

# Teil II:

## Wärmelehre /Thermodynamik

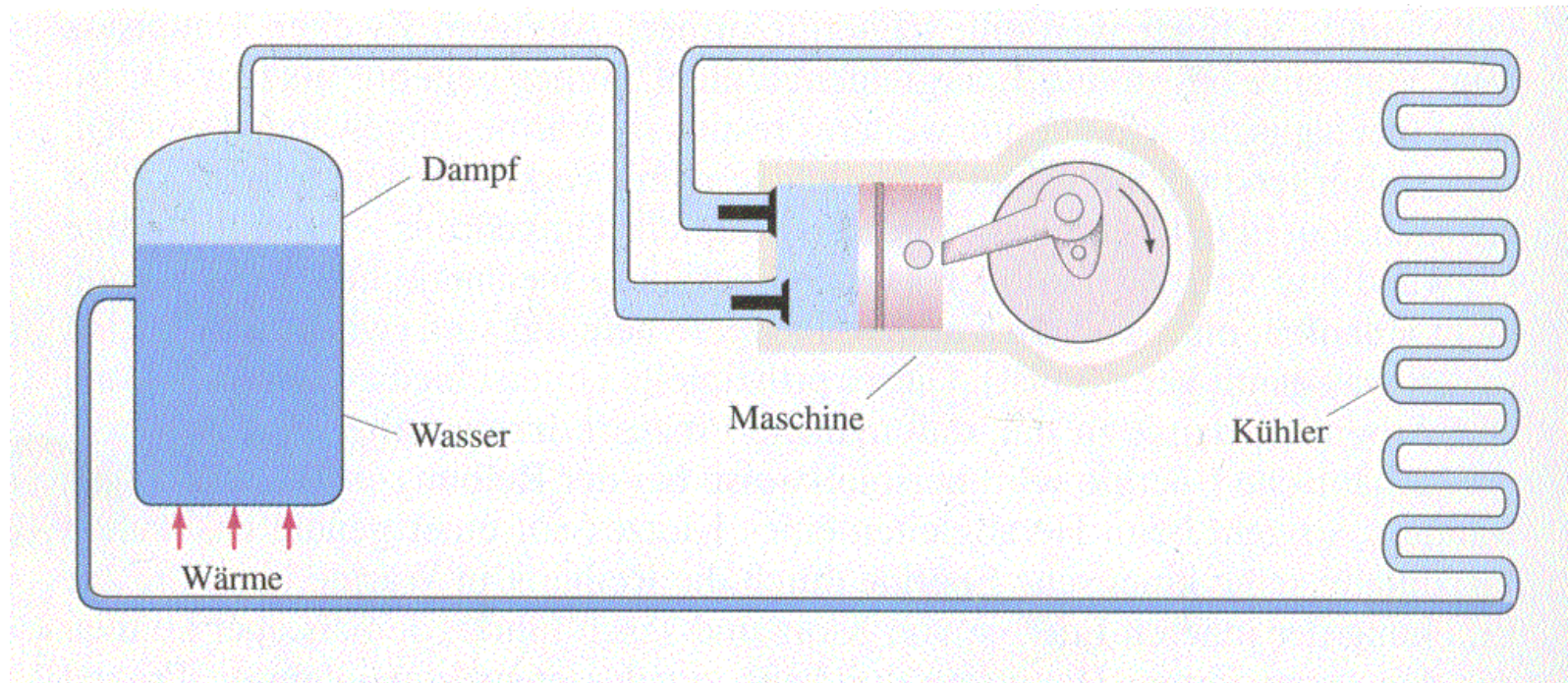
Die Wärmelehre bezieht sich auf Objekte, die aus einer riesigen Zahl einzelner Partikel (Atome, Moleküle) bestehen, welche ihrerseits den Gesetzen der klassischen Mechanik genügen. Es gibt zwei Arten der Betrachtungsweise:

### a) Die phänomenologische Thermodynamik

Sie macht keinerlei Voraussetzung über die mikroskopische Struktur der Objekte und arbeitet ausschliesslich mit makroskopischen, messbaren Grössen (wie Temperatur, innere Energie, Wärmemengen, usw.). Sie ist eine axiomatisch aufgebaute Wissenschaft, deren Axiome aus drei Hauptsätzen bestehen. Ihre Stärke liegt, in der allgemeinen Gültigkeit und Unabhängigkeit von Modellen.

# Prinzip der Dampfmaschine:

## 1. Wärmekraftmaschine



## b) Die Methode der statischen Dynamik

Diese arbeitet mit **mikroskopischen Modellen**, wobei **statistische Aussagen** über das Verhalten der einzelnen Partikel gemacht werden (z.B. über ihre Energie, Geschwindigkeit, etc.). Basierend auf diesen statistischen Aussagen werden makroskopische, thermodynamische Größen hergeleitet. Ihr Vorzug liegt in der anschaulichen Interpretation der phänomenologischen Begriffe (wie Temperatur, Entropie, usw.).

Neben den Basisgrößen Länge, Zeit und Masse benötigen wir hier die Basisgröße der **Stoffmenge**:

Die Basiseinheit **1 Mol** (Symbol: mol) ist die Stoffmenge eines Systems, das aus ebensoviel Einzelteilchen besteht, wie Atome in 0.012 kg des Kohlenstoffnuklids  $^{12}\text{C}$  enthalten sind.

Mit der Einheit der Stoffmenge verknüpft ist die **Avogadrozahl**:

Die Avogadrozahl  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  Moleküle/mol gibt an, wie viele Moleküle (oder Atome) in einem Mol eines Stoffes vorhanden sind.

Exp: Molvolumen

# Kapitel 1

## Ideales Gas

### 1.1 Kinetische Theorie

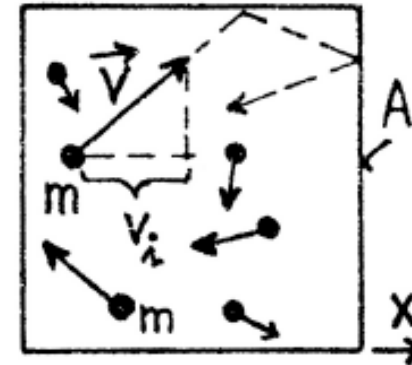
In einem Volumen  $V$  sei ein Gas eingeschlossen, welches folgenden Modellvorstellungen genügt:

- a) Seine Moleküle haben vernachlässigbar kleine Volumen.
- b) Zwischen den Molekülen wirken keine Kräfte, ausser im Moment ihres Zusammenstosses.
- c) Stösse zwischen den Molekülen und mit der Gefässwand sind elastisch.
- d) Es gilt das Prinzip der molekularen Unordnung.

Man bezeichnet ein solches System als **ideales Gas**. In vielen Fällen verhalten sich reale Gase in guter Näherung ideal (z.B. Edelgase unter Normalbedingungen).

## Der Gasdruck p:

Wenn sich  $N$  Moleküle der Masse  $m$  im würfelförmigen Volumen  $V$  befinden, ist die Teilchendichte  $n = N/V$  ( $\text{m}^{-3}$ ). Nun soll das Einheitsvolumen  $n_i$  Teilchen enthalten, deren  $x$ -Komponente der Geschwindigkeit den Betrag  $|v_x| = v_i$  hat. Die Hälfte davon,  $n_i/2$ , wird in positiver  $x$ -Richtung fliegen. Auf die normal zur  $x$ -Achse stehende Würfelfläche  $A$  treffen dann pro Zeiteinheit  $(n_i/2) \cdot A \cdot v_i$  Moleküle auf. Durch Reflexion an der Wand ergibt sich eine zeitliche Impulsänderung oder Kraft



$$2 \cdot (n_i/2) \cdot A \cdot m \cdot v_i^2 = F_i, \quad \text{oder} \quad p_i = m \cdot n_i \cdot v_i^2.$$

Den Gesamtdruck erhalten wir durch Summation über alle  $n_i$  mit Geschwindigkeitskomponenten  $v_i$  also

$$p = m \cdot \sum_i n_i \cdot v_i^2. \quad \text{Mit dem Mittelwert } \langle v_x^2 \rangle = (\sum_i n_i \cdot v_i^2) / (\sum_i n_i)$$

und  $\sum_i n_i = n$ , folgt

$$p = m \cdot n \cdot \langle v_x^2 \rangle.$$

Wegen der molekularen Unordnung müssen die Mittelwerte  $\langle v_x^2 \rangle$ ,  $\langle v_y^2 \rangle$  und  $\langle v_z^2 \rangle$  gleich gross sein, so dass aus

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \quad \text{sich ergibt:} \quad \langle v_x^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3 \quad \text{und}$$

$$p = m \cdot n \cdot \langle v^2 \rangle / 3.$$

Die mittlere kinetische Energie eines Moleküls ist aber  $\langle E(kin) \rangle = m \cdot \langle v^2 \rangle / 2$ , so dass wir auch schreiben können:

$$(1) \quad p = (2/3) \cdot n \cdot \langle E(kin) \rangle, \quad \text{Grundgleichung der kinetischen Gastheorie.}$$

**Das Aequipartitionsprinzip (Gleichverteilungssatz):**

Der Gleichverteilungssatz der klassischen Statistik (Boltzmann-Statistik) schlägt die Brücke zur phänomenologischen Thermodynamik. Auf das ideale Gas angewendet lautet er:

$$(2) \quad \langle E(kin) \rangle = 3 \cdot k \cdot T / 2, \quad \text{Aequipartitions-Prinzip.}$$

Absolute Temperatur **T** in Kelvin (K)  
Boltzmann-Konstante  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K.

Wir können (2) als Definition der absoluten Temperatur auffassen.

Exp: Kugelmotor, Brownsche Molekularbewegung

Die vollkommen ungeordnete thermische Bewegung der Moleküle wird durch die **absolute Temperatur T** charakterisiert. Sie ist ein Mass für die **mittlere kinetische Energie pro Molekül** und somit eine **intensive Grösse**.

Drücken wir die mittlere kinetische Energie pro Molekül mit (2) durch die Temperatur aus, so erhalten wir aus (1) die Beziehung zwischen Druck  $p$ , Teilchendichte  $n$  und Temperatur  $T$  für das ideale Gas:

$$(3) \quad p = n \cdot k \cdot T$$

Befindet sich im Volumen  $V$  die Stoffmenge  $r$  mol, so ist die Teilchendichte  $n = r \cdot N_A / V$  und (3) geht über in

$$p \cdot V = r \cdot N_A \cdot k \cdot T.$$

Das Produkt  $N_A \cdot k$  ist die **absolute Gaskonstante R**. Wir erhalten also

$$(4) \quad p \cdot V = r \cdot R \cdot T, \quad \text{die Zustandsgleichung des idealen Gases.}$$

Exp: Boyle-Marriotte  $p \sim 1/V$  ; Gay-Lussac  $p \sim T$



## 1.2 Die Maxwell-Boltzmann'sche Energieverteilung

Zur Berechnung des kinetischen Druckes  $p$  haben wir den Begriff der mittleren kinetischen Energie  $\langle E(kin) \rangle$  verwendet, ohne danach zu fragen, wie die Gesamtenergie auf die einzelnen Moleküle verteilt ist. Der Bewegungszustand eines individuellen Teilchens wird sich ständig durch Stossprozesse ändern, wobei aber die Gesamtenergie des Systems erhalten bleibt (abgeschlossenes System). Wir postulieren, dass bei sehr grosser Teilchenzahl sich eine stationäre Geschwindigkeitsverteilung einstellt, d.h., dass jedes Geschwindigkeitsintervall immer dieselbe Anzahl von Teilchen enthält, dass also Teilchen die ihre Geschwindigkeit ändern, ständig durch andere ersetzt werden. Man nennt einen solchen Zustand ein **thermisches Gleichgewicht**, es ist gemäss dem Aequipartitions-Prinzip durch eine **Temperatur T** charakterisiert.

Über die Art und Weise, wie die Gesamtenergie auf die Einzelteilchen verteilt ist, gibt das **Maxwell-Boltzmann'sche Verteilungsgesetz** Auskunft. Danach ergeben sich die Anzahl Teilchen  $n_i$  pro Volumeneinheit mit der Energie  $E_i$  durch

$$(5) \quad n_i \sim \exp(-E_i/(kT)), \quad \text{Boltzmann-Verteilung.}$$

Wir verzichten auf die Herleitung von (5), verifizieren aber die Gültigkeit am speziellen Beispiel der Barometerformel (siehe S.82). Sie lautet

$$p(h) = p_0 \cdot \exp(-(\rho_0/p_0) \cdot g \cdot h).$$

Aus  $p = n \cdot k \cdot T$  und  $\rho = n \cdot m$ , folgt  $\rho/p = m/(k \cdot T)$  und

$$n(h) = n(0) \cdot \exp(-m \cdot g \cdot h/(k \cdot T)). \quad \text{Mit } E_p = m \cdot g \cdot h \text{ wird}$$

$$n(h) = n(0) \cdot \exp(-E_p(h)/(k \cdot T)).$$

Der in der Barometerformel auftretende Faktor  $\exp(-m \cdot g \cdot h/(k \cdot T))$  ist gerade der **Boltzmannfaktor**.

Angewendet auf die Geschwindigkeitsverteilung im Gas ergibt sich ein Boltzmannfaktor der Form  $\exp(-m \cdot v^2 / (2 \cdot k \cdot T))$ , da sich die Gasteilchen nur in ihrer kinetischen Energie  $E(kin) = m \cdot v^2 / 2$  unterscheiden. Es sei nun  $w(v) \cdot dv$  die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen einen Betrag  $v$  der Geschwindigkeit besitzt, der zwischen  $v$  und  $v + dv$  liegt. Dann muss die Normierung gelten

$$(6) \quad \int_0^{\infty} w(v) \cdot dv = 1. \quad w(v) = \text{Wahrscheinlichkeitsdichte.}$$

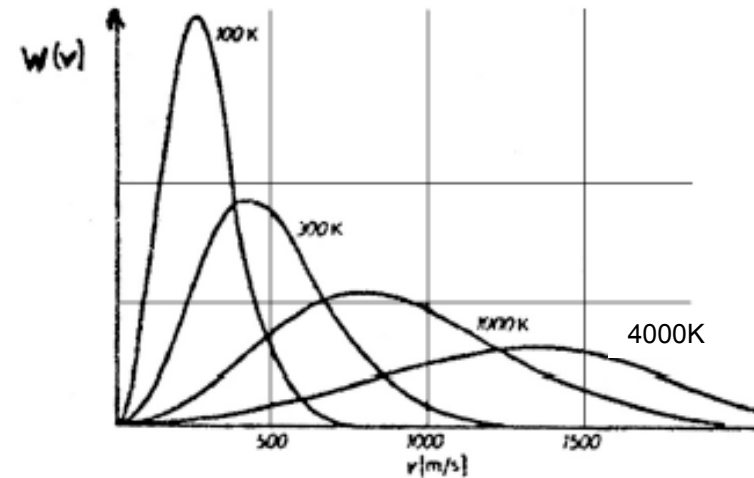
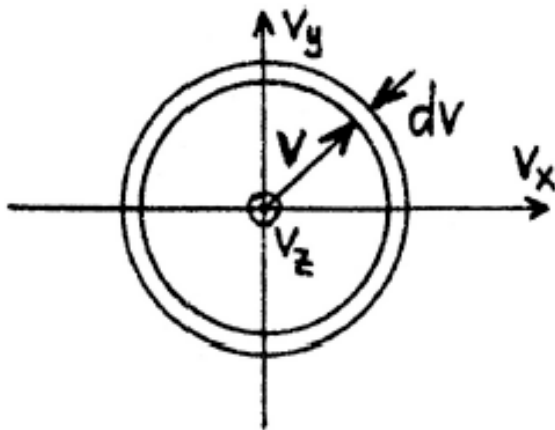
Im Geschwindigkeitsraum liegen alle zum Intervall zwischen  $v$  und  $v + dv$  gehörenden Punkte in einer Kugelschale mit dem Volumen  $4 \cdot \pi \cdot v^2 \cdot dv$ . Neben dem Boltzmannfaktor enthält deshalb  $w(v)$  noch den Faktor  $v^2$ .  $w(v)$  ist also von der Form

$$w(v) = A \cdot v^2 \cdot \exp(-m \cdot v^2 / (2 \cdot k \cdot T)).$$

Mit Hilfe von (6) lässt sich die Konstante  $A$  bestimmen. Führen wir noch die Grösse  $\alpha^2 = 2 \cdot k \cdot T / m$  ein, so ergibt die Rechnung

$$(7) \quad w(v) = (4 / (\sqrt{\pi} \cdot \alpha^3)) \cdot v^2 \cdot \exp(-v^2 / \alpha^2), \quad \text{Maxwell-Boltzmann'sche Geschwindigkeitsverteilung.}$$

(7)  $w(v) = (4/(\sqrt{\pi} \cdot \alpha^3)) \cdot v^2 \cdot \exp(-v^2/\alpha^2)$ , Maxwell-Boltzmann'sche Geschwindigkeitsverteilung.



