

Roland Engfer

Physik A

für Naturwissenschaftler

Teil 2: Wärmelehre



Skriptum zur Vorlesung von Andreas Schilling
WS 2004/5

Physik-Institut der Universität Zürich
September 2004

Inhaltsverzeichnis

1	Grundbegriffe und Zustandsgleichungen der Gase	1
1.1	Einteilung der Wärmelehre, Zustände	1
1.2	Temperatur und Zustandsgleichung der idealen Gase	2
1.3	Die Van der Waals Zustandsgleichung realer Gase	5
1.3.1	Bemerkungen zur Kondensation der Gase	10
2	Elemente der kinetischen Gastheorie	11
2.1	Die Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung	11
2.2	Das Äquipartitionstheorem	14
2.3	Experimentelle Bestimmung der Avogadroschen Zahl N_0	15
2.3.1	Monomolekulare Schichten	15
2.3.2	Sedimentationsversuch von Perrin (1909)	16
2.3.3	Die Brownsche Bewegung [†]	16
2.3.4	Grösse der Elementarzelle kristalliner Körper	17
2.4	Diffusion und Osmose [†]	18
3	Der erste Hauptsatz der Thermodynamik	23
3.1	Wärme, Wärmetransport, Wärmeäquivalent	23
3.2	Formulierung des 1. Hauptsatzes	25
3.3	Spezifische Wärmen beliebiger Systeme	27
3.3.1	Ideale Gase	28
3.3.2	Feste Körper	29
3.3.3	Latente Wärme und Phasenübergänge	30
3.4	Isotherme und adiabatische Zustandsänderungen idealer Gase	31
3.5	Der Überströmungsversuch von Gay-Lussac	32
3.6	Der Joule-Thomson-Effekt	34
4	Der zweite Hauptsatz (Entropiesatz)	37
4.1	Reversible, irreversible Prozesse und Formulierungen des 2. Hauptsatzes	37
4.2	Der Carnotsche Kreisprozess	39
4.3	Die thermodynamische Temperaturskala [†]	42
4.4	Die Entropie	42
4.5	Entropie und Wahrscheinlichkeit	47
5	Spezielle Anwendungen der Hauptsätze	50
5.1	Mischung der Gase in der Atmosphäre [†]	50
5.2	Ein spezieller Kreisprozess der Van der Waals Gase [†]	51
5.3	Technische Wärmemaschinen	51
5.3.1	Der Stirling-Motor	51
5.3.2	Die Dampfmaschine	52
5.3.3	Kältemaschine und Wärmepumpe	53
5.4	Schmelz- und Verdampfungsvorgänge	54
5.4.1	Eine kinetische Überlegung zur Dampfdruckkurve [†]	57
5.5	Freie Energie und Helmholtzsche Gleichung [†]	58
A	Physikalische Konstanten Stand 1986	60

B	Grössen und Einheiten der Physik	61
B.1	Grössenart, Dimension, Einheitensystem	61
B.1.1	Grösse und Zahlenwert	61
B.1.2	Grössenart und Dimension	61
B.1.3	Grössengleichungen	62
B.1.4	Winkel und Raumwinkel	62
B.1.5	Wahl der Basisgrössen in Einheitensystemen	62
B.2	SI-Einheiten	64
B.2.1	Von den SI-Einheiten abgeleitete Einheiten z.T. mit speziellen Namen	65
B.2.2	Verschiedene Einheiten	66
B.2.3	Vorsilben der Dezimalteilung von Einheiten	67
B.3	Astronomische Daten	67
C	Mathematische Hilfsmittel	68
C.1	Mathematische Formelsammlung	68
C.1.1	Trigonometrie	68
C.1.2	Komplexe Zahlen	68
C.1.3	Hyperbolische Funktionen	68
C.1.4	Inverse Funktionen	68
C.1.5	Ableitungen und unbestimmte elementare Integrale	69
C.1.6	Einige bestimmte Integrale,	70
C.1.7	Reihenentwicklungen	70
C.2	Zusammenstellung von Differentialgleichungen in Physik A	71
C.3	Vektorgleichungen	72
C.4	Theoreme aus der Vektorrechnung	72
C.5	Explizite Formen von Vektoroperationen	73

Wärmelehre

1 Grundbegriffe und Zustandsgleichungen der Gase

1.1 Einteilung der Wärmelehre, Zustände

Das Lehrgebäude der von uns bislang behandelten Mechanik ruht auf zwei Säulen, den Erhaltungssätzen, d.h. der Raum-Zeit-Symmetrie, und den Newtonschen Prinzipien. Sie werden ergänzt durch die Materialgesetze. Die Prinzipien und Erhaltungssätze gelten im Rahmen der klassischen Mechanik unumschränkt. Dabei wird über die Natur der untersuchten Stoffe keinerlei Voraussetzung gemacht. Die Materialgesetze, wie z.B. das Hooke'sche Gesetz und die Reibungsgesetze von Coulomb und Newton, wurden der Erfahrung entnommen und enthalten Konstanten (wie z.B. Elastizitätsmodul, Reibungskoeffizient und Viskosität), die von der Mechanik¹ nicht weiter *erklärt* werden können und welche die speziellen Eigenschaften der Stoffe berücksichtigen.

In der Mechanik haben wir bisher den Begriff der *Wärme* nicht erklärt, wir wissen, dass Wärme eine besondere Form der mechanischen Energie ist, die kinetische Molekularenergie. Wir werden uns zunächst auf Systeme beschränken, in welchen Wärme im Spiel ist und die sich im thermischen Gleichgewicht befinden.

In der sich hieraus ergebenden **Wärmelehre** lassen sich zwei Betrachtungsweisen unterscheiden, die **Thermodynamik** (besser **Thermostatik** genannt) und die **Statistische Mechanik**. Beide Disziplinen befassen sich mit **Systemen**, unter denen wir die Gesamtheit der jeweiligen Stoffe verstehen, mit denen wir uns in einem bestimmten Falle beschäftigen. Ein System nennen wir mikroskopisch, wenn es von der Grösse der Atome und Moleküle (etwa 10^{-9} m) ist. Ein einzelnes Molekül wäre also ein mikroskopisches System. Wenn das System jedoch aus einer Vielzahl ($\approx 10^{20}$ oder mehr) von mikroskopischen Systemen besteht (also bei Gasen, Flüssigkeiten, festen Körpern), sprechen wir von einem makroskopischen System. Thermodynamik und Statistische Mechanik befassen sich beide mit solchen Makrosystemen.

Die **Thermodynamik** untersucht Beziehungen zwischen den makroskopischen Parametern, den Zustandsgrössen eines Makrosystems, also solchen Grössen wie Volumen, Druck, Temperatur, Gesamtenergie, die zur Charakterisierung eines bestimmten Zustandes des Makrosystems notwendig sind. Dabei werden Hauptsätze aufgestellt, die allgemeine Gültigkeit beanspruchen und zwar im gesamten Gebiet der Physik und die keine detaillierten Kenntnisse der internen Struktur der Stoffe und ihrer mikroskopischen Eigenschaften verlangen. Auf Grund dieser Allgemeingültigkeit sind die Gesetze der Thermodynamik abstrakt.

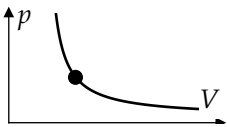
Dagegen baut die **Statistische Mechanik** auf den mikroskopischen Eigenschaften des Makrosystems auf. Sie muss also Annahmen über den Bau der Materie machen. Da die Makrosysteme aus einer unvorstellbar grossen Zahl² von Mikrosystemen (Atome, Moleküle) bestehen, z.B. etwa 10^{22} Teilchen pro cm^3 , können die Gesetze der Statistik angewandt werden. Mit ihnen werden Mittelwerte berechnet, z.B. der Dichte, der Geschwindigkeit oder der Energie. Diese Mittelwerte von Qualitäten sehr vieler Einzelindividuen sind aber nicht minder genau als die Aussagen der Thermodynamik. Auf Grund des **Gesetzes der**

¹vor allem infolge der Probleme der Vielteilchensysteme, die nicht exakt lösbar sind und zu nichtlinearen Phänomenen führen,

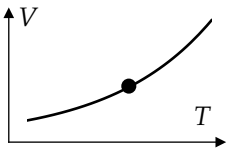
²Zur Erinnerung: 1 Mol enthält $6.022 \cdot 10^{23}$ Teilchen (Masseneinheit der Chemie Anhang B.2).

grossen Zahlen schwanken Mittelwerte von Grössen, deren Änderungen nur dem Zufall unterworfen sind, umso weniger, je grösser die Zahl der Individuen ist³. Auf Grund dieser grossen Zahl besteht eine an Sicherheit grenzende Wahrscheinlichkeit, dass jede Änderung einer mikroskopischen Eigenschaft *eines* Moleküls praktisch am gleichen Ort und im gleichen Augenblick durch eine entgegengesetzte Änderung dieser Eigenschaft an einem anderen Molekül kompensiert wird. Die durch die statistische Betrachtung gewonnenen Gesetze sind also wie die Gesetze der Thermodynamik streng gültig, sie erscheinen jedoch weniger abstrakt.

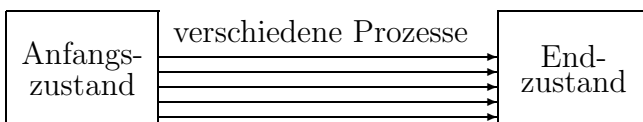
Wir werden uns zunächst mit einigen thermodynamischen Begriffen und Gesetzen beschäftigen, insbesondere mit dem Temperaturbegriff und **Zustandsgleichungen**. Dies sind Relationen $f(p, V, T, U, S, \dots) = 0$ oder $p = p(V, T, U, \dots)$, die zwischen den Zustandsgrössen existieren. Zustandsgrössen, die unabhängig voneinander sind, heissen **Zustandsvariable**, durch ihre Angabe ist der Zustand eines Systems vollständig definiert. So ist z.B. der Zustand eines Mols eines idealen Gases durch seinen Druck p und sein Volumen V festgelegt. Alle übrigen Zustandsgrössen können durch die Zustandsgleichungen als Funktion dieser Variablen ausgedrückt werden. Für ein ideales Gas ist die Energie U eine Funktion der T Temperatur. Wir werden jedoch noch sehen, dass z.B. die Arbeit oder die Wärmemenge keine Zustandsgrössen sind, sie hängen davon ab, auf welche Weise ein System in einen gewissen Zustand gelangt ist.



Ein **Zustandsdiagramm** ist die Darstellung der Zustände eines Systems durch Punkte in einem mehrdimensionalen Koordinatensystem der Zustandsvariablen. Hängen die Zustandsgrössen nicht von der Zeit ab und sind sie in jedem Teil des Systems gleich gross, so befindet sich das System im thermodynamischen **Gleichgewicht**.



Ein System ist **abgeschlossen**, wenn es mit seiner Umgebung weder Energie (Arbeit, Wärme) noch Materie austauscht. Häufig auftretende Zustandsänderungen haben spezielle Namen erhalten:



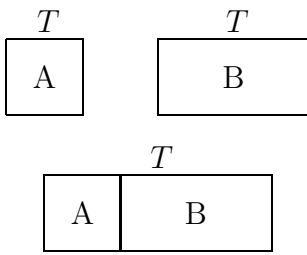
isotherme Zustandsänderungen lassen die Temperatur konstant, **isobare** den Druck und **isochore** das Volumen,

adiabatisch heisst eine Zustandsänderung, wenn das System mit seiner Umgebung keine Wärme austauscht.

1.2 Temperatur und Zustandsgleichung der idealen Gase

Wie der Begriff *Wärme*, so ist auch der Begriff *Temperatur* von menschlichen Empfindungen abgeleitet. Berühren wir zwei Körper A und B nacheinander mit der Hand und empfinden wir A als *kalt* und B als *warm*, so sagen wir, B habe eine höhere Temperatur als A.

³Bei einer Normalverteilung von N Individuen ist die statistische Schwankung des Mittelwertes proportional zu $1/\sqrt{N}$, die damit für grosse N gegen null geht.



Jedoch ist diese Art der Temperaturbestimmung subjektiv und unzuverlässig. Eine objektive Methode erhält man auf Grund folgender Erfahrungstatsachen: Wenn die Körper A und B die gleiche Temperatur haben, so ändert sich diese nicht, wenn man beide Körper in thermischen Kontakt bringt, d.h. ihnen ermöglicht, Wärme auszutauschen. Die Körper befinden sich also beide im thermischen Gleichgewicht, ihre Zustandsvariablen sind zeitunabhängig. Wenn jedoch anfänglich A und B verschiedene Temperaturen haben, so bleiben die Körper, wenn der Wärmekontakt hergestellt wird, nicht im thermischen Gleichgewicht. Sie tauschen Wärmeenergie aus, bis nach genügend langer Zeit ein neuer, beiden Körpern gemeinsamer Gleichgewichtszustand mit einer einheitlichen Temperatur erreicht wird. Dies bezeichnet man auch als **Nullten Hauptsatz der Thermodynamik**:

Befinden sich zwei Körper hinreichend lange im thermischen Kontakt, so erreichen sie einen Zustand gleicher Temperatur.

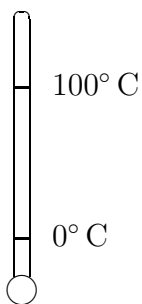
Man kann also einen dritten Körper C, das *Thermometer*, wählen, mit dem die Temperaturen gemessen werden. Dabei muss C eine spezielle Eigenschaft haben, die sich in bekannter Weise reproduzierbar mit der Temperatur ändert. Dabei muss der Wärmetransport zwischen dem Körper, dessen Temperatur gemessen werden soll, und dem Thermometer möglichst niedrig gehalten werden (kleine Thermometer!), damit der Zustand des Körpers durch die Messung wenig gestört wird.

Zur Temperaturmessung bieten sich folgende, von der Temperatur eindeutig abhängende Eigenschaften an:

1. Länge des Quecksilberfadens in einer Kapillare (Hg-Thermometer).
2. Volumen eines Gases, dessen Druck konstant gehalten wird (Gasthermometer).
3. Elektrischer Widerstand eines Leiters (Widerstandsthermometer) oder eines Halbleiters (Thermistor).
4. Thermospannung in einem Stromkreis, der zwei verschiedene Metalle enthält (Thermoelement, Thermosäule).
5. Farbumschlag gewisser Chemikalien, der bei einer gewissen Temperatur stattfindet und irreversibel ist (Thermochrom-Farbstifte).

Die auf diese Weise definierte Temperatur hängt wesentlich von den besonderen Eigenschaften des jeweils benutzten *Thermometers* ab. Eine vom Material unabhängige *thermodynamische Temperatur* wird in Kapitel 4.3 diskutiert.

Quecksilber eignet sich als Thermometer-Substanz im **Quecksilber-Thermometer**, weil es sich im Bereich zwischen seinem Schmelz- und Siedepunkt bei Wärmezufuhr immer

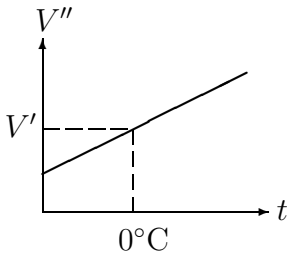


ausdehnt⁴. Die quantitative Celsius-Skala legen wir so fest, dass wir die Volumenänderung des Hg bei Kontakt mit schmelzendem Eis und siedendem Wasser bei Atmosphärendruck in 100 gleiche Teile einteilen, die wir Celsiusgrade (°C) nennen, und die beiden Fixpunkte mit 0° C und 100° C bezeichnen. Unter 0° C und über 100° C setzen wir die Skala fort, indem gleiche Ausdehnung des Hg angenommen wird. Wir beobachten bei den meisten Gasen bei geringem Druck eine lineare Wärmeausdehnung in der Hg-Skala mit einem universellen Ausdehnungskoeffizienten α .

Ist t die **Hg-Temperatur**, so gilt für diese sogenannten idealen Gase bei konstantem

⁴Dies ist z.B. bei Wasser infolge der Ausdehnungsanomalie zwischen 0° und 4° C nicht der Fall:
 $\rho(\text{H}_2\text{O}, T = 3.98^\circ\text{C}) = 1.00000$, $\rho(\text{H}_2\text{O}, T = 0^\circ\text{C}) = 0.99987$,
 $\rho(\text{H}_2\text{O}, T = 15^\circ\text{C}) = 0.99913$, $\rho(\text{Eis}) = 0.917 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$.

Druck das **Gay-Lussac-Gesetz**



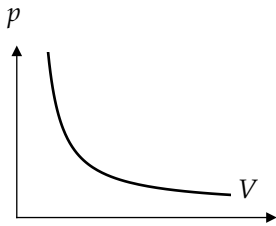
$$\boxed{V'' = V'(1 + \alpha t)} \quad \alpha = \frac{1}{273.15} (\text{°C})^{-1}$$

wobei V'' = Volumen bei der Temperatur t in °C,

V' = Volumen bei der Temperatur 0°C.

Damit haben wir die Möglichkeit, Temperaturen durch das **Gasthermometer** zu definieren.

Helium ist ein praktisch ideales Gas. Ein He-Thermometer erlaubt uns, Temperaturen von der Verflüssigungstemperatur des He bis zu den Schmelzpunkten der Thermometergefäße



zu messen.

Wir kombinieren nun das Gay-Lussac-Gesetz mit dem Gesetz von **Boyle-Mariotte**, welches besagt, dass für ein ideales Gas bei konstanter Temperatur das Produkt aus Volumen V und

Druck p konstant ist:

$$\boxed{pV = \text{konst}}$$

Wenn p_0 der Standarddruck von 1 atm = 1 Physik. Atmosphäre (= 101 325 Pa) und V_0'' das Volumen des Gases bei diesem Druck p_0 und der Temperatur t sind, so gilt

$$(pV)_t = (p_0 V_0'')_t. \quad (1)$$

V_0'' drücken wir mittels des Gay-Lussac-Gesetzes durch das Volumen V_0' aus, welches das Gas bei 0° C und einem Druck p_0 hat:

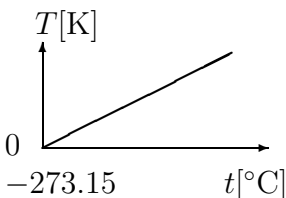
$$(V_0'')_t = V_0'(1 + \alpha t). \quad \text{Einsetzen in (1) ergibt } pV = p_0 V_0'(1 + \alpha t).$$

Wir benutzen ferner die von **Avogadro** 1811 gefundene experimentelle Tatsache, dass die Menge 1 Mol jedes idealen Gases bei gleichem Druck und gleicher Temperatur dasselbe Volumen besitzt. Speziell für den Standarddruck von 1 atm und die Temperatur 0° C beträgt das Molvolumen⁵ $V_0 = 22413.6 \text{ cm}^3$. Für ν Mol eines idealen Gases gilt

$$pV = p_0 \nu V_0 (1 + \alpha t) = p_0 \nu V_0 \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + t \right).$$

Auf Grund dieser Gleichung führen wir eine neue, die absolute oder **Kelvin-Skala**⁶ zur Temperaturmessung ein. Ihre Gradeinteilung ist diejenige der Celsiusskala, nur liegt ihr

$$\text{Nullpunkt bei } t_0 = -\frac{1}{\alpha} = -273.15 \text{ °C}.$$



Die absolute Temperatur T wird also:

$$T = t + \frac{1}{\alpha} = t + 273.15 \text{ K}.$$

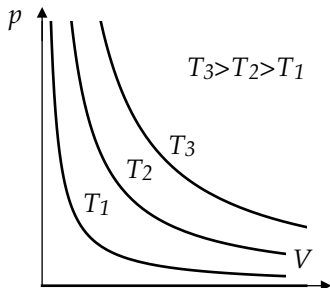
Damit wird $pV = \nu p_0 V_0 \alpha T = \nu RT$ mit ν : Zahl der Mole, wenn wir die Abkürzung

⁵Hierbei wurde die physikalische ¹²C-Massenskala benutzt, in der die Masse des ¹²C-Kohlenstoffisotopes zu 12 Atommassen festgelegt wird.

⁶William Thomson=Lord Kelvin (1824-1907) in Belfast, Irland geboren, schottischer Abstammung. Der Vater war Mathematiklehrer und unterrichtete den Sohn bis zum 10. Lebensjahr selbst; er wurde an die Universität Glasgow berufen mit dem 10 jährigen als Student.

Als 16 jähriger ging William Thomson nach Cambridge dann 1 Jahr nach Paris, mit 22 wurde er Professor für Physik in Glasgow. Mit bescheidenen Mitteln machte er in einem Weinkeller Experimente, erhielt später ein neues Labor und den Titel Lord.

$$R = p_0 V_0 \alpha = 82.056 \frac{\text{atm cm}^3}{\text{mol K}} = 8.3144 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad \text{einführen.}$$



Man nennt R die **universelle Gaskonstante**. Es gilt

$$pV = \nu RT \quad \text{die thermische Zustandsgleichung}$$

der idealen Gase für ν Mole. Die Isothermen sind Hyperbeln im $p - V$ -Diagramm. In der Celsius-Skala definieren zwei Fixpunkte, der Schmelz- und der Siedepunkt des Wassers, die Celsius-Grade.

Da diese beiden Punkte jedoch experimentell nicht leicht zu reproduzieren sind, wählt man heute den **Tripelpunkt**, bei dem Wasserdampf, Wasser und Eis im Gleichgewicht sind, als einzigen Fixpunkt der Kelvin-Skala⁷ und *definiert*:

$$\text{Tripelpunkt-Temperatur des Wassers} \doteq 273.16 \text{ K.}$$

Auf der Celsius-Skala hat der Tripelpunkt des Wassers dann den Wert $+ 0.01^\circ\text{C}$.

Für ein Gemisch idealer Gase gilt das **Daltonsche Gesetz** der Partialdrücke.

Das Volumen V möge $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n$ Mole idealer Gase enthalten. Dann gilt für jedes Teilgas i die Zustandsgleichung

$$p_i V = \nu_i RT,$$

wobei p_i der Partialdruck des Gases i ist. Für den Gesamtdruck p erhält man

$$p = \sum_{i=1}^n p_i$$

1.3 Die Van der Waals Zustandsgleichung realer Gase

Ideale Gase sind dadurch definiert, dass sie die Zustandsgleichung $pV = \nu RT$ erfüllen. In der Praxis ist das der Fall, wenn die Gase bei niedrigem Druck stark verdünnt sind und ihre Temperatur genügend hoch gewählt wird.

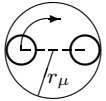
Gas $p(T)$
Flüssigkeit

Luft unter Normalbedingungen ist näherungsweise ein ideales Gas. Bei hohen Drücken und/oder bei tiefen Temperaturen gibt die ideale Gasgleichung das Verhalten der **realen Gase** ganz falsch wieder. Insbesondere erklärt sie nicht, dass ein Gas im Kontakt mit seiner flüssigen Phase einen vom Volumen fast völlig unabhängigen Druck besitzt, d.h. dass für Dämpfe p nur eine Funktion von T ist.

Durch genügend hohe Drucke und genügend tiefe Temperaturen lässt sich jedes reale Gas verflüssigen, d.h. in einen Zustand der Koexistenz flüssiger und gasförmiger Phase

⁷Für genaue Messungen bestehen Inkonsistenzen zwischen dem Dampfdruck des flüssigen Heliums und der thermodynamischen Temperaturskala. Um diese Inkonsistenzen auszugleichen, wurde 1978 vom *International Committee of Weights and Measures* eine neue Temperaturskala EPT-76 beschlossen, die thermodynamisch glatt an 11 Standardpunkte (Siedepunkt des He, Ne Tripelpunkt, Supraleitungsübergänge in Cd, Zn, Al, In, Pb) angepasst ist. [EPS News 9,9(Sept. 78)12 und Metrologica 1979]

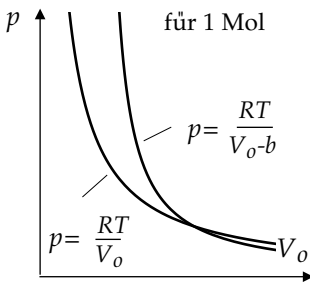
bringen, wobei die ideale Gasgleichung völlig versagt. Wird das Volumen des Dampfes verringert, so kondensiert ein Teil des Dampfes zu Flüssigkeit, so dass die Dichte und damit der Druck des Dampfes konstant bleibt. Van der Waals hat 1869 die ideale Zustandsgleichung in einer Weise abgeändert, dass sie das Verhalten realer Gase besser wiedergibt. Nach der idealen Gasgleichung würde bei festgehaltenem Druck das Volumen gegen Null streben, wenn die Temperatur beliebig klein gemacht wird. Die Gasmoleküle müssten also Punkte sein, die kein Eigenvolumen haben und die überdies bei sehr kleinen Abständen keine abstossenden Kräfte aufeinander ausüben. Reale Moleküle sind keine Punkte.



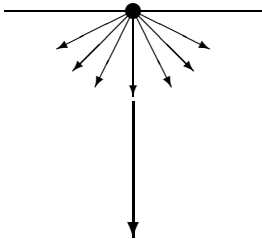
Bei einer starken Annäherung zweier Moleküle treten abstossende Kräfte auf. Führen sie ferner um ihren Schwerpunkt rasche Drehbewegungen aus, dann beanspruchen sie ein kugelförmiges Rotationsvolumen, das unabhängig von der geometrischen Form der Moleküle ist. Infolge dieses

Korrekturvolumens b , das als Konstante des Gases angesehen wird, obwohl es bei hohem p und T kleiner wird, wird das geometrisch gemessene Gasvolumen reduziert⁸, dem Gas steht also nur das Volumen $V_o - b$ zur Verfügung. Die so korrigierte Gasgleichung lautet

$$p(V_o - b) = RT \quad \text{für 1 Mol.}$$



Ferner ist zu berücksichtigen, dass Moleküle eines realen Gases immer auch langreichweitige Anziehungskräfte aufeinander ausüben, die elektrischer Natur sind und **Van der Waals Kräfte** genannt werden. Damit erhalten die Moleküle neben der kinetischen auch potentielle Energie. Zur Ausdehnung ist neben der Arbeit gegen den äusseren Druck auch eine zusätzliche Arbeit aufzuwenden, um die Anziehung zu überwinden.



Wie schon bei der Oberflächenspannung diskutiert wurde, bewirken die Van der Waals Kräfte für solche Moleküle, die sich nahe der *Oberfläche* des Gases befinden, eine zusätzliche, ins Gasinnere gerichtete Kraft, die umso grösser ist, je mehr Moleküle in der Wirkungssphäre eines Moleküls liegen. Diese Kraft ist also proportional zur Gasdichte ρ .

Weiterhin reduzieren anziehende Kräfte der Moleküle den Druck auf die Gefässwand, d.h. bei n Molekülen pro Volumenelement erfährt jedes Molekül n Kraftwirkungen proportional zu ρ . Insgesamt ist also die Reduktion durch diesen Binnendruck $p_i \sim \rho^2$.

Da ρ umgekehrt proportional zum Molvolumen V_o ist, setzt man: $p_i = \frac{a}{V_o^2}$.

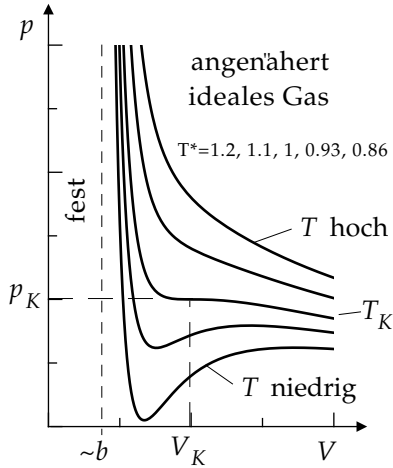
Das Gas steht also unter dem totalen Druck $p + a/V_o^2$, und wir erhalten die

$$\boxed{\left(p + \frac{a}{V_o^2}\right) (V_o - b) = RT} \quad \text{Van der Waals Gleichung für 1 Mol.} \quad (2)$$

⁸Das Eigenvolumen eines Moleküls kann wegen seiner komplexen Form nur dynamisch und nicht geometrisch statisch aufgefasst werden. Infolge der Kreisbewegung kann ein Rotationsvolumen mit einer vorgetäuschten Kugelform mit dem Radius r_μ bei einem Stoss angenommen werden, bei dem sich zwei Moleküle auf $2r_\mu$ annähern. Das Volumen ist dann bei einem 2er-Stoss um $\frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} (2r_\mu)^3$ verringert und die Konstante ist $b = \frac{N}{2} \frac{4\pi}{3} (2r_\mu)^3$, d.h. dem 4-fachen Eigenvolumen. Diese Abschätzung kann nur grob die Grössenordnung des Parameters b erklären.

Da für eine Menge von ν Mol $V = \nu V_0$ ist, lautet die entsprechende Van der Waals

Gleichung⁹
$$\left(p + \frac{a\nu^2}{V^2}\right) \left(\frac{V}{\nu} - b\right) = RT \quad \text{oder} \quad \left(p + \frac{a\nu^2}{V^2}\right) (V - \nu b) = \nu RT.$$



Als Gleichung mit 3 Variablen (p, V, T) stellt die Van der Waals Gleichung eine räumliche Fläche dar. Für die weitere Diskussion betrachten wir die **Isothermen** im $p - V$ -Diagramm. Bei hoher Temperatur und kleiner Dichte kann man die Korrekturglieder b und a/V^2 vernachlässigen und man kommt zur Gleichung der idealen Gase zurück, die Isothermen sind Hyperbeln. Je mehr die Temperatur erniedrigt wird, umso stärker weichen die Isothermen von der Hyperbelform ab, bis schliesslich bei einer **kritischen Temperatur** T_K die Isotherme in einem Punkt $V = V_K$, $p = p_K$ eine horizontale Wendetangente aufweist. Man beobachtet für $T < T_K$ die Verflüssigung des Gases.

Die kritischen Werte T_K, V_K und p_K gewinnt man aus der Bedingungsgleichung für das Auftreten einer horizontalen Wendetangente¹⁰:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_K, V_K} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_K, V_K} = 0. \quad \text{mit} \quad \boxed{V_K = 3b, \quad p_K = \frac{a}{27b^2}, \quad T_K = \frac{8a}{27bR}.}$$

Die kritischen Zustandsgrössen sind also allein durch die Van der Waals Konstanten bestimmt. Folglich kann man a und b aus den kritischen Grössen berechnen und mit den experimentell bestimmten Werten vergleichen.

Vergleich experimenteller und berechneter kritischer Daten

Gas	Gemessen			Berechnet aus a, b :		
	V_K (cm ³)	p_K (atm)	T_K (K)	V_K (cm ³)	p_K (atm)	T_K (K)
Xe	113.3	58.20	289.8	153.0	58.60	291.00
Ne	41.6	25.90	44.5	51.3	26.50	44.40
He	57.7	2.26	5.3	71.1	2.24	5.17
H ₂ O	47.0	217.70	647.2	91.5	217.00	645.00
CO ₂	95.6	73.00	304.3	128.1	72.70	303.00

⁹Van der Waals *1837 in Leyden † 1923, Professor in Amsterdam erhielt 1910 den Nobelpreis für die reale Gasgleichung.

¹⁰Zwei mal Differenzieren der van der Waals Gleichung und Berechnung des Wendepunktes.

Gemessene Van der Waals Konstanten pro Mol

Gas	a [atm·cm ⁶ /mol ²]	b [cm ³ /mol]	Molvolumen d. flüssigen Phase [cm ³]
He	3.40 x 10 ⁴	23.7	26.7
Ne	2.10 x 10 ⁵	17.1	16.7
Xe	4.20 x 10 ⁶	51.0	37.1
H ₂	2.44 x 10 ⁵	26.6	28.7
O ₂	1.36 x 10 ⁶	31.8	28.1
CO ₂	3.59 x 10 ⁶	42.7	40.0
Hg	8.09 x 10 ⁶	17.0	14.8
H ₂ O	5.46 x 10 ⁶	30.5	18.0

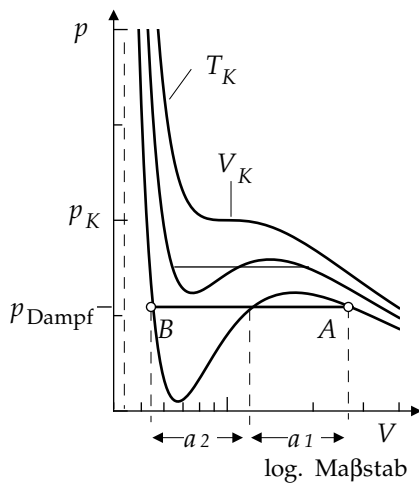
Wenn man die reduzierten, auf die kritischen Werte bezogenen Zustandsgrößen

$$p^* = \frac{p}{p_K}, \quad V^* = \frac{V}{V_K}, \quad T^* = \frac{T}{T_K}$$

eingführt, erhält man aus der Van der Waals Gleichung die universelle Zustandsgleichung

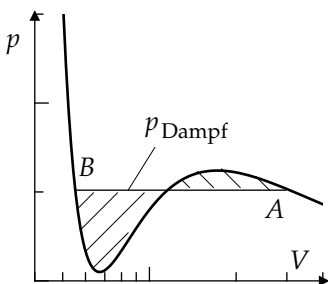
$$\left(p^* + \frac{3}{(V^*)^2} \right) \left(V^* - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T^*,$$

welche keine individuellen Konstanten der Stoffe mehr enthält und somit für *alle* realen Gase gilt. Wir diskutieren im folgenden die Van der Waals Isothermen.

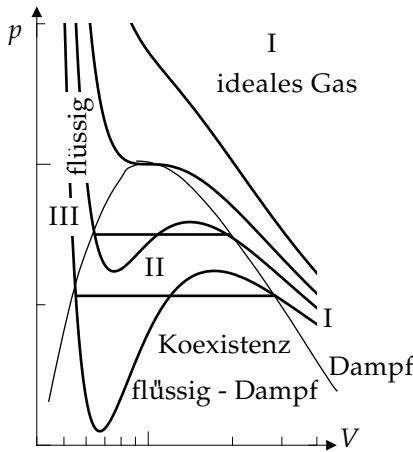


Unterhalb der kritischen Temperatur beschreiben diese Isothermen die Zustandsänderung nicht mehr richtig. Während die Van der Waals Gleichung zwischen A und B einen variablen Druck voraussagt, bleibt in Wirklichkeit der Druck konstant; er ist der Dampfdruck des zwischen A und B zur Flüssigkeit kondensierenden Gases. Ist in B alles Gas kondensiert, so steigt bei weiterer Volumenverminderung der Druck wegen der geringen Kompressibilität der Flüssigkeit sehr stark an.

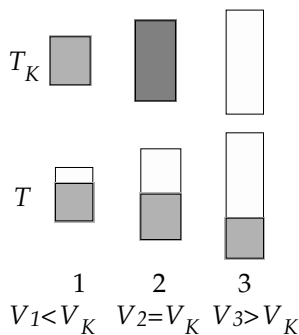
Die von A nach B horizontal verlaufende Dampfdruckkurve ist so zu legen, dass die beiden schraffierten Flächenstücke gleich gross sind. Der Beweis kann mit einer Energiebetrachtung (Kap. 5.2) mit dem 2. Hauptsatz durchgeführt werden. Solche Geraden können aber nur für $T < T_K$ gezogen werden.



Gasverflüssigung ist auch bei noch so hohen Drucken nur für $T < T_K$ möglich. Die Van der Waals Kräfte können dann gegenüber der Wärmebewegung die Oberhand gewinnen und Gasmoleküle zu grösseren Verbänden kondensieren. Gase können also nur verflüssigt werden, wenn sie mindestens bis auf eine kritische Temperatur T_K abgekühlt werden. Je tiefer die Temperatur unter T_K liegt, desto kleiner ist der zur Verflüssigung notwendige Druck.



im Bereich III nur als Flüssigkeit, im Bereich II können 2 Phasen, Flüssigkeit und Gas, gleichzeitig in allen möglichen Mengenverhältnissen nebeneinander existieren.

