$$(4.10)$$

5 Thermodynamische Prozesse

5.1 Kreisprozesse und Wirkungsgrad

Definition:

Eine *Wärmekraftmaschine* (WKM) sei ein System, dass in einem zyklischen Prozess Wärme in Arbeit umwandelt.

Der zyklische Prozess gewährleistet, dass die Maschine kontinuierlich mechanische Leistung erzeugt.

Schematischer Prozess:

In einem Zyklus wird dem Reservoir R_H die Wärme Q_H entzogen. Davon wird ein Teil in Arbeit W umgesetzt, der Rest wird als Abwärme dem Reservoir R_K zugeführt.

Dann gilt offenbar aufgrund des 1. Hauptsatzes (alle Größen positiv)

$$W = Q_H - Q_K \; .$$

Als *Wirkungsgrad* definieren wir das Verhältnis der gewonnenen Arbeit zur hineingesteckten Energie,

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{Q_K}{Q_H}$$



Grundlegende Frage: Wie groß ist der maximale Wirkungsgrad?

Die WK-Maschine benutzt eine "Arbeitssubstanz", die nach einem Zyklus wieder in ihren Ausgangszustand zurückgebracht wird. Ihre Entropieänderung über einen Zyklus ist daher (Zustandsgröße!)

$$\Delta S_{\rm AS} = 0 \; .$$

Für die gesamte Entropieänderung ist dann entsprechend dem 2. HS

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_{\text{AS}} + \Delta S_H + \Delta S_K$$
$$= 0 - \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_K}{T_K} \ge 0$$
(5.2)

Damit wird für beliebige Prozesse

$$\frac{Q_K}{Q_H} \ge \frac{T_K}{T_H} , \qquad (5.3)$$

also

$$\eta \le 1 - \frac{T_K}{T_H} \ . \tag{5.4}$$

Dieses Ergebnis ist unabhängig von den speziellen Eigenschaften der Arbeitssubstanz.

Für reversible Prozesse gilt der maximale Wirkungsgrad,

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_K}{T_H} \,. \tag{5.5}$$

Wählt man anstatt zwei nur ein Wärmebad, also $T_K = T_H$, dann folgt unmittelbar

$$\eta = 0$$
.

Weitere Formulierung des 2. Hauptsatzes:

Es ist unmöglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs (perpetuum mobile 2. Art). (MAX PLANCK)

5.2Der Carnotsche Kreisprozess

Prozessführung: Arbeitsubstanz ist ideales Gas (1 mol)



(1) Reversible isotherme Expansion

$$T = T_H \quad ; \quad V_A \to V_B$$
$$Q_H = R T_H \ln \frac{V_B}{V_A}$$

(2) Reversible adiabatische Expansion

$$T_H \to T_K \quad ; \quad V_B \to V_C$$

 $\frac{T_H}{T_K} = \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\kappa-1}$

(3) Reversible isotherme Kompression

$$T = T_K$$
; $V_C \to V_D$
 $Q_K = R T_K \ln \frac{V_C}{V_D}$

(4) Reversible adiabatische Kompression

$$T_K \to T_H \quad ; \quad V_D \to V_A$$

 $\frac{T_K}{T_H} = \left(\frac{V_A}{V_D}\right)^{\kappa - 1}$











5 THERMODYNAMISCHE PROZESSE

Die Gleichungen aus (2) und (4) führen zu:

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

Zusammen mit Gleichungen aus (1) und (3) erhält man dann:

$$\frac{Q_H}{Q_K} = \frac{T_H}{T_K}$$
 bzw. $\frac{Q_H}{T_H} = \frac{Q_K}{T_K}$

Mit $S = Q_{\text{rev}}/T$ ist darin wiederum die Bedingung für die Reversibilität enthalten, dass die Entropieänderung Null ist. Es gilt dann:

$$\oint \frac{\delta Q_{\rm rev}}{T} = 0 \ . \tag{5.6}$$

Historisch gesehen war der CARNOT-Prozess der erste Weg, der zum Begriff der Entropie führte (CARNOT, 1824; CLAUSIUS, 1865). Den Wirkungsgrad η erhält man wie in Kap. 5.1.

Ergebnisse:

- Der CARNOT-Prozess hat den höchsten Wirkungsgrad von allen periodisch zwischen zwei Wärmereservoirs arbeitenden Maschinen.
- Der Wirkungsgrad $\eta = 1 T_K/T_H$ wird von allen *reversibel* arbeitenden Maschinen erreicht.

5.3 Wärmekraftmaschinen

5.3.1 Stirling-Motor

Das Arbeitsmedium ist ein Gas (z.B. He), welches fest eingeschlossen ist und zwischen heißem und kaltem Reservoir hin- und herströmt:

Kreisprozess: 2 Isothermen und 2 Isochoren.

Wirkungsgrad: $\eta \leq 1 - \frac{T_K}{T_H}$.

Besonderheiten: sehr einfacher Aufbau; kleine Bauform; beliebige, kontinuierliche Wärmequelle. Nachteil: Zu- und Abfuhr per (langsamer) Wärmeleitung.



5.3.2 Otto-Motor





Kreisprozess: 2 Adiabaten und 2 Isochoren.

5 THERMODYNAMISCHE PROZESSE

- (1) Adiabatisches Verdichten der angesaugten Luft.
- (2) Isochore Wärmezufuhr "Einspritzen" des Kraftstoffs und Zündung.
- (3) Adiabatische Expansion Arbeitsleistung.
- (4) Isochore Wärmeabgabe Ausblasen des Abgases und Ansaugen der Frischluft.

$$\eta \le 1 - \left(\frac{V_A}{V_B}\right)^{\kappa - 1} \tag{5.7}$$

Kenngrößen:

Wirkungsgrad:

Verdichtungstemperatur:	$350-600^{\circ}\mathrm{C}$	max. 400° C bei ROZ 100 (Oktan)
Verbrennungstemperatur:	$2000-2500^\circ\mathrm{C}$	
Verdichtungsdruck:	12 - 18 bar	
Abgastemperatur:	$700-1000^\circ\mathrm{C}$	

5.3.3 Gasturbine



In einer Gasturbine strömt heißes, komprimiertes Gas (z.B. Luft) mit Volumenstrom I_V (in m³/s) auf ein Schaufelrad und treibt dieses zur Rotation an. Dabei wird das Gas entspannt und abgekühlt (adiabatischer Prozess, $\delta Q = 0$). Für einen Kreisprozess wird daraufhin das Abgas weiter abgekühlt und nach (adiabatischer) Kompression und einem Heizprozess der Turbine wieder zugeführt.

Wir berechnen die geleistete Arbeit pro Zeiteinheit für ein ideales Gas. Mit $\Delta Q = 0$ folgen (vgl. Abb.)

$$W_{\rm turb} = -\Delta U = C_v \left(T_B - T_A \right)$$

und aufgrund der adiabatischen Expansion

$$P_A^{1-\kappa} \cdot T_A^{\kappa} = P_B^{1-\kappa} \cdot T_B^{\kappa} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{(\kappa-1)/\kappa}$$

also

$$W_{\rm turb} = C_v T_B \left(1 - \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{(\kappa-1)/\kappa} \right)$$
(5.8)

mit Leistung

$$L_{\rm turb} = \frac{I_B}{V_B} \cdot W \ . \tag{5.9}$$

THERMODYNAMISCHE PROZESSE 5

Zahlenwert: $I_B = 1 \text{ m}^3/\text{s}$, $P_B = 10 \text{ bar}$, $P_A = 1 \text{ bar}$, $T_B = 1000^{\circ}\text{C}$, $\kappa = 1.4$ (Luft) \Rightarrow $L_{\rm turb} = 1.21 \,{\rm MW}.$

Aber: Ein Teil der Turbinenleistung muss wieder zur Verdichtung des Gases (L_{komp}) eingesetzt werden. Wie groß ist der Wirkungsgrad?

Kreisprozess: zwei isentrope (adiabatische) und zwei isobare Prozessschritte (JOULE-Kreisprozess)

$$\eta = \frac{W_{\text{nutz}}}{Q_{\text{zu}}} \le 1 - \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{(\kappa-1)/\kappa} \tag{5.10}$$

mit $W_{\text{nutz}} = |W_{\text{turb}}| - |W_{\text{komp}}|$. Für das obige Beispiel folgt dann $\eta = 48.2\%$.

5.4Kältemaschinen und Kraftwärmekopplung

Bisher wurde der Wärmetransport vom heißen zum kalten Reservoir zur Erzeugung von Arbeit betrachtet. Wegen der Reversibilität kann der Prozess aber auch umgekehrt werden

Kraft-Wärmemaschine (KWM). \rightarrow

Dies wird z.B. bewirkt durch Änderung der Umlaufrichtung einer CARNOT-Maschine. Dem kalten Reservoir wird die Wärme Q_K entzogen (Kühlung). Die Effizienz ϵ des Kühlprozesses wird analog zum Wirkungsgrad η einer Wärmekraftmaschine definiert als

$$\epsilon = \frac{Q_K}{W} , \qquad (5.11)$$

woraus der Zusammenhang folgt

$$\epsilon = \frac{Q_H}{W} \cdot \frac{Q_K}{Q_H} = \frac{1}{\eta} \cdot (1 - \eta) \qquad \Rightarrow \qquad \epsilon = \frac{1}{\eta} - 1 = \frac{T_K}{T_H - T_K} . \tag{5.12}$$

Der Kühlprozess ist besonders effizient bei kleinen Temperaturdifferenzen $\Delta T = T_H - T_K$. Geeignete physikalische Prozesse, die zur effizienten Kälteproduktion dienen können, werden später diskutiert (siehe 7.5).

Beispiel: Kühlschrank

$$T_H = 293 \,\mathrm{K}; \ T_K = 278 \,\mathrm{K} \qquad \Rightarrow \qquad \epsilon = 18.5 \;,$$

d.h. mit einer zugeführten elektrischen Energie von 1 kJ wird dem Kältereservoir eine Energie von 18.5 kJ entzogen!

Beispiel: Wärmepumpe

Zu Heizzwecken wird dem warmen Reservoir die Wärme Q_H zugeführt. Die Effizienz ist hier

$$\frac{Q_H}{W} = \frac{1}{\eta}$$

Dagegen wird bei einer konventionellen elektrischen Heizung (z.B. Heizlüfter) allein die elektrische Energie in Wärme umgewandelt (Ohmscher Widerstand, $Q_H = W$)!