Das Maximum von  $w(v)$  liegt bei  $v = \alpha$

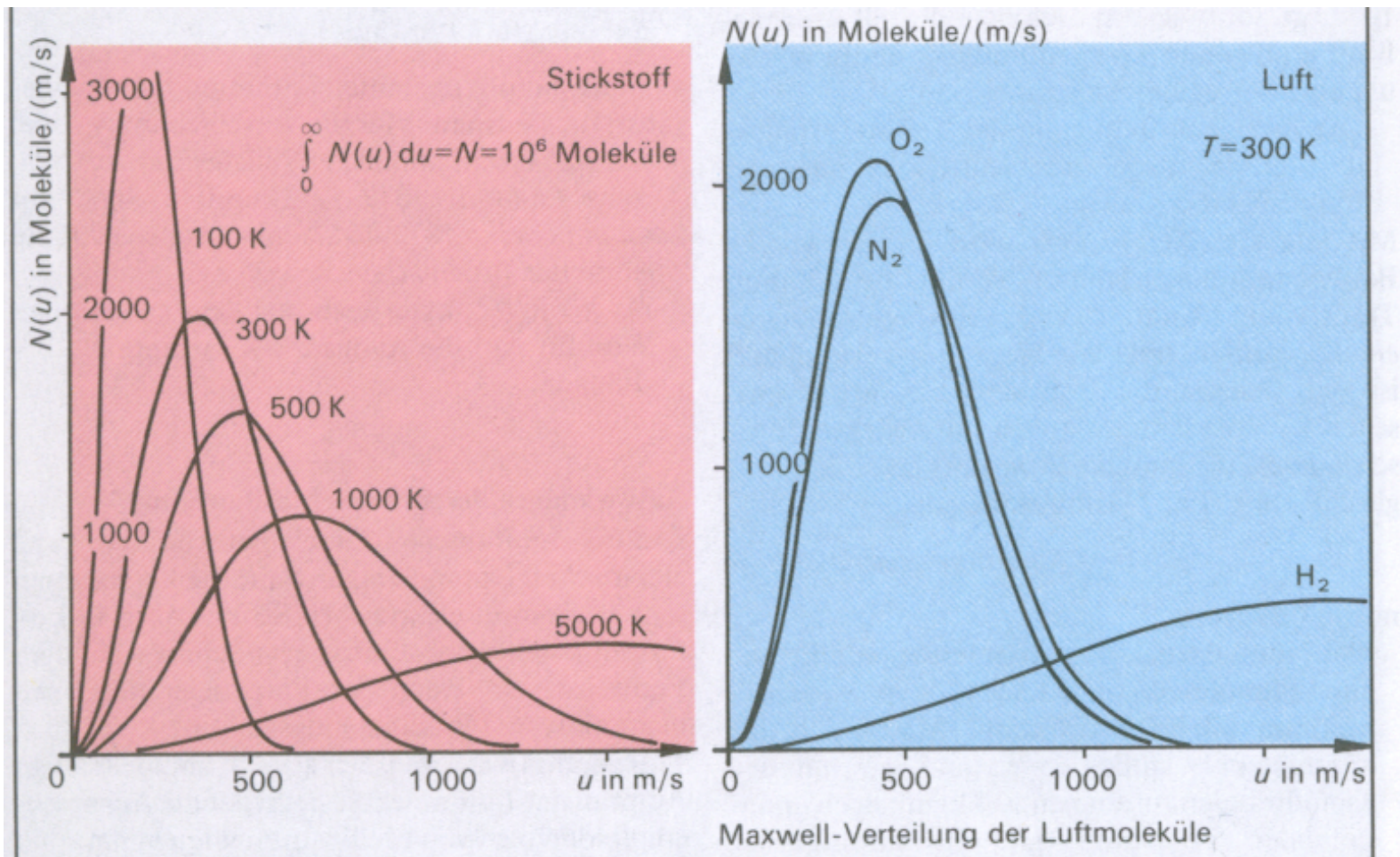
$$\alpha = \sqrt{2 \cdot k \cdot T/m} \quad \text{ist die häufigste Geschwindigkeit.}$$

Aus (7) lassen sich sofort folgende Mittelwerte von  $v$  berechnen:

(8)  $\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \cdot w(v) \cdot dv, \quad \langle v \rangle = 1.13 \cdot \alpha.$

(9)  $\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 \cdot w(v) \cdot dv, \quad \sqrt{\langle v^2 \rangle} = 1.22 \cdot \alpha.$

# Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeits-Verteilung

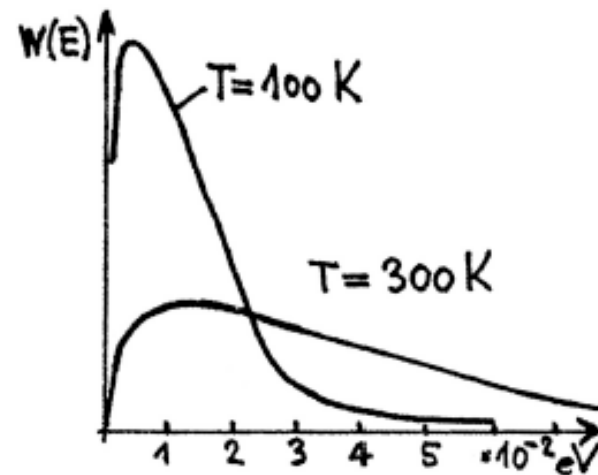


Drücken wir (7) durch  $m$  und  $T$  aus, erhalten wir

$$(7a) \quad w(v) = 4 \cdot \pi \cdot (m/(2 \cdot \pi \cdot k \cdot T))^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp(-m \cdot v^2/(2 \cdot k \cdot T)).$$

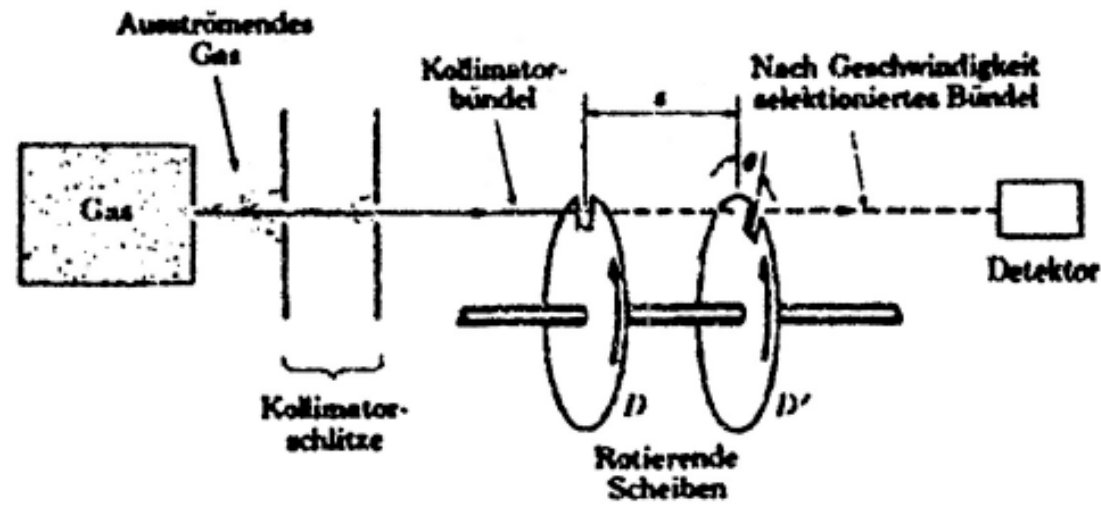
Schliesslich können wir mit  $E = m \cdot v^2/2$  auch  $w(E) \cdot dE$  als Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Energie-Intervall zwischen  $E$  und  $dE$  zu finden, bilden. Dies führt auf

$$(10) \quad w(E) = 2 \cdot \pi \cdot \sqrt{E/(\pi \cdot k \cdot T)^3} \cdot \exp(-E/k \cdot T), \quad \text{Energieverteilung.}$$



Beachte, dass im Gegensatz zu  $w(v)$ ,  $w(E)$  nicht von der Teilchenmasse abhängt.

Die berechnete Geschwindigkeitsverteilung (7) wird durch das Experiment bestätigt. Dies geschieht mittels einer **Atomstrahl-Apparatur**, wo aus einer Gaszelle durch ein kleines Loch Atome in ein Vakuumsystem entweichen. Zwei rotierende Scheiben mit versetzten Schlitzern selektieren Atome mit bestimmten Geschwindigkeiten („grüne Welle“), deren Intensität mit einem Staurohr nachgewiesen und mit der auf (7) basierenden Berechnung verglichen wird.



Molekülgeschwindigkeits-Selektor.

# Kapitel 2

## Temperaturmessung

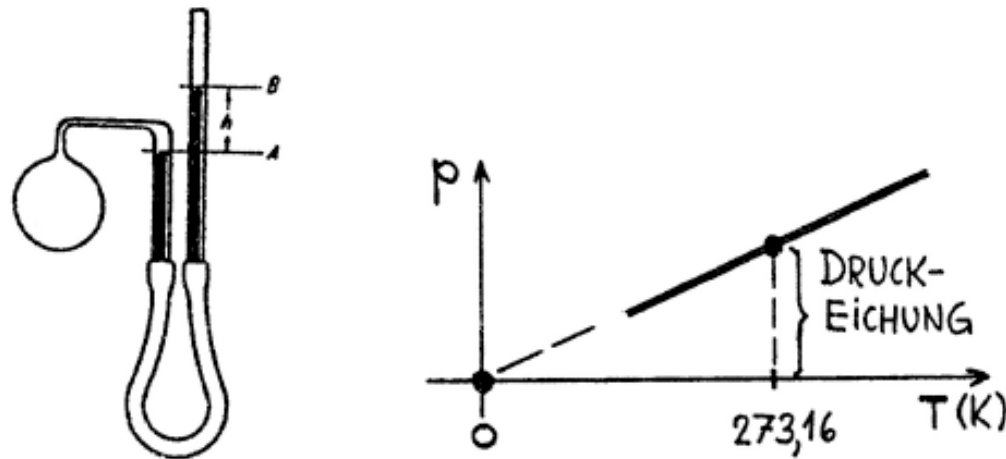
Die Zustandsgleichung (4) des idealen Gases (in Praxis Heliumgas) bildet die Grundlage der thermodynamischen Temperaturmessung, indem der Druck  $p$  bei konstant gehaltenem Volumen der Temperatur  $T$  proportional ist.  $T$  ist eine **Basisgrösse**, ihre Einheit das **Kelvin**.

Definition:

Die Basiseinheit 1 Kelvin (K) ist der 273.16te Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes von Wasser.



Der Fixpunkt wird durch eine Tripelpunktzelle mit Wasser realisiert. Dies ist ein abgeschlossenes Volumen, welches gleichzeitig Eis, flüssiges Wasser und Wasserdampf im thermodynamischen Gleichgewicht enthält (s. Kapitel 4).

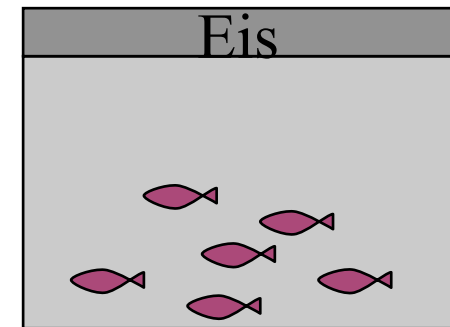
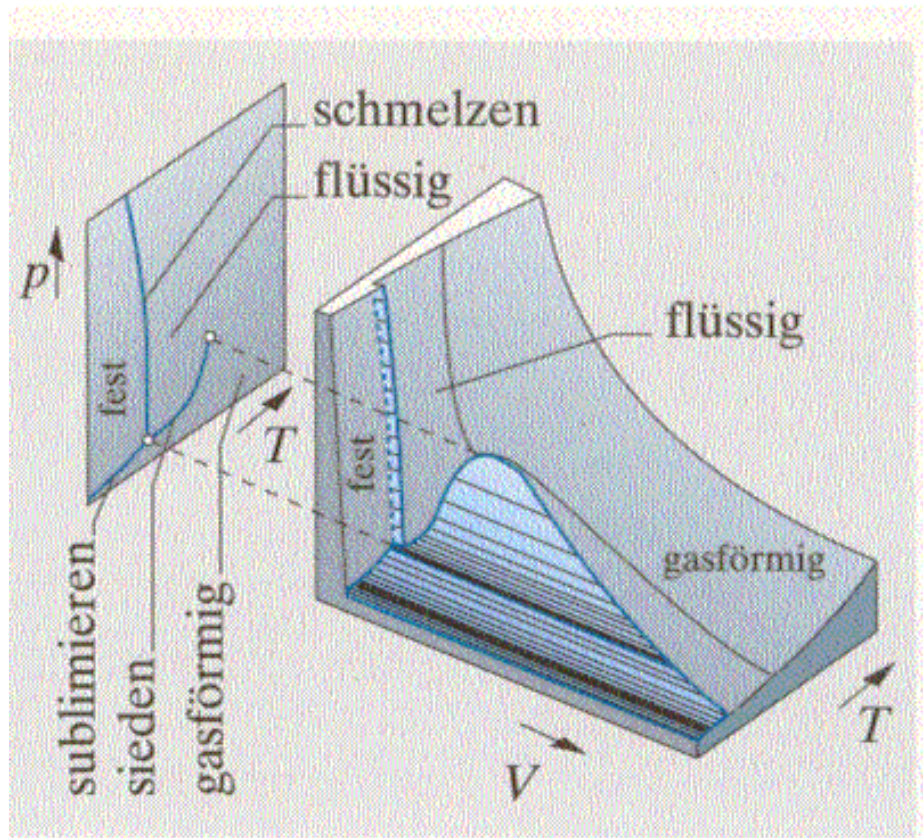


Zur praktischen Temperaturmessung im Labor und in der Technik verwendet man indirekte Methoden. Es werden temperaturabhängige physikalische Größen gemessen und anhand des **Gas-Thermometers** die zugehörigen Eich-Skalen für die Temperatur erstellt. Beispiele:

Volumenausdehnung	(klassisches Quecksilberthermometer).
Elektrischer Widerstand	(Pt-Widerstands-Thermometer).
Thermoelektrischer Effekt	(Cu-Konstantan-Thermoelement).

Exp: Gasthermometer, Volumenausdehnung, Thermoelement, Bimetall

# Zustandsfläche von Wasser



Anomalie des Wassers:  $dp/dT < 0$  für Schmelzkurve.  
Durch Erhöhen des Druckes kann Eis verflüssigt werden.  
Ferner ist die Dichte von Eis kleiner wie von Wasser  
(d.h. Eis schwimmt auf Wasser, was überlebenswichtig für Fische ist)

# Kapitel 3

## Transportphänomene

Durch unsere mikroskopische Vorstellung können wir eine gewisse Einsicht in Transporteigenschaften gewinnen. Wir wollen hier die Erscheinungen der **Diffusion und der Wärmeleitung** ins Auge fassen. Sie sind dadurch charakterisiert, dass Inhomogenitäten in der Verteilung der Teilchendichte beziehungsweise der Temperatur zu Transport von Teilchen oder Wärmeenergie führen.

### 3.1 Mittlere freie Weglänge

Wir machen die Annahme, dass die Gasteilchen harte Kugeln mit dem Radius  $r$  sind. Greifen wir eine Kugel heraus, so wird diese immer dann mit einer anderen stossen, wenn deren Mittelpunkt sich auf die Distanz  $2r$  annähert. Wir bezeichnen die Kreisscheibe mit dem Radius  $2r$  als Stoss-Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  des Gasteilchens.

$$(11) \quad \sigma = 4 \cdot \pi \cdot r^2, \quad \text{Stoss-Wirkungsquerschnitt.}$$

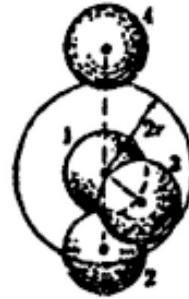
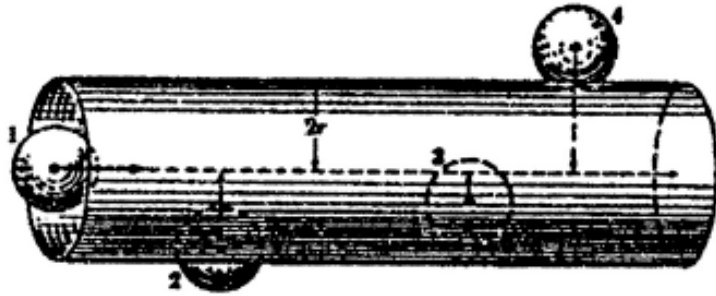
Ist die mittlere Geschwindigkeit  $\langle v \rangle$  so wird pro Zeiteinheit durch  $\sigma$  das Volumen  $\sigma \cdot \langle v \rangle$  aufgespannt. Während dieser Zeit finden gerade  $\sigma \cdot \langle v \rangle \cdot n$  Stösse statt, denn so viele andere Teilchen liegen mit ihren Mittelpunkten im betreffenden Volumen. Wir erhalten also die

$$(12) \quad \text{Mittlere Stossfrequenz} \quad \nu = n \cdot \sigma \cdot \langle v \rangle.$$

Der pro Sekunde von einem Teilchen zurückgelegte Weg, dividiert durch die Stossfrequenz, ist aber gerade die mittlere freie Weglänge  $\langle L \rangle$ . Diese Überlegung ist insofern falsch, dass die Zentren der stossenden Teilchen als ruhend angenommen wurden. Mit Berücksichtigung der Relativbewegung der Stosspartner gibt die genaue Rechnung für  $\langle L \rangle$ :

$$(13) \quad \langle L \rangle = 1/(n \cdot \sigma \cdot \sqrt{2}), \quad \text{Mittlere freie Weglänge.}$$

(13)  $\langle L \rangle = 1/(n \cdot \sigma \cdot \sqrt{2})$ , Mittlere freie Weglänge.



## 3.2 Zufallsweg

Wenn wir den Weg eines bestimmten Gasteilchens verfolgen, so wird es nach der obigen Betrachtung einen Zickzackkurs mit der mittleren Schrittlänge  $\langle L \rangle$  einschlagen, wobei jede neue Schrittrichtung unabhängig von der vorangegangenen gleich wahrscheinlich ist. Wie weit wird sich das Teilchen in der Zeit  $t$  von seinem Ursprung entfernt haben? Wir wollen diese Frage am einfacheren Beispiel der Bewegung in einer Dimension diskutieren. Ein Teilchen startet vom Nullpunkt und macht total  $N$  Schritte der Länge  $a$  entlang der  $x$ -Achse. Die Wahrscheinlichkeit einen Schritt vorwärts oder rückwärts zu tun sei gleich gross. Die Wahrscheinlichkeits-Rechnung führt uns in diesem Fall auf die Binomialverteilung. Sie lautet:

$$(14) \quad w(\pm n \cdot a) = \binom{N}{\frac{N-n}{2}} \cdot 2^{-N}, \quad \text{Binomialverteilung.}$$

$w(\pm n \cdot a)$  ist die Wahrscheinlichkeit, dass nach total  $N$  Schritten der Länge  $a$ , ein Punkt im Abstand  $n \cdot a$  vom Startpunkt aus erreicht wird. Wir berechnen den quadratischen Mittelwert  $\langle X_N^2 \rangle$ , der ein Mass für die Breite der symmetrischen Verteilung ist:

$$X_N^2 = \left( \sum_{i=1}^N a_i \right) \left( \sum_{j=1}^N a_j \right) \quad \text{oder} \quad X_N^2 = \sum_{i=1}^N a_i^2 + \sum_{i \neq j} a_i \cdot a_j.$$

Bei der Bildung des Mittelwertes wird die zweite Summe null, weil die Schritte  $a_i = \pm a$  statistisch verteilte Vorzeichen haben. Wir erhalten also

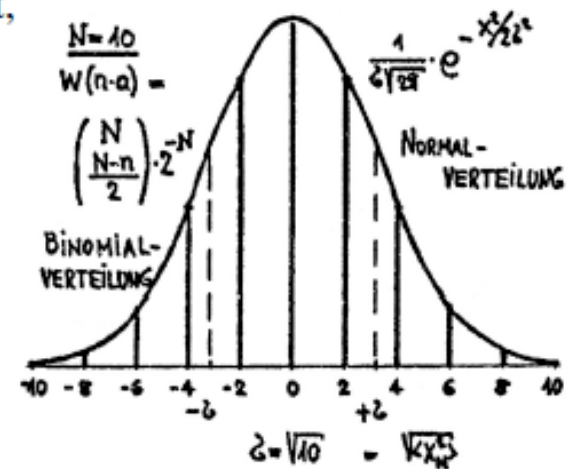
$$(15) \quad \langle X_N^2 \rangle = N \cdot a^2.$$

Für grosse  $N$  wird die Binomialverteilung durch die Normalverteilung analytisch approximiert. Ist  $w(X) \cdot dX$  die Wahrscheinlichkeit, das Intervall  $dX$  an der Stelle  $X$  zu erreichen, so gilt

$$(16) \quad w(X) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \exp\left(-\frac{X^2}{2 \cdot \sigma^2}\right), \quad \text{Normalverteilung mit } \sigma^2 = \langle X^2 \rangle.$$

Beachte, dass die Maxwell-Verteilung auch dadurch zustande kommt, dass die kartesischen Komponenten der Geschwindigkeit normalverteilt sind.