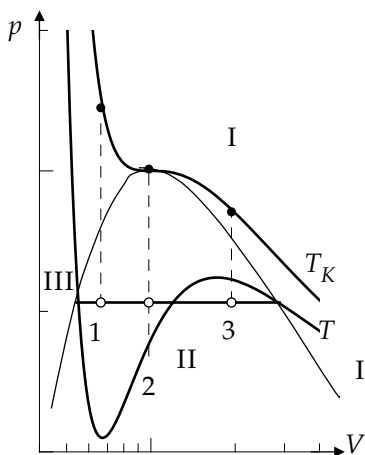


Auf der Geraden AB existieren Flüssigkeit und Gas nebeneinander. Der jeweils noch vorhandene Gasrest behält das dem Punkt A entsprechende Molvolumen, da sich ja Druck und Temperatur nicht ändern. Die gebildete Flüssigkeit hat aber das dem Punkt B entsprechende Molvolumen. Erst wenn alles Gas kondensiert ist, nimmt das Molvolumen der Flüssigkeit mit steigendem Druck stetig ab. Innerhalb des Koexistenzgebietes stellt das Verhältnis $a_2/(a_1 + a_2)$ bzw. $a_1/(a_1 + a_2)$ den relativen Massenanteil des Dampfes bzw. der Flüssigkeit an der Gesamtmenge dar (a_1, a_2 siehe Fig.S.8). Das Zustandsdiagramm enthält damit drei Bereiche: Im Bereich I existiert die Substanz nur als Gas,

Das unterschiedliche Verhalten eines Gases ober- und unterhalb T_K zeigen wir am Beispiel des CO_2 mit Hilfe der Nattererschen Röhren. Für CO_2 sind die kritischen Werte $T_K = 304.20 \text{ K}$, $p_K = 72.85 \text{ atm} = 7382 \text{ kPa}$.

Bei Zimmertemperatur befinden sich in allen 3 Röhren Flüssigkeit und Gas im Gleichgewicht. Die Volumina sind jedoch so gewählt, dass für 1 Mol

$$V_1 < V_K, \quad V_2 = V_K, \quad V_3 > V_K.$$



Die Zustände der 3 Gas-Flüssigkeits-Mischungen werden also durch die Punkte 1,2,3 auf der horizontalen Isotherme T dargestellt.

Erhöhen wir nun die Temperatur, so bewegt sich jeder Zustandspunkt parallel zur p -Achse auf einer Isochoren. Im Rohr 1 steigt beim Erwärmen der Meniskus, die Trennungslinie zwischen Flüssigkeit und Gas, da der Flüssigkeitsanteil zunimmt. Dann verschwindet der Meniskus, der Zustandspunkt verlässt das Koexistenzgebiet und gelangt in den Bereich III: das ganze Rohr ist mit Flüssigkeit gefüllt. Da das Rohr 3 nur wenig flüssiges CO_2 enthält, verdampft dieses beim Erwärmen, der Gasanteil nimmt auf Kosten der Flüssigkeit zu.

Der Zustandspunkt gelangt in den Bereich I. Für $T = T_K$ existiert nur Gas im Rohr. Rohr 2 enthält so viel flüssiges CO_2 , dass beim Erreichen von T_K gerade der kritische Wert p_K erreicht wird. Beim Erwärmen bleibt der Meniskus am Ort, verschwindet jedoch bei T_K . Hat das CO_2 die kritische Temperatur erreicht, so wird das Rohr lichtundurchlässig (**kritische Opaleszenz**, Andrews, 1869), weil infolge der enormen Dichteschwankungen das Licht stark gestreut wird. Im kritischen Punkt ist das CO_2 gleichzeitig in der Gas- oder Flüssigkeitsphase.

Dieser Phasenübergang *Gas-Flüssigkeit* des Van der Waals Gases kann als Modell für das Studium von ganz anders gearteten Phasenübergängen in anderen Vielteilchensystemen dienen. So bestehen Analogien z.B. zum Übergang eines paramagnetischen Stoffes in die ferromagnetische Phase (vgl. auch Kap. ??). Die moderne Physik versucht, allgemein

gültige Gesetzmässigkeiten der Phasenumwandlungen zu finden.

Die van der Waals Gleichung (2) gilt nur mit begrenzter Genauigkeit. Als eine Parametrisierung genauerer Daten und auch in einer verfeinerten theoretischen Beschreibung kann die Gleichung mit höheren Termen entwickelt werden

$$pV = RT \left(1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \right)$$

wobei $B(T)$, $C(T)$, ... die Virialkoeffizienten als Funktion der Temperatur sind.

1.3.1 Bemerkungen zur Kondensation der Gase

Die van der Waals Kräfte führen nur indirekt zur Kondensation der Gase. In einem dünnen Gas ist der Stoss zweier Atome oder Moleküle völlig elastisch, d.h. auch grössere Anziehungskräfte können die zwei Moleküle nicht aneinander binden¹¹. Die Bedingungen zur Kondensation sind:

1. Die kinetische Energie muss klein sein, d.h. die Temperatur muss unter der kritischen Temperatur ($T < T_k$), wie von der van der Waals Gleichung gefordert, liegen.
2. Die Dichte ρ muss einen minimalen Wert übersteigen.

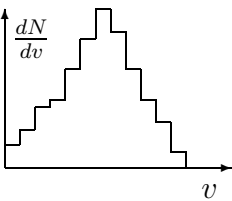
Für ein kleines ρ ist ein Zweier-Stoss auch für $T < T_k$ rein elastisch und der Dampfzustand bleibt erhalten. Um bei einem Stoss einen gebundenen Zustand erreichen zu können, muss die frei werdende Bindungsenergie an einen dritten Partner abgegeben werden können. Die stossenden Moleküle müssen also mit mehreren Partnern über die van der Waals Kräfte in Wechselwirkung treten, die kinetische Energie von zwei Stosspartnern kann dann teilweise auf einen dritten übertragen werden. Diese Kondensation ist vorzugsweise an die Anwesenheit eines schwereren Kondensationskernes (ein schwereres anderes Molekül oder auch ionisierte Moleküle) gebunden. Die Wahrscheinlichkeit für einen Dreierstoss erreicht damit nur oberhalb einer minimalen Dichte genügende grosse Werte. Ist $T > T_k$, dann reicht die Energie nach dem Stoss immer aus, um den Molekülverband zu verlassen, das Gas kann nicht kondensieren.

¹¹Vgl. Kap.?? und Kap.?? S.??: Ein nicht in einem Gravitationsfeld gebundener Komet mit $E > 0$ oder ein nicht im Coulombfeld eines Atoms gebundenes Elektron mit $E > 0$ (Streuproblem) können nur mit $E < 0$ gebunden werden, wenn sie Energie durch inelastische Streuung an einen dritten Partner oder durch Strahlung verlieren.

2 Elemente der kinetischen Gastheorie

2.1 Die Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung

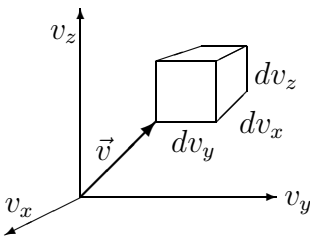
Die in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts von Clausius, Maxwell¹² und Boltzmann¹³ entwickelte Gastheorie führt die makroskopischen Wärmeerscheinungen in Gasen, in Flüssigkeiten und festen Körpern auf die mikroskopische, atomistische Mechanik und damit auf die Bewegung der Moleküle zurück, wie sie unter dem Einfluss von Kräften stattfindet, die von den Wänden und den Molekülen untereinander ausgeübt werden. Wir beschränken uns zunächst auf den Fall eines idealen Gases: die Moleküle sind punktförmig, jedem steht das gesamte Volumen zur Verfügung, untereinander üben sie ausser elastischer Streuung keine Kräfte aus. Die Bewegung eines einzelnen Moleküls kann wegen des Vielkörperproblems nicht exakt berechnet werden; dies wäre auch sinnlos. Betrachten wir nur *ein Mol* eines idealen Gases, so haben wir es mit einer sehr grossen Zahl von einzelnen Molekülen zu tun, und man kann die Mittelwerte ihrer charakteristischen Grössen mit Wahrscheinlichkeitsüberlegungen behandeln. Wir setzen voraus, das Gas sei im *thermodynamischen Gleichgewicht*, insbesondere mit sich und den Gefässwänden, so dass die Mittelwerte der charakteristischen Grössen sich nicht mehr ändern. Gefragt ist nun die Geschwindigkeitsverteilung im Gleichgewicht, wobei fest vorgegeben sind:



- die sehr grosse Zahl der Moleküle des Mols N_0 ,
- die kinetische Energie aller Moleküle = E .

Die gesuchte Verteilung ist dann die wahrscheinlichste Verteilung unter diesen Bedingungen. Bei einer endlichen Zahl fluktuiert die Verteilung mit der Zeit t . Wieviele Teilchen dN haben nun im Mittel Geschwindigkeiten, die im Intervall \vec{v} und $\vec{v} + d\vec{v}$ liegen?

dP ist die Wahrscheinlichkeit, d.h. die Zahl der gesuchten Möglichkeiten dividiert durch die Gesamtzahl der Möglichkeiten. Die Wahrscheinlichkeit dP , dass ein Teilchen in das Geschwindigkeitintervall \vec{v} bis $\vec{v} + d\vec{v}$ fällt, ist infolge der Isotropie des Raumes



mit $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$ nur vom Betrag $|\vec{v}|$ abhängig:

$$dP(v) = f_1(v_x)f_2(v_y)f_3(v_z)dv_xdv_ydv_z = F(v^2)dv_xdv_ydv_z. \quad (3)$$

Es muss also gelten $F(v^2) = f_1(v_x)f_2(v_y)f_3(v_z)$ und damit ist die Verteilung mit $f_1 = f_2 = f_3$ bis auf Konstanten festgelegt¹⁴.

¹²James Clerk Maxwell (1831-1879) aus einer alten schottischen Familie in Edinburgh, erhielt Unterricht auf seines Vaters Landsitz, ging mit 13 Jahren auf die Universität in Edinburgh, mit 16 nach Cambridge, veröffentlichte Arbeiten über geometrische mathematische Optik, erhielt mit 25 eine Professur in Aberdeen, 29 Professor für Physik am Kings College in London, schrieb mit 34 wissenschaftliche Arbeiten auf seinem Landsitz, baute mit 40 als Professor in Cambridge ein neues physikalisches Labor auf.

¹³Ludwig Boltzmann (1844-1906) österreichischer Physiker und Wissenschaftsphilosoph aus Wien leistete wichtige Beiträge zur statistischen Mechanik und zum Zusammenhang von Entropie und Wahrscheinlichkeit des Zustandes eines thermodynamischen Systems. Er wurde mit 25 Jahren Professor in Graz, dann Wien (Mathematik), München, Wien (1894 Physik), Leipzig und wieder Wien.

¹⁴Man hätte auch $F(|\vec{v}|) = F(v)$ ansetzen können mit $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$. Es gilt dann $\frac{df_1}{dv_x} \frac{f_2 f_3}{f_1 f_2 f_3} = \frac{dF(v)}{dv} \frac{dv}{dv_x} \frac{1}{F}$ mit $\frac{dv}{dv_x} = \frac{1}{2} \frac{2v_x}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}} = \frac{v_x}{v}$ und damit $\frac{df_1}{dv_x} \frac{1}{f_1} \frac{1}{2v_x} = \frac{dF(v)}{dv} \frac{1}{F} \frac{1}{2v} = -\alpha$
 $\Rightarrow \int dF(v) \frac{1}{F} = -2 \int \alpha v dv = \ln F = -2 \frac{\alpha}{2} v^2 + \text{konst.}$ und damit $F(v) = C e^{-\alpha v^2}$ wie auch in der folgenden Rechnung mit $F(v^2) = C e^{-\alpha v^2}$.

Wie sieht nun diese Geschwindigkeitsverteilung aus? Differenziert man Gl.(3) partiell nach v_x , so folgt mit $\frac{\partial(v^2)}{\partial v_x} = \frac{\partial(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{\partial v_x} = 2v_x$ und Multiplikation mit $\frac{1}{f_1 f_2 f_3 \cdot 2v_x}$

$$\frac{\partial f_1}{\partial v_x} f_2 f_3 = \frac{\partial F(v^2)}{\partial(v^2)} \frac{d(v^2)}{dv_x} = \frac{dF(v^2)}{d(v^2)} 2v_x \Rightarrow \frac{1}{f_1} \frac{df_1}{dv_x} \frac{1}{2v_x} = \frac{dF(v^2)}{d(v^2)} \frac{1}{F(v^2)} = -\alpha \quad (4)$$

Links stehen nur Grössen, die von v_x und rechts nur solche, die von v^2 abhängen, d.h. die Gleichung ist in den zwei Variablen separiert. Damit die Gleichung für alle v_x und v^2 erfüllt ist, müssen beide Seiten gleich einer gemeinsamen Konstanten $-\alpha$ sein.

$$\frac{1}{F(v^2)} \frac{dF(v^2)}{d(v^2)} = -\alpha, \quad \frac{dF(v^2)}{F(v^2)} = -\alpha d(v^2) \Rightarrow F(v^2) = C e^{-\alpha v^2} = C e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}.$$

Die Anzahl der Teilchen dN mit Geschwindigkeiten zwischen \vec{v} und $\vec{v} + d\vec{v}$ ist proportional zu $dP(v)$, also

$$dN(\vec{v}) = A e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = dn(v_x) dn(v_y) dn(v_z). \quad (5)$$

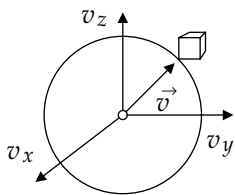
Das Vorzeichen von α wurde negativ gewählt, damit gilt $dN(v \rightarrow \infty) \rightarrow 0$.

Interessiert man sich nur für die Verteilung der Geschwindigkeitskomponenten in der x -Richtung und bedeutet $dn(v_x)$ die Anzahl der Teilchen, deren Geschwindigkeiten gerade so sind, dass die x -Komponenten im Intervall v_x und $v_x + dv_x$ liegen, so gilt

$$\text{mit Gl.(4)} \quad df_1/f_1 = -\alpha 2v_x dv_x \Rightarrow dn(v_x) = f_1 dv_x = A e^{-\alpha v_x^2} dv_x. \quad (6)$$

Der Mittelwert von v_x ist null, da gleich viele Teilchen mit $v_x > 0$ und $v_x < 0$ mit symmetrischer Verteilung um $v_x = 0$ vorkommen (vergleiche die Fig. S.14).

Die Zahl $dN(v)$ der Moleküle mit dem Geschwindigkeitsbetrag zwischen v und $v + dv$ ergibt sich aus $dN(\vec{v})$ als die Zahl der Vektorspitzen in einer Kugelschale zwischen den Radien v und $v + dv$, wobei innerhalb der Schale die Spitzen *gleichförmig* verteilt sind, da im thermischen Gleichgewicht keine Richtung ausgezeichnet ist. Es gilt mit Gl.(5)



$$\begin{aligned} dN(v) &= \frac{\text{Zahl der Spitzen}}{\text{Vol.einheit des } \vec{v}\text{-Raumes}} \cdot \text{Vol. Schale} = \\ &= \frac{dN(\vec{v})}{dv_x dv_y dv_z} \cdot 4\pi v^2 dv = A e^{-\alpha v^2} 4\pi v^2 dv. \end{aligned}$$

Für diese **Maxwell-Boltzmann-Verteilung** müssen noch die Konstanten A und α bestimmt werden: Die Gesamtzahl der Moleküle N_o pro Mol bestimmt als Normierung A

$$\text{mit } N_o = \int dN = A 4\pi \int_0^\infty e^{-\alpha v^2} v^2 dv = A 4\pi \frac{\sqrt{\pi}}{4\alpha^{3/2}} \Rightarrow A = N_o \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2}.$$

$$\text{Die Geschwindigkeitsverteilung ist damit } dN(v) = 4\pi N_o \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\alpha v^2} v^2 dv. \quad (7)$$

Die kinetische Energie aller Moleküle mit der Masse m eines Moleküls ist¹⁵

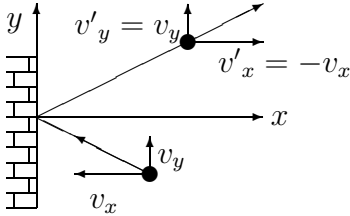
$$E = \int_0^\infty \frac{m}{2} v^2 dN(v) = A 2\pi m \int_0^\infty e^{-\alpha v^2} v^4 dv = A 2\pi m \frac{3\sqrt{\pi}}{8\alpha^{5/2}} = \frac{3}{4} A m \frac{\pi^{3/2}}{\alpha^{5/2}} = \frac{3}{4} \frac{N_o m}{\alpha}$$

¹⁵Mit 2 mal partieller Integration $\int \underbrace{x e^{-x^2}}_{dv} \underbrace{x^3}_u dx = v u - \int v du$ und Anhang C.1.5 $\int e^{-a^2 x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a}$.

Damit ist die mittlere Energie eines Moleküls $\bar{\epsilon} = \frac{E}{N_o} = \frac{3}{4} \frac{m}{\alpha} = \frac{m}{2} \bar{v}^2$ (8)

und das mittlere Geschwindigkeitsquadrat $\bar{v}^2 = \frac{E}{N_o m/2} = \frac{3}{2\alpha}$.

Die Konstante α erhält man nun aus einem Zusammenhang zwischen der Gaskinetik und der Zustandsgleichung: Der Druck p eines Gases auf die Wand wird durch die



elastisch reflektierten Moleküle erzeugt. Trifft ein Molekül mit der (negativen) Geschwindigkeitskomponente v_x auf die Wand, so tritt bei der Reflexion die Impulsänderung Δp_x in der x -Richtung auf: $\Delta p_x = 2 m v_x$. Der Druck ist die nach dem Reaktionsprinzip auf die Einheitswandfläche ΔA übertragene Impulsänderung jener Moleküle, die innerhalb $\Delta t = 1s$ auf die Einheitswandfläche auftreffen.

Diese Anzahl N Moleküle befand sich zu Beginn von Δt höchstens im Abstand $v_x \cdot \Delta t$ von der Wand. Hätten alle Moleküle des Gases dasselbe v_x , so wäre $N = n v_x \cdot \Delta t \cdot \Delta A$ mit $n =$ Anzahl Moleküle pro Volumen V bei dem Druck p , d.h. $n = N_o/V$ für 1 Mol. Nun hat aber nur die Hälfte der Moleküle ein negatives v_x , und es ist $N = \frac{1}{2} n v_x \cdot \Delta t \cdot \Delta A$. Mit der Impulsänderung Δp_x beim Stoß an der Wand ist

$$p = N \cdot \frac{\Delta p_x}{\Delta A \cdot \Delta t} = \frac{1}{2} \frac{N_o}{V} v_x \cdot 2 m v_x = \frac{N_o}{V} m v_x^2.$$

Für den effektiven Druck muss nur v_x^2 durch den Mittelwert \bar{v}_x^2 ersetzt werden, wobei im thermischen Gleichgewicht Isotropie gilt (Druck ist ein Skalar): $\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2$

$$\Rightarrow p = \frac{N_o}{V} m \bar{v}_x^2 = \frac{1}{3} \frac{N_o}{V} m \bar{v}^2, \text{ totale Energie } E = N_o \cdot \frac{m}{2} \bar{v}^2 \Rightarrow p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}, \text{ bzw. } pV = \frac{2}{3} E.$$

Mit der Zustandsgleichung für das ideale Gas $pV = RT$ ist $E = \frac{3}{2} RT$ und die mittlere Energie $\bar{\epsilon}$ eines Moleküls ist mit der **Boltzmannkonstanten**

$$k = R/N_o = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad \boxed{\bar{\epsilon} = \frac{E}{N_o} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_o} T = \frac{3}{2} kT = \frac{m}{2} \bar{v}^2} \quad (9)$$

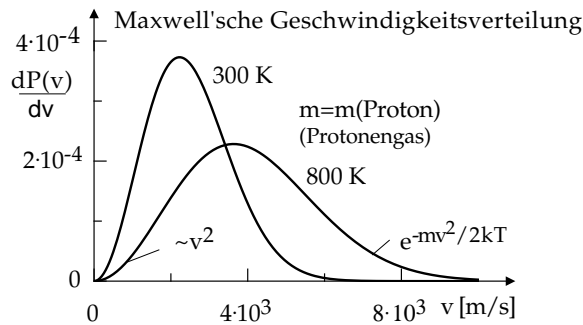
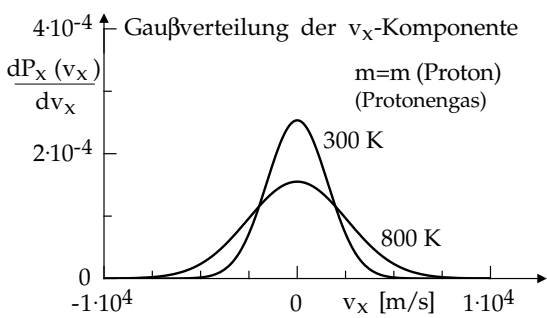
Mit Gl.(8) $\bar{\epsilon} = \frac{3}{4} \frac{m}{\alpha}$ und Gl.(9) ist $\alpha = \frac{m}{2kT} = \frac{M}{2RT}$ mit der Masse $M = N_o m$. Hiermit ist ein direkter Zusammenhang zwischen der Temperatur T und der mittleren Teilchenenergie, d.h. $\bar{\epsilon}$ hergestellt. Alle unbekanntenen Konstanten sind auf mikroskopische Größen zurückgeführt. Die Geschwindigkeitsverteilung, d.h. die Wahrscheinlichkeit ein Molekül im Geschwindigkeitsintervall v bis $v + dv$ zu finden, ist dann mit Gl.(7)

$$\boxed{dP(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{m v^2}{2kT}} v^2 dv} \quad \text{die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung.} \quad (10)$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül im Intervall v_x bis $v_x + dv_x$ der Geschwindigkeitskomponente v_x zu finden, ist mit Gl.(6) eine um $v_x = 0$ symmetrische Gaussfunktion

$$\boxed{dP_x(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot e^{-\frac{m v_x^2}{2kT}} dv_x.} \quad (11)$$

Der Vorfaktor wird durch die Normierung $\int_{v_x=-\infty}^{+\infty} dP_x(v_x) = 1$ bestimmt.



Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit v_0 ergibt sich aus der Maximumbedingung $\frac{d}{dv} \left(\frac{dP(v)}{dv} \right) = 0$ zu $v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$. Da die Maxwellverteilung nicht symmetrisch ist, ist v_0 nicht gleich der quadratisch gemittelten Geschwindigkeit $\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$. Die Temperatur T ist ein Mass für die mittlere Energie eines Moleküls bzw. ein Mass für die *innere Energie* des Gases. Die Aussage $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT$ bedeutet: Bei gleicher Temperatur haben die Moleküle aller idealen Gase dieselbe mittlere kinetische Energie unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung, Masse usw. Die Verteilungen der Figuren wurden für ein H-Gas (nicht H₂) berechnet.

So ist z.B. für Sauerstoffmoleküle O₂ bei 290 K (17^o C) für 1 Mol, $E = \frac{3}{2}N_0kT = 3617$ J/Mol, dies entspricht der Energie, um 1 kg im Erdfeld auf 370 m anzuheben. Da diese Energie jedoch völlig ungeordnet ist, kann sie nicht genutzt werden (siehe Hauptsätze). Wenn zu Beginn eine andere Verteilung herrscht, die nicht im Gleichgewicht steht, ist die Temperatur nicht definiert. Der Prozess der Thermalisierung läuft durch Stösse von selbst ab.

Der absolute Nullpunkt ist jetzt auch verständlich als $E = N_0 \frac{m}{2} v^2 = \frac{3}{2}RT$ mit $T(v \rightarrow 0) \rightarrow 0$ als der kleinste Wert, den die mittlere kinetische Energie überhaupt annehmen kann.

2.2 Das Äquipartitionstheorem

Die punktförmigen Moleküle eines idealen Gases besitzen pro Molekül mit Gl. (9) die mittlere Energie bei der Temperatur T

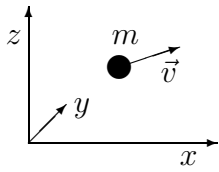
$$\bar{\epsilon} = 3 \cdot \frac{1}{2} kT.$$

Die statistische Mechanik sagt aus, dass bei genügend hoher Temperatur, wenn noch keine Quanteneffekte berücksichtigt werden müssen, die mittlere Energie der Teilchen irgendeines Systems, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, gleich der Zahl der thermodynamischen Freiheitsgrade f mal $\frac{1}{2} kT$ ist. Die Zahl f ist die Anzahl der Orts- und Impulskoordinaten, die im Ausdruck für die Energie ϵ des Teilchens quadratisch auftreten:

$$\boxed{\bar{\epsilon} = f \cdot \frac{1}{2} kT} \quad \text{Äquipartitionstheorem}$$

Für das einatomige ideale Gas ist $\epsilon = \frac{m}{2}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$ d.h. $f = 3$, also $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT$, wie wir oben gefunden haben.

Für Moleküle können zusätzliche Freiheitsgrade der Rotation und Vibration auftreten.



Bei Molekülen eines realen Gases müssen wir jedoch ihre endliche Grösse berücksichtigen. Vernachlässigen wir alle inneren Bewegungen innerhalb des Moleküls und behandeln wir das Molekül als starren Körper, so wäre $f = 6$ und $\bar{\epsilon} = 3kT$. Dies steht, wie wir noch sehen werden, im krassen Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen.

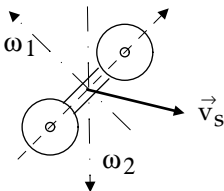
Die Aufklärung dieser Diskrepanz liefert die Quantentheorie. Zunächst ist klassisch die Energie E_r eines Moleküls, das um eine seiner Hauptträgheitsachsen rotiert, durch

$$E_r = \frac{1}{2} I_s \omega^2$$

gegeben, wenn I_s das Trägheitsmoment und ω die Winkelgeschwindigkeit für die betreffende Rotation bedeuten (siehe Kapitel ?? der Mechanik). Der Drehimpuls in Richtung der Drehachse ist klassisch durch $L = I_s \omega$ gegeben, so dass gilt

$$E_r = \frac{L^2}{2I_s}.$$

Da L und damit E_r nach der Quantentheorie quantisiert ist, ist also eine bestimmte Minimalenergie zur thermischen Anregung der Rotation notwendig. Ist für sehr kleines I_s jedoch $E_r \gg kT$, so kann dieser Freiheitsgrad nicht angeregt werden, er ist **eingefroren**¹⁶. Eine Anregung der Rotationsfreiheitsgrade bei einatomigen Gasen ist also nur bei sehr hoher Temperatur möglich. Wir können daher bei nicht zu hohen Temperaturen einatomige Gase wie Massenpunkte behandeln und $f = 3$ setzen. Die Quantentheorie bestimmt auch die Verhältnisse bei der Rotation mehratomiger Moleküle wie z.B. H_2 , N_2 , O_2 . Da die erlaubten Energiezustände der Rotation umgekehrt proportional dem Trägheitsmoment I_s des Moleküls bezüglich der betreffenden Rotationsachse sind, ist die Rotation ω_3 um die Molekülachse *eingefroren*. Es sind also nur Rotationen um die beiden anderen Hauptachsen möglich:



$$E_r = \frac{I_s}{2} (\omega_1^2 + \omega_2^2).$$

Hinzu kommt die kinetische Energie $E_k = \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ des Schwerpunktes. Insgesamt ist also $f = 5$.

2.3 Experimentelle Bestimmung der Avogadro'schen Zahl N_o

Die Avogadro'sche Zahl N_o kann auf verschiedene Arten experimentell bestimmt werden. Die erste Bestimmung stammt von J. Loschmidt (1865), weswegen N_o auch nach ihm benannt wird. Die übereinstimmenden Ergebnisse dieser verschiedenen Methoden bilden einen wichtigen Beweis für die Realität der Moleküle.

2.3.1 Monomolekulare Schichten

Natriumoleat (Na-Salz der Oelsäure, $C_{18}H_{34}O$) hat eine sehr kleine Kohäsion, aber eine sehr grosse Adhäsion gegenüber Wasser. Ein Tropfen einer verdünnten Oleat-Lösung wird auf einer Wasseroberfläche zu einer monomolekularen Schicht ausgezogen, deren Dicke

¹⁶Ein Wasserstoffatom z.B. kann nur in Rotation versetzt werden, indem sein Elektron auf eine höhere Quantenbahn gebracht wird. Dazu ist aber eine Energie notwendig, die um mehr als einen Faktor 100 grösser ist als die mittlere Energie $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT$ bei Zimmertemperatur.

etwa dem Moleküldurchmesser entspricht. Unter der Annahme der dichten Packung der Moleküle im festen Natriumoleat ergibt sich aus dessen Molvolumen die Avogadro-Zahl.

2.3.2 Sedimentationsversuch von Perrin (1909)

Da Moleküle im sichtbaren Licht nicht gesehen werden können, bedienen wir uns einer Art *Riesenteilchen* (Gummiharz, Rutilpulver, Rauchteilchen), die in einem Gas oder einer Flüssigkeit ins thermodynamische Gleichgewicht kommen und dabei eine mittlere kinetische Energie $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT$ gewinnen. Infolge des mittleren Gleichgewichtes zwischen Gewichtskraft (vermindert um den Auftrieb) und ungeordneter Wärmebewegung ergibt sich eine Verteilung der Teilchen in vertikaler Richtung gemäss der barometrischen Höhenformel

$$\text{(siehe Kapitel ?? Mechanik): } p(z) = p_0 e^{-\rho_0 g z / p_0}. \quad (12)$$

Andererseits ist der Partialdruck p durch die kinetische Gas-Theorie gegeben:

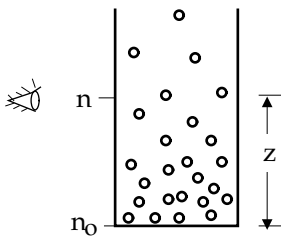
$$p(z) = \frac{N_0}{V} kT = n(z) kT = n_0 kT e^{-\rho_0 g z / p_0},$$

wenn $n(z)$ die Zahl der Teilchen pro m^3 und $n_0 = n(z=0)$ ist. Wenn mg das um den Auftrieb verminderte Gewicht eines Teilchens bedeutet, so ist

$$\rho = nm \quad \text{bzw.} \quad \rho_0 = n_0 m \quad \text{und} \quad p_0 = n_0 kT.$$

$$\text{Dann wird aus Gl. (12): } n(z) = n_0 e^{-\frac{gmz}{kT}} = n_0 e^{-\frac{gmz}{RT} N_0}$$

$$\text{und folglich } N_0 = \frac{RT}{gmz} \ln \frac{n_0}{n(z)}.$$

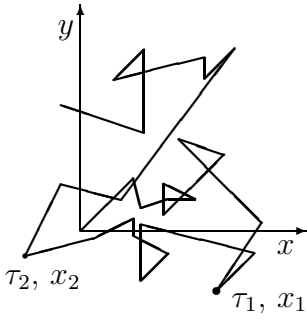


n_0 und $n(z)$ werden durch Auszählen der Teilchen gewonnen; m wird mit dem Stokesschen Fallgesetz bestimmt. So erhielt Perrin¹⁷ $N_0 = (6.5 \div 7.2) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

2.3.3 Die Brownsche Bewegung †

Die im Perrinschen Versuch benutzten Probeteilchen sind (unter dem Mikroskop betrachtet) keineswegs in Ruhe, sondern führen eine unregelmässige Zitterbewegung aus, die nach ihrem Entdecker (Botaniker R. Brown, 1827) Brownsche Bewegung heisst. Ihre Ursache sind die unregelmässigen, elastischen Stösse der Gas- bzw. Flüssigkeits-Moleküle gegen die suspendierten Teilchen. Brownsche Bewegung ist *sichtbare Wärmebewegung*. Da die Teilchen klein sind, schwankt die Zahl der Stösse, die sie in einem kleinen Zeitintervall erleiden, und die Unregelmässigkeiten der einzelnen Stösse werden nicht ausgeglichen. Das führt zur beobachteten Zickzackbewegung. Die mittlere kinetische Energie der Teilchen ist wieder

¹⁷Jean Perrin (1870-1942), Nobelpreis 1926. Von Westgren wurde der Wert verbessert mit Au- und Se-Teilchen, für die er mit einer Zentrifuge gleich grosse Teilchen aussortierte, zu $N_0 = 6.05 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.



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

Je höher die Temperatur, desto heftiger ist die Bewegung. Je kleiner die Masse, desto schneller bewegen sich die Teilchen. Wir können den Weg eines Teilchens verfolgen, indem wir nach gleichen Zeitintervallen τ seine x -Koordinate messen, also zu den Zeiten $0, \tau, 2\tau, 3\tau$ usw. Die zugehörigen x -Koordinaten seien $x_0, x_1, x_2, x_3 \dots$. Dann bilden wir die Verschiebungen $\Delta x_1 = x_1 - x_0, \Delta x_2 = x_2 - x_1$ usw.

Die Verschiebung Δx_i hat in jedem Zeitintervall eine ständig wechselnde Grösse. Gemittelt über viele Zeitintervalle bleibt das Teilchen jedoch an derselben Stelle, d.h.

$$\overline{\Delta x} = \frac{\sum_i \Delta x_i}{n} = 0. \quad \text{Hingegen ist} \quad \overline{\Delta x^2} = \frac{\sum_i (\Delta x_i)^2}{n} \neq 0.$$

Einstein (1905) hat klassisch gezeigt, dass ein kugelförmiges Teilchen vom Radius r , suspendiert in einem Medium der Viskosität η bei der Temperatur T , eine mittlere quadratische Verschiebung¹⁸

$$\boxed{\overline{\Delta x^2} = \frac{1}{3} \frac{kT}{\pi\eta r} \tau = \frac{1}{3} \frac{RT}{N_o \pi\eta r} \tau} \quad (\text{Einstein-Smoluchowski-Gleichung})$$

erfährt. Die mittlere quadratische Verschiebung wächst wegen des statistischen Charakters der x -Koordinate mit der Grösse des Beobachtungsintervalls τ .

Numerisches Beispiel: $r = 10^{-6}$ m, $\eta = 10^{-3}$ Pascal \cdot s ($= 10^{-2}$ Poise), $T = 300$ K,
 $\tau = 10$ s, $\overline{\Delta x^2} = 2 \cdot 10^{-6}$ m. Auf Grund solcher Messungen erhielt Fletcher (1911)
 $N_o = \frac{1}{3} RT\tau / (\pi\eta r \overline{\Delta x^2}) \simeq 6 \cdot 10^{23}$ mol $^{-1}$.

2.3.4 Grösse der Elementarzelle kristalliner Körper

Viele Stoffe bilden im festen Aggregatzustand einen kristallinen Aufbau, also eine periodische Anordnung der Atome bzw. Ionen. Mittels Röntgenstrahlinterferenzen können die Abstände der Ionen sehr genau gemessen werden.

¹⁸Die Bewegungsgleichung eines Teilchens mit kleiner Geschwindigkeit in einem viskosen Medium in x -Richtung mit der Stosskraft S_x ist $m\ddot{x} = S_x - 6\pi\eta r \cdot \dot{x}$ und nach Multiplikation mit x :

$$m\ddot{x}x = \frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2}(x^2) - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = xS_x - 6\pi\eta r \frac{1}{2} \frac{d}{dt}(x^2)$$

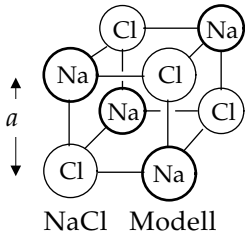
Für viele Versuche wird $x \rightarrow \Delta x_1, \Delta x_2, \Delta x_3$ gemessen und der Mittelwert der Gleichung gebildet wobei $xS_x = 0$ gilt und $m\dot{x}^2/2 = kT/2$ die mittlere Energie der Teilchen in der x -Richtung ist. Damit ist

$$\frac{m}{2} \underbrace{\frac{d^2}{dt^2}(x^2)}_{\frac{d}{dt}u} + \frac{1}{2} 6\pi\eta r \underbrace{\frac{d}{dt}(x^2)}_u = kT. \quad \text{Mit der Dgl.4 (siehe Anhang) ist} \quad u = \frac{2kT}{6\pi\eta r} + C \exp\left(-\frac{6\pi\eta r}{m}t\right)$$

für kleine Massen $m \ll 6\pi\eta r$ wird $\exp\left(-\frac{6\pi\eta r}{m}t\right) \rightarrow 0$ und es gilt

$$u = \frac{d}{dt}(x^2) = \frac{kT}{3\pi\eta r} \Rightarrow \boxed{\overline{x^2} = \frac{kT}{3\pi\eta r} \cdot t} \quad \text{die Einstein-Smoluchowski-Gleichung.}$$

$t = \tau$ ist das Beobachtungsintervall und $\overline{x^2} = \overline{\Delta x^2}$ die mittlere quadratische Verschiebung.