6 Thermodynamische Potentiale

6.1 Innere Energie und Entropie

Wir fassen die bislang gewonnenen Erkenntnisse zusammen: Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt die Grundrelation (4.4) (hier für N=const)

$$dU = \delta Q + \delta W \le T \, dS - p \, dV \,. \tag{6.1}$$

Das Gleichheitszeichen gilt für reversible Prozesse.

Durch U(S, V) wird das gesamte Gleichgewichtsverhalten eines Systems festgelegt. Entropie S und Volumen V werden die *natürlichen* Variablen von U genannt, denn aus den partiellen Ableitungen resultieren direkt die *abhängigen Variablen* T und p:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \qquad ; \qquad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \ . \tag{6.2}$$

Die innere Energie U wird daher als *thermodynamisches Potential* bezeichnet. Mit der Integrabilitätsbedingung (1.9) folgt:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \,. \tag{6.3}$$

Extremaleigenschaft

In einem **geschlossenen System** konstanter Entropie ohne Arbeitsleistung nimmt die innere Energie ab, solange noch irreversible Prozesse ablaufen ($dU \leq 0$). Sie wird **minimal** im Gleichgewicht.

Die Minimaleigenschaft von U(S, V) ist aber wenig nützlich in *Experimenten*, da

- meist keine abgeschlossenen Systeme vorliegen.
- die Vorgabe von S als experimentellen Parameter schwierig zu realisieren ist.

Üblich und leicht zu realisieren ist dagegen die Vorgabe von p, V und/oder T.

Forderung: Finde besser geeignete Zustandsfunktionen für die experimentelle Beschreibung mit p, T, und V als (natürliche) Variablen, möglichst mit einer Extremaleigenschaft für den Gleichgewichtszustand!

6.2 Die Enthalpie

Wir suchen eine Zustandsfunktion, die anstatt vom Volumen V vom Druck p abhängt. Formal erhalten wir durch Addition von pV zur inneren Energie U (dieser Wechsel der unabhängigen Variablen heißt Legendre-Transformation):

$$\begin{aligned} \mathbf{d}(U+p\,V) &= \mathbf{d}U + \mathbf{d}(p\,V) \\ &= T\,\mathbf{d}S - p\,\mathbf{d}V + p\,\mathbf{d}V + V\,\mathbf{d}p \\ &= \underbrace{T\,\mathbf{d}S}_{\delta Q_{\mathrm{rev}}} + V\,\mathbf{d}p \;. \end{aligned}$$

Wir definieren daher die Zustandsfunktion Enthalpie zu ⁵

$$H(S,p) = U + pV \tag{6.4}$$

⁵Die Enthalpie ist eine Zustandsgröße, da sie nur von Zustandsgrößen abhängt. Der Name (altgr.) bedeutet 'Wärmefunktion'.

6 THERMODYNAMISCHE POTENTIALE

mit der Eigenschaft

$$\mathrm{d}H \le T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p\;.\tag{6.5}$$

Das Gleichheitszeichen gilt für reversible Prozesse.

Die natürlichen Variablen von H sind also S und p. Es gilt

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \qquad ; \qquad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \ . \tag{6.6}$$

Mit der Integrabilitätsbedingung folgt

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \,. \tag{6.7}$$

Bedeutung der Enthalpie

- Bei isobaren Bedingungen (dp = 0) ist $dH = \delta Q$. Dieses dient z.B. in der Chemie zur Bestimmung von Reaktionswärmen.
- Bei isobaren und adiabatischen Bedingungen (dp = 0; $\delta Q = 0$) bleibt die Enthalpie erhalten und nimmt den Minimalwert ein.

Beispiel: Allgemeine Definition der Wärmekapazität C_p

$$dH = \delta Q + V dp$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$
(6.8)

Also gilt für p = const

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \,\mathrm{d}T \qquad \Rightarrow \qquad C_p = \left(\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \,. \tag{6.9}$$

Für ein ideales Gas erhält man (vgl. Gl. 2.9, S. 10)

$$H = U + pV = C_v T + nRT \qquad \Rightarrow \qquad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_v + nR \qquad \checkmark \tag{6.10}$$

Beispiel: Adiabate Atmosphäre

Betrachte ein kleines Teilvolumen des atmosphärischen Gases in der Höhe h (n = 1). Seine Masse sei M, folglich gilt für die wirkende Kraft F_0 auf die Grundfläche A in der Höhe h_0

$$F_0 = F_1 + M g$$

mit der Kraft F_1 auf das Gasvolumen in der Höhe h_1 .

Mit F = p A und $V = A \Delta h$ folgt die Bedingung für das hydrostatische Gleichgewicht

$$A p_0 = A p_1 + M g \qquad \Rightarrow \qquad V \Delta p + M g \Delta h = 0 .$$
 (6.11)

Dann gilt für die Enthalpie unter Berücksichtigung der potentiellen Energie der Graviation

$$dH = \delta Q + \underbrace{V \, dp + M \, g \, dh}_{= 0} , \qquad (6.12)$$



also für adiabatischen Bedingungen ($\delta Q = 0$)

$$\mathrm{d}H=0$$

Für ein ideales Gas mit n = 1 gilt dann

$$H = c_p T + M g h$$

$$0 = c_p dT + M g dh$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{dh} = -\frac{M g}{c_p} .$$
(6.13)
(6.14)

Der Temperaturgradient der adiabaten Atmosphäre ist also konstant!

Für trockene Luft gilt: $M \simeq 29 \,\text{g/mol}, c_p = 7R/2$

$$\Rightarrow \qquad \frac{M\,g}{c_p}\simeq 10\,\frac{\rm K}{\rm km}$$

Der reale Wert feuchter Luft liegt bei etwa 6 K/km bis bis zu h = 15 km (Troposphäre).

6.3 Die freie Energie

(auch: HELMHOLTZsche freie Energie)

Finde eine Zustandsfunktion mit den unabhängigen Variablen V und T. Die notwendige Legendre-Transformation ist hier

$$d(U - TS) = dU - d(TS)$$

= $T dS - p dV - T dS - S dT$
= $-S dT - p dV$.

Wir definieren daher die freie Energie

$$F = U - TS \tag{6.15}$$

mit der Eigenschaft

$$\mathrm{d}F \le -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V\;.\tag{6.16}$$

Das Gleichheitszeichen gilt für reversible Prozesse.

Die natürlichen Variablen von F sind T und V. Es gilt

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad ; \qquad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T . \tag{6.17}$$

Integrabilitätsbedingung:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \,. \tag{6.18}$$

Bedeutung der freien Energie

- Im thermischen Gleichgewicht nimmt F für dT = 0 (isotherm) und dV = 0 (isochor) ein Minimum ein.
- Beim isothermen Prozess ist die am System geleistete Arbeit gleich der Erhöhung seiner freien Energie.

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = \Delta W . \tag{6.19}$$

Beispiel: Gummiband

Dieses besteht aus langkettigen Polymermolekülen. In einem stark vereinfachten physikalischen Modell können die Moleküle dargestellt werden als Kettenglieder fester Länge, die mit frei beweglichen "Scharnieren" verbunden sind. Nebenstehend sind zwei mögliche Zustände gleicher Energie dargestellt. Beide "individuellen" Zustände sind



gleich wahrscheinlich. Teilt man die möglichen Zustände jedoch in Klassen unterschiedlicher "Streckung" ein, dann ist Zustand 2 weit wahrscheinlicher (höhere Entropie). Die freie Energie wird minimiert, daher zieht sich das Gummiband bei gegebener Temperatur zusammen und leistet ("äußere") Arbeit (dV < 0). Die dazu nötige Energie wird dem Temperaturbad entzogen. Die auftretene Kraft wird durch die Entropie bewirkt ("entropische Kraft"). Diese Eigenschaft von Gummi wird als "Entropieelastizität" bezeichnet.

6.4 Die freie Enthalpie

(auch: GIBBSsches Potential, GIBBSsche freie Energie)

Finde eine Zustandsfunktion mit unabhängigen Variablen T und p. Eine mögliche Legendre-Transformation von F dafür ist

$$d(F + pV) = dF + d(pV)$$

= $-S dT - p dV + p dV + V dp$
= $-S dT + V dp$.

Wir definieren die freie Enthalpie zu

$$G = U - TS + pV \tag{6.20}$$

mit der Eigenschaft

$$\mathrm{d}G \le -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p\;.\tag{6.21}$$

Das Gleichheitszeichen gilt für reversible Zustandsänderungen. Die natürlichen Variablen von G sind T und p. Es gilt

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad ; \qquad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T . \tag{6.22}$$

Integrabilitätsbedingung:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \,. \tag{6.23}$$

Bedeutung der freien Enthalpie

- G wird minimal bei dT = 0 und dp = 0.
- Experimentell ist T = const und P = const meist am einfachsten zu realisieren und entspricht am ehesten den Bedingungen natürlicher Prozesse.
- Wichtige Anwendungen werden wir im Rahmen des chemischen Potentials und mit der Ableitung der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung (Kap. 7.4) besprechen.

Beispiel: Massenwirkungsgesetz

Die Forderung $\Delta G = 0$ für dT = dP = 0 führt für chemische Reaktionen von A und B in wässriger Lösung zu einer Gleichgewichtsbedingung ihrer Konzentrationen

$$A + B \longleftrightarrow AB$$
 ; $\frac{[A] \cdot [B]}{[AB]} = K$ (6.24)

mit von p und T abhängiger Gleichgewichtskonstante K.