Man kann leicht zeigen, dass auch für den Zufallsweg in drei Dimensionen die Gleichung (15) gilt, wobei dann  $X$  die Entfernung  $R = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$  vom Ursprung bedeutet. Wenden wir dieses Ergebnis auf ein Gasteilchen an, dessen mittlere freie Weglänge  $\langle L \rangle$  und dessen Stosszahl  $N$  während der Zeit  $t$ ,  $N = \langle v \rangle / (\langle L \rangle) \cdot t$  ist, lautet (15)



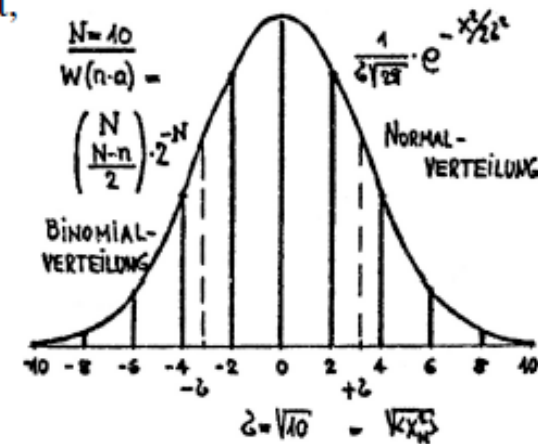
Beachte, dass die Maxwell-Verteilung auch dadurch zustande kommt, dass die kartesischen Komponenten der Geschwindigkeit normalverteilt sind.

Man kann leicht zeigen, dass auch für den Zufallsweg in drei Dimensionen die Gleichung (15) gilt, wobei dann  $X$  die Entfernung  $R = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$  vom Ursprung bedeutet. Wenden wir dieses Ergebnis auf ein Gasteilchen an, dessen mittlere freie Weglänge  $\langle L \rangle$  und dessen Stosszahl  $N$  während der Zeit  $t$ ,  $N = \langle v \rangle / \langle L \rangle \cdot t$  ist, lautet (15)

$$\langle X_N^2 \rangle = \langle v \rangle / \langle L \rangle \cdot \langle L \rangle^2 \cdot t, \quad \text{oder}$$

$$(17) \quad \langle X^2 \rangle = \langle v \rangle \cdot \langle L \rangle \cdot t, \quad \text{somit } \sqrt{\langle X^2 \rangle} \sim \sqrt{t}.$$

Die mittlere Entfernung vom ursprünglichen Ort des Teilchens infolge Diffusion wächst mit der Quadratwurzel aus der Zeit an.



Exp: Galtonbrett



### 3.3 Diffusion; Fick'sches Gesetz

Als Gedankenexperiment stellen wir uns zwei grosse Kammern vor, die ein Gas der Teilchendichte  $n_1$  bzw.  $n_2 < n_1$  enthalten. Nun werden die beiden Volumen durch ein Rohr verbunden. Im stationären Gleichgewicht bewegen sich pro Flächeneinheit durch jeden Rohrquerschnitt gleich viele Teilchen  $j_x$  pro Zeiteinheit.

Das Gesetz von Fick besagt, dass die Teilchenstromdichte  $j_x$  dem Konzentrationsgefälle  $-\partial n/\partial x$  proportional ist.

$$(18) \quad j_x = -D \cdot \partial n / \partial x. \quad \text{Fick'sches Gesetz.}$$

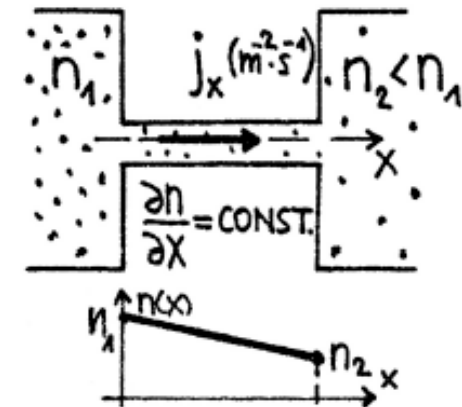
$D \text{ (m}^2/\text{s)} = \text{Diffusionskoeffizient.}$

Mit Hilfe von (18) lässt sich eine Differentialgleichung für die orts- und zeitabhängige Teilchendichte  $n(x, t)$  herleiten. In das durch die normal zur x-Achse stehenden Flächen  $A$  an den Stellen  $x$  bzw.  $x + dx$  abgegrenzte Volumen fließen in der Zeit  $dt$  nach dem Fick'schen Gesetz  $A(j_x(x) - j_x(x + dx)) \cdot dt$  Teilchen. Die Kontinuitätsgleichung lautet dann:

$$A(j_x(x) - j_x(x + dx)) \cdot dt = dn \cdot A \cdot dx \quad \text{oder} \quad -\partial j_x / \partial x = \partial n / \partial t.$$

Mit (18) folgt daraus:

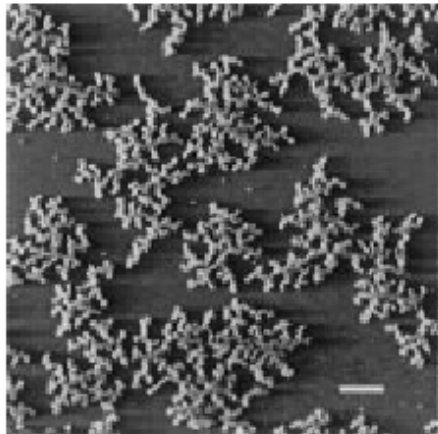
$$(19) \quad D \cdot \partial^2 n / \partial x^2 = \partial n / \partial t, \quad \text{Diffusionsgleichung.}$$



Exp: Tinte in Wasser, Diffusion von Helium durch Tonzylinder

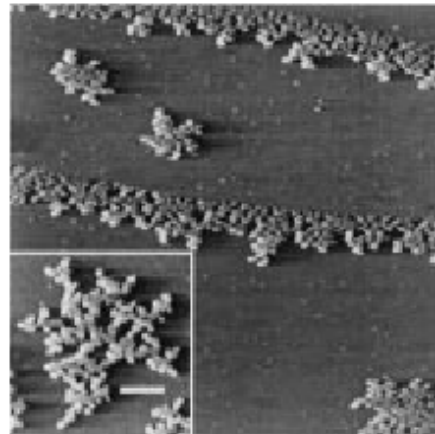
# Rastertunnelmikroskopie (STM)-Messung von Diffusions-limitierten-Aggregaten: Ag auf Pt

T = 110 K



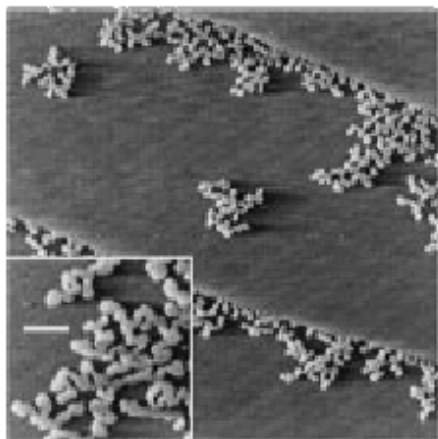
(a) 300 Å

T = 160 K



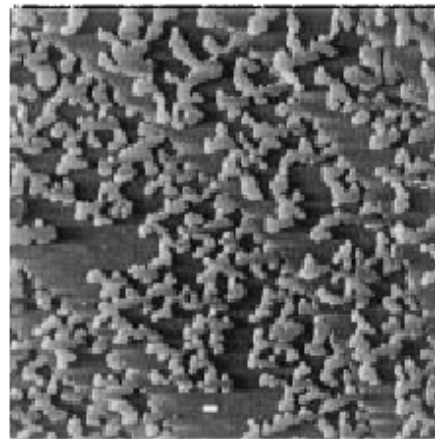
(b) 500 Å

T = 220 K

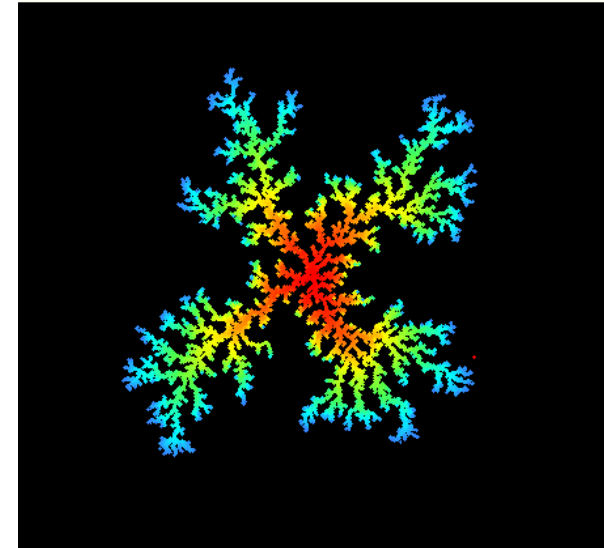


(c) 500 Å

T = 300 K



(d) 1500 Å



Vgl. Simulation  
[www.apricot.polyu.edu.hk](http://www.apricot.polyu.edu.hk)

H. Röder et al.,  
PRL 74, 3217(1995)

### 3.4 Wärmeleitung

In analoger Weise zum Fall der Diffusion gilt auch ein Fick'sches Gesetz für die Wärmeleitung. Wenn in einem Körper ein Gradient der Temperatur entlang der x-Achse herrscht, so wird pro Flächen- und Zeiteinheit die Wärmeenergie  $j_Q$  ( $W/m^2$ ) transportiert. Hier gilt

$$(20) \quad j_Q = -\Lambda \cdot \partial T / \partial x, \quad \text{Fick'sches Gesetz der Wärmeleitung.}$$

$\Lambda (W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}) = \text{Wärmeleitfähigkeit.}$

In vollständiger Analogie zur Diffusion folgt dann aus der Energieerhaltung

$$(21) \quad \frac{\Lambda}{\rho c} \cdot \partial^2 T / \partial x^2 = \partial T / \partial t. \quad \text{Diff.-Gleichung der Wärmeleitung.}$$

In (21) bedeutet  $\rho$  die Dichte und  $c$  die spezifische Wärmekapazität (s. Thermodynamik).

# Wärmedämmung (Isolieren) lohnt sich

2cm PU-Schaum entspricht 1.5m Betonwand!  
12cm Isolationsmaterial senkt den u-wert ( $W/m^2K$ ) um ca. 50%  
D.h. ca. 5'000-10'000kWh/Jahr für ein Einfamilienhaus



## **Energietest für Haus oder Wohnung:**

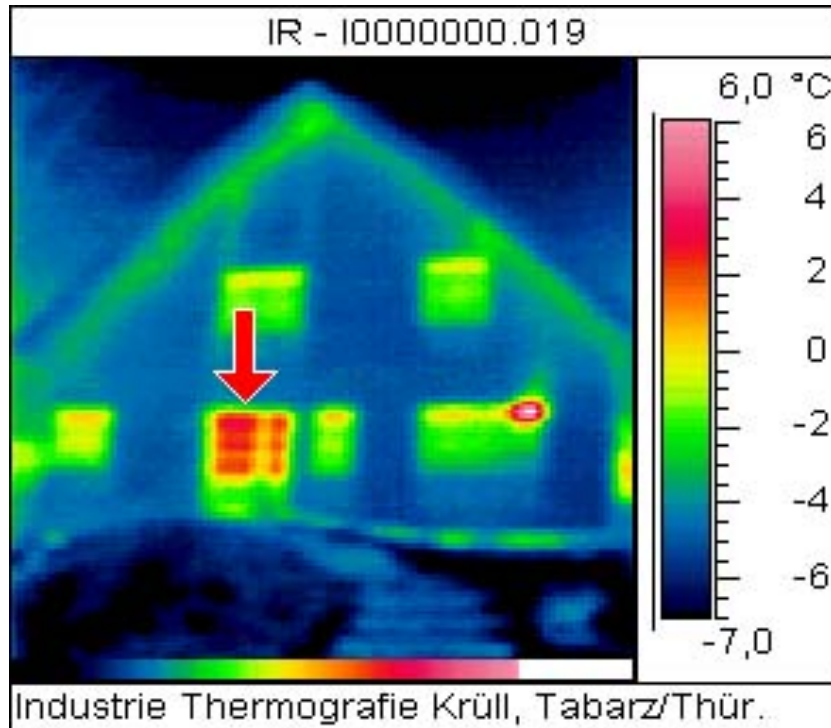
Energieverbrauch/Quadratmeter Wohnfläche

Unter  $75kWh/m^2$ : gut

$75kWh/m^2$ : kann verbessert werden

Mehr als  $150kWh/m^2$ : sollte dringend verbessert werden

# Infrarotbilder und Hausisolationen



Bei der Eingangstüre wurde Isolierglas mit einem  $u\text{-Wert}=3\text{W}/(\text{m}^2\text{K})$  statt  $1.3\text{W}/(\text{m}^2\text{K})$   
Rechts handelt es sich um einen gekippten Fensterflügel

Exp: Wärmebildkamera

### 3.5 Brown'sche Molekularbewegung

Bei der Brown'schen Bewegung (Robert Brown, London, 1828) handelt es sich um die Zitterbewegung von in Wasser suspendierten Teilchen (Pollen) von ca.  $1 \mu\text{m}$  Durchmesser und  $10^{-15}\text{kg}$  Masse. Aus dem Aequipartitionsprinzip (2) ergibt sich:

$$m \cdot \langle v^2 \rangle / 2 = 3 \cdot k \cdot T / 2, \quad \text{und} \quad \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3 \cdot k \cdot T / m} \cong 3 \text{ mm/s.}$$

Unter dem Mikroskop ist die Diffusionsbewegung dieser Teilchen bequem beobachtbar. Welche physikalischen Grössen bestimmen die Diffusionskonstante? Nehmen wir an, die Teilchen seien Kugeln mit dem Radius  $R$  und in Wasser suspendiert. Unter dem Einfluss der Schwere sei ihre potentielle Energie  $m \cdot g' \cdot x$ , so dass die Dichteverteilung mit (5) von der Form

$$n(x) = n(0) \cdot \exp(-m \cdot g' \cdot x / (k \cdot T)) \quad \text{und} \quad \partial n / \partial x = -n(x) \cdot m \cdot g' / (k \cdot T) \quad \text{ist.}$$

Mit (18) stellt sich ein nach oben gerichteter Diffusionsstrom

$$j_x = n(x) \cdot m \cdot g' \cdot D / (k \cdot T) \quad \text{ein.}$$

Dieser Diffusionsstrom nach oben wird konkurrenziert durch die Fallbewegung der Teilchen im Schwerfeld. Die Fallgeschwindigkeit  $v$  ist durch die Stokes'sche Reibung begrenzt (siehe S.88):

$$m \cdot g' = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R \cdot v; \quad \text{mit} \quad j_{Fall} = -n(x) \cdot v \quad \text{erhalten wir}$$

$$j_{Fall} = -n(x) \cdot m \cdot g' / (6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R).$$

Im stationären Zustand müssen sich  $j_{Fall}$  und  $j_x$  gerade kompensieren, d.h.

$$\left. \begin{array}{l} n(x) \cdot m \cdot g' \cdot D / (k \cdot T) = n(x) \cdot m \cdot g' / (6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R) \quad \text{und} \\ (22) \quad D = k \cdot T / (6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R), \end{array} \right\}$$

Mit Hilfe der Diffusionsgleichung (19) lässt sich zeigen, dass im eindimensionalen Fall zwischen dem mittleren Verschiebungsquadrat und der Diffusionskonstanten die Beziehung besteht

$$\langle X^2 \rangle = 2 \cdot D \cdot t, \quad \text{siehe auch (17).}$$

Zusammen mit (22) folgt die interessante Beziehung

$$(23) \quad \langle X^2 \rangle = k \cdot T / (3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R) \cdot t, \quad \text{Einstein'sche Formel für die Brown'sche Bewegung (1905).}$$

Die Einstein-Formel hat insofern fundamentale Bedeutung, dass sie eine Berechnung der Avogadrozahl aus makroskopischen Beobachtungen zulässt (Perrin 1909) (Für den speziell interessierten Leser: (23) ist das erste Beispiel einer „Fluktuations-Dissipations-Beziehung“).



# Kapitel 4

## Irreversibler Prozess. Entropie

Es gibt in der Natur Prozesse, die „von selbst“ in einer Richtung ablaufen, aber nie in umgekehrter Richtung beobachtet werden können. Wir betrachten als Beispiel ein Gefäß, dessen Volumen  $V$  zunächst durch einen Schieber halbiert wird und dessen linke Hälfte mit einem Mol Gas gefüllt ist. Wird der Schieber geöffnet, so verteilt sich das Gas auf das gesamte Volumen. Die Chance, dass sich per Zufall zu einem späteren Zeitpunkt wieder alle Teilchen in einer Hälfte befinden werden, ist praktisch gleich null, weil die Zahl  $N$  der Teilchen so gross ist. Zur Berechnung dieser Wahrscheinlichkeiten dient uns wieder die Binomialverteilung (14): Ist  $w(n)$  die Wahrscheinlichkeit, dass sich  $n$  der  $N$  Teilchen in der einen Volumenhälfte befinden, so finden wir

$$w(N/2) = \binom{N}{N/2} \cdot 2^{-N} \quad \text{und} \quad w(N) = \binom{N}{N} \cdot 2^{-N}.$$

Approximation von  $N!$  durch  $(N/e)^N$  (Stirling'sche Formel) ergibt, dass der tatsächliche Endzustand  $2^N$  mal wahrscheinlicher ist als der Anfangszustand. Wir schliessen daraus, dass das System spontan dem wahrscheinlichsten Zustand zustrebt.