Beispiel: Im Steinsalz NaCl gehört jedes Na- oder Cl-Atom 8 Würfeln der Kantenlänge a an. Bedeutet ρ die Dichte des NaCl und M das Molgewicht, so ist das Molvolumen $V_o = \frac{M}{\rho}$ für 1Mol und es enthält je N_o Na- + Cl-Atome. Das Volumen einer NaCl-Elementarzelle ist $V_o/N_o = \frac{8}{4} \cdot a^3$.

Also gilt $\frac{V_o}{N_o} = \frac{M}{N_o \rho} = 2a^3$ oder $N_o = \frac{M}{2\rho a^3}$. Mit $a = 2.814 \cdot 10^{-10}\text{m}$,

$\rho = 2.165 \cdot 10^3\text{kg/m}^3$, $M = 58.45 \cdot 10^{-3}\text{kg/mol}$ erhält man $N_o = 6.058 \cdot 10^{23}\text{mol}^{-1}$. Der genaueste Wert (1986) mit fast fehlerfreien Silizium-Einkristallen ist¹⁹:

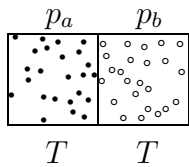
$$N_o = (6.022\,136\,7 \pm 0.000\,003\,6) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

und für die Boltzmann-Konstante

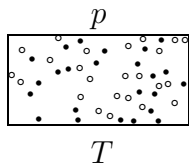
$$k = \frac{R}{N_o} = (1.380\,662 \pm 0.000\,044) \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

2.4 Diffusion und Osmose †

Diffusion und Osmose sind Phänomene, die eine direkte Folge der Molekularbewegung sind. Die Moleküle eines Gases zeigen das Bestreben, nach Möglichkeit den ganzen ihnen zur Verfügung stehenden Raum gleichmässig zu erfüllen. (Ähnliches Verhalten zeigen Ionen oder Atome in einem Lösungsmittel.) Deshalb hat im Gleichgewichtszustand und beim Fehlen äusserer Kräfte ein Gas überall *im Mittel* die gleiche Dichte.



Entfernt man z.B. die Trennwand zwischen zwei Gefässen, in denen sich zwei ideale Gase bei gleichem Druck, gleicher Temperatur und gleichem Volumen befinden, so wird eine völlige Durchmischung eintreten, bis die Dichten n_i der Teilchensorte i und damit die Partialdrucke $p_i = n_i kT$ überall gleich sind.

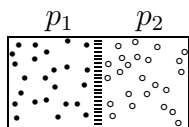


Der Gesamtdruck bleibt erhalten, während die Partialdrucke um $p_o/2$ fallen:

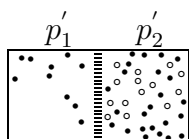
$$p_a = p_o, \quad p_b = p_o \quad \text{am Anfang}$$

$$p = \frac{1}{2}(p_a + p_b) = p_o \quad \text{am Ende.}$$

Diese Durchmischung ist irreversibel, d.h. von selber werden sich die beiden Gase nicht wieder entmischen. Betrachten wir sehr kleine Volumenelemente, was mit Lichtstreuung möglich ist, so werden wir feststellen, dass die kleine Zahl der in ihnen enthaltenen Moleküle Schwankungen unterliegt.



Wir verändern den Durchmischungsversuch der beiden Gase, indem wir zwischen den beiden Hälften eine **semipermeable** Wand anbringen, d.h. eine solche, die z.B. für die *schwarzen* Moleküle durchlässig, für die *weissen* aber undurchlässig ist. Dann werden die Partialdrucke im Gleichgewicht verschieden sein, ebenso die Gesamtdrucke:



$$V_1 = V_2, \quad p_1 = p_2 = p_o \quad \text{am Anfang}$$

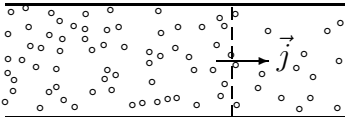
$$p'_1 = p_o/2, \quad p'_2 = p_o + \frac{p_o}{2} \quad \text{am Ende.}$$

Ist die Wand für beide Molekülsorten durchlässig, d.h. können beide Sorten diffundieren, so stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein,

¹⁹Die Avogadro-Zahl N_o könnte in Zukunft auch festgelegt werden, damit wäre dann das Kilogramm auf der Basis einer Naturkonstanten definiert.

indem die Zahl der pro Zeiteinheit von links nach rechts und der von rechts nach links diffundierenden Moleküle gleich ist. Vollständig impermeable oder permeable Wände gibt es nicht. Sie sind nur verschieden stark durchlässig für verschiedene Moleküle.

Wir wollen ein Gesetz herleiten, das den bei der Diffusion stattfindenden Ausgleich der Teilchenkonzentrationen beschreibt. Wir betrachten den eindimensionalen Fall, d.h. die Konzentration soll nur von einer Ortskoordinate abhängen: $n = n(x, t)$. Durch eine senkrecht zur x -Achse angeordnete Fläche A werden in einer Zeit dt umso mehr Teilchen hindurchdiffundieren, je grösser das Gefälle $\partial n / \partial x$ ist. Der Diffusionsstrom j_x , d.h. die Differenz der Zahl der Moleküle, die in positiver und negativer x -Richtung durch 1 m^2 an der Stelle x pro Zeiteinheit hindurchtreten, ist dem Diffusionsgradienten proportional:



$$j_x = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad \left[\frac{1}{\text{m}^2 \text{s}} \right] \quad \text{1. Ficksches Gesetz} \\ \text{(A.E.Fick, 1855)}$$

Das Minuszeichen erscheint, weil der Diffusionsstrom in Richtung des Konzentrationsgefälles eine der Ableitung $\frac{\partial n}{\partial x}$ entgegengesetzte Richtung hat. Die Diffusionskonstante D (Dimension m^2/s) wird durch das Ficksche Gesetz definiert. D hängt davon ab, wie oft die Moleküle bei ihrer Bewegung zusammenstossen. D ist proportional zur mittleren Geschwindigkeit $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$ und zur freien Weglänge $\bar{\ell}$, d.h. zur Strecke, welche die Moleküle im Mittel zurücklegen, ohne einen Zusammenstoß zu erleiden. Genaue Rechnungen ergeben

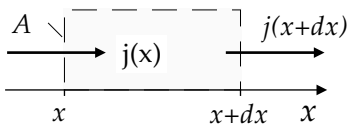
$$D = \frac{\bar{\ell}}{3} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Diffusion von Gasen in Luft		
Gas	Temperatur (°C)	D ($10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)
Aether	19.9	0.89
CO ₂	0.0	1.39
O ₂	0.0	1.78
H ₂ O	8.0	2.39
H ₂	0.0	6.34

wobei $\bar{\ell} \sim (\text{Teilchenzahl})^{-1} \sim T$, so dass D mit steigender Temperatur wächst.

Die zeitliche Änderung der Konzentration ergibt sich durch folgende Überlegung. Die Zunahme dN der Teilchenzahl im Volumenelement $d\tau = A dx$ ist durch die Differenz der Diffusionsströme an den Stellen x und $x + dx$ gegeben (Kontinuitätsgleichung):

$$dN = -[j(x + dx) - j(x)] A dt = -\frac{\partial j}{\partial x} dx A dt.$$



Die Konzentrationsänderung pro Zeiteinheit beträgt also

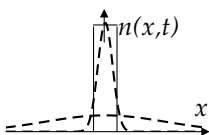
$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{dN}{A dx dt} = -\frac{\partial j}{\partial x} = +D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad \text{und damit ist}$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

2. Ficksches Gesetz. (13)

Um mit dieser Gleichung die zeitliche und räumliche Abhängigkeit der Teilchendichte zu berechnen, muss man die Konzentrationsabhängigkeit zu irgendeinem Zeitpunkt kennen.

Sind z.B. zur Zeit $t = 0$ N Teilchen an der Stelle $x = 0$ in einer Lösung

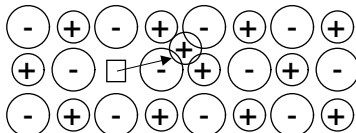


konzentriert, dann ist

$$n(x, t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right).$$

Auch in *Flüssigkeiten* tritt infolge der Molekularbewegung Diffusion auf, nur ist sie infolge der sehr kleinen freien Weglänge \bar{l} viel langsamer. Für die Diffusionskonstante von NaCl in H₂O bei 15 °C erhält man $D = 1.1 \cdot 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$.

In *Festkörpern* besteht die Diffusion in elementaren Sprungprozessen. Damit ein Atom diffundieren kann, muss es die Potentialschwellen überwinden, die von seinen Nachbaratomen erzeugt werden. Atome können dann z.B. auf Leerstellen des Gitters oder auf Zwischengitterplätze *springen*. Die Diffusionskonstante hängt sehr stark von der

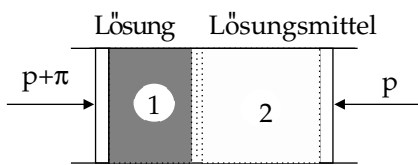


Temperatur ab, oft kann sie durch ein Arrhenius-Gesetz beschrieben werden: $D = D_0 e^{-E/kT}$, wobei E eine Aktivierungsenergie darstellt.

In Festkörpern ist D im Vergleich zu Flüssigkeiten und Gasen sehr klein. Für die Diffusion von Kohlenstoff in Eisen bei Zimmertemperatur erhält man $D \simeq 10^{-20} \text{m}^2/\text{s}$.

Es gibt jedoch auch Substanzen (*feste Elektrolyte* oder *Superionenleiter* genannt), in denen Ionen beträchtlich schneller diffundieren. Silber in AgI hat bei etwa 300 °C eine Diffusionskonstante von $D \simeq 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$.

Osmose



Unter Osmose versteht man die einseitige Diffusion eines Lösungsmittels durch eine semipermeable Wand, während der gelöste Stoff nicht (oder nur sehr wenig) hindurchgelassen wird. Da das Lösungsmittel die Trennwand passieren kann, ist sein Partialdruck auf beiden Seiten gleich (p_{LM}).

Im Raum 1 ist daher im Gleichgewichtszustand der Gesamtdruck um den Partialdruck π des gelösten Stoffes höher. Diesen Überdruck nennt man den **osmotischen Druck**. Die unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeiten werden einmal durch die verschiedenen Molekülmassen erklärt: schwere Moleküle haben eine kleine thermische Geschwindigkeit. Andererseits können grössere Moleküle nur durch die weiteren Kanäle in der Membran hindurchgelangen.

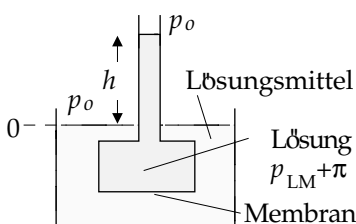
Van't Hoff (1887) hat gezeigt, dass der Überdruck π einer Lösung gegen ihr Lösungsmittel für sehr verdünnte Lösungen dem idealen Gasgesetz, unter Vernachlässigung der van der Waals Terme für die Lösung, folgt, d.h. $\pi \cdot V = RT$, wobei V das Volumen derjenigen Menge Lösung bedeutet, die ein Mol gelösten Stoff enthält. Nennen wir also C die Konzentration, d.h. die Zahl der Mole gelösten Stoffes pro Volumeneinheit, so ist

$$C = 1/V \text{ und } \boxed{\pi = CRT.}$$

Der osmotische Druck ist gleich dem Druck, den der gelöste Stoff ausüben würde, wenn seine Moleküle als ideales Gas den Raum, den die Lösung einnimmt, ausfüllen würden.

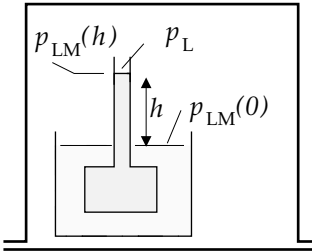
Für eine Lösung von 10 g Rohrzucker ($^{12}\text{C}_{12} \text{ } ^1\text{H}_{22} \text{ } ^{16}\text{O}_{11}$, Molekularmasse 342 g/mol) in 1 Liter Wasser erhält man bei $T = 300\text{K}$ einen beträchtlich grossen Überdruck:

$$C = \frac{10\text{g} \cdot 10^{-3}\text{cm}^{-3}}{342\text{g mol}^{-1}} = 29.2 \text{ mol m}^{-3} \quad \text{und} \quad \pi = 29.2 \cdot 8.3145 \cdot 300 = 72900\text{Pa} = 0.73\text{bar}$$



Der osmotische Druck wird mit der **Pfefferschen Zelle** gemessen. Das innere Gefäss ist mit der Lösung gefüllt und durch die Membran vom Lösungsmittel getrennt. Der durch die diffundierenden Lösungsmittelmoleküle erzeugte Überdruck kann an der Flüssigkeitssäule abgelesen werden: $\pi = \rho_L g h$. (ρ_L = Dichte der Lösung).

Der **Dampfdruck einer Lösung** ist damit geringer²⁰ als derjenige des Lösungsmittels $p_L < p_{LM}$: Die Pfeffersche Zelle befindet sich zunächst in einem evakuierten Gefäß. Das Lösungsmittel verdampft und erzeugt einen Dampfdruck, welcher im isothermen Gleichgewicht durch die Barometerformel gegeben ist. Der Dampfdruck p_L der Lösung am Ende des Steigrohres ist gleich dem Dampfdruck $p_{LM}(h)$ des Lösungsmittels in der Höhe h :



$$p_L = p_{LM}(h) = p_{LM}(0) e^{-\frac{\rho_{LM}gh}{p_{LM}(0)}} \simeq p_{LM}(0) \left(1 - \frac{\rho_{LM}gh}{p_{LM}(0)} \right),$$

wobei ρ_{LM} die Dampfdichte direkt über dem Lösungsmittel ist. Also folgt $p_{LM}(0) - p_L = \rho_{LM}gh = \Delta p$ und wegen

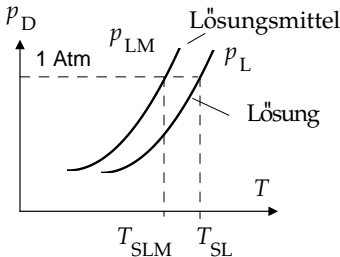
$$\pi = CRT = \rho_L gh \quad \Rightarrow \quad \rho_{LM}gh = \rho_{LM} \frac{\pi}{\rho_L} = \frac{\rho_{LM}}{\rho_L} CRT.$$

Für den Dampfdruck p_{LM} des Lösungsmittels gelte die Zustandsgleichung der idealen Gase und $gh = \pi/\rho_L$. Eliminieren von RT mit

$$RT = p_{LM}(0)V = p_{LM}(0) \frac{M_{LM}}{\rho_{LM}} \quad (M_{LM} = \text{Molarmasse des Lösungsmittels})$$

ergibt für die Dampfdruckerniedrigung $\Delta p = p_{LM}(0) - p_L = C p_{LM}(0) \frac{M_{LM}}{\rho_L}$.

Da aber ρ_L nur wenig von der Konzentration C abhängt, ist der Dampfdruck proportional zur Konzentration der Lösung erniedrigt:



$$\frac{p_{LM}(0) - p_L}{p_{LM}(0)} = \frac{\Delta p}{p_{LM}(0)} = C \frac{M_{LM}}{\rho_L}$$

Damit ist aber auch der Siedepunkt proportional zur Konzentration C erhöht. *Beispiel:* 1 mol NaCl in 1 l H₂O

$$C = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3} \quad (1 \text{ mol Na}^+, 1 \text{ mol Cl}^-), \quad p_{LM}(0) = 1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pascal},$$

$$M_{LM} = 18 \text{ g mol}^{-1}, \quad \rho_L \simeq 1 \text{ g cm}^{-3}, \quad \Delta p = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 18}{1 \cdot 1} = 0.036 \text{ atm}.$$

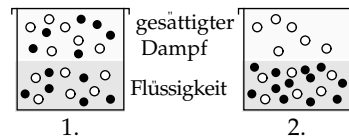
In analoger Weise zeigt man, dass der Gefrierpunkt einer Lösung tiefer liegt als der Gefrierpunkt des Lösungsmittels, weil der Dampfdruck der Lösung niedriger ist als derjenige des Lösungsmittels.

Diffusionspumpen

Vakuumpumpen auf dem Prinzip der Diffusion mit Gasen hohen Dampfdrucks (Quecksilber, Öl) werden als Hochvakuumumpen ($10^{-8} \rightarrow 10^{-11}$ bar) eingesetzt.

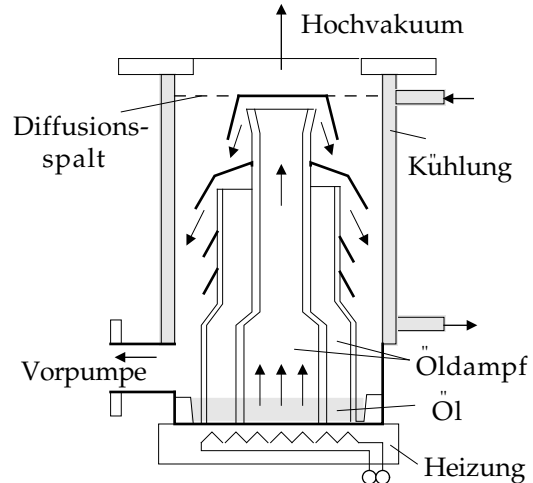
²⁰Eine plausible Erklärung der Dampfdruckerniedrigung:

1. Die weißen und schwarzen Molekülsorten haben die gleichen Eigenschaften. Das Verhältnis schwarz zu weiss im Gleichgewicht ist im Dampf und in der Flüssigkeit gleich.



2. Wird die Eigenschaft der schwarzen so geändert, dass sie nur aus dem Dampf in die Flüssigkeit aber nicht von der Flüssigkeit in den Dampf wechseln können, dann ändert sich der Anteil Dampf zu Flüssigkeit der weißen nicht, der Dampf verringert sich jedoch um den Anteil der schwarzen und der Dampfdruck sinkt. In einer Lösung sind die weißen die flüchtigen Moleküle des Lösungsmittels und die schwarzen die gelösten nicht flüchtigen Moleküle.

In einem Heizbad verdampft Öl bei einem Dampfdruck von $\approx 10^{-3}$ bar. Beim Austritt aus dem Diffusionsspalt entspannt sich der Dampf bis zum Sättigungsdruck des Öls bei der Temperatur der Kühlung ($\approx 10^{-11}$ bar). Das Restgas des Hochvakuumanschlusses diffundiert in den Dampfstrahl und wird mit ihm verdichtet zur Vorvakuumumpe transportiert. Das Öl kondensiert am Kühlmantel und fließt über einen Schlitz ins Ölbad zurück. Mit mehreren Stufen kann ein grosser Querschnitt und damit eine hohe Pumpleistung erreicht werden (Pumpe mit $50 \text{ cm} \varnothing \approx \text{m}^3/\text{s}$).



Prinzip der 2 stufigen Diffusionspumpe

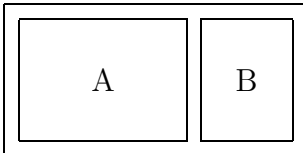
Andere Vakuumpumpen sind Drehschieberpumpen (ähnlich dem Wankelmotor), Sperrschieberpumpen (ähnlich dem Otto-Motor), Roots- oder Wälzkolbenpumpe für Vakua bis 10^{-6} bar, Molekular- oder Turbopumpe bis $< 10^{-13}$ bar, sowie Kondensations- und Kryopumpen, mit Kühlung von flüssigem N_2 oder He und Sorptions- oder Ionengetterpumpen.

3 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

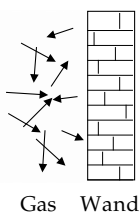
3.1 Wärme, Wärmetransport, Wärmeäquivalent

Der Begriff der Wärmemenge erscheint bei der Untersuchung des Temperaturnausgleiches zweier Körper, die in **Wärmekontakt** miteinander stehen. Da die Temperatur ein Mass für die Energie der ungeordneten molekularen Bewegung eines Körpers ist, bedeutet ein Ausgleich der Temperaturen, dass der wärmere Körper Energie abgegeben, der kühlere

Energie aufgenommen hat.



Es seien z.B. zwei Gase *A* und *B* in einem starren Zylinder enthalten. Durch eine starre Wand seien die Gase getrennt, die Wand soll jedoch nicht thermisch isolierend wirken. Durch Stöße der Moleküle von *A* und *B* auf die Wand wird kinetische



Energie, die in der Molekularbewegung der Gase steckt, ausgetauscht, bis die mittleren Energien $\bar{\epsilon}$ der Moleküle der beiden Gase und der Wand gleich sind. Dann ist thermisches Gleichgewicht im ganzen System erreicht, und es existiert eine einheitliche Temperatur. Die Energie, die bei diesem Vorgang übertragen wird, nennen wir **Wärme** oder **Wärmemenge** *Q*. Da *Q* eine Energie darstellt, wird sie in Joule gemessen.

Mit $\delta Q > 0$ bezeichnen wir den infinitesimalen Betrag der von einem System *aufgenommenen* Wärmemenge. $\delta Q < 0$ bedeutet dann eine vom System abgegebene Wärmemenge. δQ bezeichnet *nicht* die Differenz zweier Wärmemengen, der in diesem Zusammenhang keine Bedeutung zukommt. Führen wir dieselbe Wärmemenge *Q* verschiedenen Körpern gleicher Masse *m* oder verschiedenen Mengen desselben Stoffes zu, so ergeben sich unterschiedliche Temperaturerhöhungen $\Delta T = T_2 - T_1$. Man findet experimentell

$$Q = c \cdot m \cdot (T_2 - T_1) = c \cdot m \cdot \Delta T$$

und nennt *c* die **spezifische Wärmekapazität** (pro Masseneinheit) oder kurz **spezifische Wärme**. Ihre Dimension ist $[c] = \text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Besteht der untersuchte Körper aus ν Molen, so ist $m = \nu M$ (*M* = Molgewicht) und deshalb wird

$$Q = cM\nu\Delta T = \nu C\Delta T, \quad C = cM.$$

C heisst die **spezifische Wärme pro Mol**. Numerische Werte werden in den Tabellen Seite 29 und 30 angegeben.

Wie kann eine Wärmemenge übertragen werden, d.h. wie erfolgt der **Wärmetransport** zwischen zwei Systemen? In unserem obigen Beispiel der zwei Gase geschieht das durch **Wärmeleitung**, d.h. die Energie wird durch Materie, die selbst in Ruhe bleibt, übertragen. Die Wärmeleitung hat grosse Ähnlichkeit mit der Diffusion, bei der jedoch Materie transportiert wird. Analog zu den Fickschen Gesetzen der Diffusion kann man zwei **Wärmeleitungsgleichungen** aufstellen.

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} A \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{s}} \right] \quad \text{oder} \quad j = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^2\text{s}} \right]$$

beschreibt die Abhängigkeit der Wärmestromdichte *j* (Dimension: Energie pro Fläche und pro Zeit) vom Temperaturgradienten $\partial T/\partial x$ längs der *x*-Achse. Die Wärmeleitfähigkeit λ hängt (wie bei der Diffusion in Gasen und Flüssigkeiten) von der mittleren freien Weglänge $\bar{\ell}$ und der mittleren Geschwindigkeit \bar{v} ab, ferner jedoch auch von der

Wärmeleitfähigkeiten		
Stoff	T [°C]	λ [$\frac{\text{J}}{\text{m s K}}$]
Kupfer (reinst)	20	395.000
Quarzglas	20	1.360
Styropor	20	0.035
Wasser	20	0.600
Schnee	0	0.210
Benzol	20	0.150
H ₂ (1 atm)	0	0.174
CO ₂ (1 atm)	0	0.014

Teilchenkonzentration n .

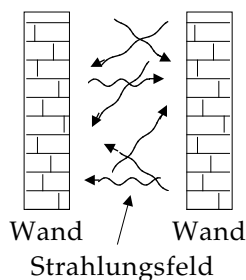
$$\text{Es ist also } \lambda \sim n\bar{v}, \quad [\lambda] = \frac{\text{J}}{\text{m s K}}.$$

Die dem 2. Fickschen Gesetz Gl. (13) entsprechende Gleichung für die Wärmeleitung lautet ²¹

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2},$$

wo ρ die Dichte und c die spezifische Wärme des Körpers bedeutet.

Wärme kann nicht nur durch Stöße der Moleküle, d.h. bei direkter Berührung von zwei Systemen, übertragen werden, sondern auch durch **Strahlung**. Jedes System, dessen Temperatur $T > 0$ ist, emittiert und absorbiert ständig elektromagnetische Strahlung, welche sich auch im Vakuum ausbreitet (Plancksche Strahlungsgesetz der QM, z.B. der Sonne).



Diese Strahlung ist auch vorhanden, wenn zwischen beiden Systemen keine Temperaturdifferenz besteht. Jedes System absorbiert dann pro Zeiteinheit genau soviel Strahlungsenergie wie es emittiert, beide Systeme sind im thermischen Gleichgewicht.

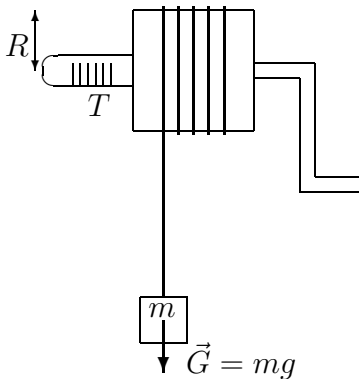
Unter **Wärmestrahlung** versteht man elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von etwa 0.8 bis 100 μm (10^{-6} m). Alle Temperaturstrahler auf der Erde (z.B. Glühlampen, heisse Körper) senden vorwiegend diese Wärmestrahlung aus, die überdies von den meisten Stoffen stärker absorbiert wird als das sichtbare Licht.

Eine dritte Art von Wärmetransport ist die **Konvektion**, also der Temperatureausgleich durch Bewegung von Materie, die gasförmig, flüssig oder fest sein kann. Konvektion entsteht in Gasen und Flüssigkeiten, wenn durch unterschiedliche Erwärmungen Dichteunterschiede auftreten, die sich durch Strömungen ausgleichen (Beispiele sind die Winde, die Meeresströmungen, die Warmwasserheizung). Da wir uns hauptsächlich mit Systemen befassen, die keine Materie mit ihrer Umgebung austauschen (*abgeschlossene Systeme*), spielt bei ihnen die Konvektion keine Rolle.

Wenn Wärme eine Form der Energie ist, muss sie in andere Energieformen umgewandelt werden können. Insbesondere muss durch mechanische Arbeit, z.B. Reibungsarbeit, eine Wärmemenge erzeugt werden können. Früher war die Einheit der Wärmemenge die **Kalorie** (cal bzw. kcal), welche als die Wärme definiert war, die 1 g bzw. 1 kg H₂O von 14.5 °C auf 15.5 °C bei konstantem Druck erwärmt. J.P. Joule hat durch Versuche (1842 bis 1850) nachgewiesen, dass Wärme eine Form der Energie ist. J.R. Mayer (1842) hatte als Erster die Idee, dass zwischen Wärme und mechanischer Arbeit ein festes zahlenmässiges Verhältnis existieren muss, wenn Wärme eine Energie ist²². Es existiert demnach ein **mechanisches Wärmeäquivalent**, also ein Zahlenfaktor j , welcher die in cal gemessene Wärmeenergie Q in in Joule gemessene mechanische Energie E umwandelt: $E = jQ$.

²¹Die Temperatur T kann wie ein Teilchen mit einer Kontinuitätsgleichung betrachtet werden.

²²Damit hat J.R.Mayer (1814-1878 Arzt in Heilbronn) Wärme und mechanische Energie als zwei Formen der Energie vereinigt. Wärme besitzt dann auch im Sinne der Relativitätstheorie eine Masse und ein heisser Körper hat eine höhere Energie und damit etwas mehr Masse als ein kalter Körper.



Demonstrationsversuch zur Bestimmung von j : Um ein Rohr, das mit Wasser gefüllt ist und ein Thermometer enthält, ist ein Seil gewickelt, das durch ein Gewicht G gespannt wird. Dreht man das Rohr n mal um seine Achse, so erzeugt G längs des Weges $n2\pi R$ ($R = \text{Rohrradius}$) die mechanische Reibungsarbeit $W = Gn2\pi R$. Besteht das Rohr samt Inhalt aus den Massen m_1 und m_2 mit den spezifischen Wärmen c_1 und c_2 und beträgt der Temperaturanstieg ΔT , so ist

$$Q = (m_1c_1 + m_2c_2) \Delta T = \frac{E}{j} = \frac{Gn2\pi R}{j},$$

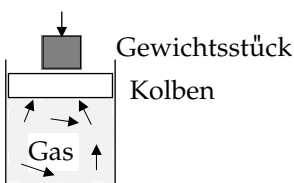
falls Energie mit der Umgebung nicht ausgetauscht wird.

Heute ist die Kalorie keine gesetzliche Einheit mehr. Sie wird durch die Festsetzung 1 Kalorie (cal) = 4.1868 Joule **definiert**.

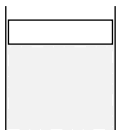
3.2 Formulierung des 1. Hauptsatzes

Von Helmholtz (1847) stammt eine Formulierung des 1. Hauptsatzes, welche die **Erhaltung der Energie** beinhaltet: In einem System, das keinerlei Energie irgendwelcher Form aufnimmt oder abgibt (**abgeschlossenes System**), bleibt die Summe aller in ihm enthaltenen Energien konstant. Steigt also z.B. die potentielle mechanische Energie, so muss eine andere Energie abnehmen. Es sind also nur Energie-Umwandlungen möglich. Diese Behauptungen beruhen zunächst auf der *Erfahrung* und können gestützt werden mit den Erfahrungen, die mit den aus dem 1. Hauptsatz gezogenen Folgerungen übereinstimmen. Wie in Kapitel ?? angedeutet wurde, ist jedoch heute der Satz der allgemeinen Energieerhaltung eine Konsequenz des Axiomes der Symmetrie des Raumes und der Zeit und sie ist damit eine fundamentale Basis unserer Physik.

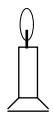
Wie sieht die Situation aus, wenn das System nicht abgeschlossen ist? Es kann dann mit seiner Umgebung in mechanische und thermische Wechselwirkungen treten.



Die mechanischen Wechselwirkungen bewirken, dass das System mechanische Arbeit leistet, z.B. können die materiellen Begrenzungswände des Systems verschoben werden. Die mechanische Arbeit muss prinzipiell immer in der Form von angehobenen Gewichtsstücken nachgewiesen werden können.



Die thermischen Wechselwirkungen führen dazu, dass dem System Wärme zugeführt wird. Beide Wechselwirkungen ändern die **innere Energie** U des Systems, unter der wir die Gesamtenergie des Systems nach Abzug der äusseren potentiellen und kinetischen Energie des Systems als Ganzes verstehen. U umfasst also thermische, chemische, elektrische, magnetische Energie. Wir bezeichnen mit δW die infinitesimale Arbeit, welche das System leistet, und mit δQ die infinitesimale Wärmemenge, die dem System zugeführt wird.



In der von R. Clausius stammenden Fassung wird ausgesagt

$$\delta Q = \Delta U + \delta W \quad \mathbf{1. \text{Hauptsatz}} \quad (14)$$

Die zugeführte Wärme δQ wird also *restlos* dazu benutzt, die **innere Energie** um ΔU

zu erhöhen und das System zu befähigen, die Arbeit δW zu leisten. Mit anderen Worten: ein sogenanntes **Perpetuum mobile I. Art**, also eine Maschine, die mehr Energie liefert, als in sie hineingesteckt wird, ist unmöglich.

Die Grössen δQ und δW werden mit dem Zeichen δ geschrieben um zu unterstreichen, dass sie wohl infinitesimale Grössen kennzeichnen aber *nicht* vollständige Differentiale oder Differenzen von Arbeiten bzw. Wärmemengen sind.

In Gleichung (14) werden zugeführte Wärmen $+\delta Q$ und geleistete Arbeit $+\delta W$ positiv und entsprechend abgeführte Wärmen und hineingesteckte Arbeit negativ gerechnet.

Die Gleichung (14) kann sich auf einen allgemeinen Fall der Wechselwirkung eines Systems mit seiner Umgebung beziehen. Besonders einfach sind quasistatische Prozesse, d.h. so langsam verlaufende Prozesse, dass dabei das System dem Gleichgewichtszustand beliebig nahe bleibt. Jedem Gleichgewichtszustand kommt aber eine wohldefinierte innere Energie U zu, die eine Funktion der Zustandsvariablen ist. Beim idealen Gas (Kap. 2.1) ist U eine Funktion allein der Temperatur T , beim realen Gas ist $U = U(T, V)$ [Gl. (24)]. Beim Übergang von einem Gleichgewichtszustand in einen infinitesimal benachbarten neuen Zustand ändert sich U um dU , wobei jetzt dU ein vollständiges Differential ist. Wäre U nicht eine eindeutige Funktion der Zustandsvariablen, so könnte man durch einen Kreisprozess, bei dem das System am Ende den gleichen Zustand wie am Anfang hat, ein Perpetuum mobile bauen. Es gilt

$$\boxed{\delta Q = dU + \delta W} \qquad \text{1. Hauptsatz für} \qquad (15)$$

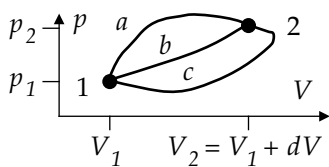
quasistatische Prozesse.

Durchläuft das System eine Folge von Quasigleichgewichtszuständen, so kann Gleichung (15) integriert werden:

$$\int_1^2 \delta Q = \int_1^2 dU + \int_1^2 \delta W \quad \text{oder} \quad \boxed{Q_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1 + W_{1 \rightarrow 2}} \qquad (16)$$

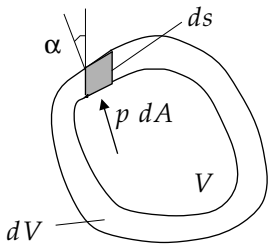
$Q_{1 \rightarrow 2}$ und $W_{1 \rightarrow 2}$ hängen von dem *Wege* ab, der im Zustandsdiagramm vom Anfangszustand 1 zum Endzustand 2 führt.

Dagegen ist $U_2 - U_1 = \int_1^2 dU$ **unabhängig vom Weg** und ist damit eine **Zustandsgrösse**. dU ist ein totales Differential.



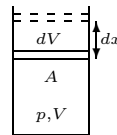
$\delta Q_a \neq \delta Q_b \neq \delta Q_c$ Die zugeführte Wärme und die abgegebene Arbeit sind dagegen vom Weg abhängig und wir unterscheiden sie durch die Schreibweise δQ und δW .
 $\delta W_a \neq \delta W_b \neq \delta W_c$
 $dU_a = dU_b = dU_c$

Änderungen von Zustandsgrössen hängen nur vom Anfangs- und Endzustand und nicht vom Integrationsweg ab. Sie sind totale Differentiale dU , dS ...



