Chemische Thermodynamik

Kapitel 2: Temperatur und Zustandsgleichungen

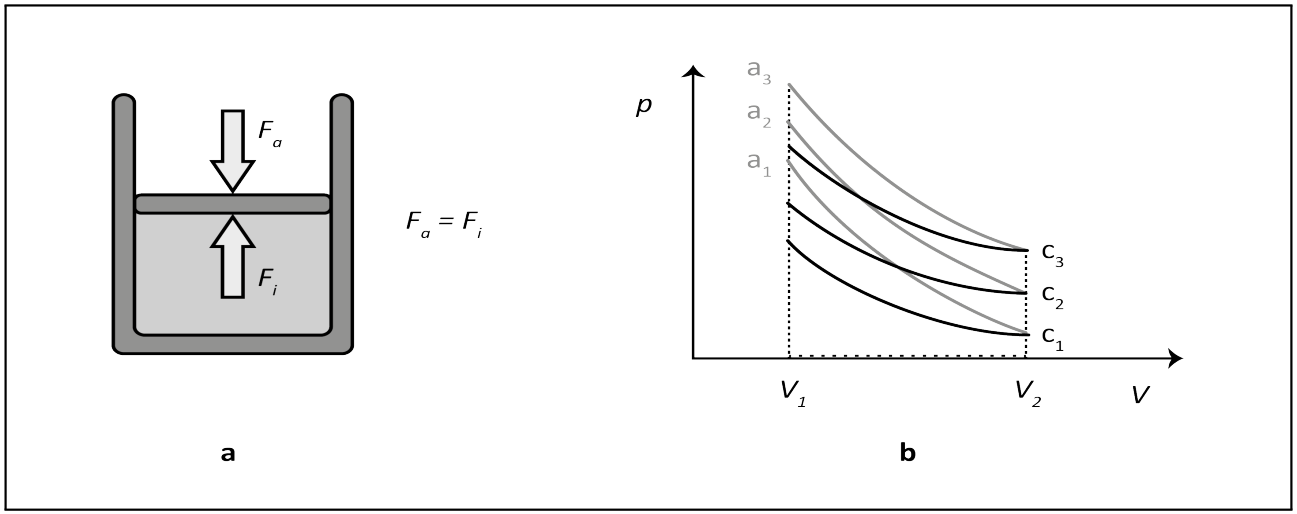
18. Oktober 2019

Gliederung

1. Temperatur und Zustandsgleichungen
   - Temperatur
   - 0. Hauptsatz der Thermodynamik: Thermisches Gleichgewicht
2. Modelle für Materialien: Zustandsgleichungen
   - Das ideale Gas
   - Reales Gas
   - Reale Materialien
     - Relationen zwischen den Materialkonstanten

Marcus Elstner
Institut für Physikalische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie
Wintersemester 2018/2019

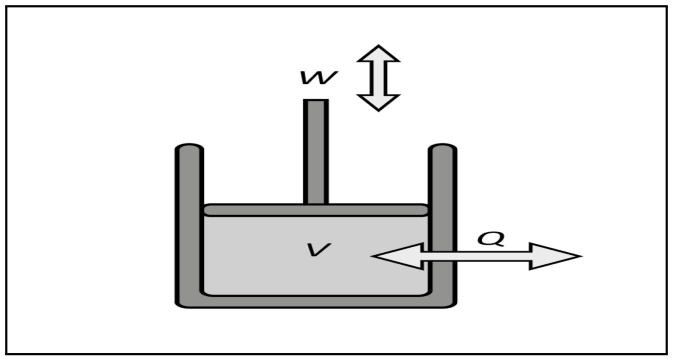
Vorlesung Physikalische Chemie I(A)



- Die Kurven unterscheiden sich durch den Druck bei einem bestimmten Volumen, dies ist durch die Konstanten ‚a' und ‚c' ausgedrückt.
- Offensichtlich hängt der Druck, und damit die Kraft, auch noch von dem 'Wärmezustand' des Gases ab, wir wollen das vorläufig so schreiben:

$$p(V, \mathrm{c}).$$

Besonderheit thermodynamischer Systeme



Denn

- Sie dehen sich bei Erwärmung aus (i.d.R.).
- Aber es erhöht sich auch der Druck bei Erwärmung!
- Bisher wissen wir nur, **wie** man erwärmt, aber haben kein Maß dafür:
  - Wie warm?
  - Wieviel 'Wärme' zugeführt? Gibt es eine Wärmemenge? (ist Wärme mengenartig?)
- Kann man also eine Luftpumpe als Temperaturmessgerät verwenden?

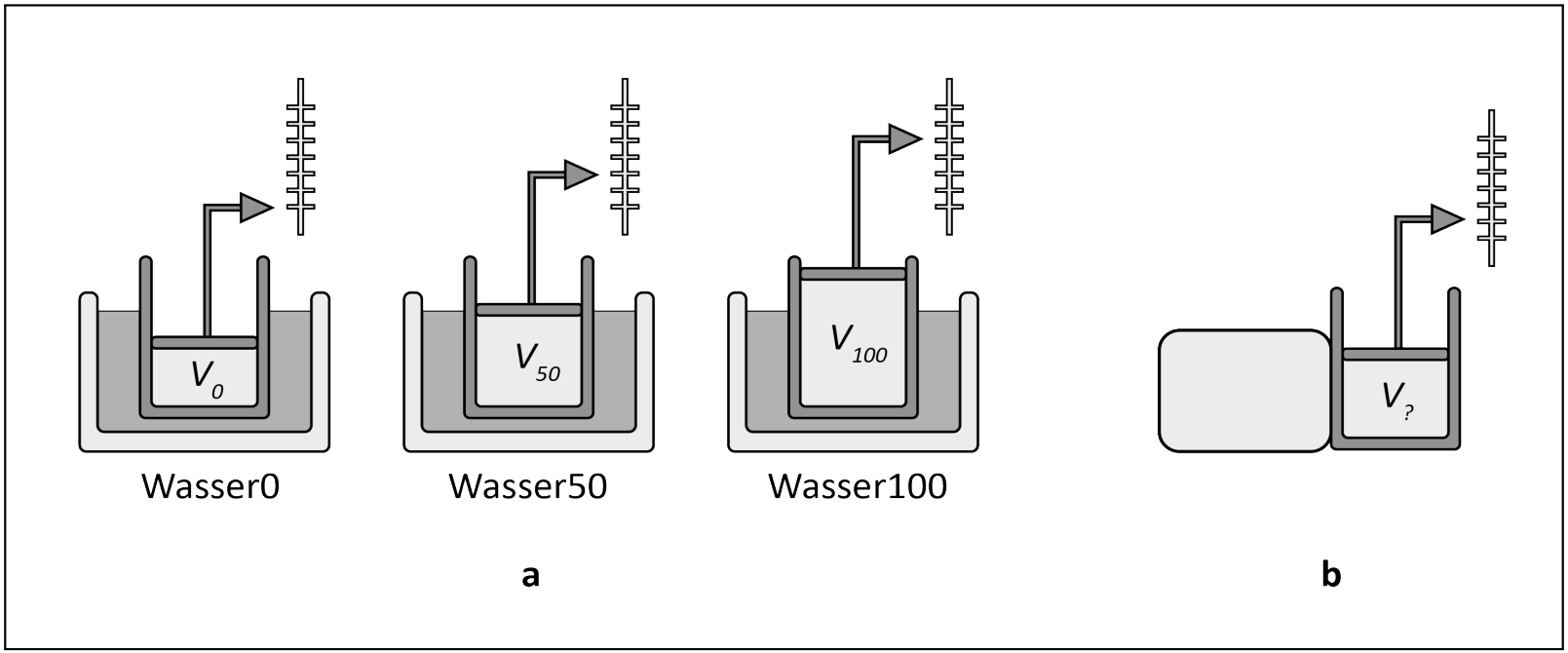
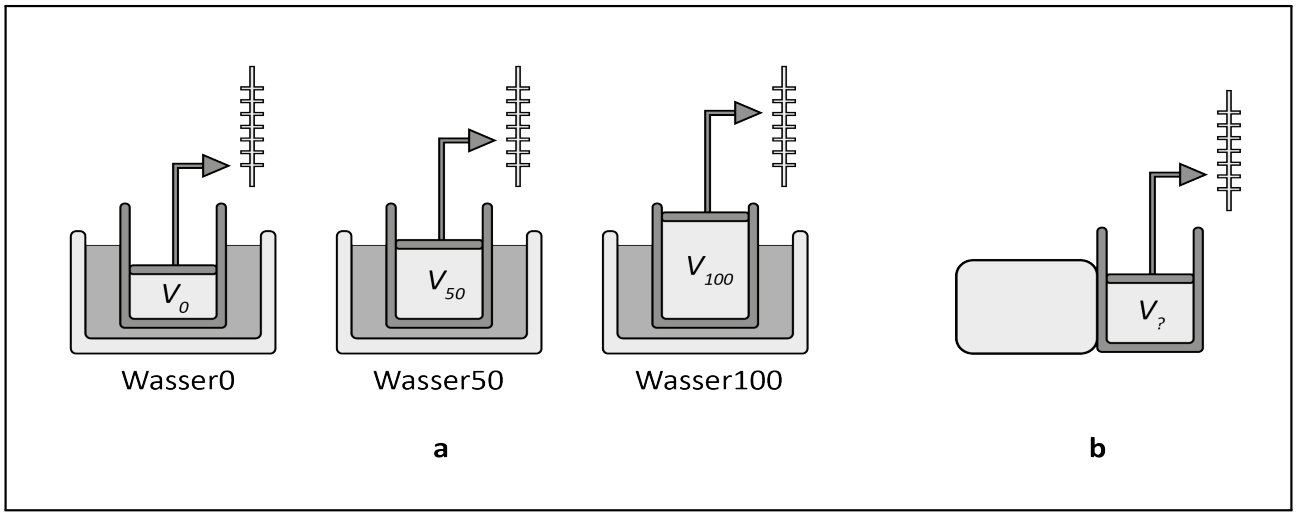