Ist die Wahrscheinlichkeit für einen thermodynamischen Zustand  $P$ , so ordnen wir jetzt diesem Zustand eine **Entropie  $S$**  zu. Sie ist definiert als

$$(24) \quad S = k \cdot \ln P, \quad \text{Entropie } S \text{ und Boltzmannkonstante } k.$$

Die Entropie  $S$  ist eine additive Grösse, denn wenn sich zwei Systeme in Zuständen mit den Wahrscheinlichkeiten  $P_1$  bzw.  $P_2$  befinden, so ist die Gesamtwahrscheinlichkeit  $P = P_1 \cdot P_2$  und somit  $S = k \cdot \ln(P_1 \cdot P_2)$  oder  $S = S_1 + S_2$ .

**Spontane Prozesse in isolierten Systemen sind offenbar dadurch gekennzeichnet, dass sie nie in Richtung abnehmender Entropie ablaufen.**

In unserem speziellen Beispiel ist es so, dass die Wahrscheinlichkeit des Endzustandes

$$P_{End} = 2^N \cdot P_{Anf} \quad \text{und} \quad S_{End} - S_{Anf} = k \cdot N \cdot \ln 2 \quad \text{ist.}$$

Beim spontanen Ausströmen des Gases auf das doppelte Volumen hat die Entropie zugenommen um

$$(25) \quad S = k \cdot N_A \cdot \ln 2 \quad \text{oder} \quad S = R \cdot \ln 2.$$

# Kapitel 5

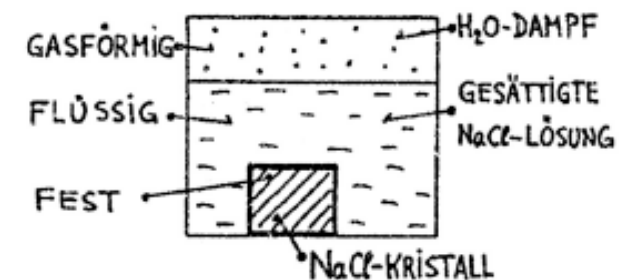
## Phänomenologische Thermodynamik

### 5.1 Das thermodynamische System

Unter einem thermodynamischen System verstehen wir einen Komplex von Körpern, der im Allgemeinen aus mehreren **Phasen** und mehreren **Stoffen** besteht.

#### Beispiel:

Ein abgeschlossenes Gefäß sei teilweise mit Wasser gefüllt, in welchem sich ein NaCl-Kristall befindet, so dass sich ein Zustand mit den drei Phasen **fest, flüssig und gasförmig** einstellt, der aus zwei Stoffen besteht. Es handelt sich um ein **3-phasiges 2-Stoff-System**. Eine Phase ist ein physikalisch einheitlicher, makroskopischer Teil. Ein Stoff ist durch bestimmte chemische Bausteine (Moleküle) charakterisiert.



**Wärmemenge  $Q$ :**

Treten zwei Systeme in Kontakt, so findet auf mikroskopischer Ebene ein ständiger Energieaustausch zwischen Molekülen statt. Die Summe aller an einem System geleisteten mikroskopischen Arbeiten bezeichnet man als aufgenommene Wärmemenge  $Q$ . Unter der Wärmemenge  $Q$  versteht man also eine bestimmte Art von Energietransfer, welcher zu einer Änderung der Intensität der ungeordneten molekularen Bewegung führt. Mit der Wärmezufuhr geht eine Temperaturerhöhung einher. Je nach der Art, wie ein System von der Umgebung abgegrenzt ist, unterscheidet man:

**Offenes System:**

Masse, Wärmemengen und Arbeit können mit der Umgebung ausgetauscht werden.

**Abgeschlossenes System:**

Es kann keine Energie (auch keine Wärme) und keine Masse mit der Umgebung ausgetauscht werden.

**Geschlossenes System:**

Es kann keine Masse, wohl aber Energie (inkl. Wärme) mit der Umgebung ausgetauscht werden.

**Adiabatisch isoliertes System:**

Es kann kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden.

## 5.2 Spezifische Wärmekapazität

Bei Zufuhr der Wärmemenge  $\delta Q$ , erhöht sich die Temperatur  $T$  eines Körpers mit der Masse  $m$  um  $dT$ . Dann ist

$$(26) \quad c = (1/m) \delta Q/dT \quad (\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}), \quad \text{die spezifische Wärmekapazität.}$$

$m \cdot c = \delta Q/dT$  (J/K) ist die Wärmekapazität des Körpers. Die Wärmekapazität  $C$  eines Mols eines Stoffes, also

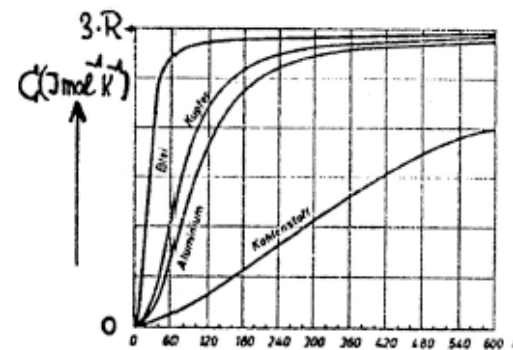
$$(27) \quad C = M_r \cdot c \quad (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}), \quad \text{ist die molare Wärmekapazität.}$$

( $M_r$  = relative Molekülmasse oder Masse von 1 mol).

### Regel von Dulong-Petit (1819):

Die molare Wärmekapazität aller festen Körper ist etwa gleich gross, nämlich  $C = 3 \cdot R$  oder  $\cong 25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ .

Diese Aussage ist nur bedingt richtig, denn  $C$  ist temperaturabhängig. Für genügend hohe Temperaturen ist sie aber recht gut erfüllt. Mit  $T \rightarrow 0$  geht auch  $C \rightarrow 0$ . Erst die Quantenmechanik konnte diesen Abfall erklären. Nebenstehende Figur zeigt  $C(T)$  für einige Stoffe. Sehr grosse Abweichung zeigt Diamant bei Raumtemperatur ( $C = 5.9 \text{ J/mol/K}$ ). Die Regel von Dulong und Petit folgt aus dem klassischen Aequipartitions-Prinzip, wenn man berücksichtigt, dass jedes Atom im Festkörper sechs Freiheitsgrade besitzt, nämlich je drei für potentielle und kinetische Energie, d.h.:



$$\langle E \rangle = 6 \cdot N_A \cdot k \cdot T/2, \quad \text{und} \quad d\langle E \rangle/dT = 3 \cdot N_A \cdot k \quad (= 3 \cdot R).$$

### 5.3 Zustandsgrößen

Die Gesamtheit der Parameter, welche man zur Beschreibung des physikalischen Verhaltens eines Systems benötigt, nennt man dessen **Zustandsgrößen**. Sie ändern sich unter äusseren Einflüssen und heissen deshalb auch **Zustandsvariablen**. Der Wert einer Zustandsgrösse hängt nur vom augenblicklichen Zustand des Systems ab und nicht von der Art und Weise, auf welche das System in diesen Zustand gebracht wurde. Beispiele von Zustandsgrößen sind:

Druck  $p$ , Temperatur  $T$ , Volumen  $V$ , Masse  $m$ , Entropie  $S$ , . . . .

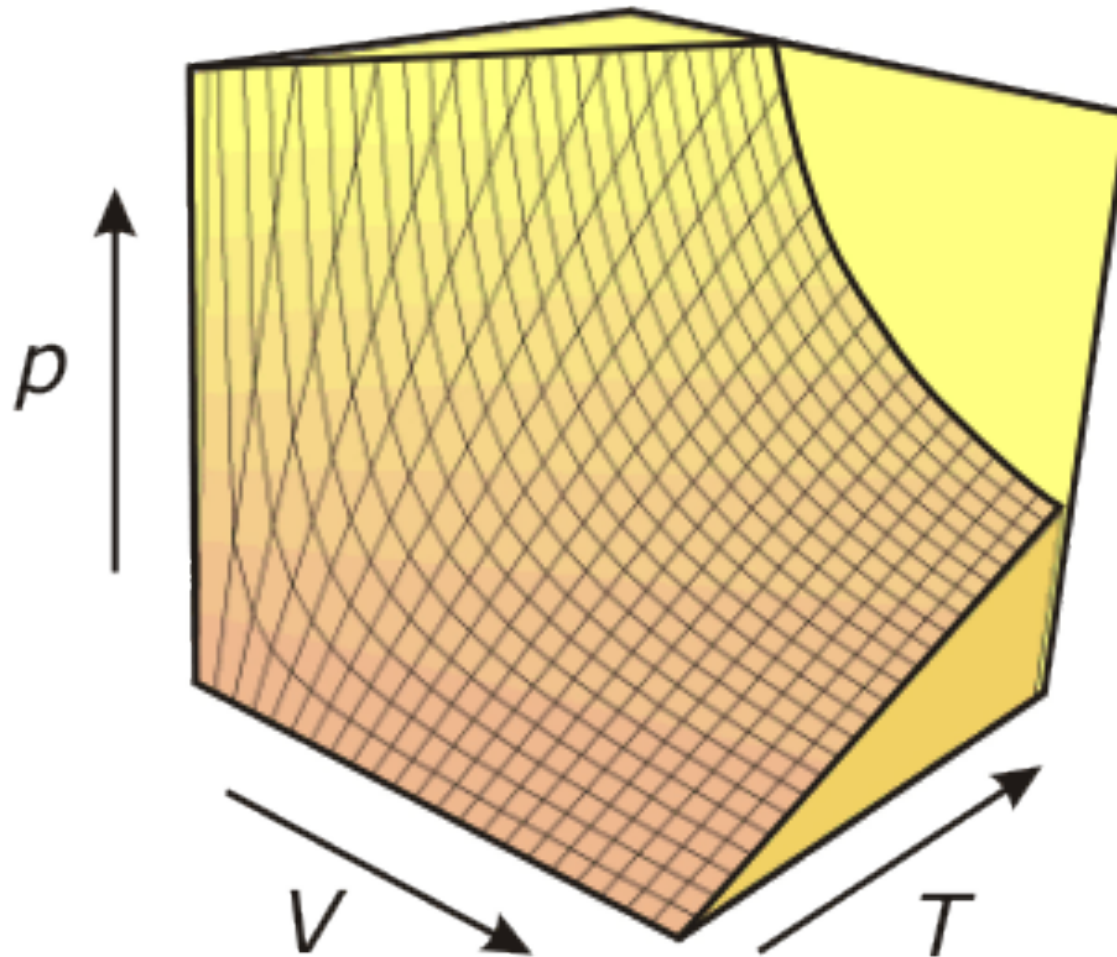
$p$  und  $T$  sind Beispiele **intensiver** (volumenunabhängiger) Größen.  $V$ ,  $m$  und  $S$  sind **extensive** oder Quantitätsgrößen. Zustandsgrößen sind nicht voneinander unabhängig. Es besteht für jedes System im thermodynamischen Gleichgewicht eine Verknüpfung der Form

$$(28) \quad f(p, V, T, \dots) = 0, \quad \text{die Zustandsgleichung.}$$

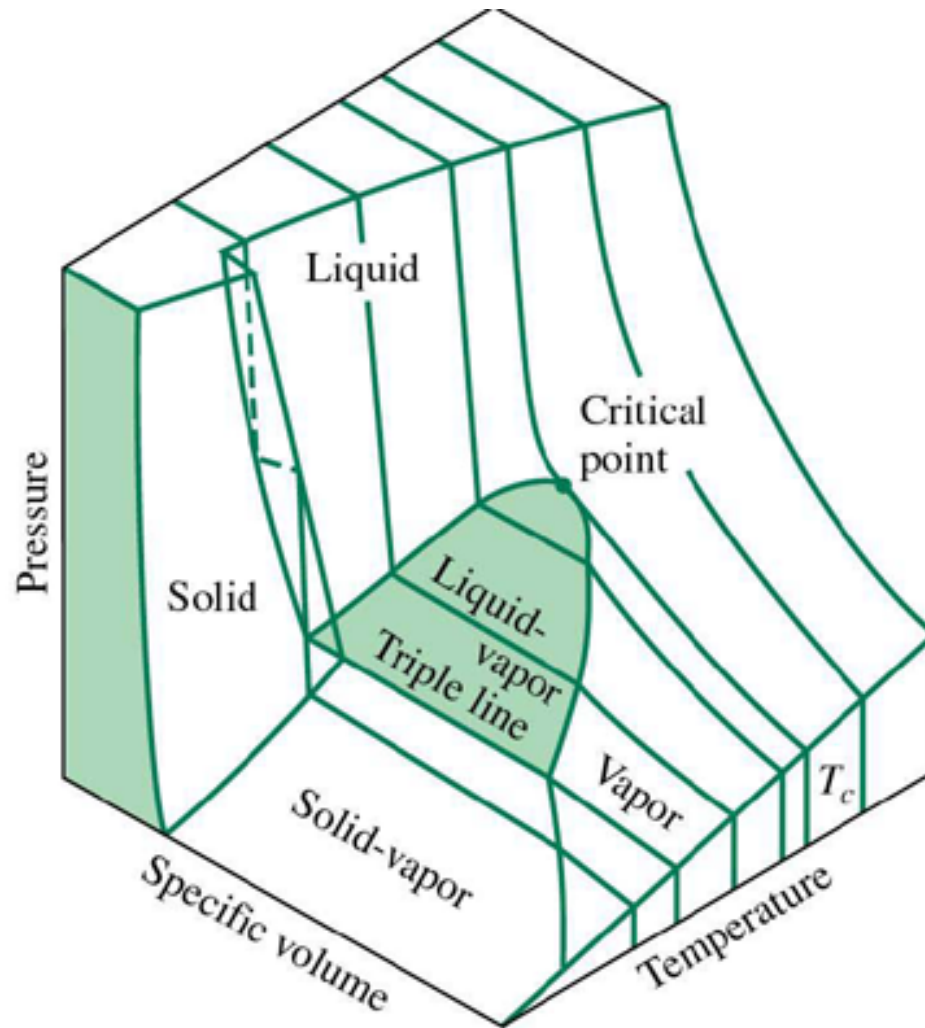
Die Gleichung (28) lässt sich nur in einfachen, idealisierten Fällen explizit angeben. Das wichtigste Beispiel ist für uns die Zustandsgleichung des idealen Gases (4), also

$$p \cdot V - r \cdot R \cdot T = 0.$$

# Zustandsfläche $P(V,T)$ mit Isochoren und Isothermen



# Zustandsfläche von Wasser





## 5.4 Nullter und Erster Hauptsatz

### Nullter Hauptsatz:

Es existiert eine Zustandsgrösse  $T$ , die **Temperatur**. Systeme sind im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn sie gleiche Temperatur haben.

### Erster Hauptsatz:

Jedes thermodynamische System besitzt als Zustandsgrösse eine **innere Energie**  $U$ . Diese wächst nach Massgabe der dem System zugeführten Wärmemenge  $\delta Q$  und der am System geleisteten Arbeit  $\delta W$ .

$$(29) \quad dU = \delta Q + \delta W, \quad \text{Erster Hauptsatz.}$$

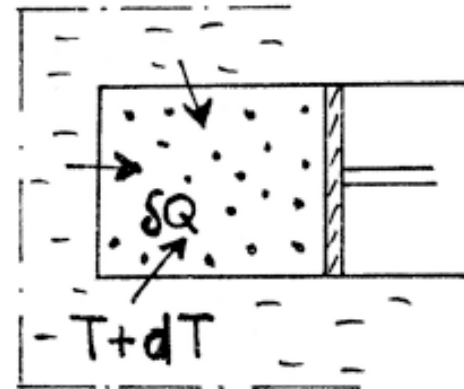
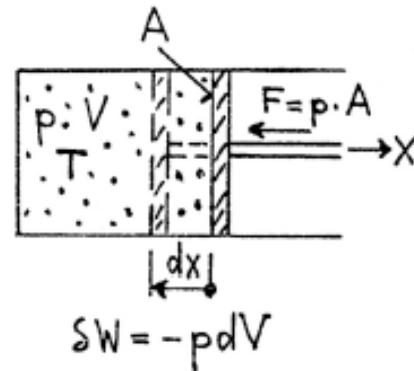
### Wichtig:

$\delta Q$  und  $\delta W$  sind Grössen, welche während der Prozessführung auftreten.  $Q$  und  $W$  sind **keine Zustandsgrössen**. Mathematisch ausgedrückt heisst dies:  $dU$  ist ein totales Differential,  $\delta Q$  und  $\delta W$  sind keine totalen Differentiale.

## 5.5 Anwendung des Ersten Hauptsatzes auf das ideale Gas

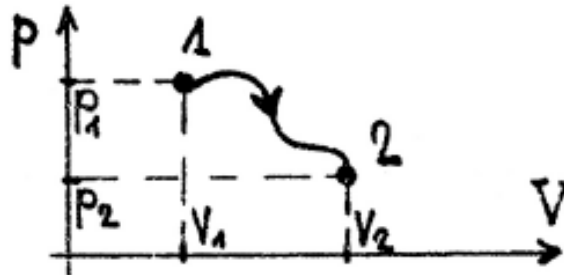
Im Folgenden betrachten wir 1 mol eines idealen Gases, welches sich in einem variablen Volumen (beweglicher Stempel) befindet, also ein **geschlossenes System** bildet. Die **primären Variablen  $p$ ,  $V$  und  $T$**  charakterisieren den Zustand, wobei dieser durch ein Variablenpaar bereits festgelegt ist, die dritte Zustandsgröße folgt aus der Zustandsgleichung  $p \cdot V = R \cdot T$ . Nun können wir den Anfangszustand  $(p, V, T)$  ändern durch Verschieben des Stempels der Fläche  $A$  um  $dx$ , was eine Energiezufuhr  $\delta W = -p \cdot A \cdot dx$  oder  $\delta W = -p \cdot dV$  bedeutet. Wir können aber auch eine Wärmemenge  $\delta Q$  zuführen. Dies geschieht dadurch, dass das System mit einem **Wärmebad** der Temperatur  $T + dT$  umgeben wird. Diese Massnahmen führen auf einen neuen Zustand, dessen innere Energie um  $dU$  geändert hat. Nach dem 1. Hauptsatz ist

$$(30) \quad dU = \delta Q - p \cdot dV.$$



### Zustandsdiagramm:

Da ein Paar von Variablen den Zustand des Systems festlegt, entspricht jeder Zustand einem Punkt in der  $(p, V)$ -,  $(p, T)$ - oder  $(T, V)$ -Ebene. Wir wollen zunächst eine Zustandsänderung im  $(p, V)$ -Diagramm darstellen. Der Anfangszustand 1 sei durch den Punkt  $(p_1, V_1)$ , der Endzustand 2 durch  $(p_2, V_2)$  repräsentiert. Zu 1 und 2 gehören die Temperaturen  $T_1 = p_1 \cdot V_1/R$  bzw.  $T_2 = p_2 \cdot V_2/R$ .



### Reversible Zustandsänderung:

Der Prozess von 1 nach 2 soll aus unendlich vielen, infinitesimalen Schritten im Zustandsdiagramm zusammengesetzt sein, d.h. unendlich langsam über lauter Gleichgewichtszustände ablaufen. In diesem Fall kann der Prozess tatsächlich durch eine Linie von 1 nach 2 dargestellt werden. Diese Art der Prozessführung heisst **reversibel**.