Arbeit kann geleistet werden, indem ein System sein Volumen ändert. Es werde z.B. das Volumen von einem Wert V auf den Wert $V + dV$ erhöht. Es sollen keine Volumenkräfte wirken. Dabei übt der Druck des Systems auf das Flächenelement dA der Berandung eine Kraft $p dA$ aus und verschiebt dA um die Strecke ds , welche mit der Flächennormalen den Winkel α bilden möge. Die vom Druck geleistete Arbeit ist dann

$p dA ds \cos \alpha = p dv$, mit $dv = dA ds \cos \alpha$ der durch diese Verschiebung bewirkten Volumenvergrößerung. Die Arbeit δW ist somit $\delta W = \int p dv = p \int dv = p dV$, mit $dV = \int dv$.

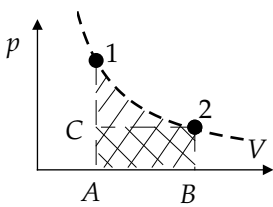


Vereinfacht in nur eindimensionaler Überlegung ist mit nebenstehender Figur $\delta W = p A dx = p dV$.

Damit können wir für Gl. (15) auch schreiben

$$\boxed{\delta Q = dU + p dV} \quad (17) \quad \text{und für Gl. (16)}$$

$$\boxed{Q_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1 + \int_1^2 p dV.} \quad (18)$$



Dass $W_{1 \rightarrow 2}$ vom Wege abhängt, auf dem der Prozess geführt wird, zeigt nebenstehende Zustandsänderung eines idealen Gases. Eine Zustandsänderung von $1 \rightarrow 2$, die auf einer Isothermen liegt, lässt die innere Energie erhalten, es ist also $U_1 = U_2$. Nach

Gleichung (18) folgt dann $Q_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 p dV$.

Die geleistete Arbeit wird jeweils durch die Fläche $\int p dV$ im Diagramm dargestellt. Wir betrachten 3 verschiedene Prozesse:

- 1. von 1 über Isotherme nach 2: $W = \text{Fläche } 1AB2$
- 2. von 1 isochor nach C, isobar nach 2: $W = \text{Fläche } CAB2$
- 3. von 1 isochor nach A, isobar nach B, isochor nach 2: $W = 0$

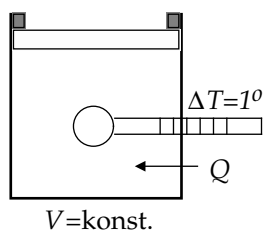
In allen Fällen ist $U_2 - U_1$ gleich, W dagegen sehr verschieden, also auch Q .

Abschliessend bemerken wir, dass die quasistatischen Prozesse nur unendlich langsam verlaufen können, da zwei Bedingungen erfüllt sein müssen, damit ständig Gleichgewicht herrscht: Der innere Druck des Systems muss gleich dem äusseren Druck (der Umgebung) sein, und die Temperatur der Umgebung darf sich nur infinitesimal von der Systemtemperatur unterscheiden. Nur dann kann die Wärme zwischen Umgebung und System unendlich langsam transportiert werden.

3.3 Spezifische Wärmen beliebiger Systeme

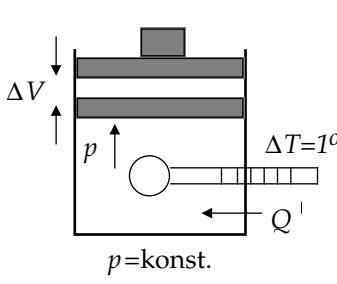
Bei der im Kapitel 3.1 eingeführten molaren spezifischen Wärme C muss angegeben werden, unter welchen Bedingungen die Wärme zugeführt wird. So bedeutet für Gase

C_V die spezifische Wärme bei konstantem Volumen,
 C_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck. Es gilt als



Definition $C_V \doteq \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V, \quad C_p \doteq \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p$.

Nach dem 1. Hauptsatz $\delta Q = dU + p dV$ ist für $dV = 0$:



$$\delta Q = dU, \text{ und somit } C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (19)$$

Für C_p erhalten wir wegen $p = \text{konst.}$:

$$C_p = \left(\frac{dU + pdV}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (20)$$

Durch die unteren Indizes wird angedeutet, welche Variable beim Differenzieren konstant zu halten ist.

Für die weiteren Rechnungen brauchen wir die thermische Zustandsgleichung, welche die Zustandsvariablen p, V und T miteinander verknüpft (z.B. $pV = RT$ für das ideale Gas), und die kalorische Zustandsgleichung $U = U(T, V)$, also die Abhängigkeit der inneren Energie von den Zustandsvariablen. Verbinden wir beide Gleichungen, so wird

$$U = U(T, V(p, T)) \quad \text{folglich} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}_{=C_V} \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_p}_{=1} + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Einsetzen in Gleichung (20) liefert

$$C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Es ist kein ideales Gas vorausgesetzt. Gewöhnlich ist $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T > 0$.

Ist dann der Ausdehnungskoeffizient $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) > 0$ (d.h. normale Wärmeausdehnung), so gilt $C_p > C_V$. Dies folgt direkt aus der Überlegung, dass bei Zufuhr von Wärme bei konstantem Volumen *keine* Arbeit vom System geleistet wird, d.h. die Wärme wird restlos für Temperaturerhöhung gebraucht. Findet der Prozess bei konstantem Druck statt, so wird ein Teil der Wärme für die Arbeitsleistung benötigt. Wir diskutieren einige Beispiele.

3.3.1 Ideale Gase

Die innere Energie U ist die Summe der kinetischen Energien der Einzelmoleküle (Kap.2.1):

$$U = N_o \bar{\varepsilon} = N_o \frac{f}{2} kT = \frac{f}{2} RT. \quad \text{Also wird: } C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT} = \frac{f}{2} R, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

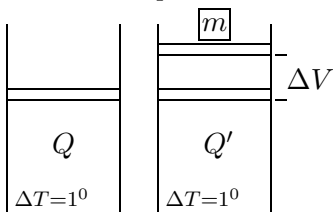
und mit Hilfe von $pV = RT$ für ein ideales Gas: $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$. Damit folgt

$$\boxed{C_V = \frac{f}{2} R, \quad C_p = C_V + R} \quad \text{die spezifischen Wärmen,} \quad \boxed{U = C_V T} \quad \text{die innere Energie.} \quad (21)$$

Aus dieser Beziehung leitete R. Mayer eine Methode zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes ab: Es wird Q und Q' bestimmt und die Masse m so eingestellt,

$V = \text{konst.}$ $p = \text{konst.}$

dass $p = \text{konst.}$ ist, ΔV und p werden mechanisch gemessen:



$$\frac{Q' - Q}{\Delta T} = C_p - C_V = R \text{ [cal/Mol K]} = \frac{\Delta W}{\Delta T j} = \frac{p \Delta V}{\Delta T j}.$$

Für $\Delta T = +1^\circ$ wurde $C_p - C_V = 1.9872 \text{ cal/Mol K}$ und $p \Delta V = R \Delta T = 8.3143 \text{ J/Mol}$ gemessen. Damit ist $j = 4.1840 \text{ J/cal}$ und $R \approx 2 \text{ cal/Mol K} = 8.3 \text{ J/Mol K}$.

Für ideale Gase sind C_V und C_p durch die Zahl der Freiheitsgrade bestimmt. Nach Kap. 2.2 ist $f = 3$ für einatomige Gase

$$C_V = \frac{3}{2}R = 12.47 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \simeq 3 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \quad \text{und} \quad C_p = \frac{5}{2}R = 20.79 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \simeq 5 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}.$$

Das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen ist $\kappa = C_p/C_V = \frac{5}{3} = 1.667$.

Für zweiatomige Gase ist $f = 5$ (Kap. 2.2) und somit

$$C_V = \frac{5}{2}R = 20.79 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \simeq 5 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \quad \text{und} \quad C_p = \frac{7}{2}R = 29.10 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \simeq 7 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

$\kappa = C_p/C_V = 7/5 = 1.40$. Diese Werte werden durch das Experiment bestätigt, wie die

Spezifische Wärmen C_p und κ einiger Gase					
Stoff	C_p	κ	Stoff	C_p	κ
	$\left[\frac{\text{Joule}}{\text{mol K}} \right]$			$\left[\frac{\text{Joule}}{\text{mol K}} \right]$	
Theorie	20.9	5/3	Theorie	29.2	7/5
He	20.8	1.660	H ₂	28.90	1.410
Ne	20.8	1.640	N ₂	29.20	1.404
Ar	20.7	1.668	O ₂	29.30	1.401
Kr	20.7	1.680	Cl ₂	33.85	1.355
Xe	20.8	1.660	Br ₂	37.78	1.320

folgende Tabelle für Werte bei 298 K zeigt.

Die zu hohen Werte von C_p für Cl₂ und Br₂ deuten darauf hin, dass auch interne Schwingungen angeregt sind und die Moleküle somit nicht als starr angesehen werden können. Bemerkenswert ist ferner, dass bei allen zweiatomigen Gasen C_p von 29 J/mol K bei hohen

Temperaturen auf 21 J/mol K bei tiefen Temperaturen absinkt. Dies ist der quantenmechanische Effekt des *Einfrrierens* der Rotationsfreiheitsgrade (vgl. Kap. 2.2).

3.3.2 Feste Körper

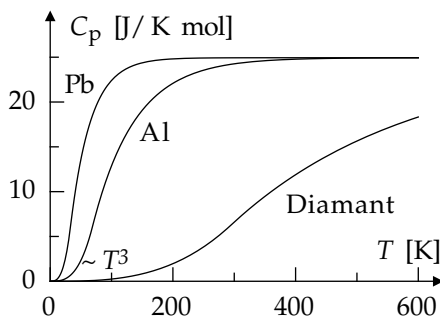
In festen Körpern sind die Atome oder Ionen an Ruhelagen gebunden, um die sie Schwingungen ausführen können. Sie verhalten sich näherungsweise wie dreidimensionale Oszillatoren mit der Energie

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \frac{k}{2}(x^2 + y^2 + z^2) = \varepsilon_{kin} + \varepsilon_{pot}.$$

Also ist $f = 6$ und folglich $C_V = 3R$. Wegen der kleinen Kompressibilität der festen Körper ist $C_p \simeq C_V$ und somit

$$C_p \simeq C_V = 3R = 24,94 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \simeq 6 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

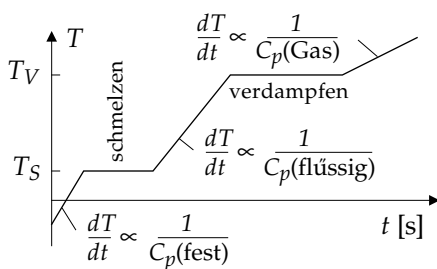
Regel von Dulong-Petit



Material	C_p 298 K [$\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$]
Diamant	6.1
Al	24.4
Cu	24.5
Ag	25.5
Pb	26.8
Pt	25.9

Das Experiment zeigt, dass der Dulong-Petitsche Wert nur bei genügend hohen Temperaturen erreicht wird. Mit fallender Temperatur sinkt C_p , und zwar umso früher, je härter das Material ist. Diese Effekte wurden von Einstein aufgrund quantenmechanischer Überlegungen erklärt.

3.3.3 Latente Wärme und Phasenübergänge



Die Zufuhr von Wärme muss nicht immer zu einer Temperaturerhöhung führen, wenn ein Phasenübergang stattfindet (vgl. Kap 5.4). Konstant zugeführte Wärme bewirkt dann als **latente Wärme** Strukturveränderungen, z.B. Schmelzen (fest→flüssig), Verdampfen (flüssig→dampfförmig), Sublimieren (fest→dampfförmig) sowie die Umkehrungen Gefrieren oder Kondensieren (s. Fig.).

Latente Wärme kann auch Strukturveränderungen eines festen Körpers hervorrufen, wenn diese eine Energieänderung zur Folge hat (z.B. Eisen mit verschiedenen temperaturabhängigen Strukturen²³).

Beim Verdampfen einer Flüssigkeit muss Arbeit verrichtet werden, um den Abstand der Moleküle gegen ihre anziehenden Kräfte zu vergrößern. Es wird die potentielle Energie, nicht jedoch die kinetische Energie erhöht, und die Temperatur bleibt beim Verdampfen konstant (Fig.). Zum Schmelzen einer Masse m wird die Energie $Q = mQ_S$ benötigt und zum Verdampfen $Q = mQ_V$.

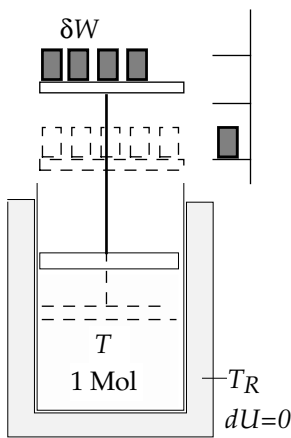
Einige latente Wärmen bei 1atm

Stoff	Schmelzpunkt K	Q_S [$\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$]	Siedepunkt K	Q_V
				[$\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$]
Blei	600	24.7	2023	858
Gold	1336	62.8	3081	1701
Helium			4.2	21
CO ₂			194.6	573
O ₂	54.4	13.8	90.2	213
N ₂	63	25.7	77.35	199
Wasser	273.15	333.5	373.15	2257

Beim Erwärmen wird nie ein Überschreiten der Schmelztemperatur beobachtet, beim Abkühlen ist jedoch eine Unterkühlung leicht möglich, wenn die Flüssigkeit keine Kristallisationskeime enthält. Mit einem kleinen hinzugefügten Kristallkeim kristallisiert die Flüssigkeit sofort unter Abgabe der latenten Wärme. Beim Siedepunkt wird sowohl eine Überhitzung als auch eine Unterkühlung beobachtet. Eine Überhitzung um mehrere Grad führt zu einem explosionsartigen Verdampfen, das mit Siedesteinchen vermieden werden kann. Der Siedeverzug und Kondensationsverzug werden in der Blaskammer und in der Wilsonkammer zum Teilchennachweis ausgenutzt.

²³ $T < 761^\circ\text{C}$ αFe kubisch ferromagnetisch, $761 - 906^\circ\text{C}$ βFe kubisch paramagnetisch, $906 - 1402^\circ\text{C}$ γFe kubisch flächezentriert, $1402 - 1539^\circ\text{C}$ δFe kubisch raumzentriert. Schmelzpunkt von Fe 1539°C

3.4 Isotherme und adiabatische Zustandsänderungen idealer Gase

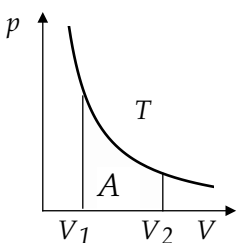


Ein Mol eines idealen Gases sei mit einem grossen Wärmereservoir der Temperatur T_R in Wärmekontakt. Unter solchen Reservoiren verstehen wir Systeme, die so gross sind, dass wir ihre Temperaturänderung, die beim Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet, vernachlässigen dürfen (isotherm). Warten wir genügend lange, so wird die Gastemperatur T gleich der Reservoirtemperatur und der äussere Druck p_a , hervorgerufen durch die Gewichtsstücke auf dem Stempel, gleich dem inneren Druck p werden: $T = T_R, \quad p = p_a$.

Wir führen jetzt einen quasistatischen Prozess aus, indem der äussere Druck p_a infinitesimal vermindert wird: ein kleines Gewichtsstück wird vom Stempel auf ein gleich hohes Regal geschoben. Da Reservoir und Gas gleiche Temperatur haben, handelt es sich um eine **isotherme Expansion**. Die innere Energie des Gases ändert sich nicht $dU = 0$. Nach dem 1. Hauptsatz gilt dann $\delta Q = \delta W = pdV$.

In diesem Falle ist $\delta W > 0$, die vom Gas geleistete Arbeit ist an Hand des angehobenen Stempels ersichtlich. Die entsprechende Wärmemenge $\delta Q = \delta W$ ist aus dem Reservoir ins Gas geflossen.

In dieser Weise werden wir nacheinander infinitesimal kleine Gewichtsstücke vom Stempel entfernen. Das führt zu einer endlichen Volumenvergrösserung $V_2 - V_1$ des Gases. Da das System in jedem Augenblick im thermischen Gleichgewicht ist, können wir zur Berechnung der vom Gas insgesamt geleisteten Arbeit die thermische Zustandsgleichung



heranziehen: $W_{1 \rightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow 2} = \int_{V_1}^{V_2} pdV = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$ oder

$W_{1 \rightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow 2} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$

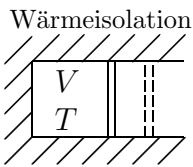
Isotherme Expansion des idealen Gases. (22)

Die geleistete Arbeit wird materiell durch die gehobenen Gewichtsstücke und mathematisch durch die Fläche A im Zustandsdiagramm nachgewiesen. Die Wärme Q wird dem Reservoir entzogen und *vollständig* in mechanische Arbeit übergeführt. Die Leistung dieser Maschine ist aber Null, weil die Volumenänderung unendlich langsam erfolgen muss, damit dauernd thermisches Gleichgewicht herrscht (unendlich langsame Einweg-Wegwerf-Maschine mit 100% Wirkungsgrad).

Wir können diesen Prozess in der umgekehrten Richtung $2 \rightarrow 1$ laufen lassen, indem wir infinitesimale Gewichtsstücke vom Regal auf den Stempel schieben. Zu dieser **isothermen Kompression** wird die Arbeit verwandt, die bei der Expansion gewonnen wurde. Wiederum ist $W = Q$. Hat das Gas das Volumen V_1 wieder erreicht, so befindet es sich im alten Zustand. Bei diesem unendlich langsam verlaufenden Kreisprozess wurde *netto* weder Arbeit geleistet noch Wärme verbraucht.

Jetzt betrachten wir die **adiabatische Expansion** des idealen Gases. Schnelle Vorgänge können adiabatisch behandelt werden. Das Gas ist also von seiner Umgebung

thermisch isoliert, so dass mit ihr keine Wärme ausgetauscht wird, d.h. $\delta Q = 0$.



Somit gilt nach dem 1. Hauptsatz und Gl.(21)

$$\delta W = -dU = -C_V dT. \quad (23)$$

Es wird vom Gas auf Kosten seiner inneren Energie Arbeit geleistet, was zu einer Abkühlung des Gases führt.

Falls C_V nicht von der Temperatur abhängt, wird bei einer endlichen Volumenvergrößerung $V_2 - V_1$ die Arbeit

$$W_{1 \rightarrow 2} = -C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = -C_V(T_2 - T_1) > 0 \quad \text{geleistet, mit } T_2 < T_1 \quad (\text{Abkühlung}).$$

Wir wollen einen funktionalen Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Volumen bei einer adiabatischen Zustandsänderung herleiten. Aus Gleichung (23) folgt

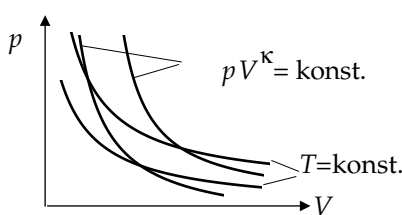
$$\text{mit } pV = RT \quad \Rightarrow \quad C_V dT = -pdV = -RT \frac{dV}{V}.$$

Integration zwischen zwei beliebigen Temperaturen T_1 und T_2 (bzw. Volumina V_1 und V_2) liefert

$$C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}, \quad C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \ln \frac{T_2}{T_1} = + \ln \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_V} \right].$$

Damit ist $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_V}$ und für ideale Gase mit $C_p = C_V + R \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1}$.

Da die Zustände 1 und 2 beliebig sind, gilt also $TV^{\kappa-1} = \text{konst.}$ T lässt sich natürlich durch die Zustandsgleichung $pV = RT$ ausdrücken, so dass wir erhalten



$$\frac{pV}{R} V^{\kappa-1} = \text{konst.} \quad \text{oder} \quad pV^\kappa = \text{konst.}$$

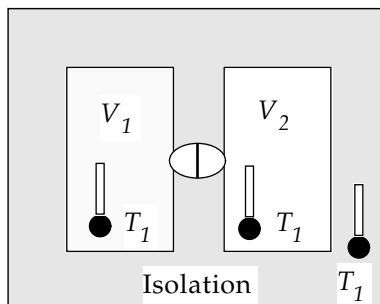
Zusammenfassung:

$$pV^\kappa = RTV^{\kappa-1} = \text{konst.}$$

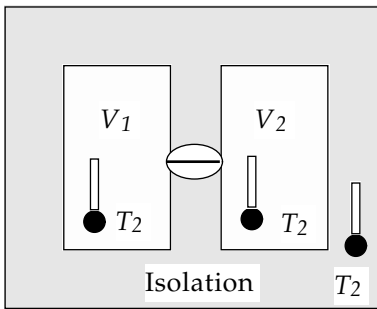
Adiabatengleichung für ideale Gase.

Da $\kappa \doteq C_p/C_V > 1$ ist, variiert p mit V schneller als im isothermen Falle, für den $pV = \text{konst.}$ ist. In einem $p - V$ -Diagramm verlaufen die Adiabaten steiler als die Isothermen. Schnelle Prozesse sind i.a. adiabatische Prozesse.

3.5 Der Überströmungsversuch von Gay-Lussac



Dieser Versuch dient zur Bestätigung der Tatsache, dass die innere Energie eines idealen Gases nicht vom Volumen abhängt. Ein Gefäß sei durch ein Ventil in zwei Volumina V_1 und V_2 unterteilt. Das gesamte Gefäß sei thermisch von der Umgebung isoliert. Zu Beginn des Versuches enthält V_1 ein ideales Gas, das sich im thermischen Gleichgewicht mit der Gefäßwand befindet, während V_2 evakuiert ist. Alle drei Thermometer zeigen die gleiche Temperatur T_1 .



Nun lässt man durch Öffnen des Ventils das Gas adiabatisch in das Volumen V_2 überströmen. Da die Wände des Gefäßes starr sind, wird dabei keine Arbeit geleistet, also ist $\delta W = 0$. Wegen der thermischen Isolierung ist auch $\delta Q = 0$. Also folgt $dU = 0$. Während des Überströmens treten komplizierte Nichtgleichgewichtsprozesse auf, bei denen Druck und Temperatur nicht definiert sind. Wenn jedoch die Turbulenzen abgeklungen sind, herrscht wieder Gleichgewicht und eine Energiefunktion kann definiert werden.

Gefragt ist T_2 . Bezeichnen wir mit 1 und 2 diese Gleichgewichtszustände vor und nach dem Öffnen des Ventils, so folgt aus $dU = 0$

$$\boxed{U_1 = U_2}$$

Isergetischer Prozess

Beim Gay-Lussac-Versuch bleibt also die innere Energie erhalten.

Was beobachtet man? Joule hat einen entsprechenden Versuch mit **idealen Gasen** durchgeführt und festgestellt, dass die den Zuständen 1 und 2 entsprechenden Temperaturen gleich sind, also $T_1 = T_2$. Daraus schloss er, dass die innere Energie unabhängig vom Volumen ist, welches sich ja beim Versuch ändert. Dies ist im Einklang mit unserem früheren Ergebnis, dass für ideale Gase $U = C_V T$ ist. Weil zwischen den Molekülen keine Kohäsionskräfte wirken, ist die innere Energie unabhängig vom eingenommenen Volumen.

Für **reale Gase** beobachtet man beim Gay-Lussac-Versuch eine Abkühlung des Gases, es ist also $T_2 < T_1$. U muss also auch vom Volumen abhängen. Da bei genügender Verdünnung reale Gase ein ideales Verhalten zeigen, machen wir für die innere Energie eines realen Gases den Ansatz:

$$U(T, V) = U_1(T) + U_2(V) \quad \text{mit} \quad U_1 = C_V T.$$

Bei einer positiven Volumenänderung dV leistet das Gas gegen den inneren Druck $p_{\text{Anfang}} = a/V^2$ (siehe Kap. 1.3) die Arbeit $\delta W = -a/V^2 dV$. Für einen adiabatischen Prozess ist dann mit $V_{\text{Anfang}} = V_1$ und $V_{\text{Ende}} = V_1 + V_2$

$$dU_2 = -\delta W = \frac{a}{V^2} dV \quad \text{und somit für eine Volumenvergrößerung} \quad V_{\text{Anfang}} \rightarrow V_{\text{Ende}}$$

$$U_{2\text{Ende}} - U_{2\text{Anfang}} = \int_{V_{\text{Anfang}}}^{V_{\text{Ende}}} \frac{a}{V^2} dV = -a \left(\frac{1}{V_{\text{Ende}}} - \frac{1}{V_{\text{Anfang}}} \right). \quad \text{Damit ist}$$

$$\boxed{U(T, V) = C_V T - \frac{a}{V}} \quad \text{die Innere Energie eines Van der Waals Gases.} \quad (24)$$

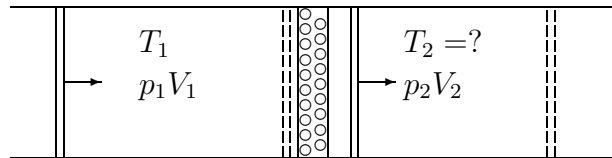
Da der Gay-Lussac-Versuch isergetisch ist $U(T_{\text{Anfang}}, V_{\text{Anfang}}) = U(T_{\text{Ende}}, V_{\text{Ende}})$, muss bei einer Volumenvergrößerung $V_{\text{Anfang}} \rightarrow V_{\text{Ende}}$ die Temperatur wie auch für ein reales Gas beobachtet abnehmen.

$$\text{Es ist} \quad \Delta T = T_{\text{Ende}} - T_{\text{Anfang}} = -\frac{a}{C_V} \frac{(V_{\text{Ende}} - V_{\text{Anfang}})}{V_{\text{Ende}} V_{\text{Anfang}}} = -\frac{a}{C_V} \frac{V_2}{V_1(V_1 + V_2)} < 0.$$

3.6 Der Joule-Thomson-Effekt

Aus heutiger Sicht war die Empfindlichkeit der Temperaturmessung von Joule im Gay-Lussac-Versuch unbefriedigend. Insbesondere ist die Gasmasse klein gegen die Masse des Behälters, der somit eine grosse innere Energie hat. Eine verbesserte Anordnung stellt der Joule-Thomson-Drosselversuch dar, bei dem an Stelle des plötzlichen Überströmens eine kontinuierliche Strömung tritt.

Ein Gas ströme in einem thermisch isolierten Rohr durch ein poröses Hindernis (Wattebausch, wenig geöffnetes Ventil), so dass durch Reibung ein Druckabfall auftritt ($p_1 > p_2$), der jedoch von aussen aufrecht erhalten wird.



Auf der linken Seite des Hindernisses habe das Gas eine Temperatur T_1 . Wie gross ist T_2 auf der rechten Seite? Wir betrachten eine Gasmenge M , die auf der linken Seite des Hindernisses bei einem Druck p_1 das Volumen V_1 einnimmt (Zustand 1). Nach dem Durchströmen habe M den Druck p_2 und nehme das Volumen V_2 ein (Zustand 2). Links wird am Gas die Arbeit p_1V_1 verrichtet, um es durch das Hindernis zu drücken, und rechts muss das Gas die Arbeit p_2V_2 aufbringen, um das an das Hindernis angrenzende Gas fortzuschieben. Netto leistet das Gas also die Arbeit

$W = p_2V_2 - p_1V_1$. Da der Prozess adiabatisch verläuft, ist $\delta Q = 0$ und folglich nach dem 1. Hauptsatz

$$dU = -\delta W \text{ oder } U_2 - U_1 = -W = p_1V_1 - p_2V_2 \text{ oder auch } U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2.$$

Da p und V Zustandsvariablen sind und U eine Zustandsfunktion ist, so ist auch $U + pV$ eine Zustandsfunktion. Wir definieren deshalb

$$\boxed{H \doteq U + pV} \quad \text{als Enthalpie.}$$

Für den Joule-Thomson-Prozess gilt: $\boxed{H_1 = H_2}$ **Isenthalpischer Prozess.**

Für **ideale** Gase bedeutet das wegen $pV = RT$:

$$C_V T_1 + p_1 V_1 = T_1 (C_V + R) = C_V T_2 + p_2 V_2 = T_2 (C_V + R).$$

Also ist $T_1 = T_2$, die Temperatur ändert sich nicht. Für ideale Gase geben also der Joule-Thomson-Versuch und der Gay-Lussac-Versuch das gleiche Ergebnis.

Für **reale** Gase erhalten wir mit Hilfe der Van der Waals Gleichung (2) und Gl. (24)

$$\text{für die Enthalpie } H = \underbrace{C_V T - \frac{a}{V}}_U + V \underbrace{\left[\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right]}_p = C_V T - \frac{2a}{V} + \frac{VRT}{V-b}.$$

Für nicht allzu hohe Dichten ist $b \ll V$, so dass in 1.Näherung gilt (Anh.C.1.7):

$$\frac{V}{V-b} = \left(1 - \frac{b}{V}\right)^{-1} \simeq 1 + \frac{b}{V} + \left(\frac{b}{V}\right)^2 + \dots \quad \text{und folglich}$$

$$H \simeq C_V T - \frac{2a}{V} + RT \left(1 + \frac{b}{V}\right) = T(C_V + R) + \frac{RT}{V} \left(b - \frac{2a}{RT}\right).$$

Wenn wir schliesslich die nur für ideale Gase streng geltende 2. und 3. Näherung

$$C_V + R = C_p \quad \text{und} \quad RT/V = p \quad \text{benutzen, wird} \quad H = C_p T + p \left(b - \frac{2a}{RT} \right).$$

Wenn wir weiter annehmen, dass die zu erwartenden Temperaturänderungen klein sind, d.h. $|T_2 - T_1| \ll T_1, T_2$ und $T_1 \simeq T_2 = T$, so folgt aus $H_1 = H_2$:

$$(T_2 - T_1) C_p = p_1 \left(b - \frac{2a}{RT_1} \right) - p_2 \left(b - \frac{2a}{RT_2} \right) \approx (p_1 - p_2) \left(b - \frac{2a}{RT} \right) \quad \text{oder}$$

$\Delta T = T_2 - T_1 = k (p_1 - p_2)$ $k = \frac{b - \frac{2a}{RT}}{C_p}$
--

**Temperaturänderung
beim Joule-Thomson-Effekt.**

Das Vorzeichen von ΔT wird durch die Van der Waals Konstanten a und b sowie T und die Grösse von ΔT durch $(p_1 - p_2)$ bestimmt. Das Gas kühlt sich ab, wenn $k < 0$, also bei tiefen Temperaturen oder grossen Konstanten a . Für $k > 0$ erwärmt sich das Gas, also bei hohen Temperaturen und/oder kleiner Konstanten a . Eine Vorzeichenumkehr von

$$\Delta T \text{ tritt bei} \quad T_i \doteq \frac{2a}{bR} \quad \text{der Inversionstemperatur}$$

auf. Bei $T = T_i$ wird keine Temperaturänderung beobachtet. T_i lässt sich auch durch die kritische Temperatur $T_k = 8a/(27bR)$ ausdrücken:

$T_i = \frac{2a}{bR} = \frac{27}{4} T_k$	Inversionstemperatur
--	-----------------------------

Z.B. findet man für

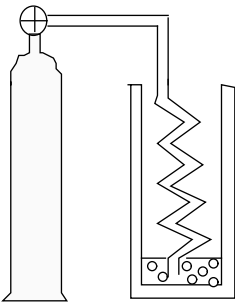
H₂: $T_K = 33.3 \text{ K}$, $T_i = 225 \text{ K} < \text{Raumtemperatur}$ und damit Erwärmung

N₂: $T_K = 126.1 \text{ K}$, $T_i = 851 \text{ K} > \text{Raumtemperatur}$ und damit Abkühlung.

Stoff	a $\frac{\text{Atm cm}^6}{\text{Mol}^2}$	b $\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}}$	T_i K	$k(293\text{K})$ K/Atm
H ₂	$2.44 \cdot 10^5$	26.61	225	+0.02
He	$3.41 \cdot 10^4$	23.70	36	+0.10
N ₂	$1.39 \cdot 10^6$	39.13	851	-0.27
A	$1.345 \cdot 10^6$	32.19	1020	-0.39
O ₂	$1.36 \cdot 10^6$	31.83	1041	

Mit dem Joule-Thomson-Prozess haben wir eine weitere Möglichkeit kennengelernt, Gase zu verflüssigen. Allgemein handelt es sich ja darum, dass durch anziehende Kräfte die Moleküle in einen engeren Verband überführt werden. Also muss die thermische Energie (Molekularenergie) erniedrigt werden.

Wird ein Gas unter die Inversionstemperatur vorgekühlt und anschliessend beim Durchgang durch eine feine Düse expandiert, dann kühlt es sich ab. Im Gegenstromverfahren kann das komprimierte Gas soweit vorgekühlt werden, bis schliesslich Verflüssigung eintritt. Dies lässt sich sehr schön bei der Verflüssigung von O₂ bei einer Temperatur von 90 K beobachten. Mit ähnlichen Verfahren können alle realen Gase verflüssigt werden.



Zusammenfassend stehen uns zur **Verflüssigung von Gasen** folgende Methoden zur Verfügung:

1. Kompression, wenn $T < T_k$.
2. Joule-Thomson-Effekt, wenn $T < T_i$.
3. Adiabatische Expansion mit Arbeitsleistung.

Da Flüssigkeiten sich beim Verdampfen abkühlen, kann man tiefe Flüssigkeitstemperaturen erhalten, indem der Dampf über der Flüssigkeit abgesaugt wird. So kann flüssiges ^4He , das unter Normaldruck bei 4.2 K siedet, auf etwa 1 K abgekühlt werden.

Mit flüssigem Helium, das aus dem seltenen und leichten Isotop ^3He besteht und einen Normalsiedepunkt von 3.19 K hat, kann durch Abpumpen eine Temperatur von 0.3 K erreicht werden.

Noch tiefere Temperaturen (bis zu 10^{-6} K) werden durch adiabatische Entmagnetisierung paramagnetischer Salze erzeugt²⁴. Um die Temperatur zu senken, muss man die Entropie (siehe Kappitel 4.4), die bei einem paramagnetischen Salz von der Temperatur und dem Magnetfeld abhängt, verringern.

Bei extrem tiefen Temperaturen hat eine Änderung von z.B. 0.01 K eine ganz andere Bedeutung als bei Zimmertemperatur. Deswegen ist bei Darstellungen eine logarithmische Temperaturskala den Gegebenheiten besser angepasst.

²⁴P. Debye, 1926; W.F. Giaque, 1927.

4 Der zweite Hauptsatz (Entropiesatz)

Der 1. Hauptsatz macht nur Aussagen über die **Bilanz** bei Energieumwandlungen. Er lässt offen, ob eine Umwandlung, die mit dem 1. Hauptsatz verträglich wäre, auch wirklich auftritt. Schon vor der Aufstellung des 1. Hauptsatzes war bekannt, dass wohl mechanische Energie durch Reibung vollständig in Wärme umgewandelt werden kann, dass jedoch umgekehrt bei der Verwandlung von Wärmeenergie in mechanische Arbeit mittels Wärmemaschinen nur eine teilweise Umwandlung erreicht werden kann. Warum beobachten wir nicht, dass ein auf der Erde ruhender Körper sich plötzlich abkühlt und in die Höhe steigt? Hingegen ist der umgekehrte Vorgang, ein fallender Körper erwärmt sich beim Aufschlag, etwas Alltägliches. Auf Grund solcher und ähnlicher Beobachtungen und der Erfahrungen, die beim Bau von Wärmemaschinen gesammelt wurden, wurde der 2. Hauptsatz gefunden, der ein **Erfahrungssatz**²⁵ ist. Wir werden zunächst qualitative Formulierungen des 2. Hauptsatzes besprechen und dann eine quantitative Aussage mittels des Entropiebegriffes gewinnen.