Abbildung: (**a**) Luftpumpe in Wasser0, Wasser50 und Wasser100

- Wir haben nun ein Gerät, das uns für Wasser ein Maß für dessen Wärme anzeigt, wobei die Skala und die Referenzpunkte Konvention sind.
- Durch die Wahl des Referenzsystems und die Unterteilung in 100 Einheiten haben wir die Celsius-Skala eingeführt.

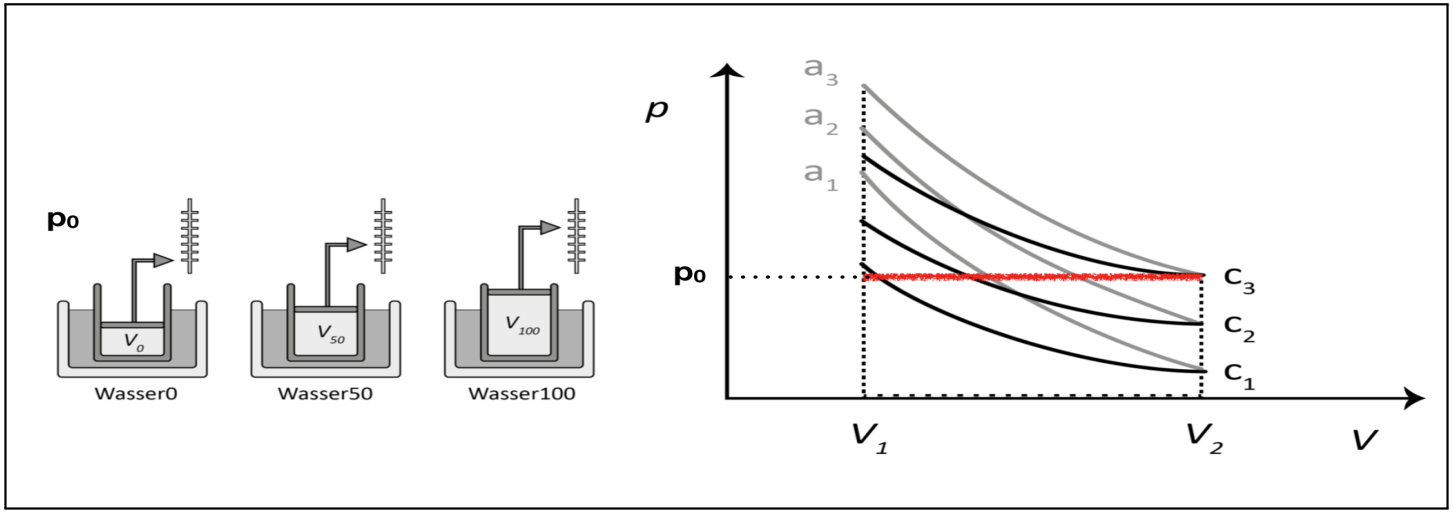


Und nun können wir die Pumpe an einen beliebigen Wasserbottich halten, wie in Abb. 1(**c**) skizziert, und haben eine **empirische Temperaturskala**

$$T = a_{gas} \left(\Delta V + V_0^{gas} \right) . \tag{1}$$

definiert.

Was haben wir gemacht?



- Wir halten den Druck konstant: p_0 ist Umgebungsdruck.
- Was messen wir?
- Ah, das Volumen V! D.h., wir haben als Größe gemessen im Prinzip $p * V$
- Wir wissen: $pV = c$, d.h., die Anzeige gibt uns verscheidene Werte von c!
- Temperatur ist nur eine Numerierung der '**Isothermen**'.

Alles klar, warum dann aber noch der 0. Hauptsatz?

- Wir messen also gar nicht Temperatur, sondern immer nur Volumen (Druck)!
- Woher weiß ich, dass dem immer eine Temperartur entspricht?
- Was ist der Unterschied: **warm** - **hart** - **schön** ?
- Gibt es eine universelle Eigenschaft T, die alle Gegenstände gemeinsam haben, wenn sie in einem thermodynamischen Kontakt sind?
- Oder nur unterschiedliche Verfahren, wie unterschiedliche Härtedefinitionen?

Härtedefinition hängt am Verfahren zur Messung, kein physikalischer Parameter! Wie ist das bei T?

Alles klar, warum dann aber noch der 0. Hauptsatz?

- **Problem 1: Materialabhängigkeit** $T = a_{Fl}\left(\Delta V + V_0^{Fl}\right)$. Keine zwei 'Thermometer stimmen überein, außer: verdünnte Gase.[1]
- **Problem 2: Spezifizität der thermischen Wechselwirkung:** 'Menge' der zugeführten Wärme $\neq$ Erwärmung.
- **Problem 3: Hysterese** Hängt 'Wärme' vom Prozess ab?
- **Problem 4: Konstanz der Fixpunkte** Siedet Wasser immer bei der gleichen Temperatur, und wenn ja, wie kann man das feststellen?

Gibt es eine universelle Eigenschaft T, die alle Gegenstände gemeinsam haben, wenn sie in einem thermodynamischen Kontakt sind?

[1] Und die auch nur ungefähr: Max Planck

Der 0. Hauptsatz enthebt uns all dieser Zweifel und zeigt mathematisch, dass es eine solche Größe Temperatur gibt. Er gibt ein Verfahren an,

- das die Temperaturmessung der Zirkularität enthebt,
- das eine objektive Messgröße bereitstellt,
- die aus dem qualitativen Begriffen warm/kalt eine quantitative Größe macht, die unabhängig vom Messverfahren ist.

Temperatur **ist** eine Funktion von p und V,

$$T = a_{Fl} \left(\Delta V + V_0^{Fl} \right).$$

unterschiedliche Materialien haben unterschiedliche Parameter **a**, aber wenn sie in thermischen Kontakt sind, **haben** sie die selbe T!
T ist eine Funktion von p und V!

Thermisches Gleichgewicht:

Zwei Körper sind in einem **thermischen Kontakt**, wenn sie durch eine diatherme Wand getrennt sind.