**Irreversible Zustandsänderung:**

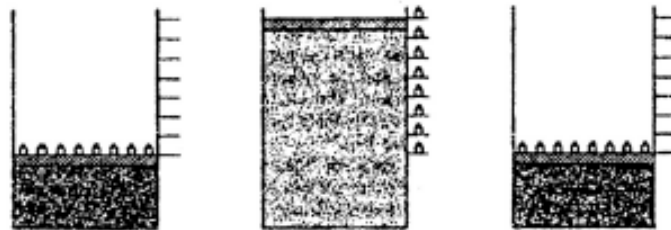
In Wirklichkeit gibt es keine reversiblen Vorgänge im strengen Sinn. Zwischen Anfangs- und Endzustand kann das System nicht im Gleichgewicht sein, weil der Prozess in endlicher Zeit ablaufen muss. Wirkliche Prozesse sind immer **irreversibel**. Das Ausströmen eines Gases in ein grösseres Volumen (s. Kapitel 4) ist ein extremes Beispiel.

Der Begriff des reversiblen Vorgangs kann auch folgendermassen gefasst werden:

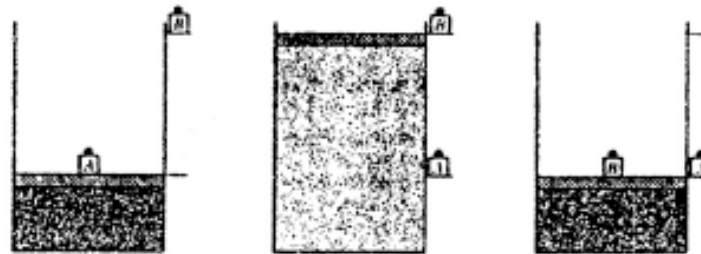
Lässt sich eine Zustandsänderung  $1 \rightarrow 2$  so rückgängig machen ( $2 \rightarrow 1$ ), dass nach Erreichen von 1 in der Natur keine Veränderungen zurückbleiben, dann nennt man den Vorgang einen reversiblen Prozess.

**Beispiel:**

a) Durch horizontales Wegschieben kleiner Gewichte (unendlich viele), lässt man ein Gas sich von  $V_1$  nach  $V_2$  ausdehnen. In umgekehrter Weise wird es wieder komprimiert. Es bleiben keinerlei Veränderungen zurück, also ist der Vorgang  $1 \rightarrow 2$  reversibel.



b) Der Ausgangszustand des Gases ist derselbe, zwei gleiche Gewichte A und B liegen „unten“ bzw. „oben“. Nach Wegschieben von A dehnt sich das Gas rasch aus und pendelt sich auf  $V_2$  ein. Hineinschieben von B bringt das Gas auf das Volumen  $V_1$  zurück. Der Zustand des Gases ist der ursprüngliche, aber die Umgebung ist verändert, indem sich nun A und B „unten“ befinden. Der Vorgang  $1 \rightarrow 2$  ist irreversibel.

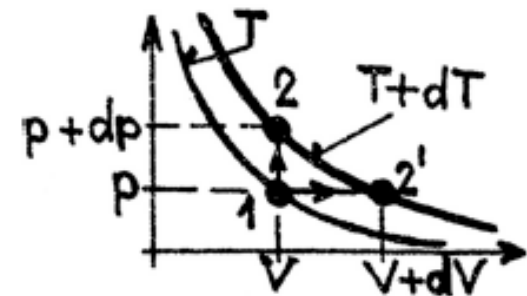


### 5.5.1 Die molaren Wärmekapazitäten $C_V$ und $C_P$ des idealen Gases

Im Allgemeinen wird die innere Energie  $U$  eines Gases von seiner Temperatur und von seinem Volumen abhängen. Im Falle des idealen Gases, wo nach Voraussetzung, ausser beim elastischen Stoss, keine Kräfte zwischen Gasteilchen wirken, besteht  $U$  lediglich aus der kinetischen Energie aller Teilchen und hängt somit nur von  $T$  ab.

$$(31) \quad U = U(T), \quad \text{für das ideale Gas, (} U \text{ ist nicht V-abhängig).}$$

Im  $pV$ -Diagramm sei der Punkt 1 der Anfangszustand  $(p, V, T)$  eines Mol idealen Gases. Durch Zufuhr von Wärme bei konstant gehaltenem Volumen erreichen wir den benachbarten Punkt 2 des Zustandes  $(p + dp, V, T + dT)$ . Dieser Prozess erfordert die Wärmemenge



$$(32) \quad \delta Q = C_V \cdot dT, \quad c_V = \text{molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen.}$$

Nach dem ersten Hauptsatz (29) ist dann wegen  $dV = 0$  die Zunahme der inneren Energie

$$(33) \quad dU = C_V \cdot dT.$$

Der Punkt 2' soll den Zustand  $(p, V + dV, T + dT)$  repräsentieren. Ihn erreichen wir von 1 aus durch Wärmezufuhr bei konstantem Druck. Die erforderliche Wärmemenge ist

$$(34) \quad \delta Q = C_P \cdot dT, \quad c_p = \text{molare Wärmekapazität bei konstantem Druck.}$$

In diesem Fall nimmt die innere Energie zu um

$$(35) \quad dU' = C_P \cdot dT - p \cdot dV.$$

Wegen (31) ist jedoch  $dU = dU'$ , also

$$C_V \cdot dT = C_P \cdot dT - p \cdot dV.$$

In (35) gilt aber, dass  $p \cdot dV = R \cdot dT$  ist (weil  $p = \text{const.}$ ). Somit erhalten wir die Beziehung

$$(36) \quad C_P - C_V = R, \quad \text{für das ideale Gas.}$$

Beachte, dass die Gleichung (33), also  $dU = C_V \cdot dT$  für das ideale Gas immer richtig ist, weil  $U$  nur von  $T$  abhängt.

Die Grösse von  $C_V$  für Gase ergibt sich wie schon beim festen Körper aus dem Aequipartitionsprinzip. Die Zahl der Freiheitsgrade ist 3 für atomare Gase, 5 für zweiatomige Moleküle und 6 für Moleküle aus drei und mehr Atomen. Entsprechend ergeben sich nach der klassischen kinetischen Gastheorie die Werte  $3R/2$ ,  $5R/2$  und  $3R$  für die molaren Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen, was bei Raumtemperatur mit den gemessenen Werten ziemlich gut übereinstimmt.



### 5.5.2 Isotherme Expansion des idealen Gases

Unser Gas sei jetzt ständig in Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur  $T$ . Vergrössern wir in reversibler Weise das Volumen von  $V_1$  auf  $V_2$ , so gibt das System nach aussen Arbeit ab, ohne dass die innere Energie ändert ( $T = \text{const.}$ ). Nach dem ersten Hauptsatz ist dann

$$(37) \quad \delta Q - p \cdot dV = 0.$$

Dies bedeutet, dass die vom System nach aussen abgegebene Arbeit  $W$  durch die Wärmezufuhr aus dem Wärmebad kompensiert wird. Mit  $p = R \cdot T/V$  bei konstantem  $T$  erhalten wir für  $W$ :

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 -p \cdot dV \quad \text{oder} \quad W_{1 \rightarrow 2} = -R \cdot T \int_{V_1}^{V_2} dV/V, \quad \text{somit}$$

$$(38) \quad W_{1 \rightarrow 2} = -R \cdot T \cdot \ln(V_2/V_1), \quad \text{Arbeit bei isothermer Expansion.}$$

Und wegen (37),

$$(39) \quad Q_{1 \rightarrow 2} = R \cdot T \cdot \ln(V_2/V_1), \quad \text{Wärmezufuhr bei isothermer Expansion.}$$

### 5.5.3 Adiabatische Zustandsänderung

Das System sei nun durch Wände abgegrenzt, welche isolieren, also keinerlei Wärmeaustausch mit der Umgebung zulassen ( $\delta Q = 0$ ). Auf welcher Kurve liegen nun die Zustandspunkte im pV-Diagramm, die bei einer adiabatischen und reversiblen Kompression (oder Expansion) durchlaufen werden? Da  $\delta Q = 0$  ist, hat der erste Hauptsatz die Form

$$dU = -p \cdot dV.$$

Eliminieren wir  $p$  mit Hilfe der Zustandsgleichung und benützen wir (33), so folgt

$$C_V \cdot dT = -R \cdot T \cdot dV/V \quad \text{und} \quad dT/T = -(R/C_V) \cdot dV/V.$$

Integration ergibt

$$\ln(T_2/T_1) = \ln(V_2/V_1)^{-(R/C_V)}. \quad \text{Mit } (R/C_V) = (C_P/C_V) - 1 \text{ aus (36)}$$

und  $\gamma = C_P/C_V$  haben wir

$$T_1 \cdot V_1^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_2^{\gamma-1} \quad \text{oder}$$

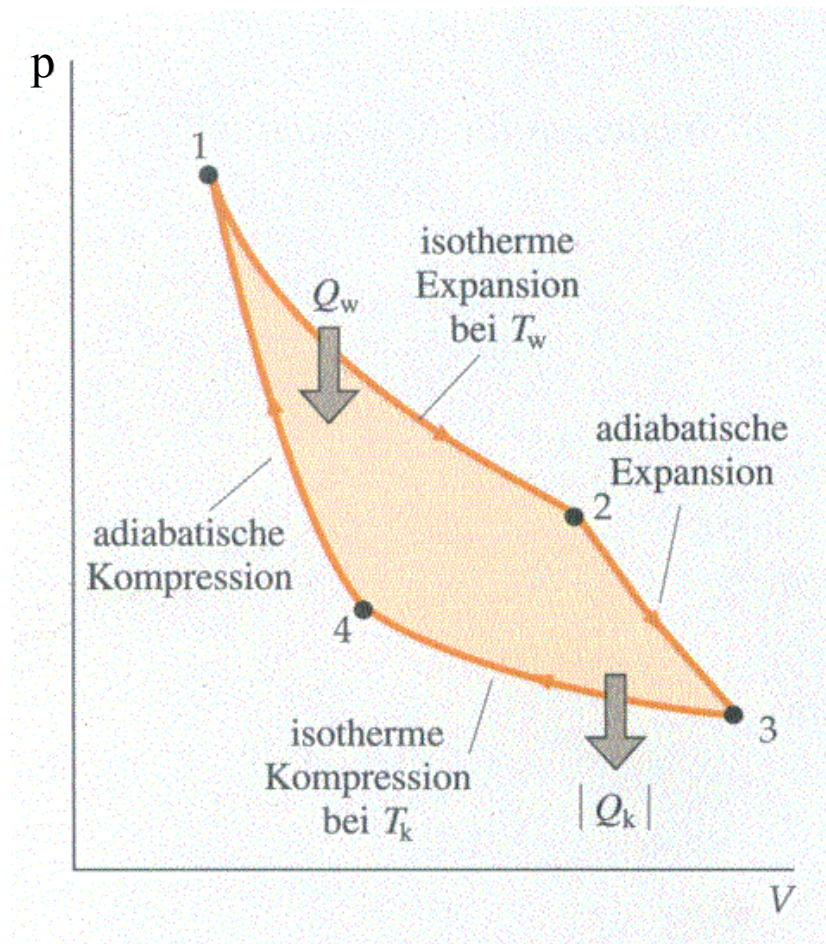
$$(40) \quad T \cdot V^{\gamma-1} = \text{const.}, \quad \text{Adiabate im TV-Diagramm.}$$

Daraus erhält man mit  $T = p \cdot V/R$

$$(41) \quad p \cdot V^\gamma = \text{const.}, \quad \text{Adiabate im pV-Diagramm.}$$

Da  $\gamma = C_P/C_V$  grösser als 1 ist, z.B.  $\gamma = 1.40$  für Luft (warum?), bedeutet (41), dass  $p$  auf der Adiabate mit wachsendem  $V$  schneller abnehmen muss als auf der Isotherme  $p = R \cdot T/V$ . Die verlaufen also im pV-Diagramm steiler als die Isothermen.

# Carnot-Kreisprozess im p-V-Diagramm



### 5.5.4 Der Carnot-Kreisprozess mit dem idealen Gas

Der Carnot-Prozess ist ein reversibel geführter Kreisprozess, dessen Abbild im pV-Diagramm aus zwei isothermen und zwei adiabatischen Kurvenstücken besteht. Wir wollen als Arbeitssubstanz 1 mol ideales Gas wählen, den Kreisprozess  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$  betrachten und die dem System dabei zugeführten Wärmemengen  $Q_1$  und  $Q_2$  sowie die Arbeit  $W = \oint -p \cdot dV$  berechnen. Bei der isothermen Expansion  $1 \rightarrow 2$  wird dem System nach (39) die Wärmemenge

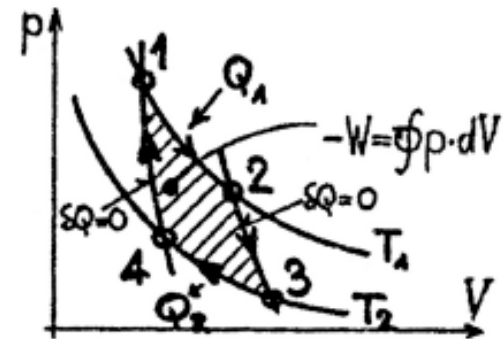
$$(42) \quad Q_1 = R \cdot T_1 \cdot \ln(V_2/V_1)$$

zugeführt, d.h. dem Wärmereservoir der Temperatur  $T_1$  entnommen. Bei der isothermen Kompression  $3 \rightarrow 4$  wird die positive Wärmemenge

$$-Q_2 = R \cdot T_2 \cdot \ln(V_3/V_4)$$

dem Gas entzogen, d.h. ans Wärmebad der Temperatur  $T_2$  abgegeben. Weil die Punktepaare 2 und 3, bzw. 1 und 4 auf Adiabaten liegen und Schnittpunkte mit den Isothermen  $T_1$  und  $T_2$  sind, folgt aus (40) für die Volumenverhältnisse:  $V_2/V_3 = V_1/V_4$  oder  $V_2/V_1 = V_3/V_4$ . Die dem System während eines Zyklus zugeführte Wärmemenge  $\oint \delta Q = Q_1 + Q_2$  wird dann

$$(43) \quad Q_1 + Q_2 = R \cdot (T_1 - T_2) \cdot \ln(V_2/V_1).$$



Daraus ergibt sich durch Anwendung des ersten Hauptsatzes sofort die Arbeit  $W = \oint -p \cdot dV$ , denn  $\oint dU = 0$  (die innere Energie  $U$  ist eine Zustandsgrösse) bedeutet wegen (29) auch:  $W = -\oint \delta Q$ , d.h:

$$(44) \quad W = -(Q_1 + Q_2) \quad \text{oder} \quad W = -R \cdot (T_1 - T_2) \cdot \ln(V_2/V_1).$$

$W$  ist hier negativ, in jedem Zyklus wird die mechanische Arbeit  $-W$  nach aussen abgegeben. Der Prozess kann beliebig oft wiederholt werden; wir haben eine **Wärmekraftmaschine**. Das Verhältnis  $\eta = -W/Q_1$  von abgegebener Arbeit zu hineingesteckter Wärmemenge bezeichnen wir als Wirkungsgrad. Aus (42) und (44) erhalten wir den **Carnot-Wirkungsgrad**

$$(45) \quad \eta = 1 - T_2/T_1 \quad \text{oder} \quad \eta = 1 + Q_2/Q_1$$

und daraus die Beziehung  $T_2/T_1 = -Q_2/Q_1$ , also

$$(46) \quad Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0.$$

Aus (45) lesen wir ab, dass  $\eta < 1$  umso grösser ist, je grösser die Temperaturdifferenz  $T_1 - T_2$  der Wärmereservoirs ist. Ferner geht daraus hervor, dass die zugeführte Wärme  $Q_1$  niemals vollständig in mechanische Energie verwandelt werden kann. Wird der Kreisprozess in umgekehrter Richtung durchlaufen, ändern  $Q_1$ ,  $Q_2$  und  $W$  ihr Vorzeichen (bei gleich bleibenden Beträgen), es liegt eine **Wärmepumpe oder Kältemaschine** vor, welche mit  $W$  angetrieben wird,  $|Q_2|$  einem Reservoir der Temperatur  $T_2$  entzieht und  $|Q_1|$  an den Wärmespeicher der höheren Temperatur  $T_1$  abgibt.  $|Q_1|/W = 1/\eta$  nennt man die Leistungsziffer der Wärmepumpe ( $= T_1/(T_1 - T_2)$ ).