4.1 Reversible, irreversible Prozesse und Formulierungen des 2. Hauptsatzes

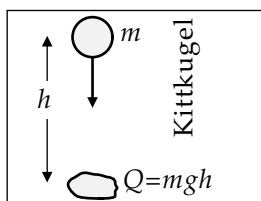
Wie das Beispiel des fallenden Steines zeigt, gibt es offenbar Prozesse, die nur in einer Richtung ablaufen. Zur Unterscheidung der verschiedenen Prozesse führen wir die Begriffe **reversibel** und **irreversibel** ein. Wir denken uns ein abgeschlossenes System, das also mit seiner Umgebung weder thermische noch mechanische Wechselwirkungen hat. Wir nehmen an, irgendein Prozess finde statt, durch welchen das System aus einem Anfangs- in einen Endzustand gelangt. Dieser Prozess heisst **reversibel**, wenn wir durch Änderung von äusseren Bedingungen den Prozess in der umgekehrten Richtung laufen lassen können *und* dabei in keinem der beteiligten Körper *dauernde* Zustandsänderungen auftreten. Wenn hingegen der Prozess nur umgekehrt werden kann, indem auch Veränderungen übrigbleiben, so heisst er **irreversibel**.

Beispiele für reversible Prozesse sind rein mechanisch ablaufende Vorgänge, bei denen keine Wärme im Spiel ist. Durch Umkehrung der Geschwindigkeiten aller beteiligten Körper kann der Prozess umgekehrt werden, z.B. bei der ungedämpften Pendelschwingung und bei völlig elastisch reflektierten Kugeln. Da diese Prozesse aber nur mehr oder weniger ohne Wärmeentwicklung realisiert werden können, stellen sie nur einen idealisierten Grenzfall dar. Reversibel sind die bereits erwähnten quasistatischen, unendlich langsam verlaufenden Prozesse, bei denen sich die Temperaturen der beteiligten Körper nur infinitesimal unterscheiden. Die Wärmeleitung läuft hier unendlich langsam ab und kann durch Umkehrung des infinitesimalen Temperaturunterschiedes umgekehrt werden.

Irreversibel sind alle Prozesse, bei denen Wärme entsteht, wie trockene und viskose Reibung, plastische Verformung von Körpern, ferner Wärmeleitung bei nicht verschwindend kleinen Temperaturdifferenzen, Wärmetransport durch Strahlung, die Diffusion, alle nicht unendlich langsam verlaufenden chemischen Reaktionen. Wir betrachten einige Beispiele etwas näher.

- i Eine Kittkugel haftet nach dem freien Fall auf dem Boden. Ihre ursprünglich als potentielle Energie vorhandene Gesamtenergie wird in Wärme verwandelt. Nicht durch Zufuhr von Wärme, sondern nur durch äussere Arbeit kann die Kugel in die

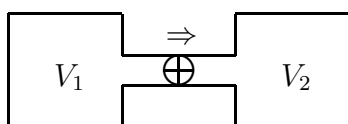
²⁵Bei einer sehr grossen Zahl ist eine Wahrscheinlichkeitsaussage eine Gewissheit und damit eine theoretisch begründete Erfahrungstatsache.



Anfangslage zurückgebracht werden. Wir brauchen eine Maschine, welche die erwärmte Kittkugel abkühlt und mit der entsprechenden Energie $Q = mgh$ die Kugel wieder anhebt. Der entscheidende Punkt ist, dass die Maschine am Ende dieses Vorganges wieder im Anfangszustand ist, andernfalls wäre ja eine bleibende Veränderung aufgetreten.

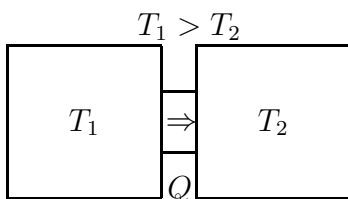
Die Maschine arbeitet zyklisch, sie wäre mit dem 1. Hauptsatz verträglich und sie hätte die durch den Fall der Kugel eingetretenen Veränderungen in der Natur wieder rückgängig gemacht. Eine solche Maschine nennt man ein **Perpetuum mobile II. Art**, sie wäre von unschätzbarem Wert für den Menschen, da sie die Wärmeenergien z.B. des Meeres direkt in Arbeit umwandeln würde. Die Erfahrung zeigt aber, dass es eine solche Maschine nicht gibt. Um die erwähnte Abkühlung und Hebung der Kugel zu bewirken, ist *zusätzliche* Arbeit notwendig, die sich z.B. darin zeigt, dass ein Gewichtsstück seine Höhe über dem Boden erniedrigt. Also ist eine bleibende Veränderung entstanden.

- ii Beim Gay-Lussac-Versuch strömt das Gas von selbst aus dem Anfangsvolumen V_1 ins Endvolumen $V_1 + V_2$. Durch einen Stempel könnte man das Gas wieder ins Anfangsvolumen V_1 zurückschieben. Da dies adiabatisch erfolgt, würde sich das Gas



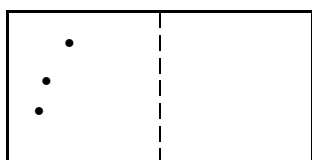
erwärmen. Um die Arbeitsleistung des Stempels und die Erwärmung des Gases rückgängig zu machen, wäre wieder ein Perpetuum mobile II. Art notwendig. Also ist auch der Gay-Lussac-Versuch ein irreversibler Prozess.

- iii Haben zwei ursprünglich isolierte Systeme die Temperaturen T_1 und T_2 , so fließt beim Herstellen des Wärmekontaktes eine Wärmemenge Q vom heißen zum kalten System, so dass das Gesamtsystem eine einheitliche Temperatur T erlangt. Um diesen Wärmeleitungsprozess rückgängig zu machen, müsste man mit einem Perpetuum



mobile II. Art (ähnlich dem Beispiel 1.) dem System 2 eine Wärmemenge Q entziehen unter gleichzeitiger Verrichtung der Arbeit $W = Q$ und dann mit dieser Arbeit die Wärme Q dem System 1 zuführen. Da wiederum ein Perpetuum mobile notwendig ist, ist auch dieser Prozess irreversibel.

- iv Auch wenn der Elementarprozess, z.B. die thermische Bewegung und elastische Streuung von Gasmolekülen, reversibel ist, ist infolge der grossen Zahl eine Zustandsänderung irreversibel. Die drei Moleküle der Figur haben die gleiche mittlere Energie $\frac{3}{2}kT$. Die Wahrscheinlichkeit alle drei in der rechten Hälfte zu finden ist $(\frac{1}{2})^n = \frac{1}{8}$, wobei $n = 3$ die Gesamtzahl der Moleküle ist.

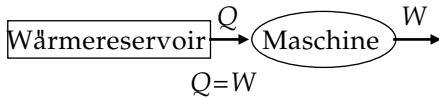


Schon bei 10 Molekülen ist diese Wahrscheinlichkeit nur $\frac{1}{1024}$, sie ist wegen der grossen Avogadrozahl *praktisch* null für ein auch kleines makroskopische System. Der Vorgang des Diffundierens aller Moleküle aus einer Hälfte in das ganze Volumen ist damit irreversibel.

Wie diese und andere Beispiele zeigen, sind irreversible Prozesse folgende Merkmale gemeinsam:

- Sie laufen von selbst nur in einer Richtung.
- Es wird keine nutzbringende Arbeit geleistet, sondern nur Wärme erzeugt.
- In abgeschlossenen Systemen führen irreversible Vorgänge zu dauernden Zustandsänderungen.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, das aus dem Studium irreversibler Prozesse gewonnene Tatsachenmaterial in qualitativer Weise darzustellen. Wir bringen vier Formulierungen, die alle einen anderen Aspekt des 2. Hauptsatzes hervorheben:



I. Formulierung:

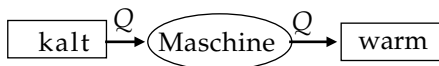
Alle natürlichen Prozesse mit sehr vielen Teilchen sind irreversibel.

II. Formulierung (von Max Planck):

Es gibt kein Perpetuum mobile II. Art.

III. Formulierung (von Robert Clausius):

Es gibt keine Arbeit leistende (notwendigerweise zyklische!) Maschine, die nur einem kalten Wärmereservoir Wärme entnimmt und diese einem heißen Reservoir zuführt. Oder: Von selbst strömt Wärme niemals vom kalten zum warmen Körper.



IV. Formulierung:

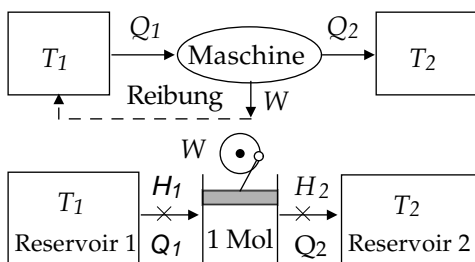
Um den in der III. Formulierung beschriebenen Prozess auszuführen, muss mechanische Arbeit aufgewandt werden.

Weitere 4 Formulierungen werden in den folgenden Kapiteln aufgestellt.

4.2 Der Carnotsche Kreisprozess

Allen Wärmemaschinen ist gemeinsam, dass durch einen bestimmten Vorgang Wärme von einem heißen zu einem kalten Körper übergeht und dass dieser Vorgang periodisch erfolgt. Der Anfangszustand wird in periodischer Folge wiederhergestellt, vermindert wird nur der Brennstoffvorrat.

Ohne Zwischenschaltung einer solchen Maschine kann die Energie vom heißen zum kalten Körper nur durch Wärmeleitung und Strahlung erfolgen, also durch irreversible Prozesse. Indem eine Maschine benutzt wird, kann ein Teil der Wärme Q_1 in Arbeit W umgewandelt werden, der Rest der Wärme, also $|Q_2| = Q_1 - W$, muss an den kälteren Körper abgegeben werden. Blicke kein Rest, wäre also $Q_1 = W$, so könnte W durch Reibung in Wärme zurückverwandelt und dabei dem heißen Körper wieder zugeführt werden. Beim nächsten Zyklus der Maschine würde aber dieser irreversible Vorgang der Reibung (also die Verwandlung von W in Q_1) wieder rückgängig gemacht werden, Q_1 würde wieder in W verwandelt werden. Mit einem



irreversiblen Prozess ist dies jedoch nicht möglich. Eine entscheidende Größe eines solchen Kreisprozesses ist sein Wirkungsgrad, also das Verhältnis $\eta = W/Q_1$. Ein ganz bestimmter, ideal reversibel geführter Kreisprozess einer Wärmemaschine wurde von Sadi Carnot 1824 eingeführt²⁶. Diesen wollen wir jetzt berechnen.

²⁶Nicolas Leonard Sadi Carnot (1796-1832 mit 36 an Cholera) Sohn von Lazare Carnot (Mitglied des Directoire), besuchte die Ecole Polytechnique in Paris; der Carnot Prozess wurde in "Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a développer cette puissance" 1821 publiziert. "Le Président de la République" war Marie Francois Sadi Carnot (1837-1894), Nachfolger Jules Grevy als

Die Arbeitssubstanz sei ein Mol eines idealen Gases, das einen reversiblen²⁷ Kreisprozess ausführen soll. Wir nehmen ideale Verhältnisse an:

Kolben und Wände des Zylinders seien absolute Nichtleiter der Wärme. Nur dort, wo Wärmekontakt mit den Reservoiren R_1 und R_2 hergestellt wird, sei das Material unendlich gut leitend. Die Reservoire seien so gross, dass sich ihre Temperaturen nicht ändern. Mit dieser Anordnung führen wir folgenden, aus 4 Schritten bestehenden Kreisprozess durch:

1. Schritt:

H_1 ist geöffnet, H_2 geschlossen. Das Gas wird isotherm expandiert, nimmt also Wärme $Q_1 > 0$ aus dem Reservoir R_1 auf. Im Zustandsdiagramm erfolgt die Änderung vom Zustand 1 zum Zustand 2 auf einer Isothermen.

2. Schritt:

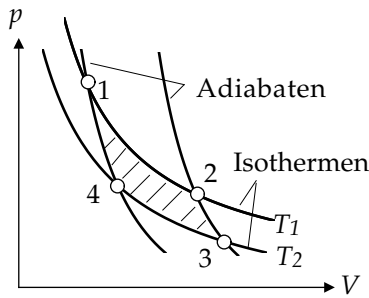
H_1 und H_2 geschlossen: adiabatische Expansion des weiter laufenden Kolbens. Zustandsänderung von 2 nach 3 auf einer Adiabaten.

3. Schritt:

H_1 geschlossen, H_2 geöffnet: isotherme Kompression infolge Trägheit des Schwungrades. Gas gibt Wärme $Q_2 < 0$ an Reservoir R_2 ab. Zustandsänderung $3 \rightarrow 4$.

4. Schritt:

H_1 und H_2 geschlossen: adiabatische Kompression. Zustandsänderung $4 \rightarrow 1$.



Nach diesem Kreisprozess befindet sich die Maschine wieder im Anfangszustand, hat also wieder die gleiche innere Energie wie zu Beginn des Kreisprozesses, ein Maschinenzyklus ist abgeschlossen. Nach dem 1. Hauptsatz hat die Maschine dann eine Netto-Arbeit

$$W = Q_1 + Q_2; \quad Q_2 < 0$$

geleistet. W wird berechnet, indem wir die Teilarbeiten für die einzelnen Schritte bestimmen [Gl.(22) u. (23)]:

1. $W_{1 \rightarrow 2} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_{1 \rightarrow 2} = Q_1 > 0$, 2. $W_{2 \rightarrow 3} = C_V(T_1 - T_2)$, $Q_{2 \rightarrow 3} = 0$
 3. $W_{3 \rightarrow 4} = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = Q_{3 \rightarrow 4} = Q_2 < 0$ (Abwärme!), 4. $W_{4 \rightarrow 1} = C_V(T_2 - T_1)$, $Q_{4 \rightarrow 1} = 0$.

Die von der Maschine geleistete Arbeit während eines Zyklus ist mit $W_{2 \rightarrow 3} + W_{4 \rightarrow 1} = 0$

$$W = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 4} + W_{4 \rightarrow 1} = R \left[T_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \right]$$

mit der aus R_1 zugeführten Wärme $Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$ und der an R_2 abgegebenen Wärme $Q_2 = Q_{3 \rightarrow 4} = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$. Aus den beiden Adiabatengleichungen $T_1 V_2^{\kappa-1} = T_2 V_3^{\kappa-1}$ und $T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_4^{\kappa-1}$ folgt durch Division $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$. Also erhalten wir

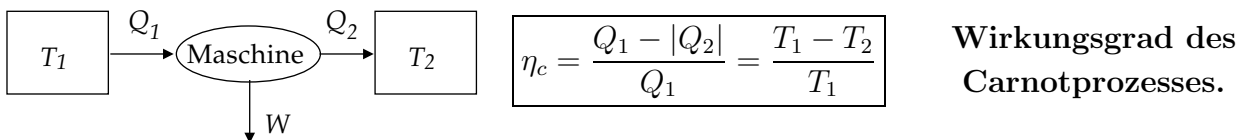
$$W = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2}, \quad \boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0}$$

²⁷Präsident 1887, der von einem Anarchisten ermordet wurde.

²⁷Ein Kreisprozess, der in beiden Richtungen verlaufen kann, wird reversibel genannt. Er ist, da viele Teilchen vorhanden sind, ein Gedankenexperiment, das notwendigerweise unendlich langsam verlaufen muss, damit keine irreversiblen Verluste auftreten.

Es gilt also $W = Q_1 - |Q_2|$, wie behauptet. Ausdrücke der Art Q/T nennt man **reduzierte Wärmemengen**. Die Summe der reduzierten Wärmemengen verschwindet beim Carnotprozess. Die zugeführte Wärme wird positiv und abgegebene Wärme negativ gezählt.

Als Wirkungsgrad des Carnotprozesses definieren wir $\eta_c \doteq \frac{W}{Q_1}$. Er beträgt also

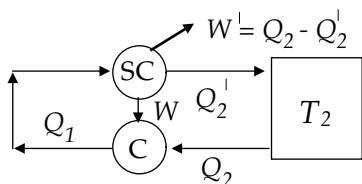


η_c hängt nur von den Temperaturen der Wärmereservoir ab. Das Gesamtergebnis *nach* einem Carnotzyklus ist:

Q_1 wurde vom Reservoir R_1 abgegeben, R_2 hat Q_2 aufgenommen und die Maschine hat W geliefert. Das Gas ist unverändert.

Wie ändert sich der Wirkungsgrad, wenn wir statt des idealen Gases eine andere Arbeitssubstanz wählen oder Teile des Kreisprozesses irreversibel führen? Wir betrachten jeden Fall für sich.

Zunächst nehmen wir an, es gäbe eine *Super-Carnot-Maschine*, die durch Wahl einer besonderen Arbeitssubstanz (eines Gases oder einer Flüssigkeit) einen Wirkungsgrad $\eta_{sc} > \eta_c$ erreichen könnte, wobei aber der Kreisprozess nach wie vor reversibel zwischen zwei Wärmebädern R_1 und R_2 geführt wird. Statt des Reservoirs R_1 wählen wir jedoch eine Carnotmaschine, die umgekehrt läuft, die also als Wärmepumpe arbeitet. Alle Richtungen, in denen Energie transportiert wird, sind bei der Wärmepumpe umgekehrt, d.h. wir führen ihr Arbeit W zu, entziehen dem Reservoir 2 die Wärme Q_2 und führen die Wärme Q_1 der Super-Carnot-Maschine zu.



Diese benutzt Q_1 , um die $Q_1 \cdot \eta_{sc} = W + W'$ zu leisten, von der ein Teil (W') nach aussen abgegeben, der Rest (W) der C-Maschine zugeführt wird. Die Abwärme Q_2' geht an das Reservoir R_2 . Nach Voraussetzung ist

$$\eta_{sc} = \frac{W + W'}{Q_1} > \eta_c = \frac{W}{Q_1}.$$

Nach dem 1. Hauptsatz ist aber $Q_1 = W' + W + Q_2'$ und $Q_1 = Q_2 + W$, also

$$Q_2 = W' + Q_2' > Q_2'.$$

Folglich haben wir eine Anordnung, die nichts anderes macht, als einem Reservoir die Wärme $Q_2 - Q_2'$ zu entziehen und die äquivalente Arbeit $W' = Q_2 - Q_2'$ zu leisten. Ein solches Perpetuum mobile II. Art gibt es aber nicht (II. Formulierung des 2. Hauptsatzes). Also ist unsere Annahme, η_{sc} sei grösser als η_c , falsch. Es darf aber auch nicht $\eta_{sc} < \eta_c$ sein, denn wir könnten in unserer Anordnung alle Prozesse umkehren und kämen wieder zu einem Widerspruch mit der II. Formulierung. Also ist die Art der Arbeitssubstanz belanglos für die Grösse von η_c .

Wie ändert sich η_c , wenn wir Teile oder den ganzen Kreisprozess irreversibel führen? Das ist z.B. der Fall, wenn der Temperaturunterschied zwischen Reservoir und Arbeitssubstanz nicht mehr infinitesimal klein ist oder wenn äusserer und innerer Druck nicht mehr gleich sind. Entweder wird die Abwärme Q_2 grösser oder die geleistete Arbeit W kleiner oder beides tritt ein. In jedem Falle ist dann η kleiner als η_c und statt der Gleichung $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$ erhalten wir für die reduzierten Wärmemengen die Ungleichung

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

Die Carnotmaschine, die definitionsgemäss reversibel arbeitet und den Kreisprozess isotherm-adiabatisch ausführt, ist also eine Idealmaschine, die bei gegebenen Temperaturen T_1 und T_2 den höchst möglichen Wirkungsgrad erreicht. Damit haben wir eine erste **quantitative** Formulierung des 2. Hauptsatzes erhalten:

V. Formulierung des II. Hauptsatzes.

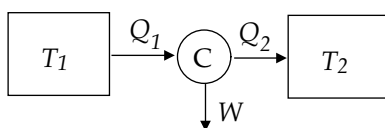
Die zyklisch zwischen zwei Temperaturen T_1 und T_2 mit beliebiger Arbeitssubstanz arbeitende Carnotmaschine kann nur einen Bruchteil

$$\eta_c = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{der zugeführten Wärme } Q_1 \text{ in Arbeit umwandeln.}$$

Wir werden in Kapitel 4.4 sehen, dass der Wirkungsgrad nur kleiner werden kann, wenn der reversible Kreisprozess nicht über Isothermen und Adiabaten, sondern beliebig geführt wird. Es ist zu beachten, dass in der V. Formulierung von einer **zyklisch** arbeitenden **Maschine** die Rede ist. Nur in diesem Falle kann Q_1 nicht vollständig in Arbeit umgewandelt werden. Bei der quasistatischen isothermen Expansion des idealen Gases hatten wir ja einen Vorgang kennengelernt, in dem Wärme restlos in Arbeit umgewandelt wird. Nur befindet sich nach diesem Prozess das Gas in einem anderen Zustand als zu Beginn des Prozesses. Dies war eine *Einwegmaschine*.

4.3 Die thermodynamische Temperaturskala [†]

Das in der V. Formulierung des 2. Hauptsatzes enthaltene Ergebnis gibt uns die Möglichkeit, eine Temperaturskala ohne jede Bezugnahme auf eine spezielle Thermometersubstanz zu definieren. Nach einem Vorschlag Kelvins lassen wir eine Carnotmaschine zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 laufen und messen zugeführte und weggeführte Wärme. Es gilt



$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2} \quad \text{oder} \quad T_2 = T_1 \frac{|Q_2|}{Q_1}.$$

Ist T_1 bekannt, so lässt sich T_2 bestimmen.

Man braucht also nur noch eine Fixtemperatur, die willkürlich festgesetzt werden kann. Wie bereits in Kapitel 1.2 besprochen, wählt man die Temperatur des Tripelpunktes des Wassers als Fixpunkt und *definiert* diese Temperatur als 273.16 K.

Korrekt. des H_2 -Therm.

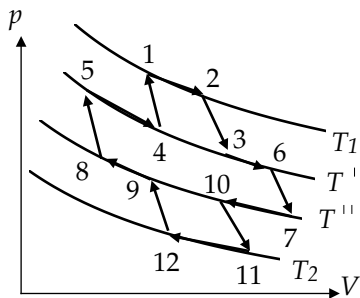
$T(^{\circ}C)$	$T(K)$	$T(K) - \tau(H_2)$
- 250	23.15	+ 0.120
- 200	73.15	+ 0.060
- 100	173.15	+ 0.015
0	273.15	0.000
50	323.15	- 0.002
100	373.15	0.000
200	473.15	+ 0.020

Die thermodynamische Skala ist praktisch identisch mit jener des H_2 -Thermometers (Gasthermometer vgl. Kap.1.2), welche auf den Gesetzen des idealen Gases beruht. Abweichungen zwischen beiden Skalen treten dann auf, wenn Wasserstoff sich nicht mehr als ideales Gas verhält. Mit den bekannten Werten der Van-der-Waals-Konstanten a und b für H_2 (Kapitel 1.3) werden diese Abweichungen bei konstantem Volumen und einem bestimmten Anfangsdruck (z.B. 100 Torr) korrigiert.

4.4 Die Entropie

Die in Kapitel 4.2 angestellten Betrachtungen über den Wirkungsgrad η_c und die Summe der reduzierten Wärmemengen einer Carnotmaschine können entscheidend verallgemeinert werden. Wir werden zeigen, dass $\eta_c = (T_1 - T_2)/T_1$ der idealisierte maximal mögliche

Wirkungsgrad ist. Zum besseren Verständnis untersuchen wir zunächst einen **reversiblen Kreisprozess**, der zwischen 4 Wärmereservoiren geführt wird.



Der in Form eines *Kreuzes* vollzogene Kreisprozess
 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 10 \rightarrow 11 \rightarrow 12 \rightarrow 9 \rightarrow 8 \rightarrow 5 \rightarrow 4 \rightarrow 1$

lässt sich in drei Carnot-Teilprozesse
 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$, $5 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 8 \rightarrow 5$,
 $9 \rightarrow 10 \rightarrow 11 \rightarrow 12 \rightarrow 9$

zerlegen. Am Ende eines jeden Teilprozesses muss die Arbeitssubstanz reversibel in den Anfangszustand des nächsten Teilprozesses gebracht werden:
 $1 \rightarrow 4 \rightarrow 5$, $5 \rightarrow 8 \rightarrow 9$, $9 \rightarrow 8 \rightarrow 5 \rightarrow 4 \rightarrow 1$.

Da dabei die Strecken innerhalb des Kreuzes zweimal in entgegengesetzter Richtung durchlaufen werden, dabei also netto weder Arbeit noch Wärme produziert werden, sind die Teilprozesse dem eigentlichen Prozess äquivalent.

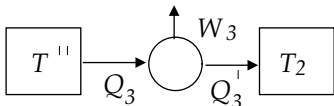
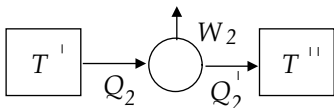
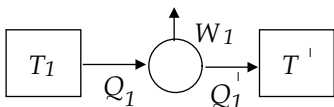
Für die Teilprozesse verschwindet jeweils die Summe der reduzierten Wärmemengen:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q'_1}{T'} = 0, \quad \frac{Q_2}{T'} + \frac{Q'_2}{T''} = 0, \quad \frac{Q_3}{T''} + \frac{Q'_3}{T_2} = 0 \quad \text{vgl. S. 41}$$

Durch Addition erhalten wir
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2 + Q'_1}{T'} + \frac{Q_3 + Q'_2}{T''} - \frac{Q'_3}{T_2} = 0$$

oder auch:
$$\boxed{\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0} \quad (25)$$

wobei Q_i die bei der Temperatur T_i während des eigentlichen Kreisprozesses *netto* aufgenommene Wärmemenge bedeutet.

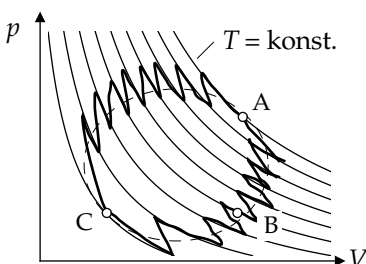


Wie beim Carnot-Prozess, so verschwindet auch bei diesem Kreisprozess die Summe der reduzierten Wärmemengen. Der Wirkungsgrad dieses Kreisprozesses ist

$$\eta = \frac{W_1 + W_2 + W_3}{Q_1 + (Q_2 + Q'_1) + (Q_3 + Q'_2)}, \quad \text{wobei}$$

$$W_1 = Q_1 \frac{T_1 - T'}{T_1}, \quad W_2 = Q_2 \frac{T' - T''}{T'}, \quad W_3 = Q_3 \frac{T'' - T_2}{T''}.$$

Jetzt betrachten wir einen *beliebigen* reversiblen Kreisprozess, der im pV -Diagramm auf der Kurve $ABCA$ verlaufen möge. Wir zeichnen ein enges Netz von Isothermen, welche die Kurve $ABCA$ schneiden. Zu jeder Isotherme gehört ein Wärmereservoir der gleichen



Temperatur. Zwei benachbarte Isothermen verbinden wir dort, wo sie die Kurve $ABCA$ schneiden, durch eine Adiabate. Auf diese Weise erhalten wir eine Zick-Zack-Kurve von kleinen Isothermen und Adiabaten, durch welche die Kurve $ABCA$ angenähert wird. Je zwei benachbarte Isothermen und die beiden zugehörigen Adiabaten definieren einen Carnot-Prozess.

Für alle Carnot-Prozesse zusammen verschwindet wieder die Summe der reduzierten Wärmemengen, analog zur Gleichung (25), wobei nur noch die Wärmemengen übrigbleiben, die sich auf die Zick-Zack-Kurve beziehen. Je engmaschiger das Netz der Isothermen ist, umso besser wird die $ABCA$ -Kurve durch die Zick-Zack-Kurve angenähert. Im Grenzfall infinitesimaler Temperaturunterschiede benachbarter Isothermen geht die Zick-Zack-Kurve in die $ABCA$ -Kurve über und alle Wärmemengen Q_i werden infinitesimal klein. Wir erhalten dann für den Kreisprozess entlang der Kurve $ABCA$:

$$\boxed{\oint_{\text{Kurve } ABCA} \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0} \quad \text{Reversibler Kreisprozess} \quad (26)$$

Wir haben den Index $_{\text{rev}}$ hinzugefügt, um zu betonen, dass der Kreisprozess reversibel geführt wird.

Wenn an irgend einer Stelle des über die Kurve $ABCA$ geführten Kreisprozesses ein irreversibler Anteil auftritt, so wird dort (nach Kapitel 4.2) die Summe der reduzierten Wärmemengen negativ. Für einen beliebigen Kreisprozess folgt dann analog zum Übergang von Gleichung (25) zu (26)

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} < 0. \quad (27)$$

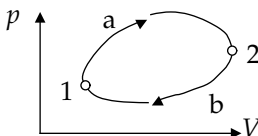
Gleichung (26) und (27) können wir zu einer weiteren quantitativen Fassung des 2. Hauptsatzes verknüpfen:

VI. Formulierung des 2. Hauptsatzes (Clausius'sche Ungleichung)

$$\boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0}$$

Bei einem beliebigen Kreisprozess ist das Integral über die reduzierten Wärmemengen entweder Null, falls der Prozess vollständig reversibel geführt wird, oder negativ, wenn irreversible Schritte vorhanden sind.

Analog zum Linienintegral einer konservativen Kraft muss im Falle eines reversiblen Prozesses das zwischen den Zuständen 1 und 2 genommene Integral



$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad \text{vom gewählten Wege unabhängig sein.}$$

Wir können einen reversiblen Kreisprozess konstruieren, der das System vom Zustand 1 über den Weg a nach 2 und dann über b zurück nach 1 führt:

$$\oint \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_{1,a}^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} + \int_{2,b}^1 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_{1,a}^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} - \int_{1,b}^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = 0 \quad \text{also} \quad \int_{1,a}^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \int_{1,b}^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}.$$

Das Integral hängt nur vom Anfangszustand 1 und Endzustand 2 ab. Mit anderen Worten: $\delta Q_{\text{rev}}/T$ muss das vollständige Differential dS einer Zustandsfunktion S sein, die man nach R. Clausius **Entropie** (*Verwandlungsinhalt*) nennt:

$$\boxed{dS \doteq \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}, \quad S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}} \quad \text{Entropie} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right] \quad (28)$$

Zu beachten ist, dass δQ selbst *kein* vollständiges Differential ist, sondern vom Wege abhängt, wie wir mehrfach gesehen haben. Die Entropie ist, wie auch die potentielle Energie, nur bis auf eine additive Konstante bestimmt, da nur Entropiedifferenzen definiert sind. Die Einheit der Entropie ist Joule/Kelvin. Sie ist eine **Zustandsgrösse**.

Wir betrachten nochmals den obigen Kreisprozess $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$ und nehmen an, die Zustandsänderung sei nur auf dem Wege b reversibel, jedoch auf dem Wege a irreversibel. Auf dem Wege a verläuft also der in der Natur wirklich vorkommende Prozess. Statt der Gleichung (26) erhalten wir wegen Gleichung (27)

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int_{1,a}^2 \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} - \int_{1,b}^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} < 0 \quad \text{oder} \quad \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} < S_2 - S_1.$$

Die Grösse $S_2 - S_1 - \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \geq 0$ stellt also ein Mass für die Irreversibilität eines

Vorganges dar. Wir erhalten eine weitere Fassung des 2. Hauptsatzes:

VII. Formulierung des 2. Hauptsatzes (nach R. Clausius)

Bei einer von 1 nach 2 führenden Zustandsänderung ist die Entropieänderung $S_2 - S_1$ grösser als das Integral der reduzierten Wärmemengen des wirklichen Prozesses. Nur beim reversiblen Prozess herrscht Gleichheit.

$$(S_2 - S_1) \underset{\text{rev}}{\overset{\text{irr}}{\geq}} \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

Zur Berechnung der Entropiefunktion muss man sich also einen reversiblen Prozess *ausdenken*, der das System von 1 nach 2 bringt. Nur die bei diesem Prozess aufgenommenen Wärmemengen δQ_{rev} dürfen zur Berechnung von S benutzt werden.

Einen wichtigen Sonderfall stellt ein abgeschlossenes System dar, das mit der Umgebung weder reversibel noch irreversibel Wärme austauscht, d.h. $\delta Q = 0$. Nach der VII. Formulierung des 2. Hauptsatzes ist dann $S_2 - S_1 \geq 0$. Somit gilt:

VIII. Fassung des 2. Hauptsatzes

Prinzip von der Vermehrung der Entropie: In einem abgeschlossenen System nimmt die Entropie ständig zu oder bleibt allenfalls, wenn nur reversible Prozesse auftreten, konstant.

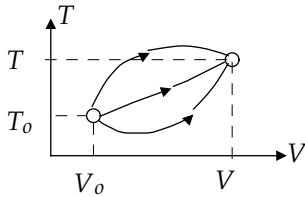
Da man jedes System zu einem abgeschlossenen System machen kann, indem man die Körper, mit denen es wechselwirkt, ebenfalls einbezieht, ist diese VIII. Formulierung besonders wichtig. Die innere Energie eines solchen Systems kann sich nicht ändern, die Entropie kann nicht abnehmen. Es sind also nur solche Zustandsänderungen möglich, bei denen die Entropie wächst oder allenfalls konstant bleibt. In unserem Beispiel der Kittkugel steigt die Kugel nach dem Fall nicht wieder nach oben, weil eine Abkühlung der Kittkugel eine Entropieverminderung bedeuten würde.

Zur quantitativen Berechnung der Entropie ersetzt man δQ_{rev} nach dem 1. Hauptsatz

$$\text{durch } dU + pdV \text{ und erhält} \quad dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{dU}{T} + \left(\frac{pdV}{T} \right)_{\text{rev}}. \quad (29)$$

Zur weiteren Auswertung müssen die kalorische Zustandsgleichung $U = U(T, V)$ und die thermische Zustandsgleichung $p = p(T, V)$ bekannt sein. Für Gase wird die Berechnung von S sehr einfach.

a) Ideale Gase



Mit $U = C_V T$ und $p = RT/V$ erhält man

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

und nach Integration mit einem Referenzzustand \circ :

$$\boxed{\Delta S(T, V) = S_\circ - S = C_V \ln \frac{T}{T_\circ} + R \ln \frac{V}{V_\circ}} \quad \text{Entropieänderung des idealen Gases} \quad (30)$$

Der Ausdruck $S_\circ = C_V \ln T_\circ + R \ln V_\circ$ kann als Entropiekonstante angesehen werden²⁸.

b) Van-der Waals-Gas

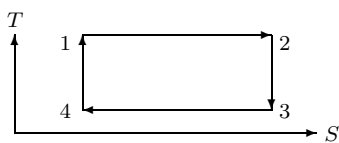
Mit $U = C_V T - \frac{a}{V}$ wird $dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$ und mit $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ folgt mit Gl. (29)

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{a}{V^2 T} dV + \frac{dV}{T} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V-b}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta S(T, V) = C_V \ln \frac{T}{T_\circ} + R \ln \frac{V-b}{V_\circ-b}} \quad \text{Entropieänderung des Van-der-Waals-Gases}$$

Im Kapitel 4.1 hatten wir den Gay-Lussac-Versuch als einen irreversiblen Prozess kennengelernt. Im Falle eines idealen Gases ist $T = T_\circ$, und die Entropievermehrung $\Delta S = R \ln V/V_\circ$ ist durch die Vergrösserung des Volumens bedingt. Umgekehrt strommt das Gas nicht wieder ins Ausgangsvolumen zurück, weil damit eine Entropieabnahme verbunden wäre. Im Beispiel des Temperatenausgleichs zweier Systeme (Beispiel iii Seite 38), für die wir der Einfachheit halber ideale Gase wählen, erhöht sich die Entropie des Gesamtsystems. Beide Gase kehren danach nicht wieder in den ursprünglichen Zustand zurück, weil das eine Entropieabnahme bedeuten würde.

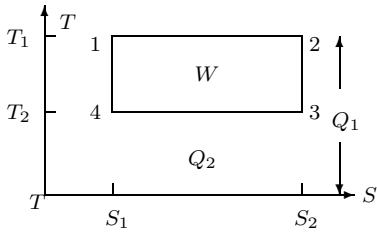
Mit dem Entropie-Begriff wollen wir jetzt die Behauptung beweisen, dass der Wirkungsgrad η einer Maschine, die einen beliebigen, reversiblen Kreisprozess zwischen den beiden Extremtemperaturen T_1 und T_2 ausführt, immer kleiner ist als der Carnotwirkungsgrad $\eta_c = (T_1 - T_2)/T_1$. Dazu benutzen wir ein TS -Diagramm, in dem die Temperatur als Funktion der Entropie dargestellt wird.