6.5 Das chemische Potential

Bisher haben wir ignoriert, dass sich in einem thermodynamischen System die Teilchenzahl N ändern kann. Wir definieren dazu das chemische Potential

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} \,, \tag{6.25}$$

d.h. μ entspricht der Energieänderung pro hinzugefügtem Teilchen für S = const und V = const. Entsprechend gilt in Erweiterung der Grundrelation (4.4) sowie der bisherigen Definitionen der thermodynamischen Potentiale (bei nur einer Teilchenart)

 $dU(S, V, N) = +T dS - p dV + \mu dN$ (6.26)

$$dH(S, p, N) = +T dS + V dp + \mu dN$$
(6.27)

$$dF(T, V, N) = -S dT - p dV + \mu dN$$
(6.28)

$$dG(T, p, N) = -S dT + V dp + \mu dN$$
(6.29)

Unter anderem ist daher für konstantes T und konstantes p auch

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} \,. \tag{6.30}$$

Aus ihrer Definition ist ersichtlich, dass die freie Enthalpie G eine extensive Größe ist. Es gilt daher für homogene Systeme

$$G(T, p, N) = N \cdot g(T, p) \tag{6.31}$$

und damit auch

$$\mu(T,p) = \frac{G(T,p,N)}{N} .$$
(6.32)

Insbesondere folgt dann die DUHEM-GIBBS-Relation

$$d\mu(T,p) \le -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dp .$$
(6.33)

Für ein wichtiges Anwendungsbeispiel dieser Beziehung, siehe Kap. 7.4.

6.6 Relationen zwischen den Zustandsgrößen

Zusammenfassend erhält man folgende Relationen aus den thermodynamischen Potentialen:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V} = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p} ; \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T}$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S} = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T} ; \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V} = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p}$$

$$(6.34)$$

$$U(S,V) : -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S} = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V}$$

$$H(S,p) : \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p}$$

$$F(T,V) : \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V}$$

$$G(T,p) : -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p}$$

$$(6.35)$$

Diese MAXWELL-Relationen werden in der Thermodynamik häufig verwendet.

Wir leiten damit im Folgenden eine allgemeine Beziehung her zwischen der Funktion p(T, V) und der inneren Energie U(T, V) eines beliebigen Stoffes (n = const). Mit der Grundrelation (4.4) gilt

$$dS = \frac{1}{T} \left(dU + p \, dV \right) = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \, dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \, dV + p \, dV \right]$$
(6.36)

und

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV .$$
(6.37)

Mit den MAXWELL-Relationen erhalten wir daraus

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \stackrel{!}{=} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$
(6.38)

$$\Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \ . \tag{6.39}$$

Von dieser fundamentalen Beziehung werden wir noch mehrmals Gebrauch machen.

Beispiel: Bestimme aus der thermischen Zustandsgleichung idealer Gase (Allgemeines Gasgesetz) die kalorische Zustandsgleichung, also U(T, V)

Aus dem allgemeinen Gasgesetz und mit Gl. (6.39) folgt

$$p(T,V) = \frac{n R T}{V} \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

und damit für die innere Energie

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T = n \, c_v \, \mathrm{d}T \; .$$

Das allgemeine Gasgesetz beinhaltet also schon, dass die innere Energie U nur von der Temperatur abhängt.

7 Reale Gase

Das allgemeine Gasgesetz

$$pV = nRT$$

ist gültig unter den Annahmen eines verschwindenen Eigenvolumens V_E und einer verschwindenen Wechselwirkung der Gasteilchen (keine anziehenden und abstoßenden Kräfte). Die Gleichung ist daher für reale Gase nur näherungsweise in einem eingeschränkten Druck- und Temperaturbereich anwendbar. So kann z.B. der Übergang in eine flüssige Phase nicht beschrieben werden.

Die Abhängigkeit des Druckes von der Teilchendichte $\rho = N/V$ ist im einfachsten Fall linear wie im allgemeinen Gasgesetz. Kompliziertere Abhängigkeiten können formal durch die "Virialent-wicklung" beschrieben werden. Für = 1 mol ist

$$\frac{p}{kT} = \rho \left(1 + B_2 \rho + B_3 \rho^2 + B_4 \rho^3 + \dots \right) \quad \text{mit Virialkoeffizienten } B_i, \, i = 2, 3, \dots$$
 (7.1)

Beispiel: Eigenvolumen im Modell "harter" Kugeln (3D)

B_2	=	b	$= 4 V_E N_A$	(mit atomarem Eigenvolumen $V_E = \frac{4}{3} \pi R^3$)		
B_3	=	$\frac{5}{8}b^2$		(exakt)	}	(7.2)
÷		:		(Monte-Carlo-Simulationen)		

Dann wird die Zustandsgleichung (Korrektur 1. Ordnung)

$$p\left(V - n\,b\right) = n\,R\,T\,\,.\tag{7.3}$$

7.1 Van-der-Waals-Zustandsgleichung

Um die Abweichung realer Gase von der Gasgleichung zu berücksichtigen, hat VAN DER WAALS zwei Korrekturen vorgeschlagen (1873; Nobelpreis 1910).

- Von dem Molvolumen V_M wird ein fester Betrag *b* abgezogen, der proportional ist zum endlichen Eigenvolumen V_E der darin enthaltenen N_A Teilchen.
- Die gegenseitige Anziehung der Teilchen wirkt auf das Gasvolumen wie eine Vergrößerung des Druckes. Dieser wird durch Addition des *Binnendrucks* p_B zu p berücksichtigt.

Also

$$(p + p_B)(V - nb) = n RT. (7.4)$$

In Kap. 3.4.1 wurde gezeigt, dass in 1. Ordnung mit dem Eigenvolumen V_E die Beziehung gilt

$$b = 4 N_A V_E . ag{7.5}$$

Für den Binnendruck p_B läßt sich feststellen, dass sich aufgrund der Symmetrie *innerhalb* des Volumens die anziehenden Kräfte aufheben. Nur wenn ein Teilchen das Volumen (am Rand) verläßt, wirkt eine rücktreibende Kraft.

7 REALE GASE

Anschaulich: Betrachte zwei Schichten am Rand, deren Dicke etwa der Reichweite der anziehenden Kräfte zwischen den Teilchen entspricht. Ein Teilchen (A) im Volumen V_1 der Schicht S_1 erfährt nur Einflüsse von Teilchen aus S_2 . Die Teilchenzahl in S_2 in Reichweite von A ist proportional zur Anzahldichte N_2/V_2 , daher gilt $F_A \propto N_2/V_2$. Summation über alle Teilchen in S_1 ergibt für die Kraft zwischen den Schichten $F \propto N_1/V_1 \cdot N_2/V_2$. Wegen der Gleichheit der Dichten folgt

$$p_B \propto \left(\frac{N}{V}\right)^2$$
 . (7.6)

Damit erhalten wird die VAN-DER-WAALS-Gleichung

$$\left(p+a\frac{n^2}{V^2}\right)(V-nb) = n RT .$$
(7.7)

Die VAN-DER-WAALS-Parameter a und b sind stoffabhängig und werden experimentell bestimmt (Werte aus DEMTRÖDER, S. 314).

Anmerkung: Formal entspricht der VAN-DER-WAALS-Gleichung eine Virialentwicklung 1. Ordnung mit dem Virialkoeffizienten $B_2(T) = b - a/RT$ (vgl. Kap. 3.4.1).

Beispiel: Grafischer Verlauf von p(V) für CO₂

$$p(V_M) = \frac{RT}{(V_M - b)} - \frac{a}{V_M^2}$$
(7.8)

 $Gro\beta e V_M$: Binnendruck und Kovolumen sind vernachlässigbar, $pV_M \simeq RT$.

Kleine V_M : Es gibt für kleine T ein lokales Minimum und Bereiche mit dp/dV > 0.

Diese Bereiche sind *instabil*! (vgl. Kap. 7.3)



7.2 Innere Energie

Wir verwenden zur Ableitung der inneren Energie U(T, V) eines VAN-DER-WAALS-Gases die in Kap. 6.6 abgeleitete Relation (6.39) zwischen thermischer und kalorischer Zustandsgleichung,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \, \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \; .$$

Mit

$$p = \frac{RT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}$$
(7.9)

folgt

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - nb} \qquad \Rightarrow \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = a \frac{n^2}{V^2} \,. \tag{7.10}$$

Gas	$a \text{ in } \frac{\text{nPaL}^2}{\text{mol}^2}$	$b \text{ in } \frac{L}{\text{mol}}$
He	30	$24 \cdot 10^{-3}$
H_2	250	$27\cdot 10^{-3}$
N_2	1360	$38.5\cdot10^{-3}$
$\rm CO_2$	3650	$42.5\cdot10^{-3}$
NH_3	4240	$37.2\cdot10^{-3}$

1 D. I 2

7 REALE GASE

Zusammen mit dem Differential (1.12) folgt daraus

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

$$= n c_{v} dT + a \frac{n^{2}}{V^{2}} dV$$
(7.11)

also

$$U(T,V) = \frac{f}{2} n R T - a \frac{n^2}{V}$$
(7.12)

mit der Anzahl f von Freiheitsgraden.

7.3 Phasenübergänge

Betrachte zwei gleichartige VAN-DER-WAALS-Gase A und B, die durch eine frei bewegliche, reibungsfreie Wand getrennt sind und in einem Temperaturbad auf konstanter Temperatur T gehalten werden. Anfangs sei $p_A = p_B$ und $V_A = V_B$. Der Zustand der Gase befinde sich Bereich positiver Steigung der p(V)-Kurve, dp/dV > 0.

Eine kleine (thermische) *Druckschwankung* erzeuge eine kleine Wandverschiebung,

В

V_B

$$p_{A'} > p_{B'} \qquad \Rightarrow \qquad V_{A'} > V_{B'}$$

p_A,p_B

Die Volumenänderung $\Delta V = V_{A'} - V_{B'}$ führt in A aufgrund dp/dV > 0 zu einem weiter zunehmenden Druck p_A , in B dagegen zu einer Verringerung. Das setzt sich fort, bis $p_A = p_B$ in Bereichen $dp/dV \le 0$ und mit Volumina $V_A \ne V_B$. Die Gase sind dann in verschiedenen Zuständen.



VA

V_B V_A

- Ohne Trennwand findet ein Teilchenaustausch zwischen koexistierenden Phasen statt, der zu einem Gleichgewichtsdruck p_0 führt, dem Dampfdruck der Flüssigkeit.
- Die Zustände im Bereich dp/dV > 0 sind instabil, d.h. in realen Systemen existieren sie nicht oder zerfallen schnell in zwei verschiedene Phasen.





Welcher Dampfdruck p_0 stellt sich für zwei koexistierende Phasen ein?

