

---

# Physik IV

Atome, Moleküle, Wärmestatistik

---

**Vorlesungsskript zur Vorlesung im SS 2003**

Prof. Dr. Rudolf Gross

Walther-Meissner-Institut  
Bayerische Akademie der Wissenschaften  
und  
Lehrstuhl für Technische Physik (E23)  
Technische Universität München

Walther-Meissner-Strasse 8  
D-85748 Garching  
Rudolf.Gross@wmi.badw.de



# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>xiii</b>
<b>I Physik der Atome und Moleküle</b>	<b>1</b>
<b>1 Einführung in die Quantenphysik</b>	<b>3</b>
1.1 Der Welle-Teilchen Dualismus . . . . .	4
1.1.1 Dualismus des Lichtes . . . . .	4
1.1.2 Dualismus der Materie . . . . .	6
1.2 Materiewellen und Wellenfunktionen . . . . .	10
1.2.1 Wellenpakete . . . . .	11
1.2.2 Die Heisenbergsche Unschärferelation . . . . .	13
1.2.3 Messprozess und Observable . . . . .	17
1.2.4 Dispersion von Materiewellen . . . . .	17
1.2.5 Gegenüberstellung Quantenphysik – klassische Physik . . . . .	19
1.3 Grundlagen der Quantenmechanik . . . . .	22
1.3.1 Schrödinger-Gleichung und Materiewellen . . . . .	22
1.3.2 Operatoren . . . . .	29
1.3.3 Erwartungswerte . . . . .	33
1.3.4 Eigenwerte und Eigenfunktionen . . . . .	34
1.3.5 Zulässige Operatoren . . . . .	36
1.3.6 Vertiefungsthema: Quantenmechanische Bewegungsgleichung . . . . .	37
1.3.7 Vertiefungsthema: Vertauschungsrelationen und Heisenbergsche Unschärferelation . . . . .	38
1.3.8 Anwendungen . . . . .	40
1.4 Ununterscheidbarkeit . . . . .	41
1.5 Fermionen und Bosonen . . . . .	45

1.5.1	Der Spin von Quantenteilchen . . . . .	45
1.5.2	Quantenteilchen mit ganz- und halbzahligem Spin . . . . .	46
1.6	Austauschsymmetrie und Pauli-Verbot . . . . .	48
1.6.1	Die Austauschsymmetrie . . . . .	48
1.6.2	Das Pauli-Verbot . . . . .	50
1.7	Vertiefungsthema: Zur Axiomatik der Quantenmechanik . . . . .	52
<b>2</b>	<b>Aufbau der Atome</b>	<b>57</b>
2.1	Historisches . . . . .	58
2.2	Experimenteller Nachweis der Existenz von Atomen . . . . .	59
2.3	Größe, Masse und elektrischer Aufbau von Atomen . . . . .	63
2.3.1	Größe von Atomen . . . . .	63
2.3.2	Der elektrische Aufbau von Atomen . . . . .	64
2.3.3	Bestimmung der Atommasse . . . . .	65
2.4	Die Struktur von Atomen . . . . .	69
2.4.1	Geschichtliche Entwicklung . . . . .	69
2.4.2	Grundlagen zu Streuexperimenten . . . . .	71
<b>3</b>	<b>Das Einelektronenatom</b>	<b>81</b>
3.1	Experimentelle Grundlagen . . . . .	82
3.1.1	Spektralanalyse . . . . .	82
3.1.2	Anregung von Atomen . . . . .	83
3.1.3	Das Spektrum des Wasserstoffs . . . . .	84
3.2	Das Bohrsche Atommodell . . . . .	88
3.3	Die Schrödinger-Gleichung für Einelektronenatome . . . . .	94
3.3.1	Schwerpunkt- und Relativbewegung . . . . .	94
3.3.2	Teilchen im kugelsymmetrischen Potenzial . . . . .	96
3.3.3	Winkelabhängigkeit . . . . .	98
3.3.4	Der Drehimpuls . . . . .	106
3.3.5	Die Radialabhängigkeit . . . . .	113
3.3.6	Quantenzahlen . . . . .	119
3.3.7	Aufenthaltswahrscheinlichkeiten . . . . .	122
3.4	Der Elektronenspin . . . . .	125
3.4.1	Experimentelle Fakten . . . . .	125
3.4.2	Vertiefungsthema: Theoretische Beschreibung des Spins . . . . .	127