Der Carnotprozess wird im TS -Diagramm durch das Rechteck 1 2 3 4 beschrieben, da bei den adiabatisch erfolgenden Zustandsänderungen $2 \rightarrow 3$ und $4 \rightarrow 1$ die Entropie konstant bleibt. Die aufgenommene Wärme Q_1 ist dann gegeben durch

$$Q_1 = \int_1^2 \delta Q_{1,\text{rev}} = \int_1^2 T dS = T_1 (S_2 - S_1) \quad \text{und die abgegebene Wärme } Q_2 \text{ wird}$$

²⁸Vorsicht: Diese so angegebene Entropiekonstante hängt von den Dimensionen ab, da im Logarithmus keine dimensionslosen Grössen verwendet werden. Nur ΔS hat eine physikalische Bedeutung.



$$Q_2 = \int_3^4 T dS = T_2(S_4 - S_3) = T_2(S_1 - S_2) < 0$$

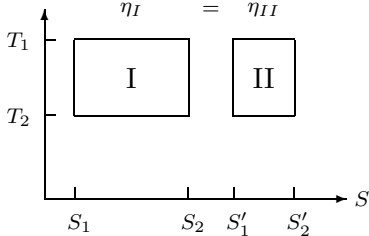
oder $|Q_2| = T_2(S_2 - S_1)$.

Im TS -Diagramm entsprechen die gekennzeichneten Flächen diesen Wärmemengen und die vom Rechteck 1 2 3 4 eingeschlossene Fläche repräsentiert die Arbeit $W = Q_1 - |Q_2|$.

Der Wirkungsgrad

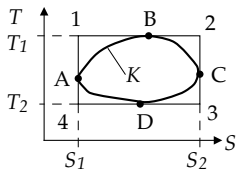
$$\eta_C = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1(S_2 - S_1) - T_2(S_2 - S_1)}{T_1(S_2 - S_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

ist also unabhängig von der Entropiedifferenz. Somit hat der Carnotprozess, dargestellt durch die kleinere Fläche, den gleichen Wirkungsgrad, sofern T_1 und T_2 gleich sind.



Wir betrachten jetzt einen beliebigen, reversiblen Kreisprozess K , der zwischen den gleichen Extremtemperaturen T_1 und T_2 abläuft. Als zugehörigen Carnotprozess

wählen wir das Rechteck 1 2 3 4, das durch die Extrempunkte A, B, C und D führt. Sein Wirkungsgrad kann in der Form



$$\eta_C = \frac{W}{Q_1} = \frac{W}{W + |Q_2|} = \frac{\frac{W}{|Q_2|}}{\frac{W}{|Q_2|} + 1} = 1 - \frac{1}{\frac{W}{|Q_2|} + 1}$$

geschrieben werden. Da die Kurve K eine Fläche einschliesst, die kleiner als die Rechteckfläche ist, und da die Fläche unter der Kurve ADC grösser ist als jene unter der Geraden

$$3\ 4, \text{ so gilt } (W/Q_2)_{\text{beliebiger Prozess}} < (W/Q_2)_{\text{Carnotprozess}} \quad \text{und folglich} \quad \eta < \eta_C.$$

Wir können deshalb die in Kapitel 4.2 gegebene V. Formulierung des 2. Hauptsatzes in folgender Weise erweitern:

Va. Formulierung des 2. Hauptsatzes

Der Wirkungsgrad $\eta_C = (T_1 - T_2)/T_1$ der Carnotmaschine liefert die obere Grenze dessen, was mit irgendeiner Maschine erreicht werden kann, die zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 arbeitet.

4.5 Entropie und Wahrscheinlichkeit

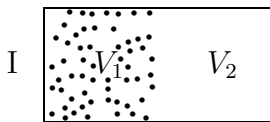
Erster und zweiter Hauptsatz beruhen auf der in makroskopischen Dimensionen gewonnenen Erkenntnis, dass ein Perpetuum mobile sowohl I. wie auch II. Art nicht existiert. Einer der aus dieser Erfahrung gezogenen Schlüsse ist das Prinzip von der wachsenden Entropie. Wie ist dieses Wachsen der Entropie molekular-kinetisch (vgl. Beispiel iv S. 38) zu verstehen?

Die in der kinetischen Theorie (Kapitel 2.1) behandelten Elementarprozesse sind reine Bewegungsvorgänge und deshalb reversibel. Jedoch sind die Aussagen der kinetischen Theorie nicht Behauptungen über Ereignisse, die wie in der Mechanik zwangsläufig eintreten müssen. Denn neben den Gesetzen der Mechanik wurden noch Wahrscheinlichkeitsüberlegungen benutzt, die nur bei einer grossen Zahl von Individuen sinnvoll sind. Deswegen kann die kinetische Theorie nur angeben, was wahrscheinlich vor sich gehen wird. Also können die Folgerungen, die man aus dem 2. Hauptsatz zieht, auch nur Wahrscheinlichkeitsaussagen sein. Diese Ereignisse werden mit erdrückender Wahrscheinlichkeit

im makroskopischen Bereich eintreffen, im mikroskopischen Bereich sind jedoch Abweichungen zu erwarten.

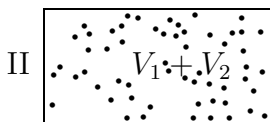
Nach der kinetischen Theorie treten Schwankungen der makroskopisch gemessenen Größen auf, wie z.B. der Dichte in einem Gas, das sich makroskopisch im Gleichgewicht befindet. In einem kleinen Volumenelement wird die Zahl der Moleküle zuweilen kleiner als der Mittelwert sein. Dieses *Zurückziehen auf ein kleineres Volumen* bedeutet aber nach Kapitel 4.4 eine Entropieabnahme! Dennoch kann man, indem man Schwankungserscheinungen eines Mediums ausnützen würde, kein Perpetuum mobile II. Art bauen, weil auch die beteiligten Apparaturen Schwankungen zeigen (Körper sind nicht unendlich starr, ihre Oberfläche führt Brownsche Bewegung aus), die mit den Schwankungen des Mediums nicht korreliert sind. Der 2. Hauptsatz verliert also nicht seine Gültigkeit im makroskopischen Bereich.

L. Boltzmann hat die Entropie mit der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit eines Zustandes in Zusammenhang gebracht. Wir wollen diese Beziehung an Hand des Gay-Lussac-Versuches herleiten. Wir betrachten das Gas *nach* dem Entfernen der Trennwand zwischen den beiden Volumen V_1 und V_2 . Insgesamt seien N_0 Moleküle vorhanden. Die



Wahrscheinlichkeit, ein bestimmtes Molekül in V_1 anzutreffen,

ist $\frac{V_1}{V_1 + V_2}$. Die Wahrscheinlichkeit W_I , alle N_0 Moleküle



des Mols in V_1 anzutreffen, ist demnach $W_I = \left(\frac{V_1}{V_1 + V_2}\right)^{N_0}$.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, ein Molekül irgendwo in $V_1 + V_2$ zu finden, ist dagegen

$$\frac{V_1 + V_2}{V_1 + V_2}, \quad \text{d.h. Zustand II hat die Wahrscheinlichkeit } W_{II} = \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1 + V_2}\right)^{N_0} = 1 \gg W_I.$$

Also ist $\frac{W_{II}}{W_I} = \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1}\right)^{N_0}$ oder $\ln \frac{W_{II}}{W_I} = \ln W_{II} - \ln W_I = N_0 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}$.

W_I charakterisiert die thermodynamische Wahrscheinlichkeit des Zustands I, W_{II} diejenige des Zustands II. Andererseits ist der Entropieunterschied dieser beiden Zustände nach Gl. (30) Kap. 4.4 für $T = \text{konst.}$ gegeben durch

$$S_{II} - S_I = R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} = k N_0 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1}.$$

Vergleicht man dies mit $\ln(W_{II}/W_I)$, so folgt $S_{II} - S_I = k (\ln W_{II} - \ln W_I)$.

Nach Boltzmann hat diese Beziehung allgemeine Gültigkeit, so dass wir schreiben können

$$S = k \ln W + \text{konst.}$$

Die Entropie S eines Zustandes ist proportional dem Logarithmus seiner thermodynamischen Wahrscheinlichkeit.

Wenn in einem abgeschlossenen System die Entropie einem Maximum zustrebt, so bedeutet das einen Übergang von einem unwahrscheinlicheren in einen wahrscheinlicheren Zustand. Ist der Gleichgewichtszustand dann erreicht, befindet sich das System im wahrscheinlichsten Zustand. Von selbst begibt sich das System nicht in einen wenig wahrscheinlichen Zustand.

Hier zeigt sich unmissverständlich der Wahrscheinlichkeitscharakter des 2. Hauptsatzes und damit der Gegensatz zum 1. Hauptsatz. Während man die Energie eines einzelnen

Atome definieren kann, hat der Entropiebegriff nur einen Sinn für eine grosse Zahl von Teilchen, die mit den Gesetzen der Statistik und Wahrscheinlichkeit behandelt werden kann.

5 Spezielle Anwendungen der Hauptsätze

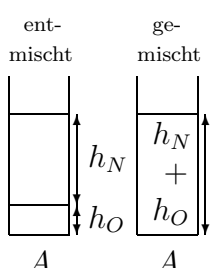
5.1 Mischung der Gase in der Atmosphäre [†]

In der Erdatmosphäre sind Sauerstoff und Stickstoff gemischt und nicht, wie man nach dem Perrin'schen Sedimentationsversuch vermuten würde, im Gravitationsfeld entsprechend ihrer Massenunterschiede entmischt. Der Effekt der Entropiezunahme bei Mischung und die Entmischung im Gravitationsfeld sind gegenläufig.

Für eine Abschätzung sei als Vereinfachung eine homogene Atmosphäre angenommen, in der einmal Sauerstoff unten in $h_O = 2$ km und darüber Stickstoff in $h_N = 6$ km übereinander geschichtet sind und im zweiten Fall beide Gase in 8 km gemischt sind. Die barometrische Druckverteilung sei vernachlässigt.

Es ist: $\rho(N_2) = 1.25 \text{ kg/m}^3$, $\rho(O_2) = 1.43 \text{ kg/m}^3$, $M(N_2) = 2 \cdot 14$, $M(O_2) = 2 \cdot 16$.

Die potentielle Energie im Gravitationsfeld ist



$$E_O^{\text{entmisch}} = \int_0^{h_O} dm g h = g \int_0^{h_O} \rho(O) A dh h = \frac{1}{2} \rho(O) g A h_O^2$$

$$E_N^{\text{entmisch}} = g \int_0^{h_N} \rho(N) A dh (h_O + h) = g \rho(N) A \left(h_O h_N + \frac{1}{2} h_N^2 \right)$$

$$\Rightarrow E_{\text{tot}}^{\text{entmisch}} = g A \left[\frac{1}{2} \rho(O) h_O^2 + \rho(N) h_O h_N + \frac{1}{2} \rho(N) h_N^2 \right]$$

Im gemischten Zustand greift die Gravitationskraft am Schwerpunkt $(h_O + h_N)/2$ an

$$E_{\text{tot}}^{\text{gemischt}} = \frac{1}{2} g A [\rho(O) h_O + \rho(N) h_N] (h_O + h_N)$$

Die Differenz beider Fälle für die Gravitation ist dann

$$E_{\text{tot}}^{\text{gemischt}} - E_{\text{tot}}^{\text{entmisch}} = \Delta E = \frac{1}{2} g A [\rho(O) - \rho(N)] h_O h_N = 1.1 \cdot 10^7 \text{ J}$$

Die Entropie ist $S = k \ln W$, $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ mit $W = 1$ für den gemischten

und für den entmischten Zustand

$$W^{\text{entmisch}} = \left(\frac{h_O}{h_O + h_N} \right)^{N_O} \cdot \left(\frac{h_N}{h_O + h_N} \right)^{N_N}$$

mit $N_O = \rho(O) A h_O \frac{N^\circ}{M(O_2)}$, $N_N = \rho(N) A h_N \frac{N^\circ}{M(N_2)}$, $T = 300 \text{ K}$, $N^\circ = 6.022 \cdot 10^{23}$

Die Energie des gemischten Systems ist dann

$$T \Delta S = T k A \left[\rho(O) h_O \frac{N^\circ}{M(O_2)} \ln \frac{h_O}{h_O + h_N} + \rho(N) h_N \frac{N^\circ}{M(N_2)} \ln \frac{h_N}{h_O + h_N} \right] = 5.0 \cdot 10^8 \text{ J}$$

um einen Faktor 50 grösser als für die Differenz der Gravitationsenergie des entmischten und gemischten Zustandes. Erst bei einer Temperatur von 6 K, bei der sie längst verflüssigt sind, würden sich die Gase entmischen. Auch für Helium und Luft überwiegt der Energiegewinn durch die Entropiezunahme um einen Faktor 7. Eine Entmischung von Gasen ist durch Erhöhung der Volumenkraft z.B. in einer Ultrazentrifuge möglich.

In einer genauen Rechnung muss die Dichteverteilung der Gase berücksichtigt werden und $(T \Delta S + \Delta E)$ im Gleichgewicht minimalisiert werden. Das Ergebnis ist qualitativ das gleiche wie der vereinfachte Fall.

5.2 Ein spezieller Kreisprozess der Van der Waals Gase [†]

Mit dem folgenden Kreisprozess kann der im Kap. 1.3 Seite 8 diskutierte Dampfdruck aus der Van der Waalsschen Zustandsgleichung berechnet werden.

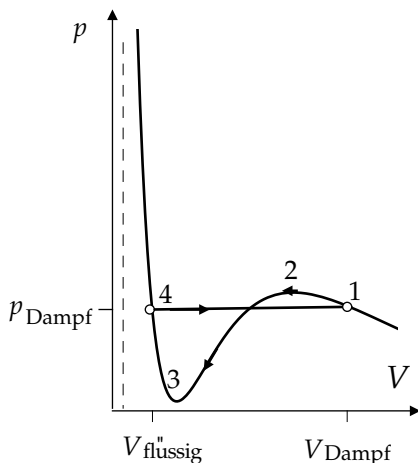
Unterhalb der kritischen Temperatur existiert für Van der Waals Gase ein Koexistenzbereich von Dampf und Flüssigkeit, in dem der Dampfdruck konstant bei p_D bleibt. p_D kann aus der Kompressionsarbeit

$$A_1 = \int_{1-2-3-4} pdV$$

auf dem Weg der Van der Waals Kurve 1-2-3-4 und dem Rückweg 4-1 mit der isobaren ($p_D = \text{konst}$) Volumenarbeit

$$A_2 = +p_D(V_{\text{flüssig}} - V_{\text{Dampf}})$$

berechnet werden. Die Temperatur ist während der Isotherme 1-2-3-4 ebenso wie bei der Verdampfung 4-1 konstant und der Kreisprozess läuft mit nur einem Wärmereservoir bei konstanter Temperatur ab; es kann daher auch keine Arbeit geleistet werden:



$$A_1 + A_2 = 0 = \int_{1-2-3-4} pdV + p_D(V_{\text{flüssig}} - V_{\text{Dampf}})$$

$$\Rightarrow RT \ln \left(\frac{V_1 - b}{V_4 - b} \right) + \frac{a}{3} \left(\frac{1}{V_1^3} - \frac{1}{V_4^3} \right) = p_D(V_1 - V_4)$$

Mit dieser Bedingung ist p_D durch die Lösungen $V_4 = V_{\text{flüssig}}$ und $V_1 = V_{\text{Dampf}}$ der Van der Waals Gleichung 3. Grades $V^3p - V^2(bp + RT) + Va - ab = 0$ festgelegt.

5.3 Technische Wärmemaschinen

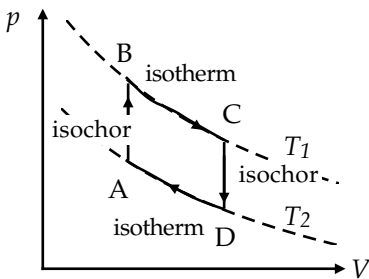
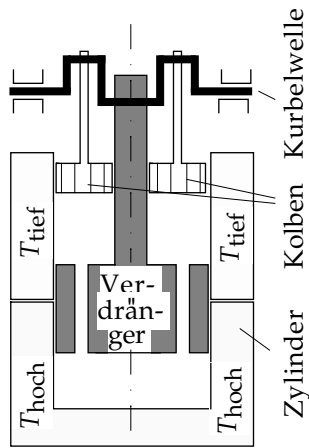
In Wärmemaschinen wird Wärme in Arbeit umgewandelt. Der Wirkungsgrad η dieser technischen Maschinen ist immer kleiner als der Carnotwirkungsgrad

$$\eta < \eta_c = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

da die auftretenden Prozesse irreversibel sind, damit die Maschinen eine von Null verschiedene Leistung erbringen. Wir werden einige Beispiele bringen, um das Prinzip der Wärmemaschinen zu erläutern.

5.3.1 Der Stirling-Motor

Er wurde 1816 von R. Stirling als Heissluft-Motor erfunden; er hat mit der Carnotmaschine eine grosse Ähnlichkeit. In der alten Version arbeitete er mit Luft als Arbeitssubstanz, heute werden auch Helium und Wasserstoff verwandt. Im Prinzip besteht der Motor aus einem Zylinder, in dem ein sogenannter Verdränger (ein Kolben mit Längskanälen) die Luft vom heissen zum kalten Teil des Zylinders und umgekehrt verschiebt. Die verschiedenen Zylindertemperaturen werden von aussen aufrecht erhalten und entsprechen den Temperaturen T_1 und T_2 der Carnotmaschine.



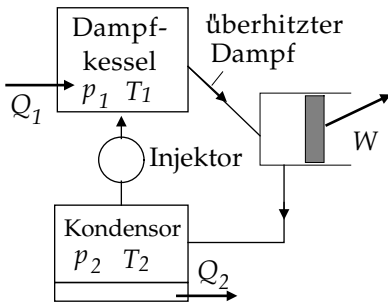
Wir betrachten einen Maschinenzyklus im idealisierten pV -Diagramm. Im Zustand A ist die kalte Luft komprimiert und wird durch den Verdränger in den heissen Teil des Zylinders geschoben, die Luft erwärmt sich (Übergang $A \rightarrow B$). Die heisse Luft dehnt sich aus ($B \rightarrow C$) und treibt den Kolben nach oben, dadurch wird Arbeit geleistet. Via Kurbelstangen wird ein Schwungrad in Rotation versetzt. Das Schwungrad steuert auch die Bewegung des Verdrängers, der jetzt die Luft in den kalten Teil des Zylinders schiebt ($C \rightarrow D$), wo sie sich abkühlt. Der Kolben bewegt sich jetzt abwärts und komprimiert die kalte Luft ($D \rightarrow A$).

Dieser idealisierte Motor hat denselben Wirkungsgrad wie der Carnot-Prozess (nachrechnen). Die Vorteile dieses Motors sind:

- Die Arbeitssubstanz bleibt immer die gleiche (im Gegensatz zum Verbrennungsmotor oder zur Dampfmaschine),
- sie wird von aussen erwärmt oder abgekühlt, wobei beliebige Brennstoffe benutzt werden können.
- Der Motor hat keine Ventile.

5.3.2 Die Dampfmaschine

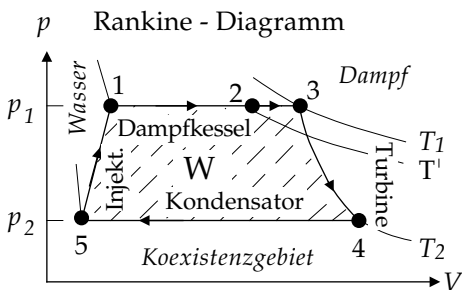
Sie wurde von Th. Newcomen 1712 erfunden, J. Watt baute 1768 das erste brauchbare Exemplar und W.J. Rankine lieferte um 1850 die erste thermodynamische Theorie. In der Dampfmaschine führt Wasserdampf einen Kreisprozess aus.



Überhitzter Dampf aus dem Dampfkessel bringt eine gewisse Wärmemenge Q_1 in den Zylinder, wo beim Entspannen Arbeit W geleistet wird und der Dampf sich abkühlt. Ein Teil der ursprünglichen Wärme wird im Kondensator als Abwärme Q_2 an die Umwelt abgegeben. Im Kondensator entsteht aus Dampf wieder Wasser, das ein Injektor dem Dampfkessel wieder zuführt.

Die einzelnen Schritte des Kreisprozesses für die Arbeitssubstanz sind:

- Schritt: $1 \rightarrow 2$: Isotherme Verdampfung bei T' .
 - Schritt: $2 \rightarrow 3$: Isobare Überhitzung von T' auf T_1 .
 - Schritt: $3 \rightarrow 4$: Adiabatische Expansion bis T_2 .
 - Schritt: $4 \rightarrow 5$: Isotherme Kondensation bei T_2 .
 - Schritt: $5 \rightarrow 1$: Fast isochore Erhitzung von T_2 auf T' .
- Der thermische Wirkungsgrad ist umso grösser, je höher T_1 und je tiefer T_2 gewählt werden. Deshalb wird der Dampf überhitzt (Übergang $T' \rightarrow T_1$).



Der Carnotwirkungsgrad wird nicht erreicht, ein Teil der geleisteten Arbeit geht durch Reibung verloren und der Gesamtwirkungsgrad ist erheblich kleiner als η_c .

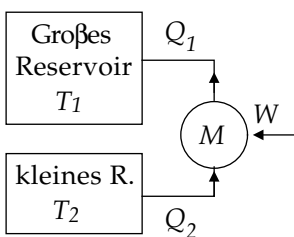
Beispiele für Wirkungsgrade technischer Maschinen:

Typ	T_1 [K]	T_2 [K]	η_c	$\eta_{\text{wirkl.}}$
Kolbendampfmaschine	479	316	0.33	0.26
Dampfturbine	673	303	0.55	0.35
Benzinmotor	990	670	0.32	0.22
Dieselmotor	1900	870	0.54	0.40

Die Dampfmaschine ist heute fast vollständig durch Dampfturbinen und Verbrennungsmotoren ersetzt.

5.3.3 Kältemaschine und Wärmepumpe

Die Wärmemaschinen stellen eine praktische Verwirklichung des Carnotkreisprozesses dar. Da es sowohl einen direkten und einen inversen, also umgekehrt laufenden Carnotprozess gibt, kann man grundsätzlich auch die Wärmemaschinen rückwärts laufen lassen:



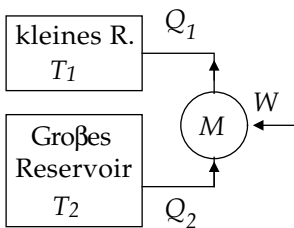
Kältemaschine von R_2

Indem man der Maschine von aussen Arbeit zuführt, wird einem kalten Reservoir R_2 (Temperatur T_2) eine Wärmemenge Q_2 entnommen und einem heissen Reservoir R_1 (Temperatur T_1) die Wärme Q_1 zugeführt. Es ist also

$$|Q_1| = W + |Q_2|.$$

Gegenüber dem Carnotprozess sind sämtliche Laufrichtungen umgekehrt.

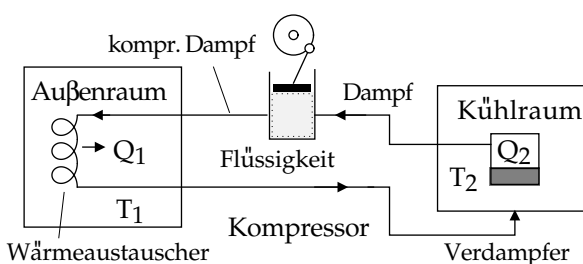
Bezüglich der relativen Grösse der Reservoirs R_1 und R_2 gibt es zwei Varianten für die Verwirklichung des inversen Carnotprozesses:



Wärmepumpe nach R_1

a) $R_2 \ll R_1$: Die Temperatur von R_2 wird also abnehmen, d.h. dieser Körper wird gekühlt, wir haben eine **Kältemaschine**.

b) $R_2 \gg R_1$: Jetzt wird die Temperatur von R_1 steigen, R_1 wird geheizt, unsere Maschine arbeitet als **Wärmepumpe**.



Ausserhalb des Kühlraums befindet sich der Kompressor, der mittels zweier Ventile einerseits im Verdampfer den Unterdruck und andererseits im Verdichter den Überdruck erzeugt, wodurch der Dampf wieder verflüssigt wird. Dabei wird an den Aussenraum die Kondensationswärme abgegeben. Aus dem Verdichter fliesst die Flüssigkeit über ein Drosselventil in den Verdampfer zurück.

Als idealen Wirkungsgrad (oder Gütezahl) der Kältemaschine definiert man

$$\eta_K = \frac{|Q_2|}{W} = \frac{|Q_1| - W}{W} = \frac{1}{\eta_C} - 1 = \frac{T_1}{T_1 - T_2} - 1 = \frac{T_2}{T_1 - T_2}.$$

Ein hoher Wirkungsgrad lässt sich erreichen, wenn man $T_1 - T_2$ klein hält. Zum Beispiel: $T_1 = 303 \text{ K}$, $T_2 = 273 \text{ K}$. Also wird $\eta_K = \frac{273}{30} \simeq 9$ und $|Q_2| = 9W$. Mit einer gegebenen Arbeit W kann also die neunfache Wärmemenge *entfernt* werden.

Die **Wärmepumpe** läuft prinzipiell wie die Kältemaschine. Nur möchte man jetzt die zum Heizen notwendige Wärmemenge Q_1 möglichst gross machen. Als (idealen) Wirkungsgrad definiert man deshalb

$$\eta_W = \frac{Q_1}{W} = \frac{1}{\eta_C} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}.$$

Beispiel:

$$T_1 = 293 \text{ K}, \quad T_2 = 277 \text{ K}. \quad \eta_W = \frac{293}{16} = 18.3 \quad \text{und} \quad Q_1 = 18.3 W.$$

Mit wenig Arbeit kann man eine grosse Wärmemenge von einem kalten Reservoir z.B. einem Fluss in Häuser *pumpen*. Die Maschine wandelt keine Energie um, sondern transportiert Wärme. Lord Kelvin hatte bereits 1852 diese Idee.

Würde die Wärme Q_1 direkt durch Arbeit z.B. durch Reibung erzeugt, so müsste 18.3 mal mehr mechanische (oder auch elektrische) Energie dazu aufgewendet werden: denn es wäre $W = Q_1$.

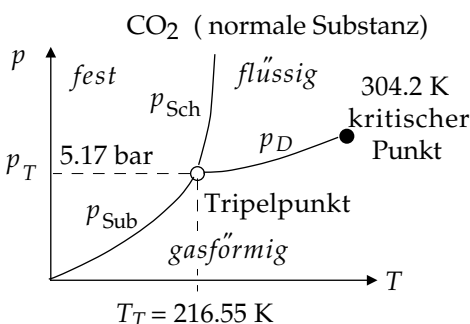
5.4 Schmelz- und Verdampfungsvorgänge

Wenn wir einem einheitlichen festen oder flüssigen Körper Wärme zuführen, so wird nach dem 1. Hauptsatz $\delta Q = dU + p dV$ der Hauptteil von δQ zur Erhöhung der inneren Energie U benutzt, da dV meist sehr klein ist. Die resultierende Temperaturerhöhung kann aber nicht beliebig gross werden, da bei einer bestimmten Temperatur der Aggregatzustand sich ändert, der Körper schmilzt oder verdampft bzw. sublimiert. Die Änderung des Aggregatzustandes ist mit dem Auftreten neuer Phasen verbunden (vgl. Kap. 1.3, 3.3.3), unter denen wir homogene Gebiete in einem bestimmten Aggregatzustand verstehen. Solange zwei Phasen nebeneinander auftreten, bleibt die Temperatur konstant und die gesamte zugeführte Wärme wird benutzt, um die Substanz von einem Aggregatzustand in den anderen überzuführen. Im p - V -Diagramm wird dieser Zustand durch den horizontalen Teil der Isothermen wiedergegeben, zu welcher ein gewisser Druck p gehört, der noch von der Temperatur T abhängt.

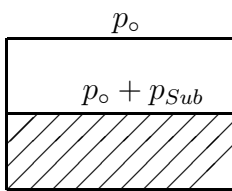
Wir haben also 3 mögliche Fälle:

- Schmelzen mit den Phasen *fest* und *flüssig* und dem Schmelzdruck $p_{\text{Sch}}(T)$,
- Sieden: Phasen *flüssig* und *dampförmig* und Dampfdruck $p_D(T)$,
- Sublimation: Phasen *fest* und *dampförmig* und Sublimationsdruck $p_{\text{Sub}}(T)$.

Für 1 Mol Substanz wird dabei eine ganz bestimmte Schmelz- bzw. Sublimationswärme und Verdampfungswärme gebraucht (Kap. 3.3.3).



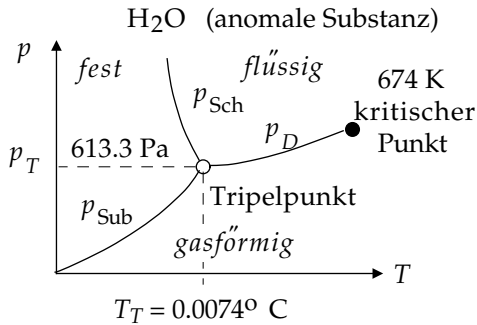
Die verschiedenen Phasen werden im p - T -Diagramm durch Koexistenzkurven getrennt. Wir beginnen bei niedrigen Temperaturen. Der Körper ist fest, einige Moleküle verdampfen und bilden den Sublimationsdruck p_{Sub} (meist gering, aber bei CO_2 gross). Befinden sich beide Phasen in einem geschlossenen Gefäss, so sind sie koexistent; keine wächst auf Kosten der anderen, es herrscht ein dynamisches Gleichgewicht.



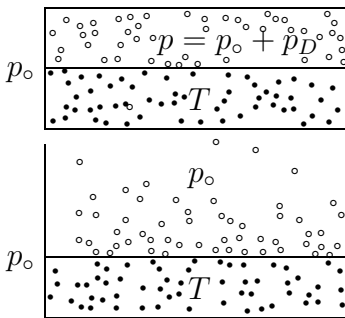
Bei einem äusseren Druck p_o ist der Totaldruck im geschlossenen Gefäss

$$p = p_o + p_{Sub}(T).$$

Würde man bei festem T den äusseren Druck erniedrigen, so würde nach und nach der ganze Körper verdampfen (sublimieren).



Wird eine gewisse Temperatur überschritten, so kann bei geeignetem Druck die flüssige Phase erreicht werden, wie es bei der *normalen* Substanz CO_2 der Fall ist. Beim *anormalen* H_2O kann jedoch die flüssige Phase auch bei niedriger Temperatur erreicht werden, indem der Druck genügend erhöht wird.



In einem geschlossenen Gefäss sind flüssige und dampfförmige Phase im Gleichgewicht, wenn der Dampfdruck bei jeder Temperatur einen bestimmten Wert $p_D(T)$ hat. Der Totaldruck im Gefäss ist (ähnlich wie vorher) $p = p_o + p_D(T)$. Dabei ist auch hier p_D (wie p_{Sch}) unabhängig von der Anwesenheit anderer Gase. Über einem offenen Gefäss besitzt der Dampf ebenfalls den Partialdruck $p_D(T)$. Die Dampfmoлекуle breiten sich durch Diffusion langsam aus und müssen aus der Flüssigkeit durch Nachverdampfen ersetzt werden: die Flüssigkeit **verdunstet**.

Ist die Temperatur so hoch, dass der erforderliche Dampfdruck p_D gleich dem äusseren Luftdruck p_o ist, so schiebt der Dampf das Gas vor sich her. Die Ausbreitung des Dampfes erfolgt rasch, der Dampf muss nachgeliefert werden: die Flüssigkeit **siedet**. Bei der Siedetemperatur T_s ist

$$p_D(T_s) = p_o.$$

Die Dampfdruckkurve steigt als Funktion von T nicht beliebig an, sondern endet in einem Punkt, dem **kritischen Punkt**, den wir schon bei der Verflüssigung der Gase kennengelernt haben. Weil die Dampfdruckkurve in einem Punkt endet, kann man eine Flüssigkeit kontinuierlich in ein Gas umwandeln, ohne die Dampfdruckkurve zu kreuzen. Man erhält dann keinen Meniskus. In diesem Sinne besteht kein fundamentaler Unterschied zwischen Gas und Flüssigkeit.

Schliesslich kann man bei konstantem Druck durch Temperaturerniedrigung aus der flüssigen in die feste Phase gelangen. Wieder ergibt sich ein von T abhängiger Druck, bei dem beide Phasen im Gleichgewicht sind. Man vermutet, dass es keinen kritischen Punkt *flüssig-fest* gibt, so dass die Schmelzdruck-Kurve kein Ende hat.

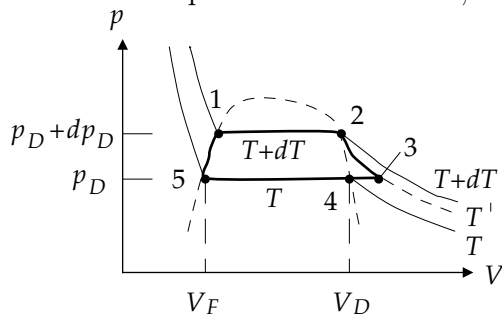
Wir haben 3 Koexistenzkurven erhalten, auf denen jeweils 2 Phasen im dynamischen Gleichgewicht sind. Demnach müssen sich im Schnittpunkt der 3 Kurven alle 3 Phasen im Gleichgewicht befinden. Dies ist der bereits erwähnte **Tripelpunkt**.

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsdrucke lässt sich aus dem 2. Hauptsatz herleiten. Wir wollen die Rechnung für den **Dampfdruck** ausführen.

Wir führen einen reversiblen Kreisprozess mit 1 Mol eines realen Gases im Koexistenzgebiet Flüssigkeit-Gas aus, und zwar über zwei Isothermen mit den Temperaturen T und

$T + dT$. Es handelt sich also um einen infinitesimalen Kreisprozess. Im einzelnen werden folgende Zustandsänderungen im $p - V$ -Diagramm ausgeführt:

- 1 \rightarrow 2: Isotherme Verdampfung der ganzen Flüssigkeit bei der Temperatur $T + dT$.
- 2 \rightarrow 3: Der Dampf, von seiner Flüssigkeit jetzt getrennt, wird adiabatisch expandiert, die Temperatur sinkt auf T' , der Druck auf p_D .



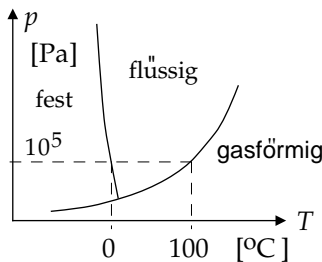
- 3 \rightarrow 4: Isobare Kompression, verbunden mit einer Abkühlung von T' auf T , damit der Dampf die zu p_D gehörende Temperatur erreicht.
- 4 \rightarrow 5: Isotherme Kondensation des ganzen Dampfes zu Flüssigkeit.
- 5 \rightarrow 1: Erwärmung der Flüssigkeit um dT .