Exp: Stirling-Motoren und Kältemaschine

# Stirling Motor



1815 von James und Robert Stirling erfunden

Seit den 80er Jahren: Modelle mit Temperaturdifferenzen  $< 20^{\circ}\text{C}$

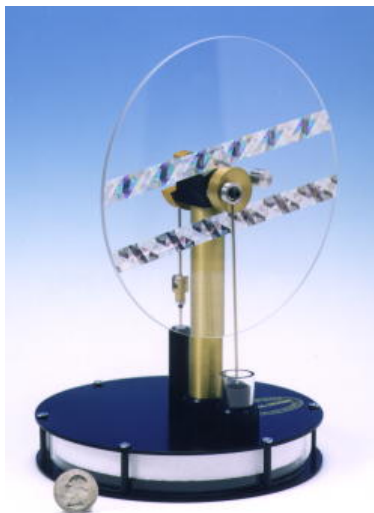
Kommt nahe an den theoretischen Carnot Wirkungsgrad

D.h. kann Wärme  $Q$  optimal in mechanische Arbeit  $W$  umwandeln

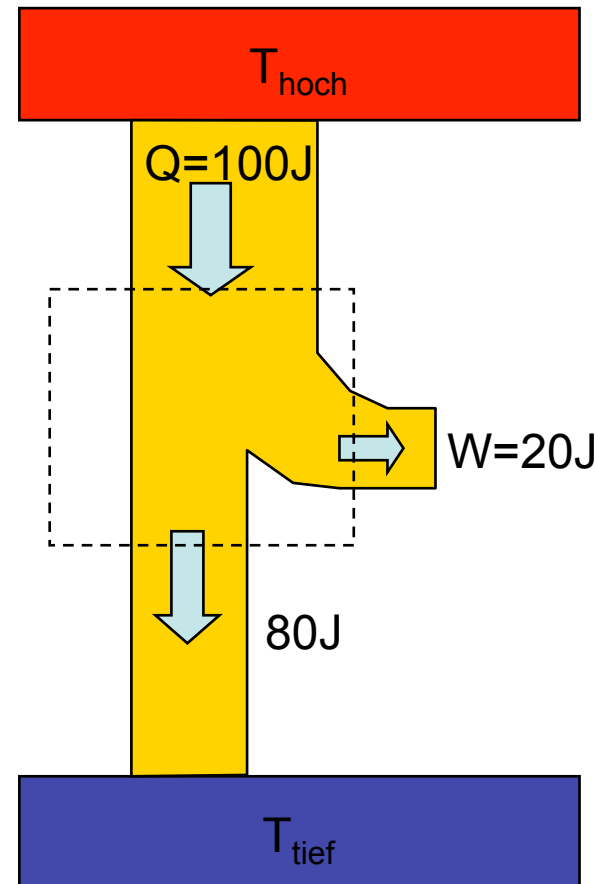
$$\text{Wirkungsgrad} = W/Q = 1 - T_{\text{tief}}/T_{\text{hoch}}$$

$$\text{Bsp: } T_{\text{hoch}} = 100^{\circ}\text{C}; T_{\text{tief}} = 20^{\circ}\text{C}$$

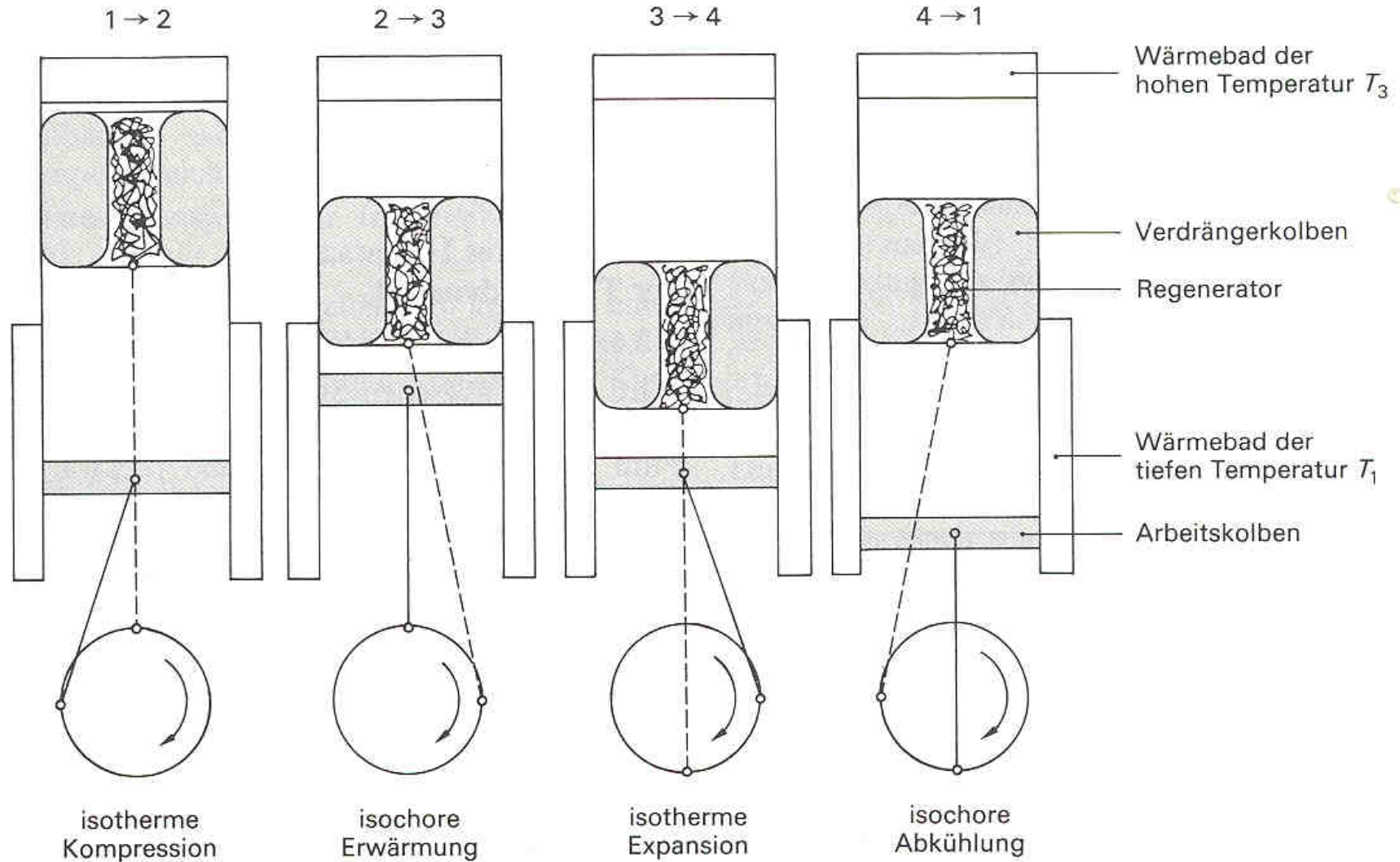
$$\text{Wirkungsgrad} = 20\%$$



$$1\text{kal} = 4.18\text{Joule}$$



# Stirling Motor





# Stirling Blockheizkraftwerk

## **solo STIRLING 161**

### **micro WKK-Modul (Wärme-Kraft-Kopplung)**

Der Stirling-Motor treibt einen Dreiphasen-Stromgenerator an. Die durch den Betrieb entstandene Abwärme wird als Heizung genutzt. Somit beinhaltet dieses Modul die Strom- und Wärmeerzeugung. Die Maschine ist äusserst geräuscharm.



2-9 kW (elektrisch) bzw. 8-24 kW (thermisch)  
besonders für mittlere bis große Immobilien  
aus dem Wohn-, Gewerbe-, Kommunal- und  
Industriebereich

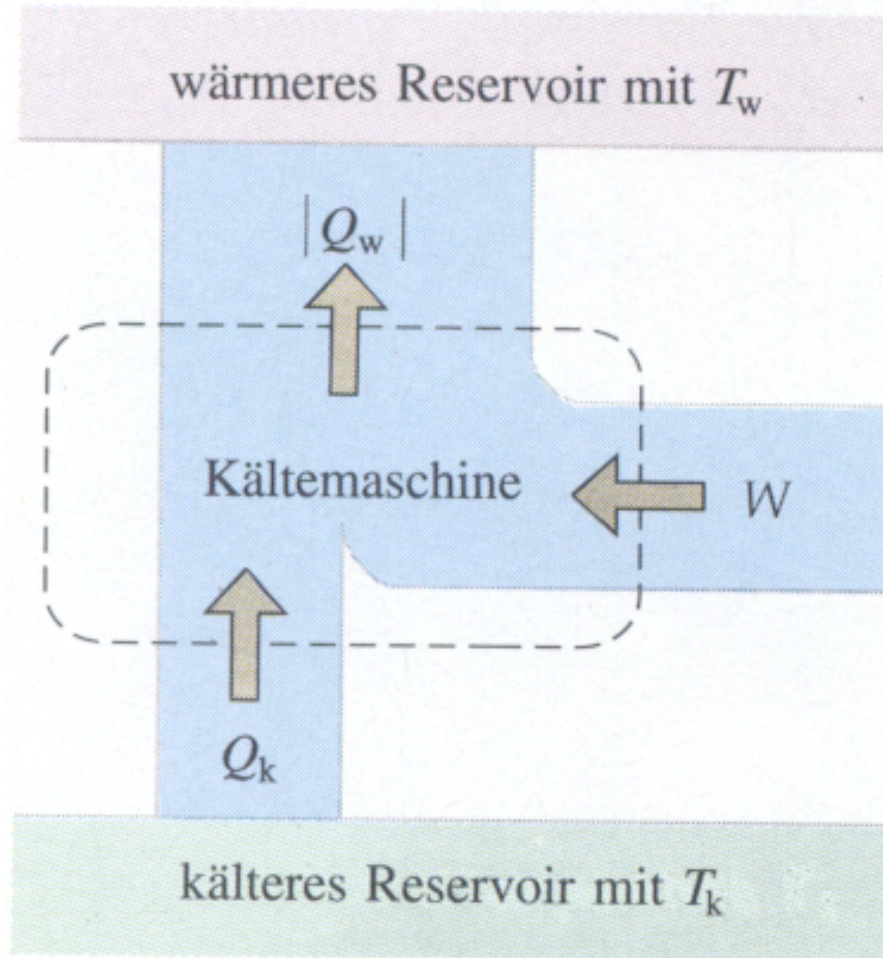
Regio:  
3 Stirlingmotoranlagen von EBM  
realisiert

# Sonnenkollektoren: Stirlingmotoren werden zur Stromproduktion verwendet



Andalusien, Spanien

# Wärmepumpe und Kältemaschine



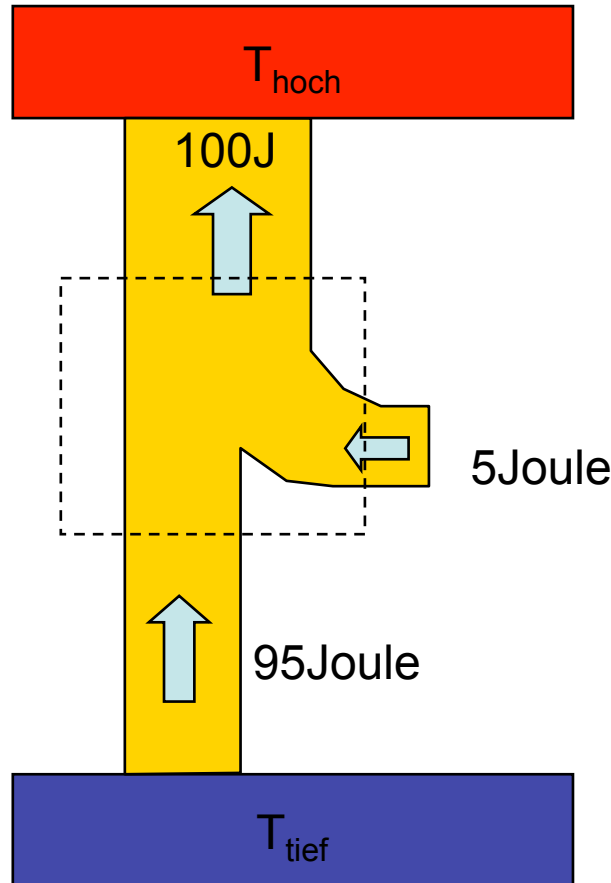
Wärmepumpe:

Höheres Wärmebad wird  
Zum Heizen benutzt

Kältemaschine (Kühlschrank)

Tieferes Wärmebad  
Wird zum Kühlen  
benutzt

# Leistungsziffer der Wärmepumpe



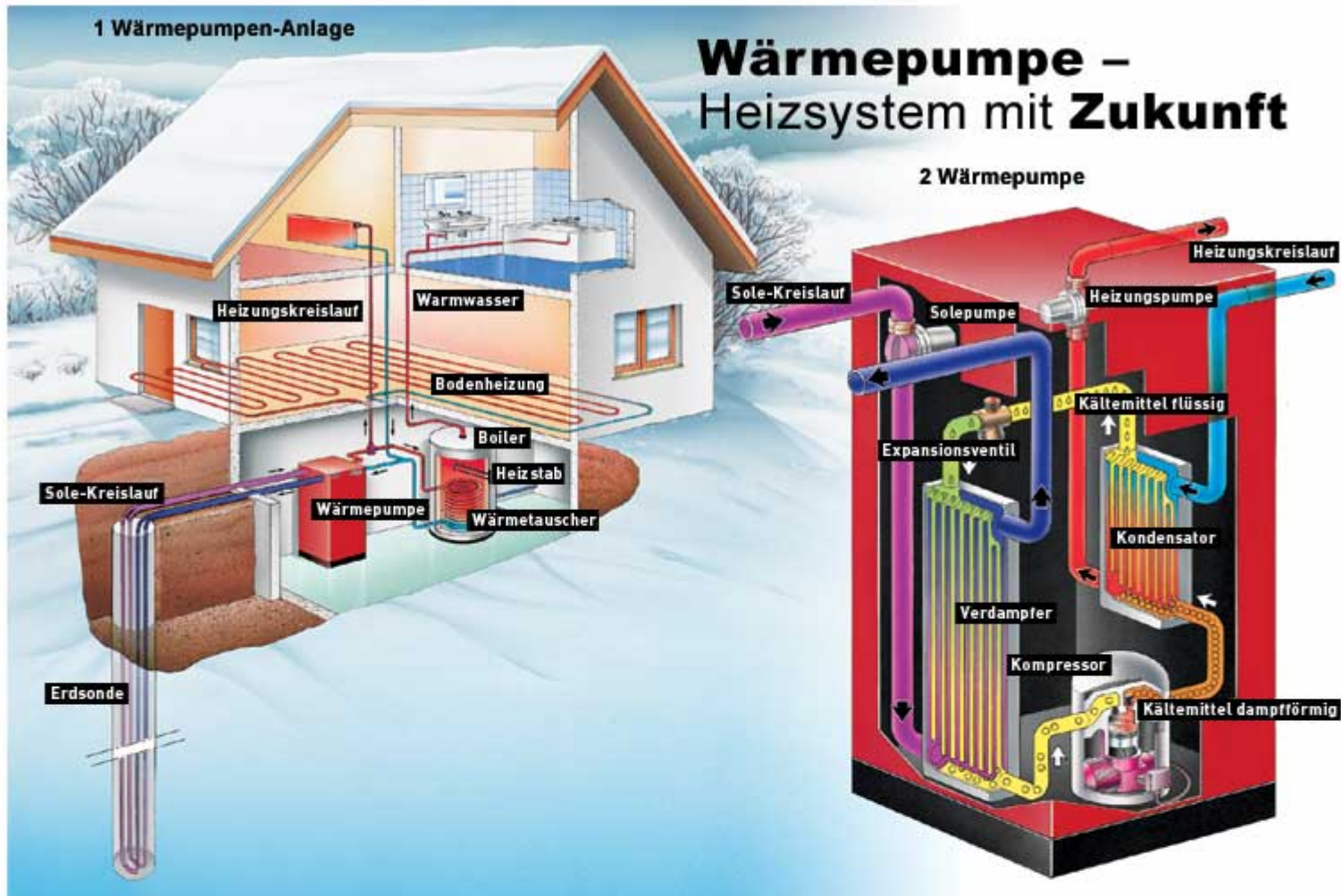
$$\text{Leistungsziffer} = Q/W = T_{\text{hoch}} / (T_{\text{hoch}} - T_{\text{tief}})$$

Bsp:  $T_{\text{hoch}} = 20^{\circ}\text{C}$   
 $T_{\text{tief}} = 5^{\circ}\text{C}$

Leistungsziffer = 20

( $0^{\circ}\text{C} = 273\text{K}$ )

# Wärmepumpe



CH: 80'000 Wärmepumpen BL: 3200 WPs (100 neue WPs pro Jahr)

## 5.6 Der Zweite Hauptsatz

Der erste Hauptsatz (29) drückt die Tatsache aus, dass die Gesamtenergie eines abgeschlossenen Systems erhalten bleibt. d.h.  $dU = 0$ . wenn  $\delta O = 0$  und  $\delta W = 0$ . Eine Maschine, welche dem ersten Hauptsatz widerspräche, wäre ein **Perpetuum Mobile erster Art**.

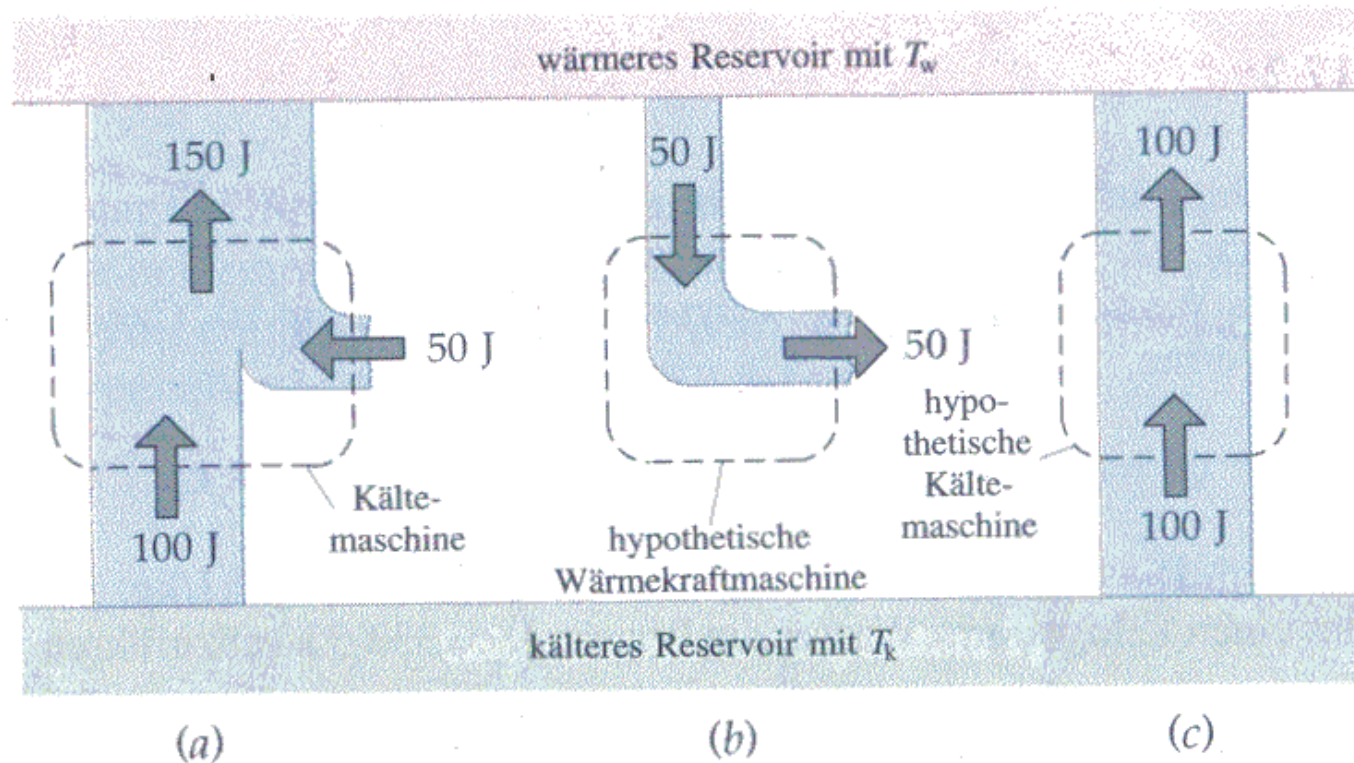
Der zweite Hauptsatz macht eine Aussage über die **Richtung**, in welcher Prozesse ablaufen und trägt der Erfahrung Rechnung, dass Vorgänge denkbar sind, die zwar dem ersten Hauptsatz nicht widersprechen würden, aber trotzdem nie beobachtet werden. Zum Beispiel ist noch nie beobachtet worden, dass ein Stab spontan an einem Ende immer heißer wird, am andern Ende dafür immer kälter, auch wenn die Gesamtenergie dabei nicht ändern würde. Wir wollen drei verschiedene, aber äquivalente Formulierungen des zweiten Hauptsatzes geben:

a) Es gibt keine periodische Maschine, die nichts anderes bewirkt, als ein einziges Wärmebad abzukühlen und die entzogene Wärme in Form mechanischer Arbeit nach aussen abzugeben (**Perpetuum Mobile zweiter Art**).

b) Der Carnot-Wirkungsgrad  $\eta = 1 - T_2/T_1$  ist der bestmögliche Wirkungsgrad einer Wärmekraftmaschine.