<b>4</b>	<b>Das Wasserstoffatom</b>	<b>135</b>
4.1	Experimentelle Befunde . . . . .	136
4.2	Relativistische Korrektur der Energieniveaus . . . . .	137
4.3	Die Spin-Bahn-Kopplung: Feinstruktur . . . . .	139
4.3.1	Der Spin-Bahn-Kopplungsterm . . . . .	139
4.3.2	Der Gesamtdrehimpuls . . . . .	141
4.3.3	Energieniveaus des Wasserstoffatoms bei Spin-Bahn-Kopplung . . . . .	143
4.3.4	Die Feinstruktur beim Wasserstoffatom . . . . .	145
4.4	Die Lamb-Shift . . . . .	148
4.5	Die Hyperfeinstruktur . . . . .	154
4.6	Das Wasserstoffatom im Magnetfeld: Normaler Zeeman-Effekt . . . . .	159
4.6.1	Klassisches Teilchen im Magnetfeld . . . . .	159
4.6.2	Vertiefungsthema: Quantenmechanische Beschreibung . . . . .	165
4.7	Anomaler Zeeman- und Paschen-Back-Effekt . . . . .	168
4.7.1	Der anomale Zeeman-Effekt . . . . .	168
4.7.2	Der Paschen-Back-Effekt . . . . .	172
4.8	Der Stark-Effekt . . . . .	175
4.9	Vollständiges Termschema des Wasserstoffatoms . . . . .	176
4.10	Vertiefungsthemen . . . . .	178
4.10.1	Das Modell des Elektrons . . . . .	178
4.10.2	Vertiefungsthema: Das Korrespondenzprinzip . . . . .	180
<b>5</b>	<b>Wasserstoffähnliche Systeme</b>	<b>185</b>
5.1	$\text{He}^+$ , $\text{Li}^{++}$ und $\text{Be}^{+++}$ . . . . .	186
5.2	Die schweren Wasserstoffisotope . . . . .	187
5.3	Rydbergatome . . . . .	188
5.4	Exotische Atome . . . . .	191
5.4.1	Myonische Atome . . . . .	191
5.4.2	Anti-Wasserstoff . . . . .	193
5.4.3	Positronium . . . . .	194
5.5	Quarkonium . . . . .	196
5.6	Exzitonen . . . . .	196

<b>6</b>	<b>Übergänge zwischen Energieniveaus</b>	<b>199</b>
6.1	Übergangswahrscheinlichkeiten . . . . .	200
6.1.1	Spontane und stimulierte Übergänge . . . . .	200
6.2	Lebensdauer angeregter Zustände . . . . .	205
6.3	Linienbreiten von Spektrallinien . . . . .	208
6.3.1	Natürliche Linienbreite . . . . .	209
6.3.2	Dopplerverbreiterung . . . . .	211
6.3.3	Stoßverbreiterung . . . . .	213
6.4	Übergangsmatrixelemente . . . . .	217
6.4.1	Parität . . . . .	219
6.4.2	Auswahlregeln . . . . .	221
6.4.3	Auswahlregeln für die Bahndrehimpulsquantenzahl – Paritätsauswahlregeln . . .	222
6.4.4	Auswahlregeln für die magnetische Quantenzahl . . . . .	223
6.4.5	Auswahlregeln für die Spinquantenzahl . . . . .	227
6.4.6	Stärke des Dipolübergangs . . . . .	228
6.4.7	Vertiefungsthema: Multipol-Übergänge höherer Ordnung . . . . .	232
6.4.8	Vertiefungsthema: Zwei-Photonen-Übergänge . . . . .	232
6.4.9	Vertiefungsthema: Spektrales Lochbrennen . . . . .	234
<b>7</b>	<b>Mehrelektronenatome</b>	<b>237</b>
7.1	Das Heliumatom . . . . .	238
7.1.1	Die Zentralfeldnäherung . . . . .	239
7.1.2	Symmetrie der Wellenfunktion . . . . .	243
7.2	Numerische Methoden und Näherungsverfahren . . . . .	249
7.2.1	Das Modell unabhängiger Elektronen . . . . .	249
7.2.2	Das Hartree-Verfahren . . . . .	250
7.3	Der Gesamtdrehimpuls . . . . .	252
7.3.1	Die <b>L-S</b> - oder Russel-Saunders-Kopplung . . . . .	252
7.3.2	Die <b>j-j</b> -Kopplung . . . . .	253
7.3.3	Termschema bei L-S-Kopplung . . . . .	255
7.3.4	Beispiele für Drehimpulskopplungen und Termschemata . . . . .	256
7.4	Der Grundzustand des Vielelektronenatoms – Hundzsche Regeln . . . . .	258