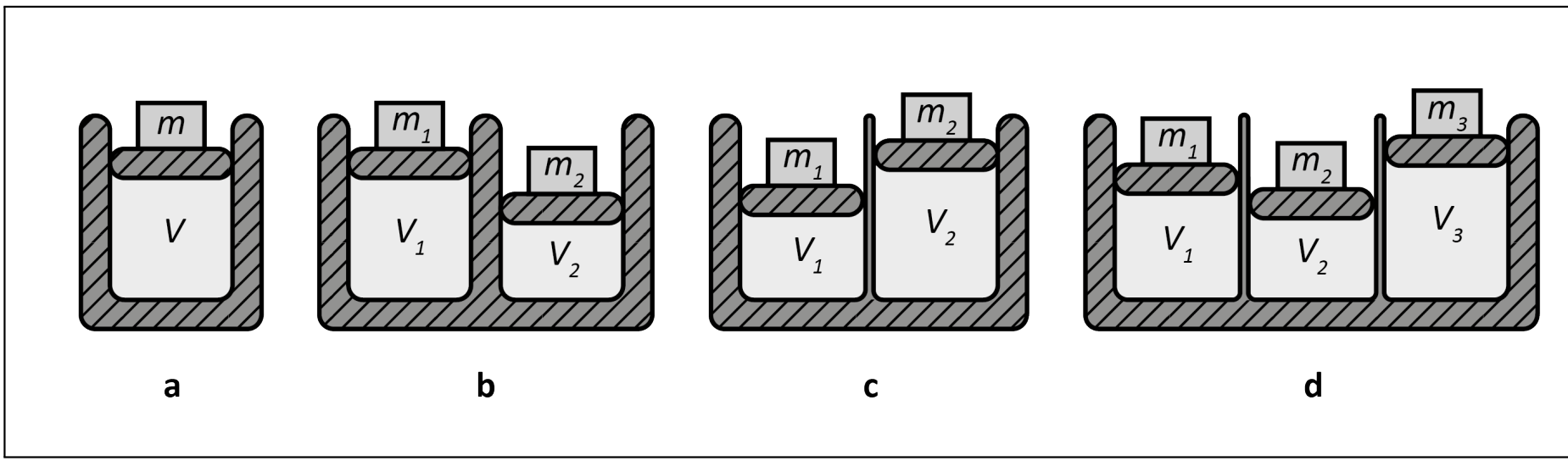
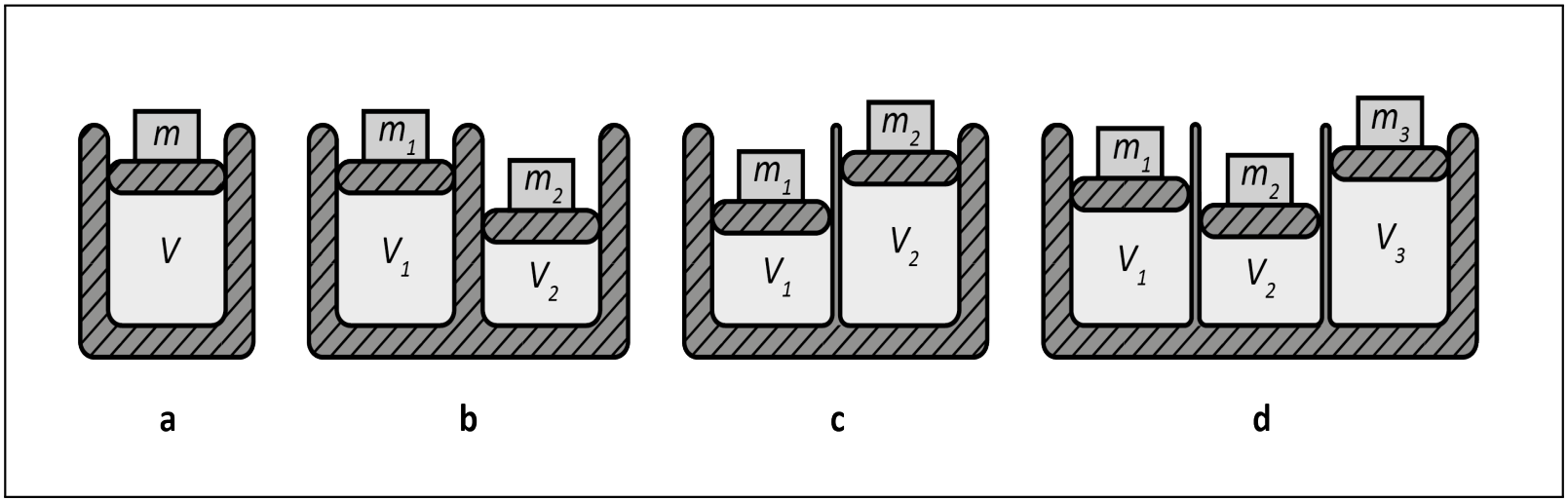


Abbildung: (**a**) Isoliertes thermodynamisches System, (**b**) zwei Systeme, durch eine adiabatische Wand getrennt, zwei (**c**) bzw. (**d**) drei thermodynamische Systeme, durch diatherme Wände getrennt.



- Dadurch wird eine sogenannte **thermische Wechselwirkung** ermöglicht. Als dessen Folge werden sich ihre thermodynamischen Parameter p und V ändern.
- Nach einer gewissen Zeit (**Relaxationszeit**, wie oben beim mechanischen Gleichgewicht) stellt sich das **thermische Gleichgewicht** ein. Im Gleichgewicht ändern sich p und V nicht mehr, sie stellen sich auf konstante Werte ein.

0. Hauptsatz der Thermodynamik:

Stehen zwei Körper mit einem Dritten in einem thermischen Gleichgewicht, so sind sie auch untereinander in einem thermischen Gleichgewicht.

Dies ist ein empirisch prüfbarer Satz: einfach ausprobieren!

Als direkte **mathematische** Folge dieses Hauptsatzes ergibt sich Folgendes:

- Aus dem thermischen Gleichgewicht folgt, dass die drei Körper eine gemeinsame Eigenschaft $\boldsymbol{T}$ haben, die Temperatur genannt wird.
  Wenn also ein Thermometer im thermischen Gleichgewicht mit einem Eisenstück und einem Wasserbottich ist, so haben die beiden die gleiche Temperatur, die über eine Skala am Thermometer angezeigt wird. Dies ist die Grundlage der Temperaturmessung.
- Dieses T ist eine Funktion der Variablen p und V. Da p und V den Zustand des Systems angeben, nennt man

$$T(p, V)$$

  eine **Zustandsfunktion**. Der Wert von $T(p, V)$ ist durch die Werte von p und V eindeutig bestimmt. T hängt nur von p und V ab, von nichts sonst!

Diese Funktion kann nach p oder V aufgelöst werden und wir erhalten die **Zustandsfunktionen**

$$p(V,T) \qquad V(p,T) \qquad T(p,V) \tag{2}$$

die eine vollständige Beschreibung des thermodynamischen Zustands erlauben.

- Diese Zustandsfunktionen sagen aus, das z.B. T eine Funktion von p und V ist.
- Wenn man das explizit als Gleichung hinschreiben kann, hat man eine sogenannte **Zustandsgleichung.**
- Der 0. Hauptsatz impliziert also die **Existenz von Zustandsgleichungen**, die zentral für den Formalismus der Thermodynamik sind.
- Man kann dann $T(p,V)$ eines Materials verwenden, um eine Temperaturskala zu definieren.

Der 0. Hauptsatz erlaubt es nun zunächst nur zu sagen, wann Körper die gleiche Temperatur haben: nämlich wenn sie im Gleichgewicht sind. Bitte beachten Sie, dass außerhalb des Gleichgewichts Temperatur NICHT definiert ist. Die gesamte Thermodynamik, so wie wir sie hier lernen, gilt nur im **thermischen Gleichgewicht**.

Das ist analog zum Druck: p exisitiert nur im **mechanischen Gleichgewicht**.

Wichtig

Nur im Gleichgewicht gilt, dass die thermischen Eigenschaften von Körpern durch einige wenige Variable, p, V und T bestimmt sind. Sobald man das Gleichgewicht verlässt, gilt das nicht mehr. Dann benötigt man mehr Variablen. So ist der Druck z. B. nicht mehr konstant im Volumen, man könnte hier eine komplexere Druckverteilung finden, deren Beschreibung dann mehr Parameter benötigt. Ebenso für die Temperatur.