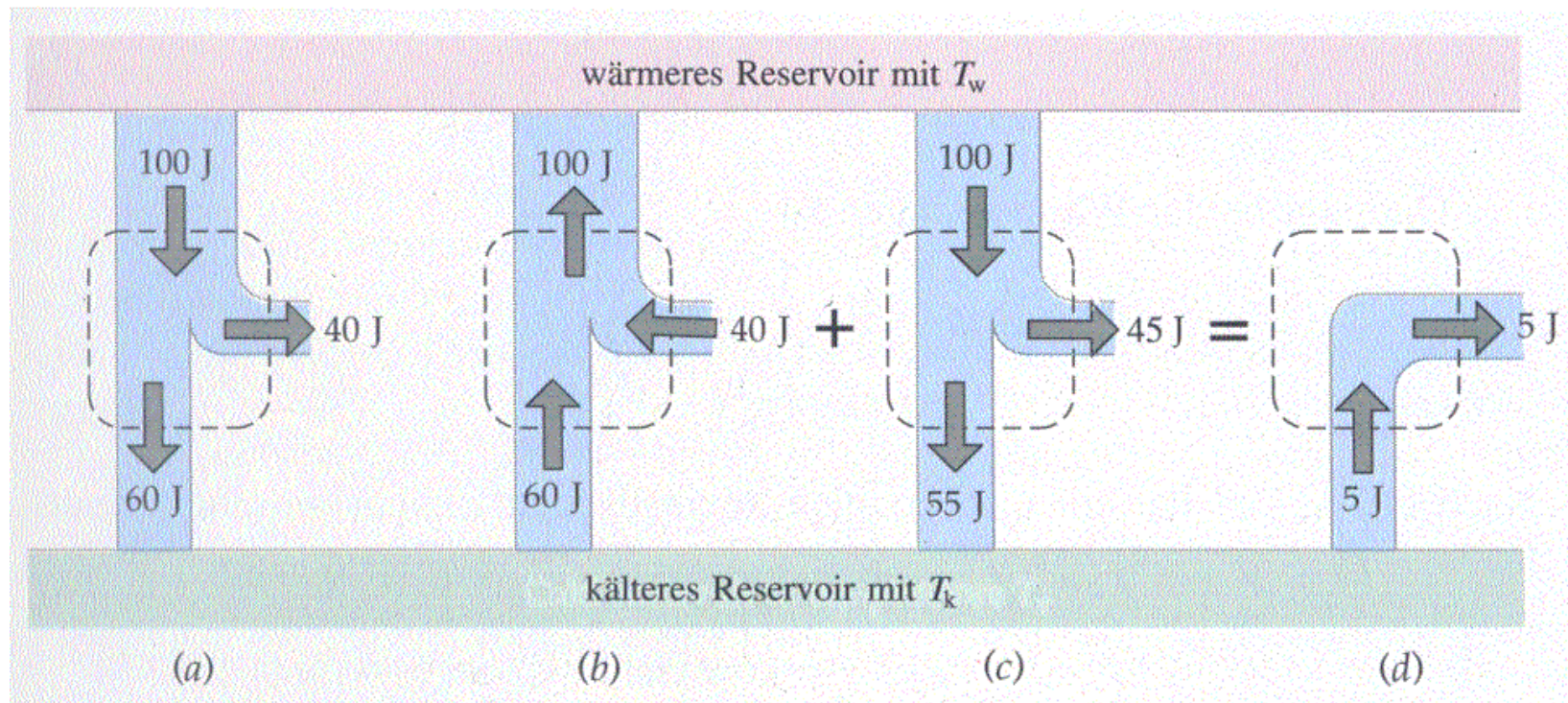
c) Es existiert eine Zustandsfunktion  $S$ , die Entropie. Sie ist definiert durch:  $dS = \delta Q_{REV.}/T$ . Bei Zustandsänderungen in **abgeschlossenen Systemen** kann die Entropie nicht abnehmen:  $dS \geq 0$ .

# Zum 2. Hauptsatz



Hypothetische Wärmekraftmaschine welche nur Wärme aus einem Reservoir bezieht, kann mit Kältemaschine kombiniert werden, sodass effektiv Wärme vom kalten ins warme Reservoir fließen würde.

# Carnot-Wirkungsgrad einer beliebigen Substanz

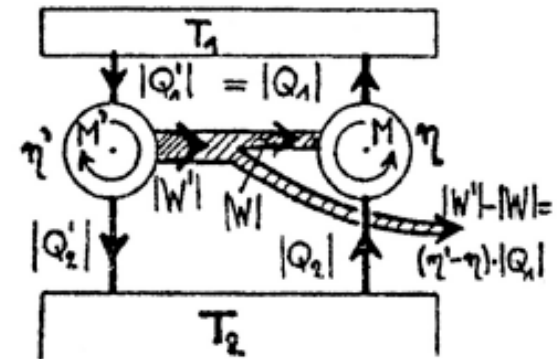


Um den 2. Hauptsatz nicht zu verletzen muss auch eine beliebige Substanz den Carnot-Wirkungsgrad haben



### 5.6.1 Der Carnot-Prozess mit einer beliebigen Substanz

Der Ausdruck (45) für den Wirkungsgrad  $\eta$  einer reversiblen Carnot-Maschine  $M$  gilt zunächst nur, wenn als Arbeitsmittel ein ideales Gas verwendet wird. Es stellt sich nun die Frage nach dem Wirkungsgrad  $\eta'$  einer reversiblen Carnot-Maschine  $M'$ , die mit einer beliebigen Substanz arbeitet. Wir nehmen einmal an, es sei  $\eta' > \eta = 1 - T_2/T_1$ . Jetzt betreiben wir  $M'$  als Wärmekraftmaschine zwischen den Wärmereservoirs der Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ . Von der Arbeit  $|W'| = \eta' \cdot |Q'_1|$  zweigen wir den Anteil  $(\eta/\eta') \cdot |W'| = |W|$  zwecks Antrieb von  $M$  als Wärmepumpe ab. Dann wird  $|Q_1| = |Q'_1|$ , d.h. das Wärmebad der Temperatur  $T_1$  wird nicht abgekühlt.



Die Arbeitsdifferenz  $|W'| - |W| = (\eta' - \eta) \cdot |Q_1|$  kann nach aussen abgegeben werden. Nach dem ersten Hauptsatz ist  $|W'| - |W| = |Q_2| - |Q'_2|$ , also gleich der dem Wärmebad der Temperatur  $T_2$  entzogenen Wärme. Im Widerspruch zur Formulierung a) des zweiten Hauptsatzes, haben wir ein perpetuum mobile zweiter Art erhalten. Die Annahme  $\eta' > \eta$  kann also nicht zutreffen.  $\eta' < \eta$  führt auf denselben Widerspruch, weil wir dann die Rollen von  $M$  und  $M'$  nur zu vertauschen brauchen. Daraus folgt zwingend, dass  $\eta' = \eta$  sein muss.

**Für jeden reversiblen Carnot-Prozess gilt unabhängig von der verwendeten Arbeitssubstanz:**

$$(47) \quad \eta = 1 - T_2/T_1 \quad \text{oder} \quad \eta = 1 + Q_2/Q_1 \quad \text{und folglich auch}$$

$$(48) \quad Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0.$$

## 5.6.2 Carnot-Prozess und thermodynamische Temperaturskala

Die Gleichungen (47) und (48) lassen eine Temperaturdefinition zu, welche von keinerlei Materialeigenschaften abhängt. Wir legen fest, die Temperatur des Tripelpunktes von Wasser sei  $T_0 = 273.16$  K. Jetzt können wir im Prinzip jede andere Temperatur  $T$  mit Hilfe einer Carnot-Maschine bestimmen,

indem wir diese zwischen  $T$  und  $T_0$  betreiben und den Wirkungsgrad  $\eta = -W/Q_1$  messen. Zum Beispiel folgt für  $T > T_0$  aus (47):

$$T = 273.16/(1 - \eta).$$

$Q_1$  könnte etwa so bestimmt werden, dass man das Wärmebad elektrisch derart beheizt, dass  $T$  bei arbeitender Carnot-Maschine konstant bleibt (die Konstanz von  $T$  kann mit einem ungeeichten Pt-Widerstandsthermometer festgestellt werden). Die notwendige elektrische Energie wäre äquivalent  $Q_1$ . Man nennt die so definierte Temperatur die **thermodynamische Temperatur** (Lord Kelvin, 1848); sie ist identisch mit der in Kelvin gemessenen absoluten Temperatur des fiktiven idealen Gasthermometers (siehe S.113), kommt aber, im Gegensatz zu diesem, ohne Forderung nach speziellen Stoffeigenschaften aus.

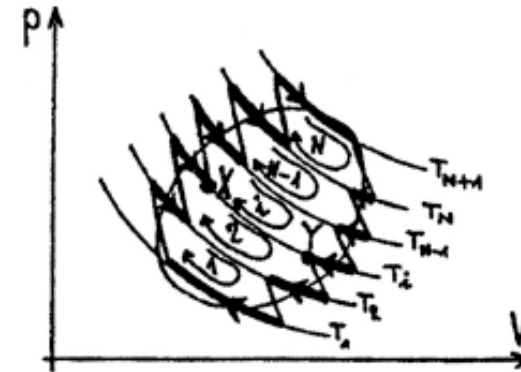
### 5.6.3 Die Entropie S

Die Unmöglichkeit des perpetuum mobile zweiter Art hat verlangt, dass beim reversiblen Carnot-Kreisprozess die Gleichung (48) gilt, also die Summe der „reduzierten Wärmen“  $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$  ist. Etwas kompakter können wir schreiben:

$$(49) \quad \oint_{\text{Carnot}} \delta Q(\text{rev})/T = 0.$$

Nun lässt sich die Gültigkeit von (49) auch im Falle eines beliebigen reversibel geführten Kreisprozesses beweisen, wenn man diesen in eine Summe von Carnot-Prozessen zerlegt, deren Isothermen zu Temperaturen gehören, welche sich um infinitesimale Werte  $dT$  unterscheiden. Auf jeden der  $N$  Teilprozesse (C.P.) wenden wir (49) an und bilden die Summe

$$\sum_{i=1}^N \oint_{i\text{-ter C.P.}} \delta Q(\text{rev})/T = 0.$$



Die Integrationsbeiträge entlang den gemeinsamen, isothermen Wegstücken X-Y zweier Teilprozesse heben sich auf, weil sie entgegengesetzte Vorzeichen haben (isotherme Expansion, bzw. Kompression). Es bleiben nur die Beiträge von den in der Figur stark ausgezogenen isothermen Wegstücken übrig. Mit  $n \rightarrow \infty$  wird jeder allgemeine reversible Kreisprozess beliebig gut approximiert, so dass gilt:

$$(50) \quad \oint \delta Q(\text{rev})/T = 0, \quad \text{in jedem reversibel geführten Kreisprozess.}$$

Dieser Ausdruck bedeutet, dass der Integrand  $\delta Q(\text{rev})/T$  ein totales Differential ist, oder mit andern Worten: es existiert eine Zustandsgröße  $S$ , welche definiert ist durch

$$(51) \quad dS = \delta Q(\text{rev})/T, \quad \text{Definition der Entropie } S.$$

$S$  ist differentiell definiert, daher nur bis auf eine Konstante bestimmt (analog der potentiellen Energie). Diese Unbestimmtheit wird durch den dritten Hauptsatz der Wärmelehre (Wärmethem von W. Nernst) behoben, auf den wir hier aber nicht eingehen können.

**Wichtig:**

$\delta Q$  in (51) bedeutet eine **reversibel** zugeführte Wärmemenge, was durch „(rev)“ zum Ausdruck gebracht wird. In der Natur auftretende Prozesse enthalten immer **irreversible Anteile**, anstelle von (50) tritt dann:

$$(52) \quad \oint_{\text{irrev}} \delta Q/T < 0, \quad \text{beim irreversiblen Kreisprozess.}$$

Am speziellen Beispiel der irreversiblen, isothermen Expansion des idealen Gases und anschliessender isothermer, reversibler Kompression zurück zum Anfangszustand, können wir die Richtigkeit von (52) verifizieren. Erfolgt die Ausdehnung von  $V_1$  auf  $V_2$  etwa durch öffnen eines Schiebers (d.h. irreversibel, wie in Kapitel 4, so wird keine Arbeit nach aussen abgegeben und deshalb auch keine Wärme zugeführt. Somit ist  $\int_1^2 \delta Q/T = 0$ . Die reversible, isotherme Kompression von  $V_2$  auf  $V_1$  verlangt Wärmeabgabe an die Umgebung, nämlich  $Q(2 \rightarrow 1) = -R \cdot T \cdot \ln(V_2/V_1) < 0$ , damit wird auch  $\oint \delta Q/T < 0$ . Wenn wir nun einen beliebigen, irreversiblen Prozess vom Zustand 1 zum Zustand 2 auf reversible Weise wieder nach 1 zurückführen, besagt (52):

$$\int_1^2 \delta Q(irrev)/T + \int_2^1 \delta Q(rev)/T < 0.$$

Wegen (51) ist aber  $\int_2^1 \delta Q(rev)/T = S_1 - S_2$ , so dass wir schreiben können:

$$(53) \quad S_2 - S_1 > \int_1^2 \delta Q(irrev)/T.$$

Liegt speziell ein abgeschlossenes System vor, so ist die rechte Seite von (53) null und wir erhalten für  $\Delta S = S_2 - S_1$  die Beziehung

$$(54) \quad \Delta S > 0, \quad \text{für Prozesse im abgeschlossenen System.}$$

$$(54) \quad \Delta S > 0, \quad \text{für Prozesse im abgeschlossenen System.}$$

Dies ist der Inhalt der Formulierung c) des zweiten Hauptsatzes, wonach sich die Entropie eines abgeschlossenen Systems bei einer Zustandsänderung niemals verkleinert. Gleichwertige Formulierungen sind:

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems strebt einem Maximum zu.

Ist ein abgeschlossenes System im thermodynamischen Gleichgewicht, so ist seine Entropie maximal.

Zur Berechnung von Entropieänderungen:

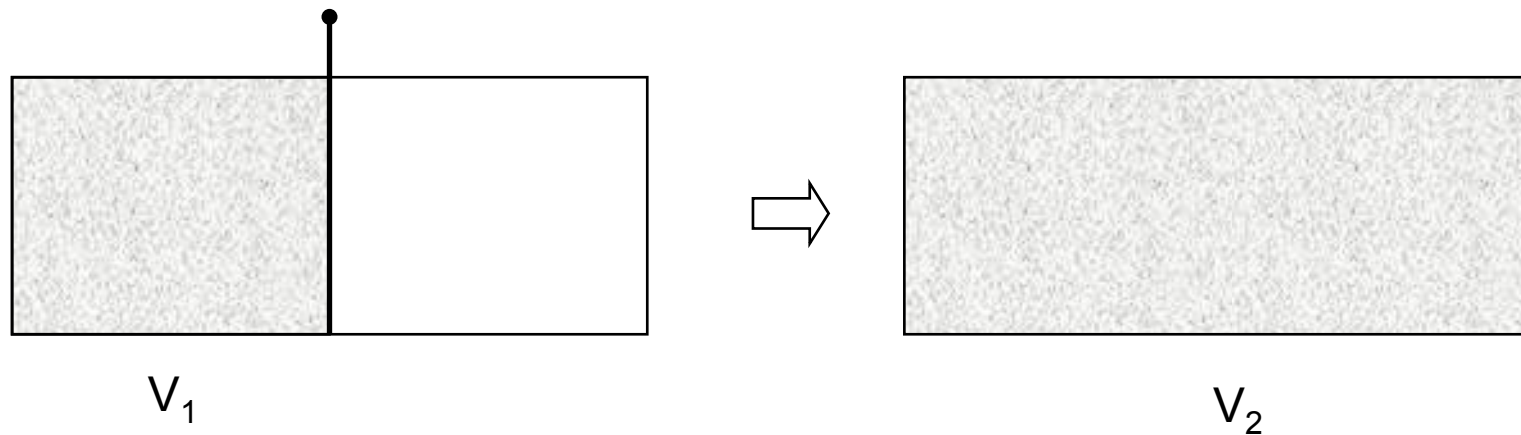
Um die Entropieänderung während eines wirklichen Prozesses zu berechnen, muss man diesen durch einen reversiblen Prozess ersetzen, der zum gleichen Endzustand führt und darauf (51) anwenden.

**Beispiel:**

Im Kapitel 4 (siehe S.117) haben wir 1 mol ideales Gas durch Öffnen eines Schiebers auf irreversible Weise vom Zustand  $(p_1, V_1, T)$  in den Endzustand  $(p_2, V_2, T)$  gebracht. Denselben Endzustand können wir reversibel durch isotherme Expansion herbeiführen. Aus (51) und (37) erhalten wir für die Entropieänderung:

$$\int_1^2 \delta Q(\text{rev})/T = \int_1^2 p \cdot dV/T \quad \text{oder} \quad \Delta S = R \cdot \ln(V_2/V_1).$$

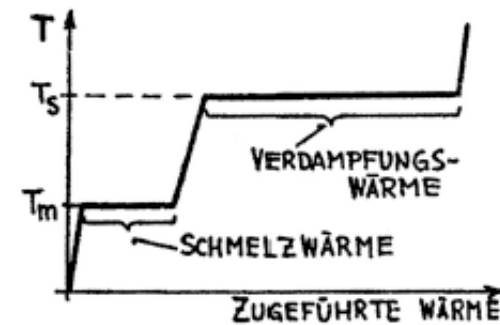
Beachte, dass dieses Resultat für  $V_2 = 2 \cdot V_1$  mit (25) übereinstimmt, wo die Entropie statistisch als  $S = k \cdot \ln P$  gedeutet wurde.