7.5	Vertiefungsthema: Atomarer Magnetismus . . . . .	261
7.6	Die Elektronenstruktur von Vielelektronenatomen . . . . .	262
7.6.1	Schalen und Unterschalen . . . . .	263
7.6.2	Aufbau der Atomhülle mit zunehmender Kernladungszahl . . . . .	265
7.6.3	Das Periodensystem der Elemente . . . . .	270
7.7	Spektren der Mehrelektronenatomen . . . . .	273
7.7.1	Termschema des Heliumatoms . . . . .	273
7.7.2	Alkalimetalle . . . . .	275
7.7.3	Erdalkalimetalle . . . . .	278
<b>8</b>	<b>Angeregte Atomzustände</b>	<b>281</b>
8.1	Einfachanregungen . . . . .	283
8.1.1	Anregung und Rekombination durch Stoßprozesse . . . . .	284
8.2	Komplexere Anregungsprozesse . . . . .	286
8.2.1	Anregung mehrerer Elektronen – Autoionisation . . . . .	286
8.2.2	Innerschalenanregungen . . . . .	287
8.3	Röntgenstrahlung . . . . .	289
8.3.1	Erzeugung von Röntgenstrahlung . . . . .	290
8.3.2	Das Röntgenspektrum . . . . .	292
8.3.3	Die Feinstruktur der Röntgenlinien . . . . .	301
8.3.4	Vertiefungsthema: Streuung und Absorption von Röntgenstrahlung . . . . .	303
8.3.5	Vertiefungsthema: Röntgenfluoreszenz . . . . .	307
8.3.6	Vertiefungsthema: Monochromatisierung von Röntgenstrahlung . . . . .	308
<b>9</b>	<b>Moleküle</b>	<b>313</b>
9.1	Das Einelektronen-Molekül — $H_2^+$ -Molekülion . . . . .	316
9.1.1	Die Schrödinger-Gleichung des Einelektronenmoleküls . . . . .	316
9.1.2	Die adiabatische Näherung . . . . .	317
9.1.3	Lösung der elektronischen Wellengleichung . . . . .	318
9.2	Das Vielelektronen-Molekül — $H_2$ -Molekül . . . . .	328
9.2.1	Die Molekülorbitalnäherung . . . . .	328
9.2.2	Die Heitler-London Näherung . . . . .	330