- Die Thermodynamik als Theorie bleibt sehr allgemein, sie behauptet zunächst nur die Existenz der Zustandsgleichungen.
- Wie die **Zustandsgrößen** voneinander abhängen, d. h., wie die **Zustandsgleichungen** $T(p, V)$ konkret aussehen, hängt von dem betrachteten Material ab. Hier können gar keine allgemeinen Aussagen erwartet werden.

Dies ist auch direkt einsichtig.

- Man kann die Federkraft $F = \mathrm{k}x$ direkt mit den Zustandsgleichungen $p(V, T)$ vergleichen. Beide haben die gleiche Rolle bei der Berechnung der Arbeit, sie bestimmen die Kraft entlang des Weges.
- Und die Arbeit, einen Gegestand zu komprimieren, hängt nun von dem speziellen Material ab, so wie die Federhärte k von der speziellen Beschaffenheit der Feder.
- Die ‚Hook'sche' Feder ist ein Modell von Materialien, die Federhärte ‚k' kann man experimentell bestimmen.
- Dies ist vollkommen analog in der Thermodynamik. Wir müssen nun Modelle von Materialien entwickeln, um $p(V, T)$ oder $T(p, V)$ explizit zu bestimmen.

Dann können wir ein Material nehmen und dessen $T(p, V)$ als empirische Temperatur definieren. Ursprünglich wurden dazu verdünnte Gase verwendet, die wir im nächsten Kapitel besprechen wollen.

Ideales Gas

- In der Thermodynamik sehr wichtig, da es sehr einfache Zustandsgleichungen zur Verfügung stellt.
- Die Näherungen des idealen Gases werden wir später vertiefen, wenn wir sie auf molekularer Ebene diskutieren.
- In der **phänomenolgischen Thermodynamik** ist das ideale Gas durch eine sehr geringe Dichte $\rho = N/V$ charakterisiert.
- Durch die geringe Dichte kann man annehmen, dass die Ausdehnung der Teilchen vernachlässigbar ist (Punktteilchen) und die Teilchen auch effektiv keine Wechselwirkung untereinander haben.

Ideales Gas in Kontakt mit Umgebung: geschlossenes System

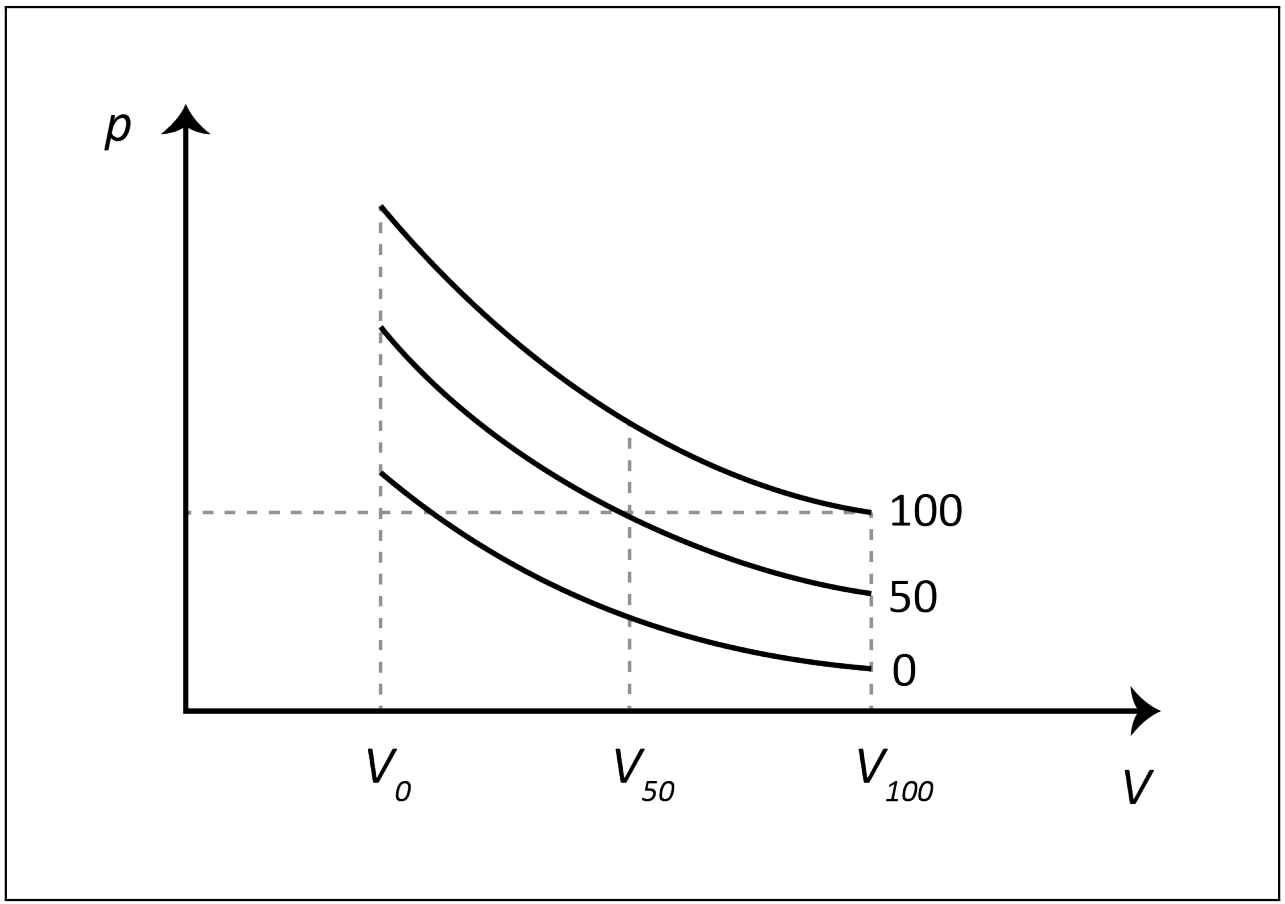
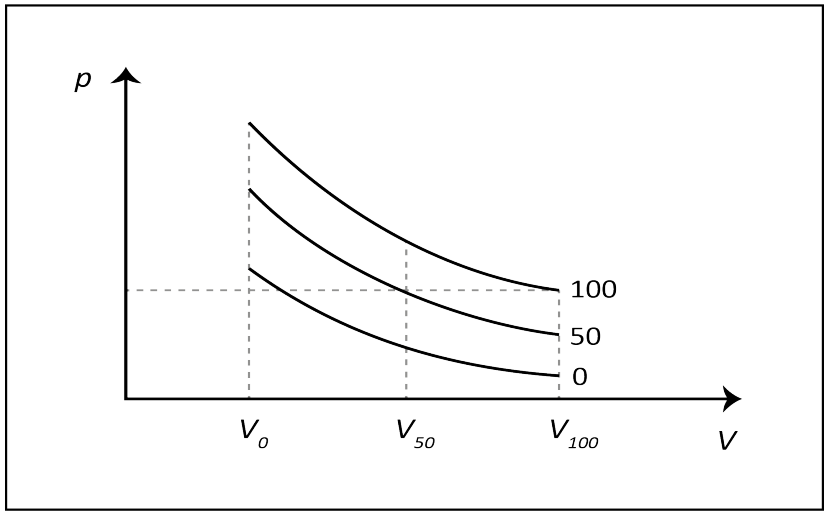


Abbildung: p-V Diagramme für die Pumpe in thermischem Kontakt mit Wasser0, Wasser50 und Wasser100.



- Das Produkt von p und V ist dann entlang dieser Kurven jeweils eine Konstante: $p \cdot V = \text{const}$
- Die Kurven unterscheiden sich durch die 'Wärme' der Umgebung, daher werden sie **Isothermen** genannt.
- Die Punkte auf den Kurven haben jeweils den gleichen ‚Wärmezustand‘,
- Die Werte der Konstanten ‚const‘ können also dazu verwendet werden, die Kurven durchzunummerieren.
- Die Zahlen 0 bis 100 charakterisieren damit den ‚Wärmezustand‘.