Forderung: Ein reversibler Kreisprozess entlang der Kurve p(V) vom Zustand A zu B und zurück entlang der Geraden leistet und erhält keine Arbeit:

$$\int_{V_B}^{V_A} p(V) \, \mathrm{d}V = p_0 \left(V_A - V_B \right) \,. \tag{7.13}$$

Dazu äquivalent: $X_A = X_B$ (MAXWELL-Konstruktion, vgl. Skizze)



Beweis: Das chemische Potential μ ist minimal bei T = const und p = const. Mit der freien Energie pro Molekül f = F/N und dem Volumen pro Molekül v = V/N ist $\mu = f + p_0 v$ und damit

$$f_A + p_0 v_A = f_B + p_0 v_B f_B - f_A = p_0 (v_A - v_B)$$

Die Änderung der freien Energie entspricht bei isothermen Prozessen der geleisteten Arbeit (Gl. 6.19, S. 33) also ist

$$p_0 \left(v_A - v_B \right) = \int_{v_B}^{v_A} p(v) \,\mathrm{d}v \qquad \checkmark$$

Ergänzung: Für sehr reine Flüssigkeiten bzw. Gase (keine Keime) sind instabile Zustände über einen längeren Zeitraum realisierbar:

 $\begin{array}{ccc} Flüssigkeitsast \ (B') & \longrightarrow & \underline{Siedeverzug} \\ Dampfast \ (A') & \longrightarrow & \underline{\ddot{U}bers \ddot{a}ttigung} \end{array}$

Dampfdruck und kritischer Punkt

In den Isothermen der p(V)-Kurven realer Gase gibt es eine "kritische Isotherme" mit der *kriti*schen Temperatur T_{kr} , für die das lokale Minimum und Maximum gerade verschwinden. Für diese gilt im Modell der VAN-DER-WAALS-Gase (nachrechnen!)

$$T_{\rm kr} = \frac{1}{R} \frac{8}{27} \frac{a}{b} \,. \tag{7.14}$$



Die zugehörigen Werte von kritischem Druck und kritischem Volumen sind

$$p_{\rm kr} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \qquad ; \qquad V_{\rm kr} = 3b .$$
 (7.15)

 $\underline{T < T_{kr}}$: Es gibt einen Bereich, in dem die Phasen Flüssigkeit und Gas koexistieren. Experimentell ist dieser dadurch gekennzeichnet, dass bei der Kondensation eine Phasengrenze sichtbar wird (die Phasen haben verschiedene Brechungsindizes) und der gemessene Druck bei weiterer Kompression im Koexistenzbereich konstant bleibt (Dampfdruck p_0).

 $\underline{T \geq T_{kr}}$: Die sichtbaren Phasengrenzflächen zwischen Flüssigkeit und Gas verschwinden. Das Verdampfen und Kondensieren mit der damit verbundenen "latenten Wärme" (vgl. Kap. 7.4) gibt es nicht mehr. Diese Bedingungen werden als "überkritisch" bezeichnet.

Phasendiagramm

Die Koexistenzlinien aller Phasen eines Stoffes und deren Übergänge werden im Phasendiagramm p(T) dargestellt (meist für p auf logarithmischer Skala):

Verdampfen	:	flüssig	\longrightarrow	gasförmig
Schmelzen	:	fest	\longrightarrow	flüssig
<u>Sublimieren</u>	:	fest	\longrightarrow	gasförmig

Die Abbildungen zeigen die Diagramme von Kohlendioxid und Wasser. Eine Besonderheit des Wassers ist die *Anomalie* bzgl. der Phasengrenze zwischen flüssiger und fester Phase. Diese verläuft mit negativer Steigung, was durch eine *Dichteanomalie* verursacht wird – die Dichte des Eises ist kleiner als die der Flüssigkeit.

Alle drei Phasen eines homogenen Stoffes koexistieren im thermischen Gleichgewicht am Tripelpunkt. Für Wasser gilt

 $T_{\rm tr} = 273.16 \,{\rm K}$; $p_{\rm tr} = 6.133 \,{\rm hPa}$.

Die experimentelle Realisierung eines Zustands am Tripelpunkt definiert eindeutig (ohne weitere Randbedingungen) die Zustandsgrößen Temperatur und Druck. Bis Mai 2019 wurde im SI-System die *Basiseinheit Kelvin* über den Tripelpunkt von Wasser definiert.

7.4 Clausius-Clapeyron-Gleichung

Meist ist ein Phasenübergang mit einer sprunghaften Änderung der Entropie verbunden. Dieses charakterisiert ihn als *Phasenübergang 1. Ordnung.*⁶ Die damit verbundene Wärme wird als *latente Wärme* bezeichnet,

$$Q_L = T \cdot \Delta S \ . \tag{7.16}$$

Die Koexistenzkurve p(T) zweier Phasen im Gleichgewicht kann mittels der latenten Wärme berechnet werden durch die CLAUSIUS-CLAPEYRON-*Gleichung*

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{Q_L}{T \cdot (V_a - V_b)}$$

mit den Volumina des Stoffes V_a in Phase a und V_b in Phase b (nach Zufuhr oder Abgabe von $|Q_L|$).

Ableitung: Die Dampfdruckkurve $p_0(T)$ gibt die Zustände an, bei denen Flüssigkeit und Gas koexistieren. Die chemischen Potentiale μ beider Phasen sind dann gleich. Somit gilt (vgl. Skizze)

Der Zustand B entsteht aus A durch die Verschiebung (dp, dT) entlang $p_0(T)$. Dadurch ändern sich die chemischen Potentiale um $d\mu$.

Aufgrund der GIBBS-DUHEM-Relation (6.33) erhält man

$$\begin{aligned} \mathrm{d}\mu_f &= v_f \,\mathrm{d}p - s_f \,\mathrm{d}T \\ \mathrm{d}\mu_g &= v_g \,\mathrm{d}p - s_g \,\mathrm{d}T \end{aligned} \right\} \qquad v_f \,\mathrm{d}p - s_f \,\mathrm{d}T = v_g \,\mathrm{d}p - s_g \,\mathrm{d}T \end{aligned}$$

Mit $\Delta s = s_g - s_f \,\mathrm{und}\,\Delta v = v_g - v_f$ folgt: $\frac{\mathrm{d}p_0}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{Q_L}{T \cdot \Delta V} \quad \checkmark \end{aligned}$

Beispiel: Näherung der Dampfdruckkurve

Das molare Volumen des Gases ist weit größer als das der Flüssigkeit, $V_{\text{gas}} \gg V_{\text{fl}}$, daher

$$\Delta V = V_{\rm gas} - V_{\rm fl} \simeq V_{\rm gas} \simeq \frac{RT}{p} \tag{7.18}$$

Mit der molaren Verdampfungswärme Λ folgt dann aus der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Lambda}{R} \frac{p}{T^2} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\mathrm{d}p}{p} = \frac{\Lambda}{R} \frac{\mathrm{d}T}{T^2} \,. \tag{7.19}$$

A sei von der Temperatur unabhängig, $\Lambda \neq \Lambda(T)$, dann folgt

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Lambda}{RT} \qquad \Rightarrow \qquad p(T) = p_0 \,\mathrm{e}^{-\Lambda/RT}. \tag{7.20}$$

Zahlenwerte für H₂O: $T = 100^{\circ}$ C = 373 K, $\Lambda = 40.6 \text{ kJ/mol} \doteq 2.25 \text{ kJ/g}$

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p} = 28.3 \frac{\mathrm{K}}{\mathrm{bar}}$$
 bzw. $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = 35.3 \frac{\mathrm{hPa}}{\mathrm{K}}$





⁶Phasenübergänge 2. Ordnung haben einen Sprung bei der Wärmekapazität.

7.5 Der Joule-Thomson-Effekt

Schematischer Versuchsaufbau



Der Prozess verläuft spontan \Rightarrow Irreversible adiabatische Expansion.

Wie groß ist die entstehende Temperaturdifferenz $\Delta T = T_2 - T_1$ bei gegebener Druckdifferenz $\Delta p = p_2 - p_1$?

Finde die Größe $\left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)$ für die zu bestimmenden Randbedingungen:

Die Größen T_1 , p_1 und p_2 sind gegeben. Zur Berechnung von T_2 wird eine weitere bekannte Größe benötigt. Wir betrachten dazu die Energiebilanz des pro Zeiteinheit übertretenden Teilgases mit Volumen ΔV_1 im Behälter 1 und ΔV_2 in Behälter 2. Dieses erhält die Energie $p_1 \Delta V_1$ beim Austritt aus 1 und leistet die Arbeit $p_2 \Delta V_2$ beim Eintritt in 2. Demgemäß ist ⁷

$$\Delta U_2 = \Delta U_1 + p_1 \Delta V_1 - p_2 \Delta V_2 \qquad \Rightarrow \qquad \Delta U_2 + p_2 \Delta V_2 = \Delta U_1 + p_1 \Delta V_1 ,$$

d.h. die Enthalpie des Gases H = U + pV bleibt beim Übergang erhalten!

Bemerkung: Für ein *ideales Gas* können wir hier schon ohne Weiteres das Ergebnis nennen. Da die Enthalpie H nur von T abhängt (Gl. 6.10, S. 32), folgt aus $\Delta H = 0$ notwendigerweise $\Delta T = 0$.

Aus der Konstanz von H folgern wir

$$\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p = 0\;.\tag{7.21}$$

Damit können wir zunächst unmittelbar zeigen, dass der JOULE-THOMSON-Prozess tatsächlich irreversibel ist, denn es gilt wegen V > 0, T > 0 und dp < 0

$$\mathrm{d}S = -\frac{V}{T}\,\mathrm{d}p > 0\;. \tag{7.22}$$

Mit dem Differential für S(T, p) und den MAXWELL-Relationen (6.35) erhält man aus Gl. (7.21)

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$
(7.23)

$$= \frac{1}{T}c_p \cdot dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \tag{7.24}$$

$$\Rightarrow \quad \mathrm{d}H = c_p \,\mathrm{d}T + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] \,\mathrm{d}p = 0 \tag{7.25}$$

Joule-Thomson-Koeffizient

$$\mu_{\rm JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right]$$
(7.26)

⁷In der Drossel werden Strömungsgeschwindigkeit und Wärmeleitung des Gases als vernachlässigbar klein angenommen (adiabate Drosselung).