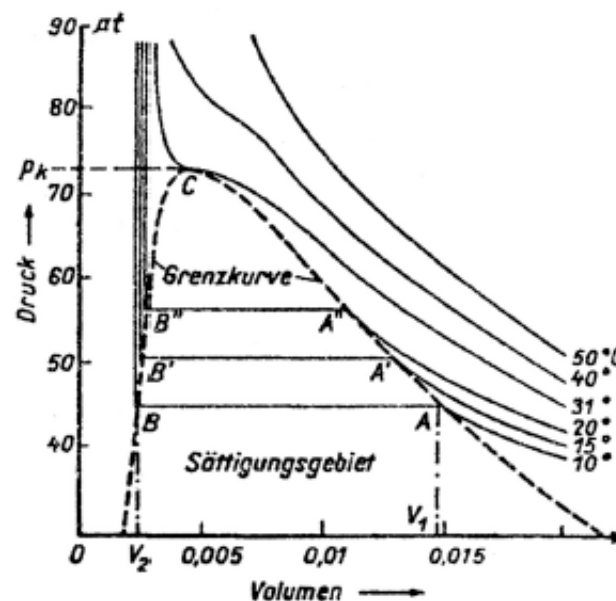
## 5.7 Aggregatzustände

Führen wir einem einheitlichen, kristallinen Festkörper bei gegebenem Druck  $p$  ständig Wärme zu, so steigt seine Temperatur, bis der **Schmelzpunkt** (bzw. **Erstarrungspunkt**)  $T_m$  erreicht ist. Dann bleibt  $T = T_m$  konstant, bis sich alle feste Substanz in Flüssigkeit umgewandelt hat. Bei  $T_m$  stehen **feste Phase** und **flüssige Phase** im Gleichgewicht. Um 1 kg des Stoffes zu schmelzen, muss die **Schmelzwärme** zugeführt werden (Beim Erstarren wird die gleiche Wärmemenge als **Erstarrungswärme** wieder frei.). Weitere Wärmezufuhr lässt die Temperatur bis zum **Siedepunkt** (bzw. **Kondensationspunkt**)  $T_s$  ansteigen. Bei  $T = T_s$  stehen **flüssige** und **dampfförmige Phase** im Gleichgewicht. Um 1 kg Flüssigkeit zu verdampfen, ist die **Verdampfungswärme** erforderlich (sie wird beim Kondensieren des Dampfes als **Kondensat** wieder frei). Die Siedetemperatur ist **druckabhängig**.



### 5.7.1 Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf

Man denke sich ein variables Volumen mit 1 mol Dampf gefüllt (Zylinder mit Stempel). Verkleinert man das Volumen  $V$  bei konstanter Temperatur, so steigt der Druck  $p$  bis zum **Sättigungsdruck** oder **Dampfdruck**  $p_D(T)$ . Nimmt  $V$  weiter ab, kondensiert Dampf zu Flüssigkeit, ohne dass  $p = p_D$  sich ändert (Koexistenzbereich). Ist aller Dampf kondensiert, steigt der Druck rasch an (geringe Kompressibilität der flüssigen Phase). Die Figur stellt die Isothermen von Kohlendioxyd im  $pV$ -Diagramm dar. Mit steigender Temperatur wird der Koexistenzbereich immer schmaler, um schließlich bei der **kritischen Temperatur**  $T_k$  zu verschwinden. Oberhalb  $T = T_k$  lassen sich Flüssigkeit und Dampf nicht mehr unterscheiden. Nur unterhalb von  $T_k$  kann ein Gas durch Erhöhung des Druckes verflüssigt werden. Die Punkte A und B in der Figur geben die Molvolumen von Dampf und Flüssigkeit an. Für  $T = T_k$  fallen A und B im **kritischen Punkt** C zusammen. Flüssigkeit und Dampf haben am kritischen Punkt gleiche Dichte. Druck und Volumen am kritischen Punkt bezeichnet man als **kritischen Druck**  $p_k$  und **kritisches Volumen**  $V_k$ .



Exp: Kritischer Punkt und kritische Opaleszenz

### 5.7.3 Die Van der Waals'sche Zustandsgleichung

Die im vorigen Abschnitt angesprochenen Zustandsflächen realer Stoffe lassen keine geschlossene analytische Darstellung der Form  $f(p, V, T) = 0$  zu. Immerhin ist es Johannes van der Waals gelungen (Dissertation 1873), eine Zustandsgleichung aufzustellen, welche die Verflüssigung der Gase qualitativ wider gibt und die ideale Gasgleichung quantitativ korrigiert. Sie lautet für 1 mol:

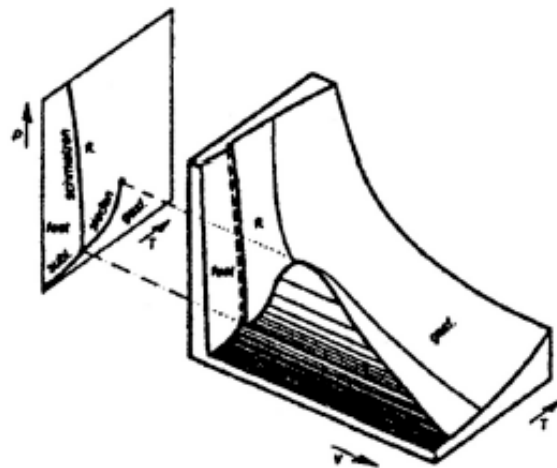
$$(55) \quad (p + a/V^2) \cdot (V - b) = R \cdot T, \quad \text{Van der Waal'sche Gleichung.}$$

Die Parameter  $a$  und  $b$  haben folgende physikalische Bedeutung:  $a$  ist eine Konsequenz der Anziehungskräfte zwischen Molekülen realer Gase die den **Binnendruck**  $a/V^2$  erzeugen, welcher zum kinetischen Druck  $p$  addiert werden muss;  $b$  ist das **Kovolumen** oder das Eigenvolumen der Moleküle, welches auch bei noch so grossem Druck  $p$  stets vorhanden sein wird. Ausmultipliziert ergibt sich aus (55) bei festem  $p$  und  $T$  eine Gleichung dritten Grades in  $V$ , d.h. jede Isotherme wird durch eine Gerade  $p = \text{const.}$  entweder in drei Punkten oder in einem Punkt geschnitten. Zwischen den Punkten A und C in untenstehender Figur verläuft die Isotherme nicht wie im Experiment (siehe S.130) und ist zwischen E und D unphysikalisch (zunehmendes Volumen mit zunehmendem Druck). Maxwell hat gezeigt, dass jene horizontale Gerade A-C dem Dampfdruck entspricht, welche aus den theoretischen Schleifen gleiche Flächen abschneidet.

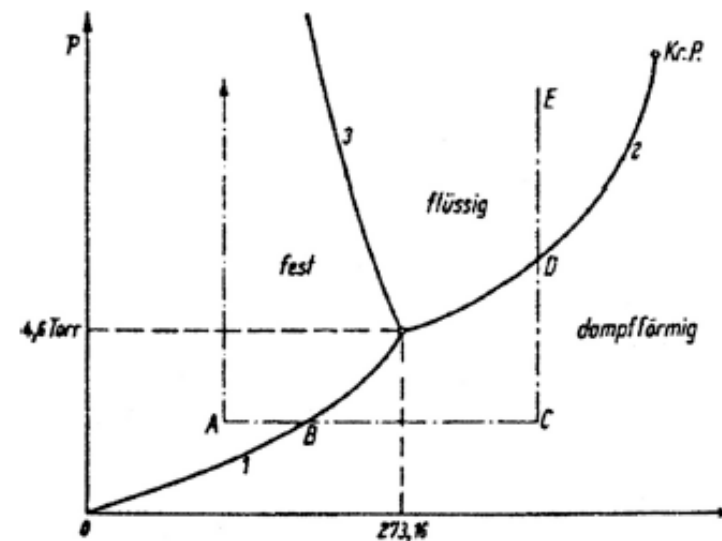
Für die kritische Temperatur fallen beim kritischen Druck die drei reellen Wurzeln der Gleichung zusammen, für höhere Temperaturen gibt es nur noch ein reelles Volumen. Im kritischen Punkt verschwindet die erste und die zweite Ableitung der Isotherme  $T = T_k$  (Wendepunkt und horizontale Tangente). Dadurch lassen sich die van der Waal'schen Konstanten  $a$  und  $b$  aus den experimentell bestimmten kritischen Daten  $p$ ,  $V_k$  und  $T_k$  berechnen:

## 5.7.2 Zustandsfläche

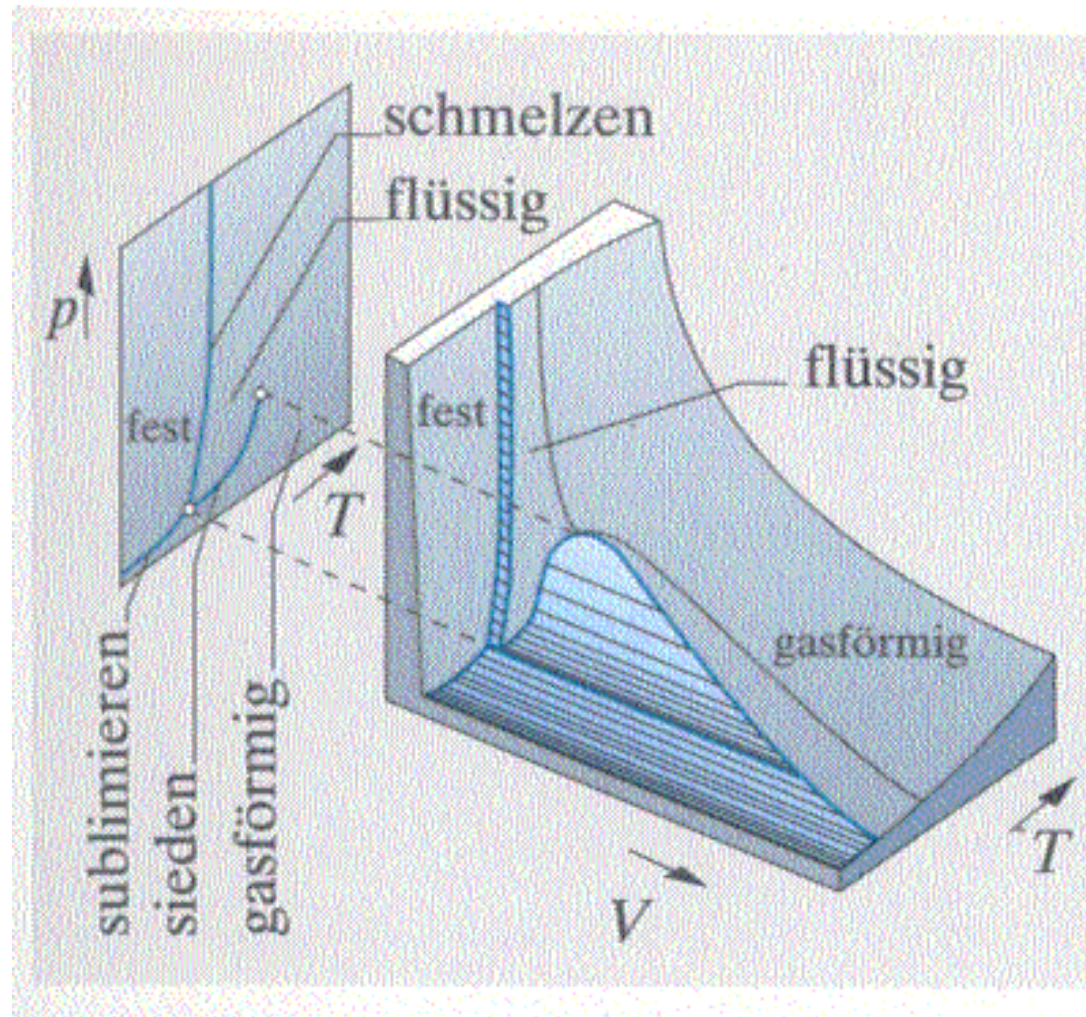
Die Zustandsgleichung  $f(p, V, T) = 0$  eines Stoffes stellt im  $p, V, T$ -Koordinatensystem eine Fläche dar. Neben dem Koexistenzbereich gasförmig-flüssig gibt es auch Bereiche, wo die Phasen fest-flüssig und fest-gasförmig im Gleichgewicht sind. In untenstehender Figur sind die drei Koexistenzbereiche auf der Zustandsfläche schraffiert. Projiziert man die Zustandsfläche auf die  $p, T$ -Ebene, so werden die drei Koexistenzbereiche durch die **Sublimationskurve** (fest-gasförmig), die **Schmelzkurve** (fest-flüssig) und die **Siedekurve** (flüssig-gasförmig) dargestellt. Der **Tripelpunkt** ist der Treffpunkt dieser drei Kurven. In ihm sind alle drei Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht. Druck und Temperatur sind im Tripelpunkt wohldefinierte, vom Stoff abhängige Größen, z.B. für Wasser:  $T = 273.16 \text{ K}$ ,  $p = 613 \text{ Pa}$  ( $= 4.6 \text{ mmHg}$ ).



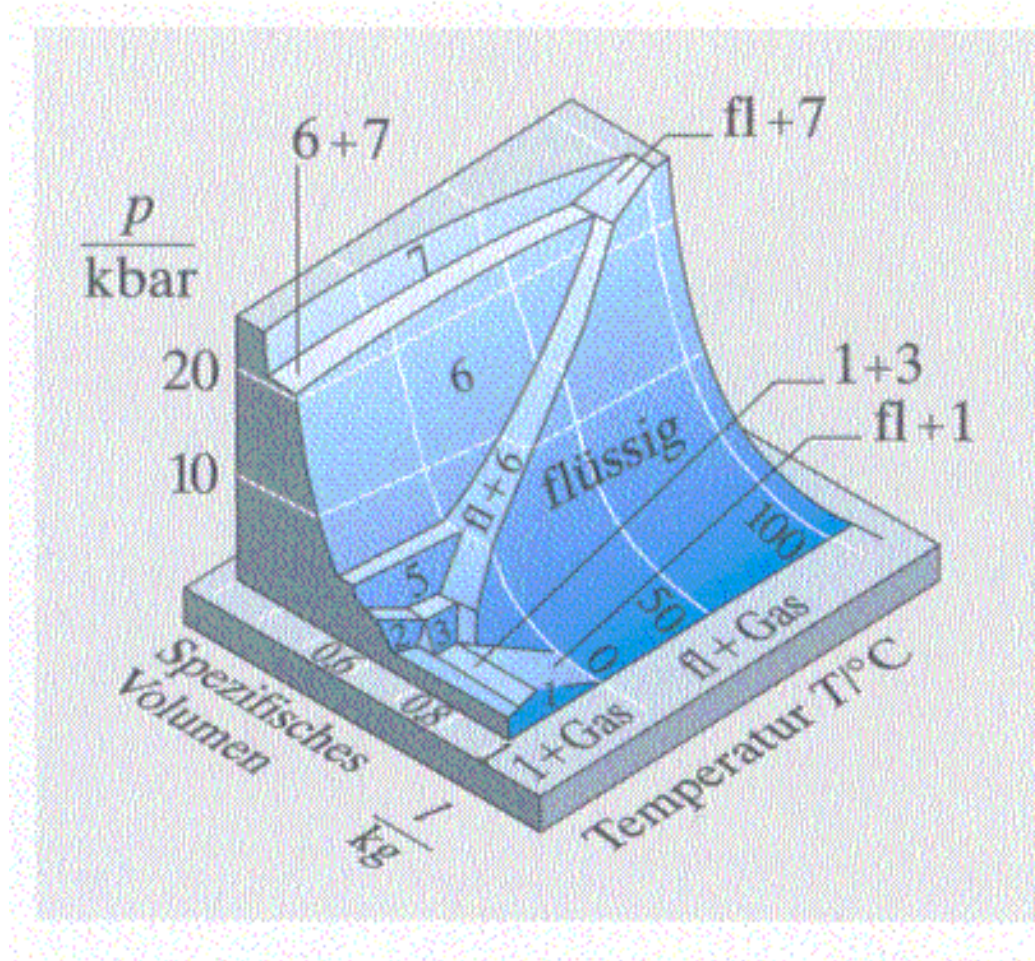
Zustandsdiagramm eines Stoffes wie Wasser, der beim Schmelzen dichter wird und dessen Schmelzkurve infolgedessen nach links geneigt ist



# Zustandsfläche



# Zustandsfläche mit verschiedenen Kristallformen

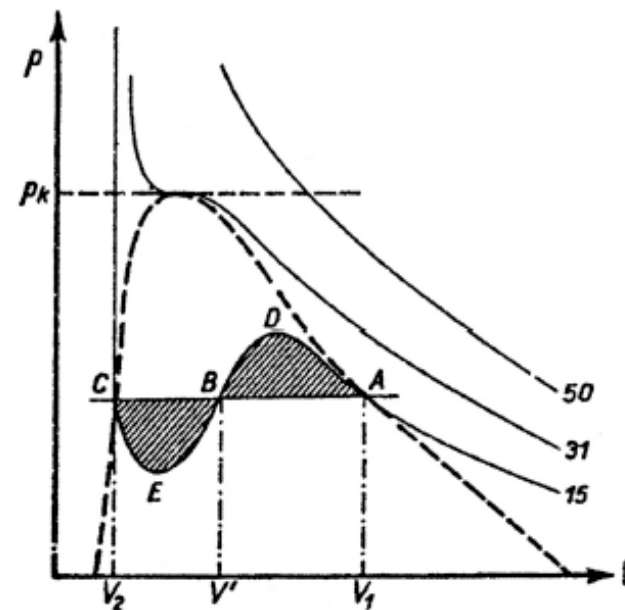


$$(p + a/V^2) \cdot (V - b) = R \cdot T, \quad \text{Van der Waal'sche Gleichung.}$$

$$(56) \quad b = V_k/3, \quad a/b = 27 \cdot R \cdot T_k/8, \quad a/b^2 = 27 \cdot p_k.$$

Konstanten  $a$  und  $b$  einiger Stoffe:

Substanz	$a$ ( $\text{m}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}$ )	$b$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
He	$3.46 \cdot 10^{-8}$	$2.37 \cdot 10^{-5}$
H <sub>2</sub>	$2.56 \cdot 10^{-7}$	$2.70 \cdot 10^{-5}$
O <sub>2</sub>	$1.43 \cdot 10^{-6}$	$3.16 \cdot 10^{-5}$
N <sub>2</sub>	$1.41 \cdot 10^{-6}$	$3.85 \cdot 10^{-5}$
Kr	$2.43 \cdot 10^{-6}$	$3.94 \cdot 10^{-5}$
CH <sub>4</sub>	$2.36 \cdot 10^{-6}$	$4.27 \cdot 10^{-5}$
CO <sub>2</sub>	$3.67 \cdot 10^{-6}$	$4.25 \cdot 10^{-5}$
Cl <sub>2</sub>	$6.81 \cdot 10^{-6}$	$5.60 \cdot 10^{-5}$



Van der Waals-Isothermen eines realen Gases,  $T$  in  $^{\circ}\text{C}$

# Van der Waals Gas