Wenn man nun p und T konstant hält, findet man

$$V \sim n,$$

gleiche Volumina verdünnter Gase enthalten die gleiche Stoffmenge. Dies ist als **Prinzip von Avogadro** bekannt, d. h. wir haben eine Abhängigkeit von n, die wir explizit machen sollten,

$$pV = n \cdot \mathrm{C}.$$

‚C' könnte man nun schon als Temperatur verwenden. Wir haben aber oben schon die Temperaturunterteilung in Grad Celsius unternommen, daher wird ‚C' in eine Konstante R und eine Variable T aufgeteilt,

$$T = \frac{pV}{n\mathrm{R}}. \tag{3}$$

Wir nehmen konstante p und n an, und finden zwischen Eiswasser und kochendem Wasser einen Volumenunterschied ΔV, die **Gaskonstante R** rechnet das in dann 100 Temperatureinheiten um,

$$\Delta T = \frac{p\Delta V}{n\mathrm{R}}.$$

$p/n\mathrm{R}$ entspricht also der oben diskutieren Konstante a_{gas} in Gl. 1.

- Dies ist die fehlende Information, die nötig ist, um die Arbeit zu berechnen (jede der Kurven überdeckt eine andere Fläche, die Arbeit zur Kompression von V_{100} zu V_0 ist unterschiedlich).
- Damit kann eine neue Größe eingeführt werden, die den Wärmezustand quantitativ charakterisiert, die Temperatur T genannt wird. Wir hatten oben ja schon anschaulich gemacht, dass höher liegende Isothermen durch Erwärmen erhalten werden. Der neu eingeführte Temperaturbegriff stimmt also mit unserem alltäglichen Verständnis von ‚warm' überein.
- Da die Werte von $p \cdot V$ entlang der Systeme Wasser0 ... Wasser100 ansteigen, sind die Isothermen durch eine steigende Temperatur geordnet.

Betrachten wir die Einheiten: $[p] = \mathrm{N/m^2}$, $[V] = \mathrm{m^3}$ und $[n] = \mathrm{mol}$. Die Einheit der Temperatur soll mit Kelvin bezeichnet werden $[T] = \mathrm{K}$, eine Konvention, die Konstante R konvertiert diese Einheiten und hat damit die Einheit (Druck · Volumen/Molzahl · Temperatur),

$$\mathrm{R} = 8,314\,\mathrm{Pa\,m^3\,K^{-1}\,mol^{-1}} = 8,314\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$$

(1 Pa = 1 $\mathrm{Nm^{-2}}$).

Man kann die Gasgleichung auch explizit mit der Anzahl der Teilchen $N = n\mathrm{N_A}$ schreiben. Dazu verwendet man dann die Boltzmann-Konstante

$$\mathrm{k} = \frac{\mathrm{R}}{\mathrm{N_A}} = 1,3805 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J/K}$$

und erhält:

$$pV = N\mathrm{k}\,T \tag{4}$$

Wichtig

Die ideale Gasgleichung ist also streng genommen kein Gesetz, sondern die Definitionsgleichung der Temperatur. Die unterlegten Gesetze sind $pV = \text{const.}$ und $V \sim n$, die ideale Gasgleichung selbst ist dann eine Definition. Temperatur ist also eine Ordnung im p-V-Raum. T ist damit nichts anderes als eine Durchnummerierung der Isothermen. Und damit ist es ein Maß für ‚warm', wir haben den **qualitativen** Begriff ‚warm' in den **quantitativen** Begriff Temperatur überführt.

Man kann das Verhalten der Variablen auch in drei Dimensionen auftragen. Für konstantes n hängt beispielsweise p (analog für V, T) von V und T ab, es ist eine Funktion der beiden Variablen, d. h., es ist vollständig durch diese beiden Variablen definiert:

$$p = f(V, T) = n\mathrm{R}T/V.$$

p ist also eine Funktion von V, T, und wie Sie das für Funktionen $f(x, y)$ kennengelernt haben.

Für jedes V und T ist p eindeutig bestimmt, d. h., es gibt keine Punkte außerhalb der gezeichneten Fläche, denn sonst gäbe es ja für ein bestimmtes V und T verschiedene Drücke p!

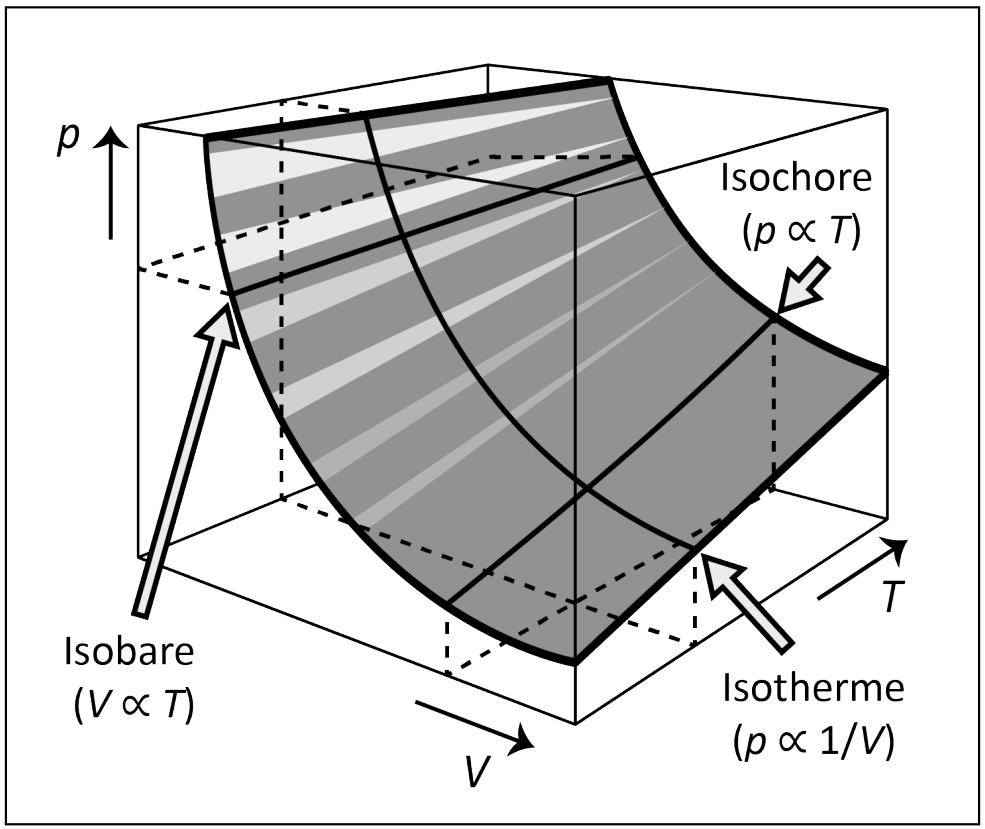


Abbildung: Darstellung des Drucks p als Funktion von V und T (n konstant).

Im Folgenden werden wir **Zustandsänderungen** diskutieren. Diese können erfolgen, indem beispielsweise das Gas komprimiert oder expandiert wird, wobei Arbeit geleistet und Wärme aufgenommen oder abgegeben wird. **Quasistatische Zustandsänderungen** sind dann Pfade auf dieser Fläche. Dabei wird die Zustandsfläche in Abb. 4 nicht verlassen. Für andere Zustandsänderungen, wie z. B. die schnelle Expansion des Gases gegen den Außendruck, die nicht quasistatisch verläuft, sind p und T nicht definiert. Damit können diese Prozesse im Zustandsraum nicht eingetragen werden.

Arbeit

Mit der Zustandsgleichung des idealen Gases

$$p(V,T) = \frac{nRT}{V}$$

sind wir nun in der Lage, die Arbeit bei isothermer ($T = \text{konst.}$) Kompression oder Expansion eines idealen Gases auszurechen:

$$\Delta W = -\int_{V_1}^{V_2} p(V)\mathrm{d}V = -nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{\mathrm{d}V}{V} = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

- Die Zustandsgleichungen des idealen Gases gelten nur für hohe Temperaturen und geringe Drücke.
- Wie wir später sehen werden, ist die mikroskopische Modellvorstellung hinter dem idealen Gas eine, die die Gasteilchen als ausdehnungslose Punktteilchen ohne Wechselwirkung untereinander darstellt.
- Bei geringen Dichten wird die Wechselwirkung zwischen den Teilchen zunehmend wichtiger, und auch das Eigenvolumen der Gasteilchen bekommt eine Bedeutung.
- Das Modell des **realen Gases** besteht mikroskopisch gesehen aus Kugeln mit einem bestimmten **Eigenvolumen**, die eine **effektive Wechselwirkung** haben. Die Wechselwirkung und das Eigenvolumen führt zu einer Modifikation der Zustandsgleichungen.