Ideales Gas

$$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V \quad \Rightarrow \quad \mu_{\rm JT} = 0 \quad \checkmark$$

Reales Gas. Es gibt Zustände, für die sich das Gas abkühlt, $\mu_{\rm JT} > 0$ als auch solche, für die es sich erwärmt, $\mu_{\rm JT} < 0$. Diese Zustände mit negativem und positivem JOULE-THOMSON-Effekt werden im p - V-Diagramm durch eine Kurve getrennt, die *Inversionskurve* $p_{\rm inv}(V)$ des Gases. Diese wird offenbar bestimmt durch die Forderung

$$\mu_{\rm JT} = 0$$
 . (7.27)

Für ein VAN-DER-WAALS-Gas mit n = 1 gilt näherungsweise für nicht zu große Dichten (nachrechnen!):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = R \left(p - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right)^{-1}$$
(7.28)

$$V = RT \left(p_{\rm inv} - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right)^{-1}$$
(7.29)

$$p_{\rm inv}(V) = \frac{2a}{Vb} - \frac{3a}{V^2}$$
(7.30)

$$\mu_{\rm JT} = \frac{1}{c_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right) \tag{7.31}$$

Setzen wir $\mu_{\rm JT} = 0$ erhalten wir die zum Inversionsdruck zugehörige Inversionstemperatur,

$$T_{\rm inv} \simeq \frac{2a}{Rb} \,. \tag{7.32}$$

Es gilt dann für die Ausgangstemperatur $T = T_1$:

$$T < T_{\text{inv}} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{H} > 0 \Rightarrow \underline{\text{Abk\"uhlung}} \qquad \qquad \begin{array}{c|c} \text{Gas} & T_{\text{inv}} \text{ in K} \\ \hline \text{He} & 30 \\ \text{He} & 30 \\ \text{He} & 30 \\ \text{He} & 200 \\ \text{N}_{2} & 620 \\ \hline \text{N}_{2} & 620 \\ \hline \text{nan die Gase H}_{2} \text{ oder He also durch den JOULE-THOMSON-Effekt} \\ \text{len, z.B. um sie zu verflüssigen, dann müssen sie zunächst mittels} \\ \end{array}$$

Will man die Gase H₂ oder He also durch den JOULE-THOMSON-Effekt abkühlen, z.B. um sie zu verflüssigen, dann müssen sie zunächst mittels anderer Verfahren von Raumtemperatur auf unter T_{inv} gekühlt werden, ansonsten erwärmen sie sich!

(Demtröder, S.314)

Anwendungen:

- Verflüssigung von Gasen (LINDE-Verfahren)
- Kühlschrank, Klimaanlage

8 Lösungen

Bisher wurden *reine Stoffe* behandelt. *Lösungen* sind dagegen homogene Mischungen verschiedener Substanzen. Oft ist ein Stoff mit niedriger Konzentration in einem geeigneten *Lösungsmittel* gelöst (Wasser, Alkohole, Öle, etc.).

Hie werden einige grundlegende thermodynamische Eigenschaften von *wässrigen Lösungen* mit Stoffen *niedriger Konzentration* behandelt. Zur Charakterisierung muss neben Druck und Temperatur auch die Konzentration der Bestandteile bekannt sein.

8.1 Der osmotische Druck

Eine Wand heißt semipermeabel, wenn sie nur für einen Bestandteil der Lösung durchlässig ist (z.B. nur für kleinere Moleküle, hydrophobe oder hydrophile Moleküle, etc.). Für den Fall der PFEFFER*schen Zelle* durchdringt nur das Lösungsmittel die Membran. In der Lösung erhöht sich als Folge der Druck, der bestimmt wird anhand der Höhe h der Wassersäule, $\Delta p = \rho g h$ mit der Dichte ρ der Lösung. Im Gleichgewicht ist der Überdruck gleich dem osmotischen Druck (ohne Beweis)



$$p_{\rm osm} = \frac{N}{V} \, k \, T \tag{8.1}$$

mit TeilchendichteN/Vdes im Lösungsmittel gelösten Stoffs. Eine dazu äquivalente Formulierung ist das Gesetz von VAN'T HOFF

$$p_{\rm osm} V = n \, R \, T \tag{8.2}$$

mit der Molzahl n des gelösten Stoffs. Der Druck der in der Zelle gelösten Moleküle auf die für sie undurchdringliche Wand ist gleich dem eines idealen Gases ohne Lösungsmittel. Für niedrige Konzentrationen ist er *unabhängig vom gelösten Stoff*.

Beachte: Die Größen N/V und n beziehen sich auf die Zahl der freien Teilchen in der Lösung (Dissoziation, z.B. pro NaCl-Molekül zwei Teilchen!).

Der osmotische Druck ist Folge des 2. Hauptsatzes: Im Gleichgewicht wird die potentielle Energie des Systems erhöht, da so die Entropie des Gesamtsystems größer wird (die freie Enthalpie wird minimiert). Die Entropie wächst, wenn sich die Konzentrationen der Lösungen angleichen (die Lösung wird verdünnt).

Beispiel: Isotonische Lösung von NaCl; entspricht $\sim 9\,{\rm g/L}$.

8.2 Dampfdruckerniedrigung

Die PFEFFERsche Zelle werde in ein rundherum geschlossenes Gefäß gesetzt. Die Pegelhöhe des reinen Lösungsmittels (0) sei auf der Höhe Null, $h_0 = 0$, der Pegel der Lösung (1) in der Höhe $h_1 = h$. Darüber ist dann der ganze Raum mit dem Dampf des Lösungsmittels erfüllt. Wir betrachten den *Dampfdruck des Lösungsmittels* beider Flüssigkeiten, p_0 und p_1 . Für den Gleichgewichtszustand im Dampfraum wird gefordert, dass die von p_0 und p_1 jeweils allein erzeugten Drucke in gleicher Höhe identisch sind, also mit der barometrischen Höhenformel

$$p_1 = p_0 \,\mathrm{e}^{-Mgh/RT}$$

mit der Molmasse M des Lösungsmittels. Zusammen mit dem osmotischen Druck p_{osm} erhält man daraus für die Änderung des Dampfdrucks der Lösung mit der Molzahl n_0 des reinen Lösungsmittels (ohne Beweis)

$$\ln \frac{p_0}{p_1} = \frac{n}{n_0} \tag{8.3}$$

und durch Entwicklung des Logarithmus das RAOULTsche Gesetz

$$\frac{\Delta p}{p_0} = -\frac{n}{n_0} \tag{8.4}$$

Direkte Folgen der Dampfdruckerniedrigung sind die Siedepunkterhöhung und die Gefrierpunktsenkung für die Lösung im Vergleich zum reinen Lösungsmittel. Mit der molaren Verdampfungswärme Λ_S und der molaren Schmelzwärme Λ_G gelten:

Siedepunkterhöhung:
$$\Delta T_S = +\frac{RT_S^2}{\Lambda_S} \frac{n}{n_0}$$
(8.5)

Gefrierpunkterniedrigung:
$$\Delta T_G = -\frac{RT_G^2}{\Lambda_G} \frac{n}{n_0}$$
(8.6)

Anwendungen:

- Experimentelle Bestimmung des Molekulargewichts.
- Auflösen von Eis auf Straßen und Gehwegen; Frostschutzmittel.
- Erzeugung "tiefer" Temperaturen durch Mischen von Eis und z.B. Alkohol ($< -20^{\circ}$ C).

Für H₂O ist: $\Lambda_S = 2257 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$; $\Lambda_G = 333.5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$

9 Transportvorgänge

Bislang wurden im Wesentlichen Gleichgewichtsvorgänge betrachtet. Darüber hinaus sind folgende Fragen besonders relevant:

• Wie schnell stellt sich ein Gleichgewicht ein, wenn z.B. zwei Gase mit Temperaturen T_1 und T_2 in Kontakt gebracht werden?

 \Rightarrow Wärmeleitung

• Wie schnell stellt sich eine Gleichverteilung der Teilchendichten ein, wenn zB. zwei Gase mit N_1/V und N_2/V in Kontakt gebracht werden?

 \Rightarrow Diffusion

Zur Beschreibung der Transportvorgänge werden die Kontinuitätsgleichungen verwendet (Erhaltungssätze).

9.1 Kontinuitätsgleichungen

Zur Erinnerung: Ladungserhaltung in der Elektrodynamik

Aus den MAXWELL-Gleichungen folgt

$$\operatorname{div}\vec{j} + \frac{\partial\rho}{\partial t} = 0 \tag{9.1}$$

 mit

$$\rho \stackrel{\circ}{=} \text{Ladungsdichte} ; [\rho] = \frac{\text{As}}{\text{m}^3}$$

 $\vec{j} \stackrel{\circ}{=} \text{Stromdichte} ; [j] = \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$

Integriere über Volumen V:

$$\int_{V} \operatorname{div} \vec{j} \, \mathrm{d}V + \frac{\partial}{\partial t} \int_{V} \rho \, \mathrm{d}V \quad = \quad \oint_{A} \vec{j} \, \mathrm{d}\vec{A} + \frac{\partial}{\partial t} \int_{V} \rho \, \mathrm{d}V \quad = \quad I + \dot{Q} \quad = \quad 0$$

(Die Richtung von I zeigt aus dem Volumen heraus.)

Ladungserhaltung: Die Abnahme von Q im Volumen V ist gleich dem Abfluss I durch die umgrenzende Fläche A,

$$I = -\dot{Q}$$
 .

Analog: Thermische Energie $U_T = \int_V u(T) \, \mathrm{d}V$

$$u \stackrel{}{=} \text{thermische Energiedichte}$$
; $[u] = \frac{J}{m^3}$
 $\vec{w} \stackrel{}{=} \text{Wärmestromdichte}$; $[w] = \frac{W}{m^2}$

Dann gilt ohne Anwendung von Arbeit die Energieerhaltung

$$\operatorname{div} \vec{w} + \frac{\partial u}{\partial t} = 0 \ . \tag{9.2}$$

Analog: Teilchenzahl $N = \int_V n(x, y, z) \, \mathrm{d}V$

$$n \stackrel{\circ}{=} \text{Teilchenzahldichte}$$
; $[n] = \frac{1}{\text{m}^3}$
 $\vec{i} \stackrel{\circ}{=} \text{Teilchenstromdichte}$; $[i] = \frac{1}{\text{s}\,\text{m}^2}$

Es gilt der Erhaltungssatz (Massen, Ladungen, etc.)

$$\operatorname{div}\vec{i} + \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \ . \tag{9.3}$$

9.2 Allgemeine Wärmeleitung

Wärme fließt nur, wenn eine Temperaturdifferenz ΔT an verschiedenen Orten mit Distanz Δx vorliegt, daher gilt für die Wärmestromdichte

$$w \propto \frac{\Delta T}{\Delta x}$$
 (Gradient)

Ansatz:

$$\vec{w} = -\kappa \operatorname{grad} T$$
 ; $[\kappa] = \frac{W}{Km}$ (9.4)

mit der (materialspezifischen) Wärmeleitfähigkeit κ . Es kann gelten $\kappa = \kappa(T)$.