9.2.3	Vergleich der Näherungen . . . . .	332
9.3	Elektronische Zustände zweiatomiger Moleküle . . . . .	335
9.3.1	Symmetrieeigenschaften . . . . .	336
9.3.2	Elektronenkonfiguration und spektroskopische Symbole . . . . .	336
9.3.3	Valenzelektronen . . . . .	339
9.3.4	Vertiefungsthema: Excimere . . . . .	339
9.4	Die Molekülbindung . . . . .	341
9.5	Die Kernbewegung . . . . .	345
9.5.1	Der starre Rotator . . . . .	346
9.5.2	Molekülschwingungen . . . . .	348
9.6	Hybridisierung . . . . .	353
9.6.1	Das Wassermolekül . . . . .	353
9.6.2	sp-, sp <sup>2</sup> - und sp <sup>3</sup> -Hybridisierung . . . . .	354
<b>II</b>	<b>Wärme-statistik</b>	<b>363</b>
<b>10</b>	<b>Grundlagen der Wärmelehre</b>	<b>365</b>
10.1	Systeme, Phasen und Gleichgewicht . . . . .	366
10.1.1	Systeme . . . . .	366
10.1.2	Phasen . . . . .	366
10.1.3	Gleichgewicht . . . . .	367
10.2	Zustandsgrößen . . . . .	369
10.2.1	Definitionen . . . . .	369
10.2.2	Die Temperatur . . . . .	371
10.2.3	Der Druck . . . . .	371
10.2.4	Teilchenzahl, Stoffmenge und Avogadrozahl . . . . .	372
10.2.5	Die Entropie . . . . .	373
10.3	Die thermodynamischen Potenziale . . . . .	374
10.3.1	Prinzip der maximalen Entropie und minimalen Energie . . . . .	374
10.3.2	Innere Energie als Potenzial . . . . .	374
10.3.3	Entropie als thermodynamisches Potenzial . . . . .	375
10.3.4	Die freie Energie oder das Helmholtz-Potenzial . . . . .	375
10.3.5	Die Enthalpie . . . . .	376



10.3.6	Die freie Enthalpie oder das Gibbsche Potenzial . . . . .	377
10.3.7	Die Maxwell-Relationen . . . . .	378
10.3.8	Thermodynamische Stabilität . . . . .	379
10.4	Die kinetische Gastheorie . . . . .	381
10.4.1	Druck und Temperatur . . . . .	381
10.4.2	Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung . . . . .	382
10.4.3	Freiheitsgrade . . . . .	383
10.4.4	Der Gleichverteilungssatz . . . . .	384
10.5	Energieformen, Zustandsänderungen und Hauptsätze . . . . .	385
10.5.1	Energieformen . . . . .	385
10.5.2	Energieumwandlung . . . . .	388
10.5.3	Die Wärmekapazität . . . . .	389
10.5.4	Zustandsänderungen . . . . .	390
10.5.5	Die thermodynamischen Hauptsätzen . . . . .	395
<b>11</b>	<b>Statistische Beschreibung</b>	<b>399</b>
11.1	Grundbegriffe der Statistik . . . . .	401
11.1.1	Wahrscheinlichkeiten . . . . .	401
11.1.2	Mittelwert, Mittelwert der Abweichung, Schwankung . . . . .	402
11.2	Phasenraum und Verteilungen . . . . .	404
11.2.1	Mikro- und Makrozustände . . . . .	404
11.2.2	Der Phasenraum . . . . .	404
11.2.3	Verteilungen . . . . .	405
11.3	Das Spin-1/2 System . . . . .	408
11.3.1	Die Magnetisierung . . . . .	409
11.3.2	Entartung der Zustände . . . . .	410
11.3.3	Statistische Eigenschaften der Magnetisierung . . . . .	412
11.3.4	Die Gauß-Verteilung für große N . . . . .	414
11.3.5	Die Energie des Spin-1/2-Systems . . . . .	415
11.4	Grundlegende Annahmen der Wärmephysik . . . . .	416
11.4.1	Zeitmittel und Scharmittel . . . . .	418
11.5	Systeme in thermischem Kontakt . . . . .	421
11.6	Entropie, Temperatur und chemisches Potenzial . . . . .	428
11.6.1	Entropie . . . . .	428