Reale Gase weichen für größe Drücke und kleine Temperaturen erheblich von der Vorhersage der idealen Gasgleichung ab. Diese Abweichung läßt sich empirisch durch einen **Realgasfaktor** z beschreiben,

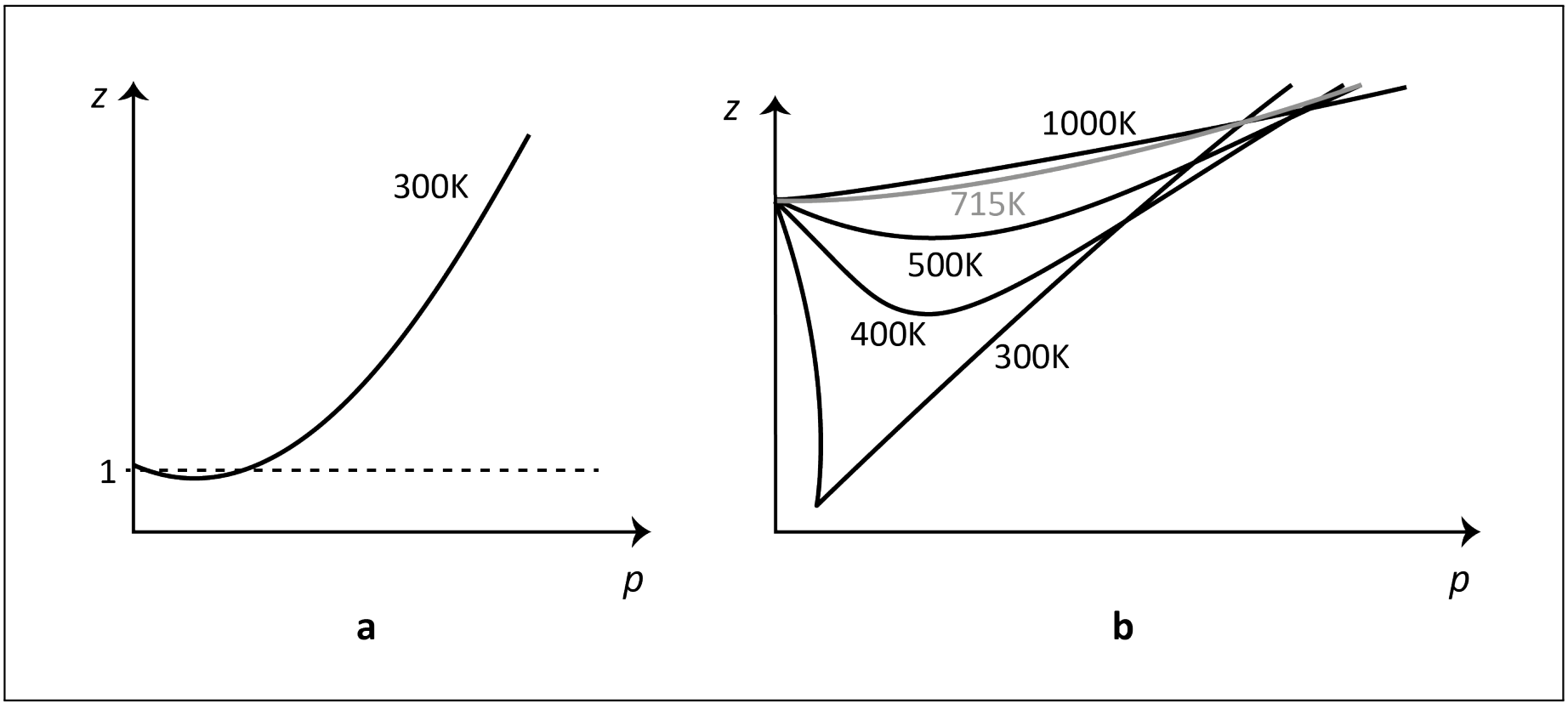
$$z = \frac{pV}{n\mathrm{R}T}. \tag{5}$$

Für das ideale Gas ist $z = 1$, und Abweichungen von $z = 1$ besagen beispielswiese, dass bei gleichem Druck p und geringerer Temperatur T das reale Gas wegen

$$V^r = zn\mathrm{R}T/p = zV^i$$

ein größeres oder kleineres Volumen V^r als das ideale Gas V^i einnimmt.

Dieses z ist nun selbst abhängig von den Zustandsvariablen, beispielhaft ist das in Abb. ?? dargestellt.



Eliminiere Molzahl n aus den Gleichungen durch **molares Volumen**

$$V_m = \frac{V}{n}$$

Beim idealen Gas ist p eine Funktion von $1/V_m$,

$$p = \mathrm{R}T/V_m.$$

I. A. wird p bei konstantem T eine Funktion von $1/V_m$ sein,
$p = f(1/V_m)$, man kann also eine Taylorreihe in $1/V_m$ aufschreiben

und erhält die sogenannte **Virialgleichung**:

$$\begin{aligned} p &= \mathrm{R}T\left(\frac{1}{V_m}+\frac{B(T)}{V_m^2}+\frac{C(T)}{V_m^3}+\ldots\right) \\ &= \frac{\mathrm{R}T}{V_m}\left(1+\frac{B(T)}{V_m}+\frac{C(T)}{V_m^2}+\ldots\right) =: \frac{\mathrm{R}T}{V_m}z. \end{aligned} \tag{6}$$

Der Realgasfaktor z ist also durch die Terme in der Klammer der letzen Zeile definiert. Die Koeffizienten kann man aus experimentellen Daten bestimmen. $C(T)$, $D(T)$ ... sind im Vergleich zu $B(T)$ von geringerer Bedeutung, sie können je nach Genauigkeitsanforderungen vernachlässigt werden.

In dieser Näherung kann der **effektive Druck** als

$$p_{\mathrm{eff}} = p + \frac{\mathrm{R}TB(T)}{V_m^2} = p + \frac{n^2\mathrm{a}}{V^2} \tag{7}$$

beschrieben werden, wobei a die Konstanten und Parameter kompakt zusammenfasst.

Eine weitere Korrektur resultiert aus dem **Eigenvolumen**

$$v = V/N,$$

der Gasteilchen, d. h., Teilchen können sich, im Gegensatz zum Modell des idealen Gases, nicht beliebig nahe kommen.

- Das Modell des realen Gases berücksichtigt, dass jedes Teilchen ein Eigenvolumen v_e hat, das nicht komprimiert werden kann.
- Das effektive Volumen pro Teilchen ist damit

$$v - v_e$$

- oder auf das Gesamtvolumen gerechnet:

$$V_{\text{eff}} = V - Nv_e = V - n\frac{\mathrm{R}N}{\mathrm{k}}v_e =: V - n\mathrm{b}. \tag{8}$$

Wenn wir nun diese effektiven Größen in die ideale Gasgleichung einsetzen, erhalten wir die **van-der-Waals-Gleichung** (VdW-Gleichung):

$$p_{\mathrm{eff}}\, V_{\mathrm{eff}} = \left(p + \frac{n^2 \mathrm{a}}{V^2}\right)(V - n\mathrm{b}) = n\mathrm{R}\,T. \tag{9}$$

a und b sind substanzabhängige Materialkonstanten.

Man kann diese Gleichung nach dem Druck p auflösen und erhält

$$p(V,T) = \frac{\mathrm{n}\mathrm{R}T}{V - \mathrm{b}} - \frac{\mathrm{n}^2\mathrm{a}}{V^2}. \tag{10}$$

Diese weicht von der idealen Gasgleichung

- zum einen durch das Eigenvolumen b ab,
- zum anderen durch den zusätzlichen Druckterm $\pi = \frac{\mathrm{n}^2\mathrm{a}}{V^2}$, der **innerer Druck** genannt wird.

Dieser resultiert aus den Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Wegen der homogenen Verteilung mitteln sich die Wechselwirkungen für Teilchen im Gasvolumen heraus, für Teilchen an der Wand bleiben aber effektive Kräfte, die sie ins Gasvolumen ziehen, daher ist der Druck gegen die Wand p geringer als der effektive Druck p_{eff} im Volumen.