Einsetzen in die Kontinuitätsgleichung ergibt

$$\operatorname{div}\left(-\kappa \operatorname{grad} T\right) + \frac{\partial u}{\partial t} = 0 . \tag{9.5}$$

Mit der Wärmekapazität pro Volumen \tilde{c} folgt dann für $\tilde{c} \neq \tilde{c}(T)$ sowie $\kappa \neq \kappa(T)$ die Wärmeleitungsgleichung

$$\Delta T - \frac{\tilde{c}}{\kappa} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \tag{9.6}$$

Beispiel: Wärmegradient in Metallstab

Ein wärmeleitender Metallstab der Länge L steht in Wärmekontakt zu zwei (unendlich großen) Wärmebädern der Temperaturen T_1 und $T_2 > T_1$.

Für die eindimensionale Wärmeleitung gilt

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{\tilde{c}}{\kappa} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 . \qquad (9.7)$$

Nach einiger Zeit wird sich im Stab ein stationäres Gleichgewicht einstellen, d.h. die Temperaturverteilung im Stab wird konstant, $\partial T/\partial t = 0$. Es folgt

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \Rightarrow \quad T(x) \text{ ist linear!}$$



Beispiel: Wärmeleitfähigkeit idealer Gase

$$\kappa = \frac{25\pi}{64} \cdot \underbrace{\frac{N}{V} \frac{3}{2}}_{\tilde{c}} k \cdot \lambda \cdot \bar{v} \qquad (Theorie \ von \ \text{Enskog})$$
(9.8)

Die Wärmeleitfähigkeit ist unabhängig von N/V, da $\lambda \propto V/N!$ Erst wenn bei sehr niedriger Dichte N/V die freie Weglänge λ die Größenordnung der Gefäßabmessungen erreicht, kann die Wärmeleitfähigkeit κ kleiner werden (Wärmeisolierung durch Vakuum). In diesem Druckbereich wird die Wärmeleitfähigkeit zur Messung des Drucks benutzt (PIRANI-Vakuummeter). **Simulation:** 2D-Gas $(T_1 = 0^{\circ}C, T_2 = 100^{\circ}C)$



9.3 Diffusion

Teilchen in "thermischer Bewegung" $(E_{kin} \sim kT)$ ändern unregelmäßig Richtung und Betrag ihrer Geschwindigkeit. Dabei breiten sie sich ohne äußere Einwirkung im gesamten erreichbaren Raum aus und gleichen Konzentrationsunterschiede aus.



Wie hängen Teilchenstromdiche \vec{i} und Teilchendichte n voneinander ab? Ansatz:

$$\vec{i} = -D \operatorname{grad} n$$
 1. FICKsches Gesetz (9.9)

mit dem materialspezifischen Diffusionskoeffizient D, $[D] = m^2/s$. Es kann gelten D = D(n). Einsetzen in Kontinuitätsgleichung:

$$0 = \operatorname{div} \vec{i} + \frac{\partial n}{\partial t}$$
$$= \operatorname{div} (-D \operatorname{grad} n) + \frac{\partial n}{\partial t}$$

Wenn $D \neq D(n)$, dann folgt die Diffusionsgleichung

$$\Delta n - \frac{1}{D} \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \qquad 2. \text{ Ficksches Gesetz} \qquad (9.10)$$

Das Gesetz gilt nicht nur für Gase. Es ist mathematisch völlig äquivalent zur Wärmeleitungsgleichung.

Beispiel: Spezielle Lösung der Diffusionsgleichung (2D)

Die anfängliche Verteilung bei t = 0 sei eine GAUSS-Verteilung. In Polarkoordinaten gilt

$$n(r,t=0) = \frac{N}{2\pi\sigma_0^2} e^{-r^2/2\sigma_0^2}$$
(9.11)

mit der Gesamtteilchenzahl ${\cal N}.$

Wie ändert sich die Verteilung für t > 0?

Lösung: (nachrechnen!)

$$\Delta n - \frac{1}{D} \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \tag{9.12}$$

$$\Rightarrow \qquad n(r,t) = \frac{N}{2\pi\sigma^2(t)} e^{-r^2/2\sigma^2(t)} \qquad \text{mit} \quad \sigma^2(t) = \sigma_0^2 + 2Dt \qquad (9.13)$$



Beispiel: Diffusion mikroskopischer Teilchen

Mikroskopisch kleine Teilchen in Flüssigkeit bewegen sich völlig unregelmäßig (BROWNsche Bewegung). In einem Gravitationsfeld (in x-Richtung) bei konstanter Temperatur haben sie die Teilchenzahldichte

$$n(x) = n_0 \cdot \mathrm{e}^{-mgx/kT} \ . \tag{9.14}$$

Zur Bestimmung ihres Diffusionskoeffizienten D betrachten wir die auftretenen Teilchenflüsse:

1) Die gehemmte Fallbewegung (STOKESsche Reibung) führt zur Teilchengeschwindigkeit

$$v_{\rm G} = B m g$$
 (mit, Beweglichkeit" B) (9.15)

$$j_{\rm G} = n(x) v_{\rm G} \tag{9.16}$$

2) Diffusion aufgrund des Teilchenzahlgradienten ergibt

$$j_{\rm D} = -D \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} \stackrel{!}{=} -\frac{mgD}{kT}$$

$$\tag{9.17}$$

Im Gleichgewicht muss gelten

$$j_{\rm G} + j_{\rm D} = 0 \quad \Rightarrow \quad D = B \, k \, T \; .$$

$$\tag{9.18}$$

Für STOKEsscher Reibung mit Viskosität η und Teilchenradius *a* ist die Beweglichkeit bekannt, $B = 1/6\pi\eta a$. Damit erhält man den *Diffusionskoeffizienten D* für eindimensionale Bewegung:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \ . \tag{9.19}$$

Wie weit bewegt sich ein Teilchen *im Mittel* von seinem Ursprungsort weg? Aus Symmetriegründen gilt $\langle x \rangle = 0$. Relevant ist daher das *mittlere Verschiebungsquadrat* $\langle x^2 \rangle$. Als *Ergebnis* erhält man

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt . \tag{9.20}$$

Damit wird (allgemein mit Raumdimension d)

$$\langle r^2 \rangle = d \cdot \frac{kT}{3\pi\eta a} \cdot t \ . \tag{9.21}$$

Bei Diffusion skaliert die Reichweite der Bewegung also mit $\sigma \propto \sqrt{t}$. Im Falle einer ballistischen Bewegung (freier Flug) gilt dagegen $\sigma \propto t$.

Anwendungen: Größenbestimmung mikroskopischer Teilchen, Viskositätsbestimmung.

10 Das Plancksche Strahlungsgesetz

Beobachtung: Zwei Körper mit anfänglich verschiedener Temperatur können im Vakuum mittels Strahlung Wärme austauschen und so in ein thermisches Gleichgewicht gelangen.

Folgerung:

Elektromagnetische Strahlung überträgt Entropie!

Hypothese: Elektromagnetische Strahlung mit Energiedichte

$$u = \frac{1}{2}\vec{E}\vec{D} + \frac{1}{2}\vec{B}\vec{H}$$
(10.1)

erfüllt beide Hauptsätze der Thermodynamik.

Beleg: Experimentell zeigte STEFAN 1879, dass die totale Energiedichte u als Funktion der Temperatur T des Wärmestrahlers in guter Übereinstimmung ist mit der Beziehung $u(T) \propto T^4$.

BOLTZMANN bewies diesen Zusammenhang folgendermassen: Für den Strahlungsdruck p thermischer Strahlung und deren Strahlungsdichte gilt (MAXWELL, 1873)

$$p = \frac{1}{3}u$$
 ; $u = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ (10.2)

Mittels Anwendung der Relation (6.39) zwischen U und p folgt dann sofort

$$u = \frac{1}{3} \left(T \frac{\partial u}{\partial T} - u \right) \qquad \Rightarrow \qquad T \frac{\partial u}{\partial T} = 4 \, u \qquad \Rightarrow \qquad u(T) \propto T^4 \tag{10.3}$$

Die Thermodynamik steht also soweit in Einklang mit der MAXWELLschen Elektrodynamik. Daraus ergibt sich unmittelbar die grundlegende Frage:

Welches Spektrum hat die Strahlung eines "Schwarzen Körpers" der Temperatur T?

Ein "Schwarzer Körper" absorbiert alle auf ihn fallende Strahlung vollständig. Die gesamte emittierte Strahlung ist allein von der Temperatur abhängig. (KIRCHHOFF, 1860)

Gesucht wird dessen spektrale Energiedichte $w(\nu, T)$ als Funktion von T und der Frequenz ν mit

$$u(T) = \int_0^\infty w(\nu, T) \,\mathrm{d}\nu \,\,. \tag{10.4}$$

Ist diese bekannt, können daraus alle weiteren thermodynamischen Zustandsgrößen der Strahlung bestimmt werden (z.B. Entropie).

10.1 Die Hohlraumstrahlung

Der oben definierte "Schwarze Körper" ist eine Idealisierung, d.h. es existiert kein Material mit den geforderten Eigenschaften. Es ist daher zunächst unklar, auf welche Weise die Strahlung schwarzer Körper experimentell bestimmt werden kann.

Definition: $P_s(\nu, T)$ sei die spektrale Strahlungsleistung eines schwarzen Körpers. Dann ist der spektrale Emissionsgrad $E(\nu, T)$ eines beliebigen Körpes K gegeben durch

$$E_k(\nu, T) = \frac{P_k(\nu, T)}{P_s(\nu, T)} .$$
(10.5)

Kirchhoffsches Strahlungsgesetz

Bei gegebener Frequenz ν und Temperatur T ist der spektrale Emissionsgrad $E(\nu, T)$ eines beliebigen Körpers gleich seinem spektralen Absorptionsgrad $A(\nu, T)$.