Die total geleistete Arbeit wird dargestellt durch die im p - V -Diagramm vom Kreisprozess eingeschlossene Fläche, die im Grenzfall $dp_D \rightarrow 0$ durch

$$\delta W = dp_D(V_2 - V_1) = dp_D(V_D - V_F)$$

gegeben ist, wo V_D und V_F die Molvolumen des Dampfes bzw. der Flüssigkeit sind. In der Grenze $dp_D \rightarrow 0$ spielen die mit den Übergängen 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 4 und 5 \rightarrow 1 verbundenen Flächen keine Rolle mehr. Beim Schritt 1 \rightarrow 2 wird die **latente** Verdampfungswärme L_D zugeführt und beim Schritt 5 \rightarrow 1 die Wärme $C_{VF}dT$, wo C_{VF} die spezifische Wärme der Flüssigkeit für 1 Mol ist. Im Grenzfall $dT \rightarrow 0$ bleibt als zugeführte Wärme $Q = L_D$. Der Wirkungsgrad dieses Prozesses ist

$$\eta = \frac{T + dT - T}{T + dT} \simeq \frac{dT}{T} = \frac{\delta W}{Q} = \frac{dp_D(V_D - V_F)}{L_D}. \quad \text{Somit gilt}$$



$$\boxed{\frac{dp_D}{dT} = \frac{L_D}{T(V_D - V_F)}} \quad \text{Gleichung von Clausius-Clapeyron} \quad (31)$$

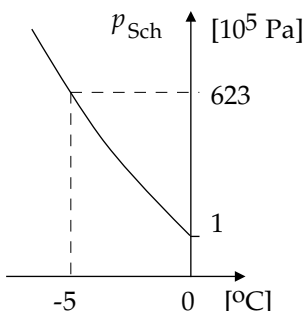
Die Differentialgleichung (31) bestimmt den Gleichgewichtsdruck zweier Phasen einer Substanz. Sie muss auch für andere Phasenumwandlungen wie Schmelzen oder Sublimation gelten, da wir bei der Herleitung keine Annahmen über die Eigenschaften des Dampfes oder der Flüssigkeit gemacht haben.

Wenden wir die Clausius-Clapeyron-Gleichung (31) auf das **Schmelzen des Wassers** an, so gilt

$$\frac{dp_{\text{Sch}}}{dT} = \frac{L_{\text{Sch}}}{T(V_W - V_E)}$$

Dabei sind V_W und V_E die Molvolumen von Wasser bzw. Eis. Da aber Wasser sich beim Erstarren anomal um etwa

$$9\% \text{ ausdehnt, ist } V_E > V_W \text{ und folglich } \frac{dp_{\text{Sch}}}{dT} < 0.$$



Mit wachsendem Druck *sinkt* die Schmelztemperatur des Eises.

Bei der Anwendung der Gleichung von Clausius-Clapeyron auf den normalen **Verdampf-**

fungsvorgang macht man folgende Vereinfachungen:

- a) L_D sei unabhängig von der Temperatur,
- b) $V_D \gg V_F$,
- c) Der Dampf verhalte sich wie ein ideales Gas, d.h. $p_D V_D = RT$.

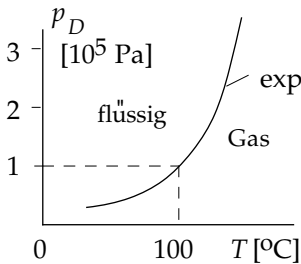
Dann folgt sofort
$$\frac{dp_D}{dT} = \frac{L_D}{TV_D} = \frac{L_D p_D}{RT^2} \quad \text{oder} \quad \frac{dp_D}{p_D} = \frac{L_D}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

Mit einem Bezugspunkt p_{D_0}, T_0 folgt durch

Integration
$$\ln \frac{p_D}{p_{D_0}} = -\frac{L_D}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad \text{und damit}$$

$$p_D = p_{D_0} \exp \left[-\frac{L_D}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

die **van't-Hoffsche Dampfdruckkurve**,



die angibt, dass der Dampfdruck mit $e^{-1/T}$ anwächst²⁹.

5.4.1 Eine kinetische Überlegung zur Dampfdruckkurve †

Für das Modell³⁰ an der Trennschicht zwischen Flüssigkeit und Gas werden folgende Annahmen gemacht:

1. Jedes Dampfteilchen, das auf die Oberfläche auftrifft, lagert sich an der Flüssigkeit an.
2. Jedes Flüssigkeitsteilchen, das um weniger als die Strecke $\delta \approx 10^{-6}$ cm von der Oberfläche entfernt ist, kann die Flüssigkeit verlassen.
3. Die Flüssigkeitsteilchen schwingen mit einer Frequenz $\nu_0 \approx 10^{13}$, machen also alle 10^{-13} s einen Versuch zu entkommen.

Mit n_f und n_d der Moleküldichte [Teilchen/cm³] der Flüssigkeit und des Dampfes treffen $n_d \cdot \bar{v}/3$ Dampfmoleküle pro Sekunde mit der mittleren Geschwindigkeit \bar{v} auf der Oberfläche auf.

Entsprechend der Maxwell-Boltzmann-Verteilung für eine Geschwindigkeitskomponente verdunsten $n_f \delta \nu_0 e^{-E/kT}/3$ Flüssigkeitsmoleküle, wenn $E \geq L_D/N_0$ die Verdampfungswärme pro Molekül ist, damit sich das Molekül von den Nahwirkungsmolekularkräften lösen kann.

Im Gleichgewicht des Verdampfens und Anlagerns gilt

$$\frac{1}{3} n_d \bar{v} = \frac{1}{3} n_f \delta \nu_0 e^{-E/kT} \quad \Rightarrow \quad n_d = n_f \frac{\delta \nu_0}{\bar{v}} e^{-E/kT}, \quad \text{mit} \quad p_D = n_d kT = \frac{RT}{V_D}$$

erhält man mit
$$\frac{E}{kT} = \frac{L_D}{RT} \quad \Rightarrow \quad p_D = \underbrace{kT n_f \frac{\delta \nu_0}{\bar{v}}}_{\approx \text{konst.}} e^{-L_D/RT} \quad \text{die van't-Hoffsche}$$

Dampfdruckkurve. Die Clausius-Clapeyron-Gleichung kann man aus dieser Dampfdruckkurve durch Differenzieren ableiten unter der Annahme, dass die T -Abhängigkeit im wesentlichen durch die e-Funktion gegeben ist.

	T [°C]	p [torr]	p [Pa]
29 Einige Fixpunkte für den Dampfdruck von Wasser (grobe Werte 20 °C, 20 torr):	0	4.579	610.5
	20	17.535	2337.8
	100	760.000	101325.0

³⁰H.Vogel "Probleme aus der Physik", Springer 1977 S.101

5.5 Freie Energie und Helmholtzsche Gleichung [†]

Periodisch arbeitende Wärmemaschinen, bei denen die Arbeitssubstanz einen Kreisprozess so ausführt, dass ihr bei der hohen Temperatur Wärme zugeführt wird, die z.T. in Arbeit, zum andern Teil aber als Abwärme bei der tieferen Temperatur abgegeben wird, besitzen einen Wirkungsgrad, der kleiner als der des Carnotprozesses und damit auch wesentlich kleiner als 1 ist:

$$\eta < \eta_c = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1.$$

Die zugeführte Wärme lässt sich also nie ganz in Arbeit umwandeln. Was ist der tiefere Grund? Die geleistete Arbeit δW ist nach dem 1. Hauptsatz durch $\delta W = \delta Q - dU$ gegeben. Die mit dem Prozess verbundene Entropieänderung dS ist

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} > \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T}, \quad \text{so dass gilt}$$

$\delta W < TdS - dU$ für irreversible Prozesse, und $\delta W = TdS - dU$ für reversible Prozesse.

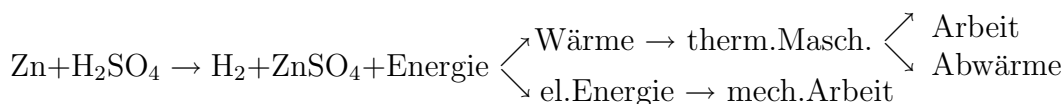
Verläuft der Prozess isotherm, d.h. $T = \text{konst.}$, so wird $\delta W \leq -d(U - TS)$. (32)

Die Arbeit wird also auf Kosten einer Grösse $U - TS$ geleistet. Wie U, T und S ist diese Grösse eine Zustandsfunktion. Sie gibt an, wieviel Energie im System für isotherme Arbeitsleistung zur Verfügung steht. Man definiert

$$\boxed{U - TS \doteq F = \text{Freie Energie.}}$$

Hat das betreffende System eine hohe Entropie, d.h. auf Grund der Beziehung $S = k \ln W$ eine grosse *Unordnung*, so liegt die innere Energie in Form der ungeordneten Molekularbewegung vor und die Freie Energie ist klein, es kann wenig Arbeit geleistet werden. Andererseits stellt eine gespannte Feder einen hohen Grad von Ordnung dar, die Entropie ist gering, die Arbeitsleistung kann gross sein. In diesem Sinne stellt thermische Energie eine Form der Energie dar, die ineffizienter als einige andere genutzt werden kann. Führt man einem System Energie in Form von Wärme zu, so bedeutet dies immer einen schlechteren Nutzungsgrad. Hat man z.B. chemische potentielle Energie zur Verfügung, so kann diese in mehr oder weniger effektiver Weise in mechanische Arbeit verwandelt werden. Produziert man z.B. zuerst Wärme durch Verbrennung, mit der man eine Wärmemaschine betreibt, so erhält man nur einen Teil der gesamten Energie als mechanische Arbeit. Vermeidet man den Umweg über Wärme, so kann in einem isothermen Prozess unter Umständen die gesamte potentielle Energie direkt in Arbeit verwandelt werden.

Beispiel:



Die bei der Reaktion total erzeugte Energie nennt man die **Wärmetönung** Q_P des Prozesses. Es ist diejenige Wärmemenge, die freigesetzt wird, wenn die Reaktion bei konstantem Volumen (d.h. $W = 0$) und konstanter Temperatur vor sich geht,

$$Q_p = Q_{V,T} = U_1 - U_2.$$

Nach Gleichung (32) ist die insgesamt bei einer isothermen Zustandsänderung $1 \rightarrow 2$ geleistete Arbeit

$$W_{1 \rightarrow 2} \leq - \int_1^2 d(U - TS) = -(F_2 - F_1). \quad \text{Also}$$

$$\boxed{W_{1 \rightarrow 2} \leq F_1 - F_2} \quad \text{Arbeitsleistung beim isothermen Prozess.}$$

Wieder gilt das Gleichheitszeichen nur für reversible Prozesse.

Für ein ideales Gas ist $U = C_V T$ und $S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$. Für einen isothermen Prozess ($T_1 = T_2 = T$) erhalten wir

$$W_{1 \rightarrow 2} \leq -(F_2 - F_1) = T(S_2 - S_1) = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Für den reversiblen Fall haben wir dieses Ergebnis bereits im Kapitel 3.4 abgeleitet.

Die nächste Frage ist: Wie ändert sich die Freie Energie in einem *beliebigen* nicht-isothermen, jedoch reversiblen Prozess? Mit Hilfe des 1. Hauptsatzes erhalten wir für das Differential der Freien Energie:

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT = dU - \delta Q_{\text{rev}} - SdT = dU - dU - pdV - SdT$$

$\Rightarrow dF = -pdV - SdT$. F ist also eine Funktion von T und V und damit

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV.$$

Der Vergleich liefert $p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$, $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$ und es folgt

$$\boxed{F = U - TS = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V} \quad \text{die Helmholtzsche Gleichung}$$

Diese Gleichung spielt eine grundlegende Rolle in der physikalischen Chemie.

A Physikalische Konstanten Stand 1986

Physikalische Grösse	Symbol	Wert(Fehler)	Einheit	Fehler (ppm)
Lichtgeschwindigkeit	c	$2.997\,924\,58 \times 10^8$	m s^{-1}	exakt
magn. Feldkonst., Induktionskonst.	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$	$\text{V s A}^{-1} \text{ m}^{-1}$	exakt
el. Feldkonst., Influenzkonst.= $1/\mu_0 c^2$	ϵ_0	$8.854\,187\,817 \times 10^{-12}$	$\text{A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$	exakt
Gravitationskonstante	G	$6.672\,59(85) \times 10^{-11}$	$\text{m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$	128
Standardschwerebeschleunigung	g_n	9.806 65	m s^{-2}	exakt
Fallbeschleunigung Zürich (452 m)	g_Z	9.806 52	m s^{-2}	
Plancksche Konstante	h	$6.626\,075\,5(40) \times 10^{-34}$	J s	0.60
$h/2\pi$	\hbar	$1.054\,572\,66(63) \times 10^{-34}$	J s	0.60
	$\hbar c$	197.327 053(59)	MeV fm	0.30
Elementarladung	e	$1.602\,177\,33(49) \times 10^{-19}$	A s = C	0.30
magnetische Flussquant, $h/2e$	Φ_0	$2.067\,834\,61(61) \times 10^{-15}$	V s = Wb	0.30
quatisierter Hall-Widerst. h/e^2	R_H	$2.581\,280\,56(12) \times 10^4$	$\text{V A}^{-1} = \Omega$	0.045
Feinstrukturkonstante, $\mu_0 c e^2/2h$	α	$7.297\,353\,08(33) \times 10^{-3}$		0.045
inverse Feinstrukturkonstante	α^{-1}	137.035 989 5(61)		0.045
Atomare Masseneinheit $m(^{12}\text{C})$	u	$1.660\,540\,2(10) \times 10^{-27}$	kg	0.59
	u	931.494 32(28)	MeV/c ²	0.30
Spezifische Ladung des Elektrons	$-e/m_e$	$-1.758\,819\,62(53) \times 10^{11}$	C kg ⁻¹	0.30
Elektronenmasse	m_e	$9.109\,389\,7(54) \times 10^{-31}$	kg	0.59
	m_e	$5.485\,799\,03(13) \times 10^{-4}$	u	0.023
	m_e	0.510 999 06(15)	MeV/c ²	0.30
Myonenmasse	m_μ	$1.883\,532\,7(11) \times 10^{-28}$	kg	0.61
	m_μ	105.658 389(34)	MeV/c ²	0.32
	m_μ/m_e	206.768 262(30)		0.15
Protonenmasse	m_p	$1.672\,623\,1(10) \times 10^{-27}$	kg	0.59
	m_p	1.007 276 470(12)	u	0.012
	m_p	938.272 31(28)	MeV/c ²	0.30
	m_p/m_e	1836.152 701(37)		0.020
Neutronenmasse	m_n	$1.674\,928\,6(10) \times 10^{-27}$	kg	0.59
	m_n	1.008 664 904(14)	u	0.014
	m_n	939.565 63(28)	MeV/c ²	0.30
	m_n/m_e	1838.683 662(40)		0.022
	m_n/m_p	1.001 378 404(9)		0.009
Rydberg-Energie, chR_∞	E_{Ry}	13.605 698 1(41)	eV	0.30
Bohrscher Radius, $\alpha/(4\pi R_\infty)$	a_0	$0.529\,177\,249(24) \times 10^{-10}$	m	0.045
Compton Wellenlänge, $h/m_e c$	λ_e	$2.426\,310\,58(22) \times 10^{-12}$	m	0.089
klassischer Elektronenradius, $\alpha^2 a_0$	r_e	$2.817\,940\,92(38) \times 10^{-15}$	m	0.13
Thomson Wirkungsquersch., $r_e^2 8\pi/3$	σ_e	$0.665\,246\,16(18) \times 10^{-28}$	m ²	0.27
Bohrsche Magneton, $e\hbar/2m_e$	μ_B	$927.401\,54(31) \times 10^{-26}$	J/T = A m ²	0.34
Myonmagneton, $e\hbar/2m_\mu$	μ_M	$4.485\,221\,9(15) \times 10^{-26}$	J/T	0.34
Kernmagneton, $e\hbar/2m_p$	μ_N	$0.505\,078\,66(17) \times 10^{-26}$	J/T	0.34
g -Faktor Elektron, $2\mu_e/\mu_B$	g_e	$2 \times 1.001\,159\,652\,193(10)$		10^{-5}
g -Faktor Myon, $2\mu_\mu/\mu_M$	g_μ	$2 \times 1.001\,165\,924(9)$		0.009
g -Faktor Proton, $2\mu_p/\mu_N$	g_p	$2 \times 2.792\,847\,386(63)$		0.023
g -Faktor Neutron, $2\mu_n/\mu_N$	g_n	$-2 \times 1.913\,042\,75(45)$		0.024
Gyromag. Verhältnis Proton B/ω	γ_p	$2\pi \times 42.577\,469(13)$	$2\pi \text{ MHz T}^{-1}$	0.30
Gyromag. Verhältnis Myon B/ω	γ_μ	$2\pi \times 135.538\,793(40)$	$2\pi \text{ MHz T}^{-1}$	0.30
Magn. Moment Verhältnis	μ_μ/μ_p	3.183 345 47(47)		0.24
Magn. Moment Verhältnis	μ_n/μ_p	-0.684 979 34(16)		0.24
Magn. Moment Verhältnis	μ_n/μ_e	-0.001 040 668 82(25)		0.24
Avogadro (Loschmidt) Konstante	$N_\circ=L$	$6.022\,136\,7(36) \times 10^{23}$	mol ⁻¹	0.59
Faraday-Konstante, $N_\circ e$	F	96 485.309(29)	C mol ⁻¹	0.30
Molare Gaskonstante	R	8.314 510(70)	J K ⁻¹ mol ⁻¹	8.4
Boltzmann-Konstante, R/N_\circ	k	$1.380\,659(12) \times 10^{-23}$	J K ⁻¹	8.5
Molvolumen (273.15 K, 101325 Pa)	V_M	$22.414\,10(19) \times 10^{-3}$	m ³ mol ⁻¹	8.4
Wiensche Konstante, $\lambda_{max} T$	b	$2.897\,756(24) \times 10^{-3}$	m K	8.4
Stefan-Boltzmann-Konstante	σ	$5.670\,51(19) \times 10^{-8}$	W m ⁻² K ⁻⁴	34

B Grössen und Einheiten der Physik

B.1 Grössenart, Dimension, Einheitensystem

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Grundlagen der Einheiten, Zahlenwerte, Dimensionen und Einheitensysteme zusammenfassend dargestellt [vgl. Kamke, Krämer; Physikalische Grundlagen der Masseinheiten, Teubner 1977].

B.1.1 Grösse und Zahlenwert

Für eine physikalische Grösse G gibt der Messwert $\{G\}$ an, wie oft die Einheit $[G]$ in G enthalten ist:

$$\{G\} = \frac{G}{[G]} \quad \text{oder} \quad G = \{G\} [G] \quad \text{für Gleichungen.}$$

Z.B. $v = 50 \frac{\text{km}}{\text{h}}$ (ohne [...]), 50 ist hier als Messwert eine reine Zahl. Mit Angabe des Messfehlers schreibt man: $v = (50 \pm 2) \frac{\text{km}}{\text{h}}$ oder auch $v = 50(2) \frac{\text{km}}{\text{h}}$, wobei der Fehler der letzten angegebenen Stellen in Klammern gesetzt wird.

B.1.2 Grössenart und Dimension

Längenangaben, wie z.B. Höhe, Umfang, Dicke, haben die gleiche Grössenart *Länge*, die Dimension dieser Grösse ist die Länge. Die Einheiten können sein: 1 m, 1 inch, 1 Lichtjahr, usw.

Summen und Differenzen sowie Vergleiche ($<$, \leq , $>$, \geq , $=$, \neq) können nur zwischen Grössen gleicher Grössenart und gleicher Dimension gebildet werden.

Eine Differentiation z.B.
$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta r}{\Delta t} = \frac{dr}{dt} \left[\frac{m}{s} \right]$$

liefert die Dimension der zu differenzierenden Grösse dividiert durch die Dimension des Differentials und bei einer Integration

$$r = \int_{t_0}^t v(t') dt' \text{ [m]} \quad \text{durch Multiplikation des Differentials.}$$

Es gibt einige Grössenarten, die die gleiche Dimension haben, wie z.B. der Skalar Energie oder die Arbeit $\int \vec{F} \cdot d\vec{r}$ [ℓF] und der Pseudovektor (Axialvektor) Drehmoment $\vec{r} \times \vec{F}$ [ℓF]. Diese Grössen unterscheiden sich jedoch physikalisch durch ihr Stufe (Skalar S , Pseudoskalar P , Vektor oder polarer Vektor V , Pseudovektor oder axialer Vektor A , Tensor T).

In Additionen und Subtraktionen dürfen nur Grössen gleicher Stufe verbunden werden. Für das Produkt von Grössen verschiedener Stufen gelten aus Symmetriegründen Grundregeln, wie $V \cdot V = S$, $V \times V = A$, $V \times A = V$ (vgl. Fussnote S. ??).

Eine Division ist nur mit Skalaren einfach. Tritt formell der Ausdruck \vec{a}/\vec{b} auf, dann kann mit einer Erweiterung mit \vec{b} gebildet werden

$$\frac{\vec{a}}{\vec{b}} = \frac{\vec{a} \cdot \vec{b}}{\vec{b} \cdot \vec{b}} = \frac{\vec{a} \cdot \vec{b}}{b^2}.$$

Dieser Rechenrick kann auch für komplexe Zahlen (als 2-dim. Vektoren) angewendet werden.

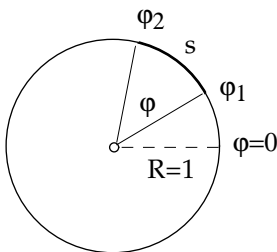
B.1.3 Grössengleichungen

In Gleichungen, wie $F = \Gamma \frac{m_1 m_2}{r^2}$ muss die Dimension rechts und links identisch sein (Dimensionskontrolle). Damit ist die Dimension von $\Gamma \left[\frac{Nm^2}{kg^2} \right]$ bestimmt.

Mathematische Funktionen in Grössengleichungen, wie sin, cos, log, ln, sinh, exp, müssen als Argument unbenannte (dimensionslose oder Eins-Elemente) Zahlen (auch komplexe) enthalten, z.B. $\sin(\omega t) = \sin(2\pi\nu t)$, $\sin(2\pi x/\lambda)$, $\exp(-t/\tau)$...

Diese Regel wird in der Technik und Medizin oft missachtet [z.B. Grössenklasse eines Sternes $m_v = -2.5 \cdot \log_{10}(\text{Luminosität } [W/m^2]/2.52 \cdot 10^{-8})$]. Einheiten und Dimensionen gehen verloren, es besteht die Gefahr von Rechenfehlern und Dimensionskontrollen können nicht mehr durchgeführt werden. Die Formel ist keine Grössengleichung.

B.1.4 Winkel und Raumwinkel



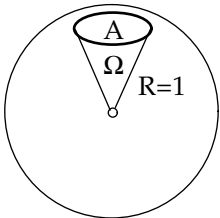
Ein Winkel wird definiert als das Bogenmass d.h. die Bogenlänge im Einheitskreis:

$$\varphi = \frac{s}{R} = \frac{s}{1 \text{ m}} \text{ [rad]} \quad \text{mit } R = 1.$$

$$\varphi = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{s_2}{1 \text{ m}} - \frac{s_1}{1 \text{ m}} = \frac{s_2}{R} - \frac{s_1}{R}.$$

Das **Bogenmass** ist eine dimensionslose Grösse (Verhältnisgrösse) mit der Bezeichnung rad (Radiant), ein voller Winkel ist $\varphi = 2\pi$. Die auch übliche Angabe in Grad ist $\text{Grad} = \text{rad} \cdot 180^\circ/\pi$ mit 360° für den vollen Winkel.

Der **Raumwinkel** ist die auf einer Einheitskugel aufgespannte Kugeloberfläche



$$\Omega = \frac{A}{1 \text{ m}^2} = \frac{A}{R^2} \text{ [sr]}$$

mit der Einheit [sr] (Steradian). Eine Vollkugel hat $\Omega = 4\pi \text{ sr}$. Manchmal wird der Raumwinkel (z.B. eines Detektors) auch in Einheiten von 4π angegeben.

B.1.5 Wahl der Basisgrössen in Einheitensystemen

Als Bedingungen für ein Einheitensystem können die folgenden aufgestellt werden³¹:

- (i) Beschränkung auf ein Minimum an Einheiten
- (ii) Die Bildung neuer Grössen (nicht Dimensionen) soll nur durch Multiplikation und Division bestehender Grössen bestimmt werden. Z.B. $\text{Fläche} = (\text{Länge})^2$, nicht aber $\text{Länge} = \sqrt{\text{Fläche}}$ mit der Fläche als Basis.
- (iii) Die Struktur des physikalischen Begriffsystems ist durch folgende Axiome gegeben:
 1. $C = A \cdot B$ Multiplikative Bildung von Grössenarten. Hierbei ist keine der Grössen A, B, C voreinander ausgezeichnet.
 2. Unbenannte Zahlen $(1) = A^\circ$ (Eins-Elemente) ändern die Dimension einer Grösse nicht, $A \cdot (1) = A$, z.B. $[\text{Länge}] \cdot 5 = [\text{Länge}]$, $[\text{Bogenlänge}/\text{Radius}] = (1) \text{ [rad]}$, $[\text{Wirkungsgrad}]$

³¹Fleischmann, Zeitschrift für Physik 129(1951)377. Hier beziehen sich Produkt, Quotient, Multiplikation, Division nicht nur auf reine unbenannte Zahlen (dimensionslose Grössen) oder Skalare sondern auf *allgemein benannte Grössen*.

$\eta =$ Arbeit/Wärme].

3. Reziproke Grössen A^{-1} multipliziert mit der Grösse $A \cdot A^{-1} = (1)$ ergibt unbenannte Zahlen, z.B. [Frequenz·Zeit]=(1).

4. Es gilt das assoziative Gesetz $A \cdot (B \cdot C) = (A \cdot B) \cdot C$ und das kommutative Gesetz $A \cdot B = B \cdot A$. Die Bedingungen 1.-4. bilden eine kommutative Abelsche Gruppe.

5. Für alle $A \neq (1)$ und $m \in \mathbb{N} \setminus 0$ gilt $A^m \neq (1)$, d.h. die Gruppe ist keine Drehgruppe, sie ist torsionsfrei³².

6. Die aus unendlich vielen Grössenarten bestehende Gesamtheit besitzt ein endliches Erzeugendensystem, d.h. es gibt endlich viele (N)-Elemente C_p, C_q, \dots, C_r , so dass jedes Element X sich bildet mit $X = C_p^{\alpha_p} \cdot C_q^{\alpha_q} \cdot C_r^{\alpha_r}$, α_i ganzzahlig. Eindeutigkeit besteht, wenn kein C_i durch die anderen ausgedrückt werden kann (unabhängige Erzeugende bzw. Basis). Eindeutigkeit der Darstellung wird nicht vorausgesetzt, z.B. ist $\vec{r} \times \vec{F} = -\vec{F} \times \vec{r}$.

1.-6. sind das vollständige Axiomensystem der Gruppe, für die gilt:

Satz: Es gibt mindestens eine Basis $B_1 \dots B_n$ mit $n \leq N$.

Für $n = 1$ gibt es genau zwei Basen B_1 und B_1^{-1} .

Für $n > 1$ gibt es unendlich viele, gleichwertige Basissysteme. Ein Basissystem entspricht den n linear unabhängigen Grundvektoren eines n -dimensionalen Punktgitters.

Die Anzahl der Elemente einer Basis werden durch folgende Bedingungen bestimmt: Es gebe in einem Gebiet k voneinander unabhängige Gleichungen zwischen l Grössenarten mit $l > k$, dann sind $n = l - k$ unbestimmt und damit Grundgrössen (Basis).

Z.B. in der Geometrie ist l eine Grundgrösse mit den Gleichungen $A = l^2, V = l^3$;

in der Kinematik die zwei Grundgrössen Länge, Zeit mit den Gleichungen $v = l/t, a = l/t^2$;

in der Dynamik mit drei Grundgrössen:

a) Système International d'Unites (SI) $\{l, \text{Masse}, t\}$ mit [m, kg, s]

b) technisches System $\{l, F, t\}$ mit [m, kp, s]

c) natürliche Einheiten $\{v, \text{Energie } E, \text{Wirkung } S\}$ mit $c = m_e c^2 = \hbar = 1$

d) sowie viele andere mögliche Systeme.

Physikalisch sind alle Basen gleichbedeutend, die Einheiten (Masszahlen wie cm, m, s, Std, Lichtjahre ...) sind belanglos, wesentlich ist die Verknüpfung und deren Eindeutigkeit. Es darf keine zweite, verschiedene, gleichzeitig geforderte Definition geben. Die Begriffsverknüpfungen (Definitionen von Grössenarten der Form $A \cdot B = C$) sind keine Naturgesetze, sie passen sich jedoch der Naturerfahrung an (wie $v = l/t, F = m \cdot b$) und stehen mit der Physik nicht im Widerspruch. Die Ganzzahligkeit des Exponenten ist eine reine Zweckmässigkeit, gebrochene Exponenten (\sqrt{E}) sind mathematisch einfach, physikalisch jedoch problematischer einzuführen.

Vorsicht: Zusatzvereinbarungen, die das n^{te} Basiselement aus den $(n - 1)$ restlichen definieren, verletzen die Eindeutigkeit.

Z.B. müsste im elektrostatischen cgs-System Q (el. Ladung) ein unabhängiges Basiselement sein, jedoch ist $E \cdot l = Q \cdot Q, Q = \sqrt{E \cdot l} = l \cdot \sqrt{\text{Kraft}}$ und im magnetischen cgs-System ist der Induktionsfluss (Polstärke) $= \sqrt{E \cdot l} = l \cdot \sqrt{\text{Kraft}}$. Diese Zusatzforderung besagt, der Quotient beider Seiten ist dimensionslos, d.h. man kann nur in diesem Dimensionssystem jede Grösse mit diesem Quotienten multiplizieren ohne die Grössen zu verändern, jedoch nicht in einem anderen Dimensionssystem. Die Dimensionssysteme sind damit nicht eindeutig aufeinander abbildbar.

³²Für eine Drehgruppe gilt $A^{m+n} = A^n$ mit beliebigen ganzen Zahlen n ; eine m -fache Drehung um den Winkel $2\pi/m$ führt zur Identität.

B.2 SI-Einheiten

Für Grundgrößen und abgeleitete Größen wurde an der 11. Generalkonferenz für Mass und Gewicht 1960 ein kohärentes Einheitssystem, das *Systeme International d'Unités* (SI), für den allgemeinen Gebrauch empfohlen. Die der Meterkonvention angehörenden Staaten sind gehalten, das SI durch Gesetz einzuführen. Das SI ersetzt alle früheren Masssysteme, wie das cgs- (cm g s), das mks- (m kg s), das technische Masssystem etc.

In Klammern: die in diesem Skript i.a. benutzten Bezeichnungen der Größen.

Masse (m, M)

1 Kilogramm (kg) ist die Masse des aus Pt-Ir bestehenden *Urkilogramms*, das im Bureau International des Poids et Mesures in Sevres aufbewahrt wird. Es entspricht ungefähr der Masse von 1 l Wasser bei 4° C.

Zeit (t, T)

1 Sekunde (s) ist die Zeitdauer von 9 192 631 770 Schwingungen des Uebergangs zwischen den beiden Hyperfeinstruktur-niveaus im Grundzustand des ^{133}Cs Atoms.

Länge (l, ℓ)

1 Meter (m) ist die Länge der Strecke, die das Licht im Vakuum während der Dauer von $1/299\,792\,458$ s zurücklegt. Veraltet: Urmeter (sollte $1/40\,000\,000$ des Meridians durch Paris sein), $1\text{ m} = 1\,650\,763.73$ Wellenlängen des roten Lichtes, das von ^{86}Kr bei einem bestimmten Uebergang emittiert wird. Der Meterstandard zeigt, dass die Einteilung in Grund- und abgeleitete Einheiten willkürlich ist. Definiert ist heute die Lichtgeschwindigkeit $c = 2.99792458 \times 10^8$ m/s.

Elektrische Stromstärke (I)

1 Ampère (A) ist die Stärke eines Stromes, der durch zwei im Vakuum im Abstand von 1 m parallel verlaufende, geradlinige, unendlich lange Leiter von vernachlässigbarem Durchmesser, fließend, eine gegenseitige Kraft von 2×10^{-7} Newton pro Meter Länge hervorruft.

Temperatur (T)

1 Kelvin (K) ist der Bruchteil $1/273.16$ der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes von Wasser. Die Celsiusskala ist definiert durch: $t(^{\circ}\text{C}) = t(\text{K}) - 273.15$ K. Schmelzpunkt und Siedepunkt des Wassers unter Normalbedingungen liegen nur ungefähr bei 0° respektive 100°C. Der absolute Nullpunkt ist per Definition 0 K.

Quantität der Materie (n, ν)

1 Mol (mol) ist die Menge eines Stoffes, die gleichviele Teilchen N_{\circ} (Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen, ...) besitzt, wie Atome in 12 g des Kohlenstoffisotops ^{12}C enthalten sind.

$$N_{\circ} = \frac{12.000\text{ g/mol}}{\text{Masse eines Atoms } ^{12}\text{C}} \quad \text{Avogadrosche oder Loschmidtsche Zahl,}$$

diese Zahl ändert sich, wenn die ^{12}C -Atommasse genauer bestimmt wird.

Lichtstärke

1 Candela (cd) ist die Lichtstärke (Intensität $I = d\Phi/d\Omega$), mit der $1/60\text{ cm}^2$ Oberfläche

eines schwarzen Strahlers bei der Temperatur des beim Druck von 1 atm erstarrenden Pt (2024.5 K) senkrecht zur Oberfläche strahlt.

Sämtliche Dimensionen physikalischer Größen lassen sich auf diese 7 Grundgrößen zurückführen. Z.B. Beschleunigung m/s^2 , Kraft $\text{N} = \text{m kg/s}^2$. Die 7 Grundgrößen sind nicht alle fundamentale Basisgrößen. Z.B. wird die Kelvinskala nur eingeführt, weil der theoretisch existierende Zusammenhang zwischen Temperatur und Energie experimentell nur schlecht bestimmbar ist. Für die Physik genügen die 4 Basisgrößen m , kg , s und A .