Wir sehen, dass der Druck des realen Gases gegenüber dem des idealen um den Faktor $\frac{\mathrm{n}^2\mathrm{a}}{V^2}$ reduziert ist, es gilt also

$$p_{\mathrm{real}} < p_{\mathrm{ideal}}.$$

Gleichzeitig ist das Volumen des realen Gases größer als das des idealen,

$$V_{\mathrm{real}} > V_{\mathrm{ideal}}.$$

Kritischer Punkt

Abb. 5 zeigt drei Isothermen im p-V-Diagramm für das reale Gas.

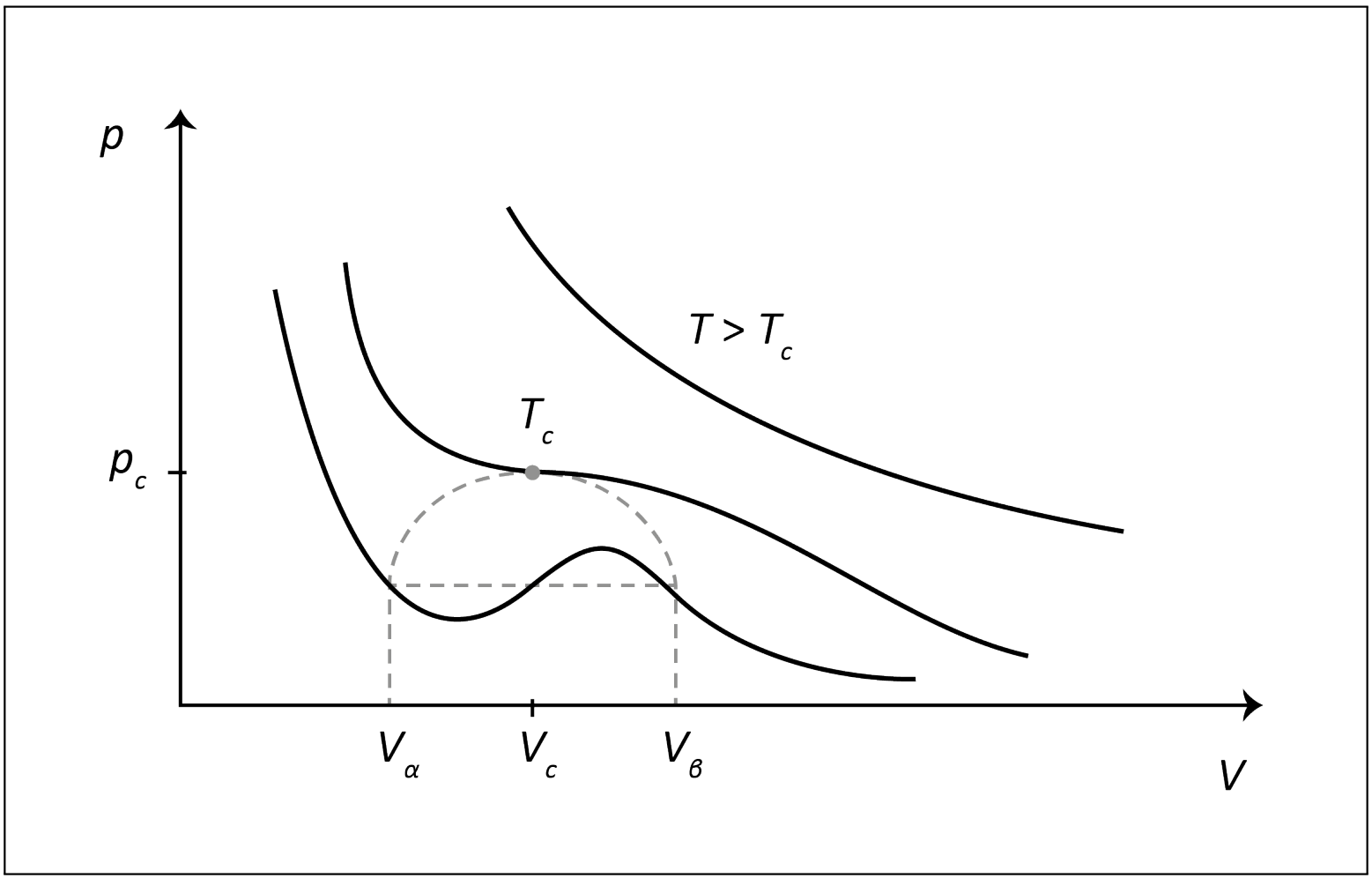


Abbildung: Isothermen des realen Gases.

Für $T < T_c$ findet man experimentell 2 Phasen, rechts der schraffierten Kurve ist der gasförmige Bereich, links davon der flüssige. Innerhalb der schraffierten Kurve koexistieren beide Phasen. Hier ist die Beschreibung durch die VdW-Gleichung unphysikalisch, denn im linken Teil hat die $p(V)$ Kurve eine negative Steigung, d. h., der Druck sinkt bei Verkleinerung des Volumens. Dies resultiert daher, dass man bei der Ableitung der VdW-Gleichung von einer homogen Phase ausgegangen ist, faktisch aber Flüssigkeit und Gas im Gleichgewicht vorliegen.

In solch einem Gleichgewicht passiert Folgendes: Startet man bei V_α, wo nur die flüssige Phase vorliegt, und vergrößert das Volumen, so bleibt der Druck konstant, und ein Teil der Flüssigkeit verdampft, bis in Punkt V_β nur noch die gasförmige Phase vorliegt. Man muss also die Kurve durch eine gerade Linie ersetzen, und zwar so, dass die schraffierten Flächen gleich sind, dies wird **Maxwell-Konstruktion** genannt.

Für große T und V oberhalb von T_c kann man den zweiten Term in Gl. 10 vernachlässigen und die Gleichung geht in die des idealen Gases über.

$$p(V_m, T) \approx \frac{\mathrm{R}T}{V_m - \mathrm{b}} \approx \frac{\mathrm{R}T}{V_m} \tag{12}$$

Beim idealen Gas gibt es keine unterschiedlichen Phasen, d. h., in diesem Bereich verschwindet die Unterscheidung zwischen flüssig und gasförmig.

- Die Beschreibung des idealen und realen Gases beruht auf Modellen, die uns relativ einfache Zustandsgleichungen an die Hand geben.
- Für die meisten Materialien sind jedoch solche Modelle nicht verfügbar, hier kann man durch eine Darstellung mit Hilfe von experimentell zu bestimmenden Parametern weiterkommen.
- Grundlage dafür ist die Existenz von Zustandsgleichungen, wie durch den 0. Hauptsatz verbürgt.

Für Materialen findet man oft eine lineare Ausdehnung mit steigender Temperatur:

$$V = V_0 + \alpha T. \tag{13}$$

Wenn α eine Konstante ist, erhält man für die Temperaturausdehnung:

$$\Delta V = \alpha \Delta T, \tag{14}$$

und wenn man ΔV sehr klein werden lässt, erhält man die infinitesimale Volumenänderung:

$$\mathrm{d}V = \alpha \mathrm{d}T. \tag{15}$$

Wie kann man das verstehen?