In anderen Worten: Nur in den Frequenzbereichen des Spektrums, in denen ein Stoff Licht absorbieren kann, wird er auch thermische Strahlung erzeugen.

Beispiel: Atmosphärische Gegenstrahlung⁸



Es kann jedoch auf Basis des KIRCHHOFFschen Strahlungsgesetzes gezeigt werden, dass in einem Hohlraum, dessen Wände für Licht undurchlässig sind, die Strahlung in diesem Hohlraum der eines Schwarzen Körpers entspricht. Ein *kleines Loch in einem großen Hohlraum* ist demnach bezüglich seines Emissionsgrades aquivalent zu der Fläche eines schwarzen Körpers gleicher Temperatur.

Experimentelle Realisierung der Schwarzkörperstrahlung

Die Strahlung in einem Hohlraum mit Wänden konstanter Temperatur und endlichem Absorptionsgrad ist dieselbe, als wenn die umgebenden Wände vollkommen schwarz sind; sie hängt nur von der Temperatur, nicht von der Beschaffenheit der Wände ab. (KIRCHHOFF, 1859)

Beweis: Betrachte einen geschlossenen Hohlraum im Temperaturgleichgewicht. Die Wände seien bei allen Frequenzen ν für Strahlung undurchlässig, der spektrale Absorptionsgrad $1 > A(\nu, T) > 0$ aber beliebig. Wie groß ist dann bei gegebener Frequenz ν die Emissionsleistung des Flächenelements F_1 nach Reflexion an den Elementen F_2, F_3, \ldots, F_n ?

Mit der Leistung P_s eines schwarzen Strahlers und dem Reflexionsgrad R = 1 - A folgt

$$P = E \cdot P_s$$

$$P_2 = R \cdot P + P$$

$$P_3 = R \cdot P_2 + P = R^2 \cdot P + R \cdot P + P$$

$$\vdots \qquad \vdots$$

$$P_n = \sum_{i=0}^{n-1} R^i \cdot P = \frac{1 - R^n}{1 - R} \cdot P$$



⁸Quelle: Wikipedia, Atmosphärische Gegenstrahlung

Mit $n \to \infty$ und R < 1 folgt

$$P_{\infty} = \frac{P}{1-R} = \frac{EP_s}{A} \implies P_{\infty} = P_s \qquad \checkmark \tag{10.6}$$

Messung der Hohlraumstrahlung

(WIEN, LUMMER, PRINGSHEIM, KURLBAUM, RUBENS, 1895-1900)



10.2 Theorie

Aus geschichtlicher Perspektive hat es mehrerer Schritte bedurft, eine mit dem Experiment übereinstimmende Theorie der Strahlung schwarzer Körper zu entwickeln. Für den entscheidenden letzten Schritt musste PLANCK den scheinbar sicheren Boden der klassischen Physik verlassen und die Quantisierung der Energie postulieren, $E = h \nu$. Diese Quantenhypothese (1900) markiert den Beginn einer revolutionären Entwicklung in der Physik, die mit der Quantenmechanik (ca. 1927) einen ersten Abschluß fand.⁹

STEFAN-BOLTZMANN-Gesetz (1879-1884):
$$\int_0^\infty w(\nu, T) \,\mathrm{d}\nu \propto T^4$$
(10.7)

Folgt unmittelbar aus thermodynamischen Grundgleichungen und MAXWELL-Gleichungen.

WIENsches Verschiebungsgesetz (1894):
$$w(\nu, T) \propto \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right)$$
 (10.8)

Betrachtung der Arbeit und Entropie von Hohlraumstrahlung in einem verspiegelten Raum unter Beachtung thermodynamischer Grundsätze (z.B. STEFAN-BOLTZMANN-Gesetz). Folgerung für die Wellenlänge beim Maximum der Energiedichte: $\lambda_{\max} \cdot T = \text{const.}$

WIENsches Strahlungsgesetz (1896):
$$w(\nu, T) = a_1 \nu^3 \exp\left(-a_2 \frac{\nu}{T}\right)$$
 (10.9)

Sehr gute Übereinstimmung mit Experiment für hohe Frequenzen. PLANCK (1900) bestätigt das Gesetz durch eine erste, auf Strahlungsentropie basierende Theorie. Präzise Messungen von RU-BENS (1900) zeigen jedoch signifikante Abweichungen bei niedrigen Frequenzen.

RAYLEIGH-JEANS-Gesetz (1900):
$$w(\nu, T) = \frac{8\pi k}{c^3} \nu^3 \cdot \frac{T}{\nu}$$
 (10.10)

Sehr gute Übereinstimmung mit RUBENS Messungen für niedrige Frequenzen.

 $^{^{9}\}mathrm{Im}$ Anhang A.3 finden Sie eine kurze Tabelle zur Entdeckungsgeschichte.

PLANCKsches Strahlungsgesetz (1900):

$$w(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1}$$
(10.11)

Zunächst Interpolation von WIENscher Strahlungsgleichung und RAYLEIGH-JEANS-Gesetz ("... glücklich geraten."). Anschließend Rechtfertigung mittels BOLTZMANNS Gleichung für die Entropie $(S = k \log W)$ und Quantenhypothese $E = h\nu$ mit der PLANCKschen Konstanten $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Js ("Akt der Verzweiflung").

Warum gelingt eine mit der Thermodynamik vereinbare theoretische Beschreibung nur auf Basis der Quantenhypothese?

 \longrightarrow Betrachte Herleitung des RAYLEIGH-JEANS-Gesetz.

10.2.1 Rayleigh-Jeans-Gesetz

Betrachte alle möglichen Strahlungsmoden (Freiheitsgrade) in einem verspiegelten Würfel mit Seitenlänge L. Die Moden in x-,y- und z-Richtung sind voneinander unabhängig. Die möglichen diskreten Moden sind dann stehende Wellen mit¹⁰

$$k_{x} = m_{x} \frac{\pi}{L} ; m_{x} = 0, 1, 2, \dots$$

$$k_{y} = m_{y} \frac{\pi}{L} ; m_{y} = 0, 1, 2, \dots$$

$$k_{z} = m_{z} \frac{\pi}{L} ; m_{z} = 0, 1, 2, \dots$$

$$\left. \right\}$$
(10.12)



Zustandsdichte im \vec{k} -Raum

 \ldots mit Faktor 2 für zwei Polarisationsrichtungen pro Mode folgt:

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}V_k} = \frac{2}{\left(\pi/L\right)^3} = 2\left(\frac{L}{\pi}\right)^3 \tag{10.13}$$

mit dem Volumen im \vec{k} -Raum

$$\mathrm{d}V_k = \mathrm{d}k_x \,\mathrm{d}k_y \,\mathrm{d}k_z \,. \tag{10.14}$$

Zustandsdichte im Frequenzraum

Alle Moden bis zum Wert $k = |\vec{k}|$ liegen in einem Segment V_k des Kugelvolumens mit Radius k

$$V_k = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi k^3 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}V_k = \frac{1}{2} \pi k^2 \,\mathrm{d}k \tag{10.15}$$

Es folgt für die Modendichte hinsichtlich der Raumfrequenzen

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}k} = \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}V_k} \cdot \frac{\mathrm{d}V_k}{\mathrm{d}k} = \frac{L^3}{\pi^2} k^2 \tag{10.16}$$

Mit der Dispersionsrelation $\nu = ck/2\pi$ und Division durch $V = L^3$ folgt für die Zustandsdichte bzgl. ν

$$\rho(\nu) = \frac{1}{V} \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\nu} = \frac{8\pi\,\nu^2}{c^3} \tag{10.17}$$





 $^{^{10}}$ Es können auch laufende Wellen betrachtet werden. Dann müssen aber andere Randbedingungen und ein größerer \vec{k} -Raum betrachtet werden. Das Ergebnis ist dasselbe.

Der Gleichverteilungssatz (vgl. Kap. 3.3) angewendet auf elektromagnetische Wellen lautet

Im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur T hat jede Strahlungsmode zwei Freiheitsgrade und damit die Energie kT!

Damit erhalten wir schließlich das RAYLEIGH-JEANS-Gesetz

$$w(\nu,T) = \rho(\nu) \cdot kT = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 kT$$
(10.18)

Folgerung: Mit dem RAYLEIGH-JEANS-Gesetz steigt die Energiedichte kontinuierlich mit der Frequenz ("UV-Katastrophe"). Auf der Basis der klassischen Thermodynamik ist dieses Ergebnis das einzig mögliche.

Ausweg - Quantenhypothese:

Moden hoher Frequenz werden thermisch nicht angeregt, da die Energie kT kleiner als die erforderliche Mindestenergie $h\nu$ ist.

10.2.2 Die Lösung von Planck

PLANCKS Quantenhypothese besagt

Die Wände des Hohlraums bestehen aus N Oszillatoren, die nur ganz-zahlige Vielfache der Energie $h\,\nu$ absorbieren.

Historisch gesehen hat PLANCK auf Basis des BOLTZMANNschen Ausdrucks $S = k \log W$ die Entropie der Hohlraumstrahlung abgeleitet. Hier folgen wir einem einfacheren Weg:

\dots, N_j, \dots Dann gilt im thermischen Gleichgewicht	
$\frac{N_j}{N_0} = \mathrm{e}^{-jh\nu/kT}$	(10.19)

Die Besetzungszahlen der quantisierten Zustände seien N_0 ,

Die Gesamtzahl ${\cal N}$ der Oszillatoren ist

 $N_{1},.$

$$N = N_0 \sum_{j=0}^{\infty} e^{-j \, h\nu/kT}$$
(10.20)

Die mittlere Besetzungszahl ist dann

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} j N_j}{N} = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} j e^{-j h\nu/kT}}{\sum_{j=0}^{\infty} e^{-j h\nu/kT}}$$
(10.21)

Mit der geometrischen Reihe führt das zu ¹¹

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\mathrm{e}^{h\nu/kT} - 1} \tag{10.22}$$

Zusammen mit der Zustandsdichte $\rho(\nu)$ (vgl. Kap. 10.2.1) erhält man dann für die spektrale Energiedichte

$$w(\nu,T) = \rho(\nu) \cdot \langle n \rangle \, h\nu = \frac{8\pi \, \nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\mathrm{e}^{h\nu/kT} - 1} \qquad \checkmark \tag{10.23}$$

 $2 h\nu \begin{bmatrix} N_2 & E_2 \\ N_1 & E_1 \\ N_0 & E_0 \end{bmatrix}$

¹¹Siehe A.2 für die ausführliche Rechnung.