B.2.1 Von den SI-Einheiten abgeleitete Einheiten z.T. mit speziellen Namen

In Klammern: die in diesem Skript i.a. benutzten Bezeichnungen der Größen.

ebener Winkel (α, φ)	Radian	= rad	= m m^{-1}	
Raumwinkel (Ω)	Steradian	= sr	= $\text{m}^2 \text{m}^{-2}$	
Frequenz (ν)	Hertz	= Hz	= s^{-1}	
Geschwindigkeit (\vec{v})			= m s^{-1}	
Impuls (\vec{p})			= kg m s^{-1}	= Ns
Kraft (\vec{F})	Newton	= N	= m kg s^{-2}	
Druck (p)	Pascal	= Pa	= $\text{m}^{-1} \text{kg s}^{-2}$	= N/m^2
Energie, Arbeit (E, W)	Joule	= J	= $\text{m}^2 \text{kg s}^{-2}$	= Nm
Leistung (P)	Watt	= W	= $\text{m}^2 \text{kg s}^{-3}$	= J/s
Drehimpuls (\vec{L}_o)			= $\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$	
Drehmoment (\vec{M}_o)			= $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$	= Nm
Trägheitmoment (I_o)			= kg m^2	
Wärmemenge (Q)	Joule	= J	= $\text{m}^2 \text{kg s}^{-2}$	= Nm
Entropie (S)				= J/K
el. Ladung (q, Q)	Coulomb	= C	= As	
elektrische Feldstärke (\vec{E})			= V/m	
dielektrische Verschiebung (\vec{D})			= Cb/m ²	
el. Stromdichte (\vec{j})			= A/m ²	
el. Spannung, Potential (V)	Volt	= V	= $\text{m}^2 \text{kg s}^{-3} \text{A}^{-1}$	= J/C
el. Kapazität (C)	Farad	= F	= $\text{m}^{-2} \text{kg}^{-1} \text{s}^4 \text{A}^2$	= C/V
el. Widerstand (R)	Ohm	= Ω	= $\text{m}^2 \text{kg s}^{-3} \text{A}^{-2}$	= V/A
el. Leitfähigkeit (σ)	Siemens	= S	= $\text{m}^{-2} \text{kg}^{-1} \text{s}^3 \text{A}^2$	= A/V
Induktionsfluss (Φ)	Weber	= Wb	= $\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{A}^{-1}$	= V s
magn. Induktion (\vec{B})	Tesla	= T	= $\text{kg s}^{-2} \text{A}^{-1}$	= Wb/m ²
magnetische Feldstärke (\vec{H})			= A/m	
Induktivität (L)	Henry	= H	= $\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{A}^{-2}$	= Vs/A
Lichtstrom	Lumen	= lm	= cd sr	
Beleuchtungsstärke	Lux	= lx	= lm m^{-2}	
Radioaktivität	Bequerel	= Bq	= s^{-1}	
absorbierte Strahlungsdosis	Gray	= Gy	= $\text{m}^2 \text{s}^{-2}$	= J/kg

B.2.2 Verschiedene Einheiten

Grösse (Symbol)	SI	Einheit
Länge (l)	1 m	1 Parsec = 1 pc = $3.085\,72 \times 10^{16}$ m
		1 Lichtjahr = 1 ly = $9.460\,530 \times 10^{15}$ m
		1 astr. Einheit = 1 AE = $1.496\,00 \times 10^{11}$ m
		1 inch = 1 in. = 2.54 cm (exakt)
		1 yard = 1 yd. = 3 feet = 3 ft. = 36 in.
		1 Seemeile = 10 Kabel = 1000 Faden = 1852 m
		1 mile = 1 mi. = 1760 yd. = 1.609 344 km
		1 Ångström = 1 Å = 10^{-10} m
		1 Fermi = 1 fm = 10^{-15} m
		1 Are = 1 a = 10^2 m ²
Fäche (A)	1 m ²	1 Barn = 1 b = 10^{-28} m ²
Volumen (V)	1 m ³	1 Liter = 1 l = 10^{-3} m ³
		1 Gallone (US) = 4 Quarts = 8 Pints = 3.785 4 l
		1 Gallone (GB) = 4 Quarts = 8 Pints = 4.545 9631 l
Zeit (t)	1 s	1 d = 24 h = 86400 s
		1 Jahr = 1 y = $3.155\,69 \times 10^7$ s $\approx \pi \times 10^7$ s
Frequenz ν	1 Hz	1 cycle per second = 1 cps = 1 Hz
		1 revolution per minute = 1 rpm = 1/60 Hz
Geschwindig. (v)	1 m/s	1 km/h = 1/3.6 m/s
		1 Knoten = 1 Seemeile/h
		1 mile per hour = 1 mph = 1.609 344 km/h
Masse (m)	1 kg	1 techn. Masseneinh. = 1 TME = 1 kp m ⁻¹ s ² = 9.806 65 kg
		1 atomare Masseneinheit = 1 u = $1.660\,5655(86) \times 10^{-27}$ kg
		1 pound = 1 lb = 16 ounces = 16 oz. = 0.453 59237 kg
Kraft (F)	1 N	1 dyn = 1 cm g s ⁻² = 10^{-5} N
		1 Kilopond = 1 kp = 1 kg* = 9.806 65 N
Druck (p)	1 Pa	1 Bar = 1 b = 10^3 mb = 10^5 Pa
		1 Atmosphäre (phys.) = 1 atm = $1.013\,25 \times 10^5$ Pa
		1 Atm. (techn.) = 1 at = 1 kp/cm ² = $0.980\,665 \times 10^5$ Pa
		1 Pound per sq. in. = 1 PSI = $6.894\,76 \times 10^3$ Pa
		1 Torr = 1/760 atm = 133.322 37 Pa = 1 mm Hg (0 °C)
Arbeit (W)	1 J	1 Erg = 1 erg = 10^{-7} J
Energie (E)		1 kWh = 3.6×10^6 J
Wärme(Q)		1 cal (thermoel.) = 4.184 J
		1 cal (mittlere) = 4.186 97 J
		1 cal (15 °C) = 4.185 5 J
Leistung (P)	1 W	1 cal (IT) = 4.186 84 J
		1 eV = $1.602\,1892(46) \times 10^{-19}$ J
		1 Pferdestärke = 1 PS = 75 m kp/s = 735.498 75 W
		1 horse power = 1 hp (mech.) = 550 ft lb/s = 745.692 27 W
		1 hp (elektr.) = 746 W
Magn. Indukt. (B)	1 T	1 Gauss = 1 G = 10^{-4} T
Magn. Feld (H)	1 A/m	1 Oersted = $10^3/4\pi$ A/m

B.2.3 Vorsilben der Dezimalteilung von Einheiten

Vorsilbe	Abk.	Faktor	Vorsilbe	Abk.	Faktor	spezielles
Exa	E	10^{18}	Dezi	d	10^{-1}	nur dl, dm
Peta	P	10^{15}	Zenti	c	10^{-2}	nur cm
Tera	T	10^{12}	Milli	m	10^{-3}	
Giga	G	10^9	Mikro	μ	10^{-6}	
Mega	M	10^6	Nano	n	10^{-9}	
Kilo	k	10^3	Piko	p	10^{-12}	
Hekto	h	10^2	Femto	f	10^{-15}	1 fm=1 Fermi
Deka	d	10^1	Atto	a	10^{-18}	

B.3 Astronomische Daten

Erde

1 mittl. Sonnentag	1 d = 86400 s
1 Sterntag	86 164.09 s
1 tropisches Jahr	1 y = 365.242 20 d
1 siderisches Jahr	365.256 36 d
mittl. Radius	6 371.0 km
Masse	5.976×10^{24} kg
mittl. Dichte	$5 517 \text{ kg/m}^3$
mittl. Entfernung von der Sonne	1.496×10^{11} m = 1 astr. Einheit = 1 AE

Mond

Masse	7.35×10^{22} kg = $1/81.3 m_E$
Radius	1 738.2 km
Entfernung von der Erde	384 400 km (356 400 ... 406 700 km)
siderische Umlaufzeit	27.321 661 d
synodische Umlaufzeit (Neumond)	29.530 558 d

Sonne

Radius	695 990 km = $109.24 R_E$
Masse	1.989×10^{30} kg = $3.328 3 \times 10^5 m_E$
Oberflächentemperatur	5770 K

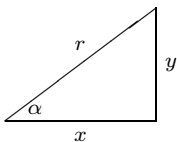
Milchstrasse

Durchmesser	80 000 Ly
Dicke	6 000 Ly
Sonne-Zentrum	32 000 Ly
Masse	$1.4 \times 10^{11} m_S$

C Mathematische Hilfsmittel

C.1 Mathematische Formelsammlung

C.1.1 Trigonometrie

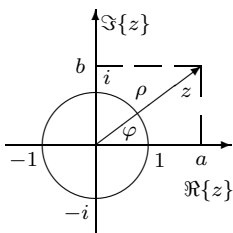


$$\begin{aligned} \sin \alpha &= y/r & \csc &= r/y \\ \cos \alpha &= x/r & \sec &= r/x \\ \tan \alpha &= y/x & \cot &= x/y \\ \sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha &= 1 \end{aligned}$$

$$\sin(\alpha \pm \beta) = \sin \alpha \cos \beta \pm \cos \alpha \sin \beta, \quad \cos(\alpha \pm \beta) = \cos \alpha \cos \beta \mp \sin \alpha \sin \beta$$

$$\begin{aligned} \sin \alpha \pm \sin \beta &= 2 \sin \left(\frac{\alpha \pm \beta}{2} \right) \cos \left(\frac{\alpha \mp \beta}{2} \right) \\ \cos \alpha + \cos \beta &= 2 \cos \left(\frac{\alpha + \beta}{2} \right) \cos \left(\frac{\alpha - \beta}{2} \right) \\ \cos \alpha - \cos \beta &= 2 \sin \left(\frac{\alpha + \beta}{2} \right) \sin \left(\frac{\alpha - \beta}{2} \right) \\ a \cos \alpha + b \sin \alpha &= A \cdot \sin(\alpha + \delta), \quad A = \sqrt{a^2 + b^2}, \quad \tan \delta = \frac{a}{b} \quad \text{oder} \\ a \cos \alpha + b \sin \alpha &= A \cdot \cos(\alpha - \delta'), \quad A = \sqrt{a^2 + b^2}, \quad \tan \delta' = \frac{b}{a} \end{aligned}$$

C.1.2 Komplexe Zahlen



$$\begin{aligned} z &= a + ib = \rho \exp(i\varphi) = \rho e^{i\varphi} = \rho (\cos \varphi + i \sin \varphi) \\ \rho &= \sqrt{a^2 + b^2} = |z|, \quad \tan \varphi = b/a, \quad z^n = \rho^n e^{i\varphi/n}, \quad \sqrt{z} = \sqrt{\rho} e^{i\varphi/2} \\ \text{da } |e^{i\varphi}|^2 &= e^{i\varphi} \cdot e^{-i\varphi} = e^0 = 1 \text{ liegt } e^{i\varphi} \text{ auf dem Einheitskreis.} \\ \text{Geometrische Deutung: } \Re\{z\} &= \rho \cos \varphi, \quad \Im\{z\} = \rho \sin \varphi \\ \Rightarrow \exp(i\varphi) &= \cos \varphi + i \sin \varphi, \quad \exp(-i\varphi) = \cos \varphi - i \sin \varphi \quad \Rightarrow \\ \cos \varphi &= \frac{\exp(i\varphi) + \exp(-i\varphi)}{2} = \frac{a}{\rho}, \quad \sin \varphi = \frac{\exp(i\varphi) - \exp(-i\varphi)}{2i} = \frac{b}{\rho} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \exp(i\pi/2) &= e^{i\pi/2} = i, \quad \exp(i\pi) = e^{i\pi} = -1, \\ z^n &= \rho^n e^{in\varphi} = \rho^n (\cos n\varphi + i \sin n\varphi), \quad \sqrt{z} = \sqrt{\rho} e^{i\varphi/2}, \\ \bar{z} &= a - ib \text{ ist das konjugiert komplexe (auch } z^*) \text{ zu } z = a + ib, \\ \text{Betrag } |z| &= \sqrt{z\bar{z}} = \sqrt{a^2 + b^2} \end{aligned}$$

C.1.3 Hyperbolische Funktionen

$$\begin{aligned} \sinh x &= \frac{\exp(x) - \exp(-x)}{2}, & \cosh x &= \frac{\exp(x) + \exp(-x)}{2} \\ \sinh^2 x - \cosh^2 x &= -1, & \tanh x &= \frac{\sinh x}{\cosh x} \end{aligned}$$

C.1.4 Inverse Funktionen

$$\begin{aligned} \sin[\arcsin(x)] &= x, & \cos[\arccos(x)] &= x, & \sinh[\operatorname{arsinh}(x)] &= x, & \cosh[\operatorname{arcosh}(x)] &= x \\ \ln[\exp(x)] &= x & \text{etc.} \end{aligned}$$

C.1.5 Ableitungen und unbestimmte elementare Integrale

Für unbestimmte Integrale muss eine Konstante c berücksichtigt werden.

Partielle Integration: $\int u dv = uv - \int v du$

$f(x)$	$\frac{d}{dx}f(x)$	$\int f(x) dx$
x^n	$\frac{d}{dx}x^n = nx^{n-1}$	$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1}, n \neq -1$
x^{-1}	$\frac{d}{dx}x^{-1} = -x^{-2}$	$\int x^{-1} dx = \ln x$
$\ln x$	$\frac{d}{dx} \ln x = x^{-1}$	$\int \ln x dx = x \ln x - x$
e^x	$\frac{d}{dx} e^x = e^x$	$\int e^x dx = e^x$
$\sin x$	$\frac{d}{dx} \sin x = \cos x$	$\int \sin x dx = -\cos x$
$\cos x$	$\frac{d}{dx} \cos x = -\sin x$	$\int \cos x dx = \sin x$
$\tan x$	$\frac{d}{dx} \tan x = \frac{x}{\cos^2 x}$	$\int \tan x dx = -\ln \cos x$
$\cot x$	$\frac{d}{dx} \cot x = -\frac{x}{\sin^2 x}$	$\int \cot x dx = \ln \sin x$

$$\int \frac{dx}{a^2 + x^2} = \frac{1}{a} \arctan(x/a)$$

$$\int \frac{dx}{a^2 - x^2} = \frac{1}{a} \operatorname{arctanh}(x/a) \quad \text{oder} = \frac{1}{2a} \ln \frac{a+x}{a-x}, (a^2 > x^2)$$

$$\int \frac{dx}{\sqrt{a^2 - x^2}} = \arcsin \frac{x}{|a|} \quad \text{oder} = -\arccos \frac{x}{|a|}, (a^2 > x^2)$$

$$\int \frac{dx}{x\sqrt{a^2 \pm x^2}} = -\frac{1}{|a|} \ln \left(\frac{a + \sqrt{a^2 \pm x^2}}{x} \right)$$

$$\int \sqrt{x^2 \pm a^2} = \frac{1}{2} [x\sqrt{x^2 \pm a^2} \pm \ln(x + \sqrt{x^2 \pm a^2})]$$

$$\int \frac{dx}{\sqrt{x^2 \pm a^2}} = \ln(x + \sqrt{x^2 \pm a^2})$$

C.1.6 Einige bestimmte Integrale,

die nicht als unbestimmte Integrale angegeben werden können.

$$\begin{array}{l}
 \int_0^{\infty} t^n p^{-t} dt = \frac{n!}{(\ln p)^{n+1}}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, p > 0 \\
 \int_0^{\infty} \frac{a dx}{a^2 + x^2} = \begin{cases} \frac{\pi}{2} & a > 0 \\ 0 & a = 0 \\ -\frac{\pi}{2} & a < 0 \end{cases} \\
 \int_0^{\infty} \frac{\sin^2(px) dx}{x^2} = \frac{\pi p}{2} \\
 \int_0^{\pi} \frac{dx}{a + b \cos x} = \frac{\pi}{\sqrt{a^2 - b^2}}, \quad a > b \geq 0 \\
 \int_0^{\infty} e^{-ax} dx = \frac{1}{a}, \quad a > 0 \\
 \int_0^{\infty} x e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \\
 \int_0^1 (\ln x)^n dx = (-1)^n \cdot n! \\
 \int_0^1 \frac{\ln x}{1+x} dx = -\frac{\pi^2}{12}
 \end{array}
 \left|
 \begin{array}{l}
 \int_0^{\infty} \frac{dx}{(1+x)\sqrt{x}} = \pi \\
 \int_0^{\infty} \frac{\sin mx dx}{x} = \begin{cases} \frac{\pi}{2} & m > 0 \\ 0 & m = 0 \\ -\frac{\pi}{2} & m < 0 \end{cases} \\
 \int_0^{\infty} \sin^2(mx) dx = \frac{\pi}{2} \\
 \int_0^{\pi/2} \frac{dx}{a^2 \sin^2 x + b^2 \cos^2 x} = \frac{\pi}{2ab} \\
 \int_0^{\infty} e^{-a^2 x^2} dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\pi} \\
 \int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \\
 \int_0^1 \sqrt{\ln 1/x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \\
 \int_0^1 \frac{\ln x}{1-x^2} dx = -\frac{\pi^2}{8}
 \end{array}
 \right.
 \end{array}$$

C.1.7 Reihenentwicklungen

Taylor-Reihe: $f(x) = f(x_0) + f'(x_0) \frac{(x-x_0)^1}{1!} + f''(x_0) \frac{(x-x_0)^2}{2!} + \dots$ mit $0 \leq (x-x_0) < 1$

$$\begin{array}{ll}
 \exp(x) = e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots & \ln(1-x) = x - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} - + \dots \\
 \sin(x) = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - + \dots & \cos(x) = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - + \dots \\
 \tan(x) = x + \frac{x^3}{3} + 2\frac{x^5}{15} + \dots & \cot(x) = 1 - \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{4} - + \dots \\
 \sinh(x) = x + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} + \dots & \cosh(x) = 1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \dots
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 (1+x)^n = 1 + nx + \frac{n(n+1)}{2!}x^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!}x^3 + \dots \\
 \frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + \dots, \quad (-1 < x < 1) \\
 \sqrt{1+x} = 1 + \frac{x}{2} + \frac{x^2}{8} + \frac{x^3}{16} + \dots, \quad (-1 < x < 1) \\
 \frac{1}{\sqrt{1+x}} = 1 - \frac{x}{2} + \frac{3x^2}{8} - \frac{5x^3}{16} + \dots, \quad (-1 < x < 1)
 \end{array}$$

C.2 Zusammenstellung von Differentialgleichungen in Physik A

Differentialgleichung	Lösung
1. $y'' = a$	$y = \frac{1}{2}ax^2 + C_1x + C_2$
2. $y'' + \omega y' = 0$	$y = C_1 e^{-\omega t} + C_2$
3. $y'' + \omega y' = g$	$y = C_1 e^{-\omega t} + C_2 + \frac{g}{\omega} \cdot t$
4. $y' + \omega y = g$	$y = C_1 e^{-\omega t} + \frac{g}{\omega}$
5. $y'' + \omega^2 y = g$	$y = y_0 \cos(\omega t - \delta) + \frac{g}{\omega^2}$
6. $y'' - y = \cos x$	$y = C_1 e^x + C_2 e^{-x} - \frac{1}{2} \cos x$
7. $y'' + 2\lambda y' + \alpha^2 y = 0$ $\omega = +\sqrt{ \lambda^2 - \alpha^2 }$	$\lambda > \alpha \quad y = e^{-\lambda t} (C_1 e^{\omega t} + C_2 e^{-\omega t})$ $\lambda < \alpha \quad y = e^{-\lambda t} (C_1 e^{i\omega t} + C_2 e^{-i\omega t})$ $\lambda = \alpha \quad y = e^{-\lambda t} (A + Bt)$
8. $y'' + 2\lambda y' + \alpha^2 y = f(t)$ benutze : Ansatz : damit : Einsetzen in Dgl. : zusammenfassen :	$F(x) = \int_0^x f(x, y) dy \Rightarrow \frac{dF}{dx} = f(x, x) + \int_0^x \frac{\partial f}{\partial x}(x, y) dy$ $y = \int_0^t g(t - \tau) f(\tau) d\tau$ $y' = g(0)f(t) + \int_0^t g'(t - \tau) f(\tau) d\tau$ $y'' = g(0)f'(t) + g'(0)f(t) + \int_0^t g''(t - \tau) f(\tau) d\tau$ $g(0)f'(t) + g'(0)f(t) + \int_0^t g''(t - \tau) f(\tau) d\tau + 2\lambda g(0)f(t) + 2\lambda \int_0^t g'(t - \tau) f(\tau) d\tau + \alpha^2 \int_0^t g(t - \tau) f(\tau) d\tau = f(t)$ $g(0)f'(t) + [g'(0) + 2\lambda g(0) - 1] f(t) + \int_0^t [g''(t - \tau) + 2\lambda g'(t - \tau) + \alpha^2 g(t - \tau)] f(\tau) d\tau = 0$ Diese Gleichung wird erfüllt, wenn $g(t - \tau)$ die Dgl. 8. erfüllt mit den Anfangsbedingungen $g(0) = 0$ und $g'(0) = 1$
also :	$\lambda > \alpha \quad y = \frac{1}{2\omega} \int_0^t e^{-\lambda(t-\tau)} (e^{\omega(t-\tau)} - e^{-\omega(t-\tau)}) f(\tau) d\tau$ $\lambda < \alpha \quad y = -\frac{i}{2\omega} \int_0^t e^{-\lambda(t-\tau)} (e^{i\omega(t-\tau)} - e^{-i\omega(t-\tau)}) f(\tau) d\tau$ $y = \frac{1}{\omega} \int_0^t e^{-\lambda(t-\tau)} \sin \omega(t - \tau) f(\tau) d\tau$ $\lambda = \alpha \quad y = \int_0^t e^{-\lambda(t-\tau)} (t - \tau) f(\tau) d\tau$
9. $x^2 y'' + x y' - k^2 y = 0$	$y = C_1 x^k + C_2 x^{-k}$

C.3 Vektorgleichungen

Skalarprodukt	Vektorprodukt	Tensorprodukt
$\vec{a} \cdot \vec{b} = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z$	$\vec{a} \times \vec{b} = \begin{pmatrix} \vec{e}_x(a_y b_z - a_z b_y) \\ \vec{e}_y(a_z b_x - a_x b_z) \\ \vec{e}_z(a_x b_y - a_y b_x) \end{pmatrix}$	$\vec{a} \otimes \vec{b} = \begin{pmatrix} a_x b_x & a_x b_y & a_x b_z \\ a_y b_x & a_y b_y & a_y b_z \\ a_z b_x & a_z b_y & a_z b_z \end{pmatrix}$

$$\begin{aligned}
 \vec{a}(\vec{b} \cdot \vec{c}) &= (\vec{a} \otimes \vec{b})\vec{c} \\
 \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) &= \vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a}) = \vec{c} \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) \\
 \vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) &= (\vec{a} \cdot \vec{c})\vec{b} - (\vec{a} \cdot \vec{b})\vec{c} \\
 (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot (\vec{c} \times \vec{d}) &= (\vec{a} \cdot \vec{c})(\vec{b} \cdot \vec{d}) - (\vec{a} \cdot \vec{d})(\vec{b} \cdot \vec{c}) \\
 \nabla \times \nabla \psi &= 0 \\
 \nabla \cdot (\nabla \times \vec{a}) &= 0 \\
 (\nabla \cdot \nabla)\psi &= \nabla \cdot (\nabla \psi) = \Delta \psi \\
 \Delta \vec{a} &= \nabla \cdot (\nabla \vec{a}) - \nabla \times (\nabla \times \vec{a}) \\
 \nabla \times (\nabla \times \vec{a}) &= \nabla \cdot (\nabla \vec{a}) - \nabla^2 \vec{a} = \nabla \cdot (\nabla \vec{a}) - \Delta \vec{a} \\
 \nabla \cdot (\psi \vec{a}) &= \vec{a} \cdot \nabla \psi + \psi \nabla \cdot \vec{a} \\
 \nabla \times (\psi \vec{a}) &= \nabla \psi \times \vec{a} + \psi \nabla \times \vec{a} \\
 \nabla(\vec{a} \cdot \vec{b}) &= (\vec{a} \cdot \nabla)\vec{b} + (\vec{b} \cdot \nabla)\vec{a} + \vec{a} \times (\nabla \times \vec{b}) + \vec{b} \times (\nabla \times \vec{a}) \\
 \nabla \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) &= \vec{b} \cdot (\nabla \times \vec{a}) - \vec{a} \cdot (\nabla \times \vec{b}) \\
 \nabla \times (\vec{a} \times \vec{b}) &= \vec{a}(\nabla \cdot \vec{b}) - \vec{b}(\nabla \cdot \vec{a}) + (\vec{b} \cdot \nabla)\vec{a} - (\vec{a} \cdot \nabla)\vec{b}
 \end{aligned}$$

Ist \vec{x} die Koordinate eines Punktes in Bezug auf einen Ursprung mit dem Betrag $r = |\vec{x}|$ und $\vec{n} = \vec{x}/r$ der Einheitsradiusvektor, dann gilt

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot \vec{x} &= 3 & \nabla \times \vec{x} &= 0 \\
 \nabla \cdot \vec{n} &= \frac{2}{r} & \nabla \times \vec{n} &= 0 \\
 (\vec{a} \cdot \nabla)\vec{n} &= \frac{1}{r} [\vec{a} - \vec{n}(\vec{a} \cdot \vec{n})] \equiv \frac{\vec{a}_\perp}{r}
 \end{aligned}$$

C.4 Theoreme aus der Vektorrechnung

Im folgenden sind Φ , Ψ , und \vec{A} skalare oder Vektor-Funktionen, V ist ein dreidimensionales Volumen mit dem Volumenelement d^3x . S ist eine zweidimensionale, geschlossene Oberfläche des Volumens V mit dem Flächenelement da und der nach aussen zeigenden Normalen \vec{n} auf da .

$$\begin{aligned}
 \int_V \nabla \cdot \vec{A} d^3x &= \int_S \vec{A} \cdot \vec{n} da && \text{Divergenz Theorem} \\
 \int_V \nabla \Psi d^3x &= \int_S \psi \vec{n} da \\
 \int_V \nabla \times \vec{A} d^3x &= \int_S \vec{n} \times \vec{A} da \\
 \int_V (\Phi \nabla^2 \Psi + \nabla \Phi \cdot \nabla \Psi) d^3x &= \int_S \Phi \vec{n} \cdot \nabla \Psi da && \text{Green's 1. Identität} \\
 \int_V (\Phi \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Phi) d^3x &= \int_S (\Phi \nabla \Psi - \Psi \nabla \Phi) \cdot \vec{n} da && \text{Green's Theorem}
 \end{aligned}$$

Im folgenden ist S eine offene Fläche und C eine sie einschliessende Kontur mit dem Linienelement $d\vec{\ell}$. Die Normale \vec{n} zu S ist durch die rechte Hand-Regel in bezug auf das Linienintegral um die Kontur C definiert.

$$\int_S (\nabla \times \vec{A}) \cdot \vec{n} da = \oint_C \vec{A} \cdot d\vec{\ell} \quad \text{Stoke's Theorem}$$

$$\int_S \vec{n} \times \nabla \Psi da = \oint_C \Psi d\vec{\ell}$$

C.5 Explizite Formen von Vektoroperationen

Mit den orthogonalen Einheitsvektoren $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$, die den gewählten Koordinaten entsprechen und den Komponenten A_1, A_2, A_3 von \vec{A} gilt für den Nabla-Operator ∇

Kartesische Koordinaten $x_1, x_2, x_3 = \vec{x} = x, y, z$

$$\nabla \Psi = \vec{e}_1 \frac{\partial \Psi}{\partial x_1} + \vec{e}_2 \frac{\partial \Psi}{\partial x_2} + \vec{e}_3 \frac{\partial \Psi}{\partial x_3}$$

$$\nabla \cdot \vec{A} = \frac{\partial A_1}{\partial x_1} + \frac{\partial A_2}{\partial x_2} + \frac{\partial A_3}{\partial x_3}$$

$$\nabla \times \vec{A} = \vec{e}_1 \left(\frac{\partial A_3}{\partial x_2} - \frac{\partial A_2}{\partial x_3} \right) + \vec{e}_2 \left(\frac{\partial A_1}{\partial x_3} - \frac{\partial A_3}{\partial x_1} \right) + \vec{e}_3 \left(\frac{\partial A_2}{\partial x_1} - \frac{\partial A_1}{\partial x_2} \right)$$

$$\nabla^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_3^2}$$

Zylinder Koordinaten ρ, φ, z

$$\nabla \Psi = \vec{e}_1 \frac{\partial \Psi}{\partial \rho} + \vec{e}_2 \frac{1}{\rho} \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} + \vec{e}_3 \frac{\partial \Psi}{\partial z}$$

$$\nabla \cdot \vec{A} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho A_1) + \frac{1}{\rho} \frac{\partial A_2}{\partial \varphi} + \frac{\partial A_3}{\partial z}$$

$$\nabla \times \vec{A} = \vec{e}_1 \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial A_3}{\partial \varphi} - \frac{\partial A_2}{\partial z} \right) + \vec{e}_2 \left(\frac{\partial A_1}{\partial z} - \frac{\partial A_3}{\partial \rho} \right) + \vec{e}_3 \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial (\rho A_2)}{\partial \rho} - \frac{\partial A_1}{\partial \varphi} \right)$$

$$\nabla^2 \Psi = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \Psi}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2}$$

Kugel Koordinaten r, ϑ, φ

$$\nabla \Psi = \vec{e}_1 \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \vec{e}_2 \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} + \vec{e}_3 \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi}$$

$$\nabla \cdot \vec{A} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 A_1) + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\sin \vartheta A_2) + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial A_3}{\partial \varphi}$$

$$\nabla \times \vec{A} = \vec{e}_1 \frac{1}{r \sin \vartheta} \left[\frac{\partial}{\partial \vartheta} (\sin \vartheta A_3) - \frac{\partial A_2}{\partial \varphi} \right] +$$

$$+ \vec{e}_2 \left[\frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial A_1}{\partial \varphi} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r A_3) \right] + \vec{e}_3 \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} (r A_2) - \frac{\partial A_1}{\partial \vartheta} \right]$$

$$\nabla^2 \Psi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2}$$

mit $\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) \equiv \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r \Psi) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} (\Psi) + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\Psi)$

Es werden auch folgende Schreibweisen benutzt:

$$\text{grad} \Psi = \nabla \Psi \quad \text{div} \vec{A} = \nabla \cdot \vec{A} \quad \text{rot} \vec{A} = \nabla \times \vec{A} \quad \nabla^2 = \Delta$$

Index

- Äquipartitionstheorem, 14
- absoluter Nullpunkt, 14
- Adiabatengleichung für ideale Gase, 32
- adiabatisch, 2
- Arbeit, 27, 31
- Arrhenius-Gesetz, 20
- Astronomische Daten, 67
- Atmosphäre, 50
- Avogadro'sche Zahl N_0 , 15
- Bewegung
 - Brownsche Molekularbewegung, 16
- Boltzmannkonstante k , 13, 18
- Boyle-Mariotte-Gesetz, 4
- Brownsche Molekularbewegung, 16
- Carnotscher Kreisprozess, 39
- Celsiuskala, 4
- Dalton'sches Gesetz, 5
- Dampfdruck, 21, 55
- Dampfdruckkurve, 57
- Dampfmaschine, 52
- Definition
 - Enthalpie, 34
 - Entropie, 45
- Diffusion, 18
- Diffusionskonstante, 20
- Diffusionsstrom, 19
- Druck
 - Dampfdruck, 21
 - osmotischer, 20
- Einheit, **61**
 - Celsius, 4
 - Kalorie, 24
 - Kelvin, 4
- Einstein-Smoluchowski-Gleichung, 17
- Energie
 - eines Van der Waals Gases, 33
 - freie, 58
 - innere, 14, 25, 33
 - mittlere eines Moleküls, 13
- Enthalpie, 34
- Entropie, 42, 45, 48
- Entropieänderung
 - des idealen Gases, 46
 - des Van-der-Waals-Gases, 46
- Entropiesatz, **37**
- Expansion
 - adiabatische, 31
 - isotherme, 31
- Ficksches Gesetz
 - erstes, 19
 - zweites, 19
- freie Energie, 58
- Freiheitsgrad, 14
 - eingefrorener, 15
- Gas
 - ideales, 5
 - reales, 5
- Gaskonstante, 5
- Gastheorie, **11**
- Gaussfunktion, 13
- Gay-Lussac-Gesetz, 4
- Gay-Lussac-Versuch, 32, 38
- Gefrierpunkt, 21
- Geschwindigkeitsverteilung, 11
 - Maxwell-Boltzmann-Verteilung, 12
 - Maxwellsche, 13
- Gesetz
 - Arrhenius-Gesetz, 20
 - Ficksches Gesetz
 - erstes, 19
 - zweites, 19
 - Regel von Dulong-Petit, 29
 - von Boyle-Mariotte, 4
 - von Dalton, 5
 - von Gay-Lussac, 4
- Gleichgewicht
 - thermisches, 23
 - thermodynamisches, 2, 11
- Gleichung
 - Adiabatengleichung, 32
 - Einstein-Smoluchowski-Gleichung, 17
 - Helmholtz'sche, 59
 - Kontinuitätsgleichung, 19
 - Van der Waals Gleichung, 6
 - Van der Waals Zustandsgleichung, 5
 - von Clausius-Clapeyron, 56

Wärmeleitungsgleichungen, 23
 Zustandsgleichung, 2
 eines Gases, **1**
 Hauptsatz der Thermodynamik
 Anwendungen, **50**
 erster, **23**, 25
 Nullter, 3
 zweiter, **37**, 39, 42, 44, 45, 47
 Helmholtzsche Gleichung, 59

 Ideale Gase, 28
 innere Energie, 25
 Inversionstemperatur, 35
 irreversibel, 18
 Isenthalpischer Prozess, 34
 Isergetischer Prozess, 33
 isobar, 2
 isochor, 2
 isotherm, 2
 Isotherme, 7

 Joule-Thomson-Effekt, 34
 Temperaturänderung beim, 35

 Kältemaschine, 53
 Körper
 fester, 29
 kristalliner, 17
 Kalorie, 24
 Kelvin-Skala, 4
 Koexistenzgebiet, 9
 Kompression, isotherme, 31
 Kondensation, 10
 Konstanten, **60**
 Avogadrosche Zahl N_o , 15
 Boltzmannkonstante k , 13, 18
 Gaskonstante R , 5
 Loschmidtsche Zahl N_o , 15
 Van der Waals Konstanten a, b , 7, 8
 Kontinuitätsgleichung, 19
 Konvektion, 24
 Konzentration, 19
 Kraft
 Van der Waals Kraft, 6
 Kreisprozess der Van der Waals Gase, 51
 kritischer Punkt, 55

 latente Verdampfungswärme, 56
 latente Wärme, 30

 Loschmidtsche Zahl N_o , 15

 Mathematische Hilfsmittel, **68**
 Maxwell-Boltzmann-Verteilung, 12
 Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung,
 13
 Mol, 4
 Molvolumen, 4

 Natterersche Röhren, 9

 Opaleszens, 9
 Osmose, 18, 20
 osmotischer Druck, 20

 Perpetuum mobile
 I. Art, 26
 II. Art, 38
 Perrin'scher Sedimentationsversuch, 50
 Pfeffersche Zelle, 20
 Phase
 flüssige, 5
 gasförmige, 5
 Phasenübergang, 30
 Prozess
 Carnotscher Kreisprozess, 39
 irreversibel, 37
 isenthalpischer, 34
 isergetischer, 33
 Kreisprozess der Van der Waals Gase,
 51
 quasistatischer, 26, 31
 reversibel, 37
 reversibler Kreisprozess, 44

 quasistatischer Prozess, 26, 31

 Regel von Dulong-Petit, 29
 Rotation, 15

 Satz
 Hauptsatz
 Anwendungen, 50
 erster, **23**, 25
 zweiter, **37**, 39, 42, 44, 45, 47
 Hauptsatz der Thermodynamik
 Nullter, 3
 Schmelzen, 56
 Schmelzpunkt, 30
 Schmelzvorgang, 54

semipermeabel, 18
 SI-Einheiten, **64**
 Sieden, 55
 Siedepunkt, 30
 Statistische Mechanik, 1
 Stirling-Motor, 51
 Strahlung, 24
 Wärmestrahlung, 24
 Strukturveränderung, 30
 System
 abgeschlossenes, 2
 makroskopisches, 1
 mikroskopisches, 1
 Temperatur, 2
 absolute, 4
 kritische, 7
 Temperaturskala, 42
 Theorem
 Äquipartitionstheorem, 14
 Thermodynamik, 1
 thermodynamische Wahrscheinlichkeit,
 48
 Thermometer, 3
 Tripelpunkt, 5, 55

 Van der Waals Gleichung, 6
 Van der Waals Isotherme, 8
 Van der Waals Konstanten a, b , 7, 8
 Van der Waals Kraft, 6
 Van der Waals Zustandsgleichung, 5
 van't-Hoffsche Dampfdruckkurve, 57
 Verdampfen, 57
 Verdampfungsvorgang, 54
 Verdunsten, 55
 Verflüssigung von Gasen, 36

 Wärme, 23
 latente, 30
 Wärmeäquivalent, 24
 Wärmekapazität, spezifische, 23
 Wärmekontakt, 23
 Wärmelehre, **1**
 Wärmeleitfähigkeit, 23
 Wärmeleitung, 23
 Wärmeleitungsgleichungen, 23
 Wärmemaschine, 51
 Wärmemenge, 23
 reduzierte, 41

 Wärmepumpe, 53
 Wärmereservoir, 31
 Wärmestrahlung, 24
 Wärmestromdichte, 23
 Wärmetönung, 58
 Wärmetransport, 23
 Wahrscheinlichkeit, 11
 Wirkungsgrad, 39, 47, 51
 des Carnotprozesses, 41

 Zustandsänderung
 adiabatisch, 2, 31
 isobar, 2
 isochor, 2
 isotherm, 2, 31
 Zustandsdiagramm, 2
 Zustandsgleichung, 2
 eines Gases, **1**
 thermische, 5
 Zustandsgrößen, kritische, 7
 Zustandsvariable, 2