Zustandsgleichungen und vollständige Differentiale

- Grundlage ist die Existenz der Zustandsgleichungen, also z. B. $V(p, T)$.
- Da $V(p, T)$ von den Variablen p und T abhängt, kann man die Differentialrechung mehrerer Veränderlicher hier anwenden. Insbesondere können wir $V(p, T)$ um Referenzwerte entwickeln.
- Man betrachtet die Veränderung von V mit kleiner Änderung von p und T,

$$dV = V(p + dp, T + dT) - V(p, T)$$

Diese Differenzenquotienten führen auf das sogenannte **vollständige Differential** von $V(p, T)$,

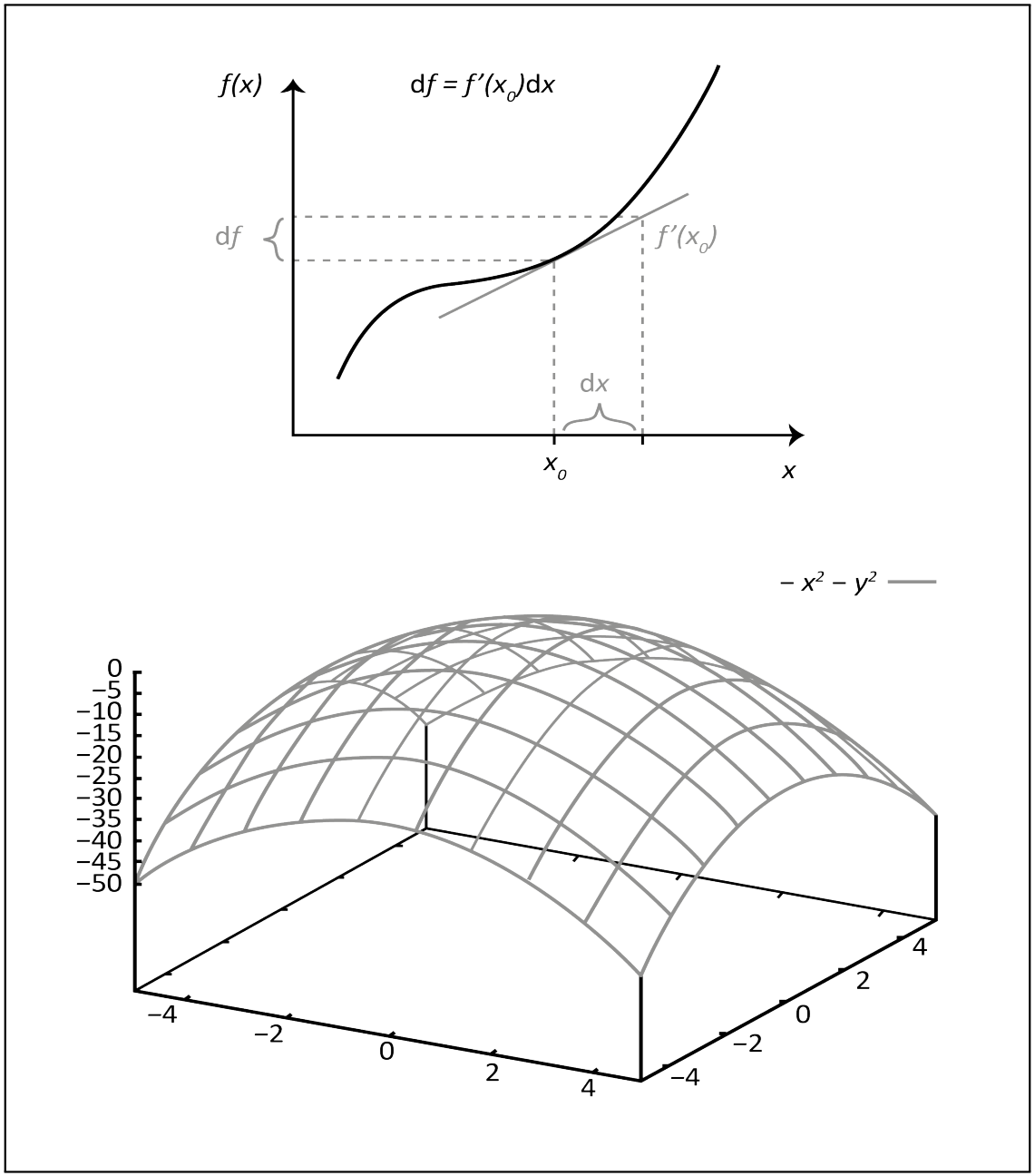
$$\mathrm{d}V(p,T) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p, \tag{16}$$

Für Zustandsfunktionen $f(x, y)$ gilt:

- $\mathrm{d}f(x, y)$ ist ein vollständiges Differential, d. h., es lässt sich wie oben darstellen.
- $$\int_{x_1,y_1}^{x_2,y_2} \mathrm{d}f(x, y) = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1).$$
- Die gemischten 2. Ableitungen sind gleich,

  $$\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x}.$$

  Dies ist als **Satz von Schwarz** bekannt.


f(x)
df = f′(x0)dx
df
f′(x0)
dx
x0
x
– x² – y²
0
–5
–10
–15
–20
–25
–30
–35
–40
–45
–50
–4
–2
0
2
4
4
2
0
–2
–4

Diese Differenzenquotienten führen auf das sogenannte **vollständige Differential** von $V(p, T)$,

$$\mathrm{d}V(p,T) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p, \tag{17}$$

- Grundlage ist die Existenz der Zustandsgleichungen, also z. B. $V(p, T)$.
- **Thermischer Ausdehnungskoeffizient**

$$\alpha_p = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{18}$$

Dieser gibt die Änderung des Volumens bei Temperaturänderung an, bezogen auf das Volumen, er gibt eine prozentuale Volumenänderung an.

- **Isotherme Kompressibilität:**

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{19}$$

Diese gibt analog die prozentuale Volumenänderung mit Druckänderung an.

- Diese Größen sind für verschiedene Stoffe leicht messbar, sind damit **Materialkonstanten**.
- Auch werden sie i. A. von T, V und p abhängen. Man kann diese Konstanten für spezifische Materialien vermessen und für verschiedene T, V tabellieren.
- Mit α_p und κ_T erhält man:

$$\mathrm{d}V = (V\alpha_p)\mathrm{d}T - (V\kappa_T)\mathrm{d}p.$$

Mit diesen Konstanten kann man die Volumenänderung mit T und p berechnen, wenn man die Zustandsgleichung nicht explizit hat, wie im Falle des idealen Gases.

Wie stark sich ein Gegenstand z. B. bei Erwärmung ausdehnt, hängt auch von der Temperatur ab, bei der dies geschieht. Über bestimmte Temperaturbereiche kann α aber in guter Näherung als konstant angenommen werden und für Flüssigkeiten und Festkörper hängt das Volumen nur sehr schwach vom Druck ab, wir können dann den ‚$\mathrm{d}p$'-Term vernachlässigen. Damit können wir einfach integrieren:

$$V(p, T) = V(p, T_0) + \int_{T_0}^{T} \mathrm{d}V = V(p, T_0) + V\alpha(T - T_0).$$

- Dies tritt an die Stelle der expliziten Zustandsgleichungen beim idealen und realen Gas. Offensichtlich haben wir für komplexe Materialien keine solch einfachen Zustandsgleichungen mehr, wir können aber das Gleiche über die Materialkonstanten erreichen.
- Damit können Zustandsänderungen berechnet werden.
- Die Existenz dieser Zustandsgleichungen, d. h. die Möglichkeit die Zustandsgrößen als Funktionen voneinander darzustellen und durch vollständige Differentiale darzustellen, wird durch den 0. HS garantiert.

Wir können für p und T analoge Gleichungen aufstellen:

$$\mathrm{d}p(V,T) = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T, \qquad \mathrm{d}T(p,V) = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p +$$

Eine wichtige Materialkonstante ist der
Spannungskoeffizient

$$\beta_V = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{20}$$

Dieser gibt analog die prozentuale Druckänderung mit Temperaturänderung an.

Die Materialkonstanten sind nicht alle unabhängig von einander. Die Zustandsgleichungen haben die Form $z(x, y)$, für die man (siehe **Beweis 63**)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \tag{21}$$

findet.

Gl. 21 kann man umformen,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

und erhält dann mit $z = p$, $y = T$ und $x = V$

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

d.h. man erhält eine Beziehung zwischen den Materialkonstanten.

$$\beta_V = \frac{1}{p}\frac{\alpha_p}{\kappa_T}. \tag{22}$$

Mit diesen Materialkonstanten kann man die Zustandsgleichungen von Stoffen darstellen. Die Konstanten sind abhängig voneinander, man kann die Anzahl der nötigen Messungen reduzieren. Dies ist sehr nützlich, da die Materialkonstanten i.A. selbst von T und p abhängen, man muss sie also für verschiedene Zustände messen und kann sie dann durch Polynome darstellen. Wir werden später darauf zurückkommen.

Beweis.

Wenn man die vollständigen Differentiale

$$\mathrm{d}z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y,$$

$$\mathrm{d}x = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \mathrm{d}z + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \mathrm{d}y.$$

bildet und dann $\mathrm{d}x$ in den Ausdruck von $\mathrm{d}z$ einsetzt erhält man nach Auflösen das Ergebnis.