Darstellungen der Energiedichte 10.3

WIEN konnte schon vor Kenntnis der genauen Gestalt der spektralen Energiedichte zeigen, dass in $w(\nu, T)$ die Temperaturabhängigkeit nur als Verhältnis ν/T eingeht. Damit war es möglich, das Maximum der spektralen Energiedichte als Funktion von T anzugeben. Er erhielt das WIENsche Verschiebungsgesetz

$$\frac{\nu_{\rm max}}{T} = 5.879 \cdot 10^{10} \,\frac{\rm Hz}{\rm K} \,. \tag{10.24}$$

Die spektrale Energiedichte kann mit der Dispersionsbeziehung elektromagnetischer Strahlung auch als Funktion der Wellenlänge λ dargestellt werden. Zu berücksichtigen ist beim Variablenwechsel, dass sich die spektrale Energiedichte auf ein Frequenzintervall bezieht, $w(\nu, T) = du/d\nu$. Es gilt

$$w(\lambda,T) = \frac{8\pi c^2}{\lambda^5} \frac{hc}{\mathrm{e}^{hc/kT\lambda} - 1}$$
(10.25)

und für das WIENsche Verschiebungsgesetz ($\lambda_{\max} \cdot \nu_{\max} \neq c$!)

$$\lambda_{\max} \cdot T = 2.898 \cdot 10^{-3} \,\mathrm{m\,K} \,. \tag{10.26}$$

Für beide Darstellungen ist natürlich das Integral über ein äquivalentes Intervall, also die Energiedichte in diesem Intervall, identisch. Die gesamte Energiedichte als Funktion der Temperatur ist mit der STEFAN-BOLTZMANN-Konstanten σ gegeben durch

$$u(T) = \int_{0}^{\infty} w(\nu, T) \,\mathrm{d}\nu = \frac{4}{c} \,\sigma \,T^4 \qquad ; \quad \sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} = 5.6704 \cdot 10^{-8} \,\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m}^2 \mathrm{K}^4} \,. \tag{10.27}$$

In Experimenten wird nicht direkt die spektrale Energiedichte eines thermischen Strahlers gemessen, sondern seine spektrale Strahldichte $L(\nu, T)$ ("Helligkeit"). Diese gibt an, welche Strahlungsleistung der Körper bei der Frequenz ν in eine gegebene Richtung (θ, φ) pro Fläche, Raumwinkel und Frequenzbreite aussendet. Die spektrale Strahldichte $L(\nu, T)$ in den Raumwinkel 1 ist für einen schwarzen Körper im Vakuum mit der spektralen Energiedichte verknüpft durch die Gleichung

$$L(\nu, T) = \frac{c}{4\pi} w(\nu, T) .$$
(10.28)

Die gesamte Strahlungsleistung pro Fläche in den über der Oberfläche liegenden Halbraum des schwarzen Körpers ist gegeben durch

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}A} = \pi \int_{0}^{\infty} L(\nu, T) \,\mathrm{d}\nu = \frac{c}{4} \int_{0}^{\infty} w(\nu, T) \,\mathrm{d}\nu = \sigma \,T^4 \,.$$
(10.29)

Diese Beziehung ist (im engeren Sinne) bekannt als das STEFAN-BOLTZMANN-Gesetz.



Beispiel: Spektrale Energiedichte für $T_s = 5800 \,\mathrm{K}$ (Oberflächentemperatur der Sonne)

10 DAS PLANCKSCHE STRAHLUNGSGESETZ

Die Frequenz ν ist in der Einheit "Wellenzahl" bzw. cm⁻¹ angegeben. Die Umrechnung der Zahlenwerte zwischen Wellenlänge in μ m und Frequenz in cm⁻¹ ist

$$\frac{\nu}{\rm cm^{-1}} = 10000 \,\frac{\mu \rm m}{\lambda} \;.$$
(10.30)

Die grauen Bereiche kennzeichnen jeweils den sichtbaren Spektralbereich (400 – 700 nm). Das Maximum der spektralen Energiedichte liegt als Funktion der Frequenz außerhalb des sichtbaren Spektrums, im Gegensatz zum Maximum für die Energiedichte als Funktion der Wellenlänge. Die spektrale Energiedichte integriert über den sichtbaren Bereich sowie die gesamte Energiedichte sind

$$u_{\rm vis}(T_s) = 0.315 \,\frac{\rm J}{\rm m^3}$$
; $u_{\rm ges}(T_s) = 0.856 \,\frac{\rm J}{\rm m^3}$. (10.31)

Damit liegt 36.8% der Strahlungsenergie der Sonne im sichtbaren Spektralbereich.

A Anlage

A.1 Spektrale Dichtefunktionen

Die Gesamtintensität des Lichts verteilt sich auf einen kontinuierlichen Frequenzbereich. Die Intensität $\tilde{g}(\omega_0)$ an einer singulären Frequenz ω_0 ist daher infinitesmal klein, $\tilde{g}(\omega_0) \to d\tilde{g}(\omega_0)$.

Erst durch Integration über ein endliches Frequenzintervall $\Delta\omega$ erhält man einen endlichen (messbaren) Wert:

$$\tilde{G}(\omega,\omega+\Delta\omega) = \int_{\omega_0}^{\omega+\Delta\omega} \mathrm{d}\tilde{g}(\omega)$$

Für ein genügend kleines Intervall $\Delta \omega$ wird \tilde{G} linear mit $\Delta \omega$ wachsen, so dass wir definieren

$$d\tilde{g}(\omega) = \tilde{f}(\omega) d\omega$$
 bzw. $\tilde{f}(\omega) = \frac{d\tilde{g}(\omega)}{d\omega}$

 mit

$$\tilde{G}(\omega_0, \omega_0 + \Delta \omega) = \int_{\omega_0}^{\omega + \Delta \omega} \tilde{f}(\omega) \, \mathrm{d}\omega = \tilde{f}(\omega_0) \Delta \omega$$

Die spektrale Dichte $\tilde{f}(\omega_0)$ hat bei ω_0 einen endlichen Wert und durch Multiplikation mit einem Frequenzintervall $\Delta \omega$ liefert sie die gesuchte Intensität \tilde{G} .

Bei der Messung eines Spektrums ist $\Delta \omega$ die gewählte spektrale Auflösung und $\tilde{G}(\omega, \omega + \Delta \omega)$ die bei der Frequenz ω gemessene Intensität.

A.2 Berechnung der mittleren Besetzungszahl

Die folgende Zwischenrechnung bezieht sich auf die Berechnung der Besetzungszahlen der quantisierten Zustände für die PLANCKsche Strahlungsformel (Kap. 10.2.2, S. 56)

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{j} j e^{jx}}{\sum_{j} e^{jx}} \quad \text{mit} \quad x = -\frac{h\nu}{kT}$$

$$\sum_{j} (e^{x})^{j} = \frac{1}{1 - e^{x}}$$

$$\sum_{j} j e^{jx} = \sum_{j} \frac{d}{dx} (e^{x})^{j}$$

$$= \frac{d}{dx} (1 - e^{x})^{-1}$$

$$= \frac{e^{x}}{(1 - e^{x})^{2}}$$

$$\langle n \rangle = \frac{e^{x}}{1 - e^{x}} = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

A.3 Zur Entdeckungsgeschichte des Strahlungsgesetzes

1823-26	Thermoelement und Thermosäule	SEEBECK, MELLONI, NOBILI
1842-47	Allgemeiner Energieerhaltungssatz	Mayer, Joule, Helmholtz
1850-65	Erster und Zweiter Hauptsatz	CLAUSIUS
1859	Spektralanalyse	Kirchhoff, Bunsen
1859-62	KIRCHHOFFsche Strahlungsgesetze – Definition und Eigenschaften Schwarzer Körper	Kirchhoff
1870	Glühlampen mit Brenndauern $<10{\rm h}$	
1879-84	Stefan-Boltzmann-Gesetz	Stefan, Boltzmann
1878	Bolometer	LANGLEY
1880	Erste dauerhaft brauchbare Glühlampen (Kohlefaden)	Edison, Swan
1888	Entdeckung elektromagnetischer Wellen	Hertz
1888	Gründung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin (Erster Präsident: HELMHOLTZ)	
1894	WIENsches Verschiebungsgesetz	WIEN
1895	Experimentelle Realisierung der Hohlraumstrahlung	Lummer, Pringsheim
1896	Heuristische Bestimmung der spektralen Strahlungsverteilung	Paschen
1896	WIENsches Strahlungsgesetz (auf Basis molekularkinetischer Betrachtungen - MAXWELL-Verteilung)	WIEN
1899	Präzisionsmessungen der Hohlraumstrahlung	Lummer
1899	Bestätigung des WIENschen Strahlungsgesetzes (auf Ba- sis des Zweiten Hauptsatzes - Entropie elektromagnetischer Strahlung)	Planck
1900-05	RAYLEIGH-JEANS-Gesetz	Rayleigh, Jeans
1900	Vermessung langwelliger elektromagnetischer Strahlung ("Reststrahlenbande")	Rubens, Kurlbaum
1900	Aufstellung des PLANCKschen Strahlungsgesetzes ("glück- lich geraten")	Planck
1900	Begründung des Strahlungsgesetzes unter Benutzung der BOLTZMANNschen Entropieformel und der Quantenhypothe- se ("Akt der Verzweiflung")	Planck
1911	Nobelpreis für Wilhelm Wien	
1917	Ableitung der Planckschen Strahlungsformel (Einstein-Koeffizienten)	Einstein
1918	Nobelpreis für Max Planck	
1921	Nobelpreis für Albert Einstein (für die Theorie des Photoeffekts)	
1924	Herleitung des PLANCKschen Strahlungsgesetzes im Rah- men der statistischen Mechanik unter Annahme identischer Teilchen	Bose