11.6.2	Statistische Definition der Temperatur . . . . .	430
11.6.3	Statistische Definition des chemischen Potentials . . . . .	430
11.6.4	Der 3. Hauptsatz . . . . .	431
11.6.5	Der 2. Hauptsatz . . . . .	431
11.6.6	Wärmefluss . . . . .	432
11.6.7	Teilchenfluss . . . . .	433
11.6.8	Zusammenhang zwischen statistischen und thermodynamischen Größen . . . . .	434
11.7	Der Zeitpfeil . . . . .	437
11.8	Magnetische Kühlung . . . . .	438
<b>12</b>	<b>Verteilungsfunktionen</b>	<b>445</b>
12.1	Repräsentative Ensemble . . . . .	446
12.1.1	Abgeschlossenes System . . . . .	446
12.1.2	System in Kontakt mit einem Wärmereservoir . . . . .	446
12.1.3	System in Kontakt mit einem Wärme- und Teilchenreservoir . . . . .	447
12.2	Gibbs- und Boltzmann-Faktoren . . . . .	448
12.2.1	Der Gibbs-Faktor . . . . .	450
12.2.2	Der Boltzmann-Faktor . . . . .	450
12.3	Zustandssummen und Mittelwerte . . . . .	453
12.3.1	Große Zustandssumme . . . . .	453
12.3.2	Mittelwerte . . . . .	453
12.3.3	Zustandssumme . . . . .	455
12.3.4	Verteilungsfunktionen und ihre Eigenschaften . . . . .	458
12.4	Anwendungen der Verteilungsfunktionen . . . . .	460
12.4.1	Das ideale einatomige Gas . . . . .	460
12.4.2	Gültigkeit der klassischen Näherung . . . . .	463
12.4.3	Der Gleichverteilungssatz . . . . .	464
12.5	Die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung . . . . .	468
12.5.1	Verteilung des Geschwindigkeitsbetrages . . . . .	470
12.5.2	Verteilung einer Geschwindigkeitskomponente . . . . .	473
12.5.3	Die barometrische Höhenformel . . . . .	475
12.5.4	Thermalisierung . . . . .	476

<b>13 Quantenstatistik</b>	<b>483</b>
13.1 Identische Teilchen . . . . .	484
13.1.1 Klassischer Fall: Maxwell-Boltzmann-Statistik . . . . .	484
13.1.2 Quantenmechanischer Fall . . . . .	484
13.2 Die quantenmechanischen Verteilungsfunktionen . . . . .	487
13.2.1 Quantenstatistische Beschreibung . . . . .	487
13.2.2 Photonen-Statistik . . . . .	490
13.2.3 Die Fermi-Dirac-Statistik . . . . .	491
13.2.4 Die Bose-Einstein-Statistik . . . . .	494
13.2.5 Quantenstatistik im klassischen Grenzfall . . . . .	495
13.3 Die Zustandsdichte . . . . .	499
13.3.1 Das freie Elektronengas . . . . .	502
13.3.2 Das Photonengas . . . . .	506
13.4 Vertiefungsthema:	
Die Bose-Einstein Kondensation . . . . .	509
13.4.1 Historische Entwicklung . . . . .	509
13.4.2 Temperatur der Bose-Einstein Kondensation . . . . .	510
13.4.3 Realisierung eines Bose-Einstein Kondensats . . . . .	516
13.4.4 Beobachtung der Bose-Einstein Kondensation . . . . .	520
13.4.5 Atomlaser und Kohärenz . . . . .	522
 <b>III Anhang</b>	 <b>527</b>
A Rutherfordsche Streuformel . . . . .	529
B Krummlinige Koordinaten . . . . .	534
C $\hat{L}_i, \hat{L}^2$ in Kugelkoordinaten . . . . .	540
D Vertauschungsrelationen $\hat{L}_i, \hat{L}^2$ . . . . .	542
E Heliumatom . . . . .	544
F Potenzialkurve für das $H_2^+$ -Molekül . . . . .	546
G Literatur . . . . .	551
H SI-Einheiten . . . . .	553
H.1 Geschichte des SI Systems . . . . .	553
H.2 Die SI Basiseinheiten . . . . .	555
H.3 Einige von den SI Einheiten abgeleitete Einheiten . . . . .	556
H.4 Vorsätze . . . . .	558
H.5 Abgeleitete Einheiten und Umrechnungsfaktoren . . . . .	559
I Physikalische Konstanten . . . . .	563

## **Teil II**

# **Wärmestatistik**



## Kapitel 10

# Grundlagen der Wärmelehre

Wir haben bereits im Rahmen von Physik I einige wesentliche Gesichtspunkte der Wärmelehre vorgestellt. Die dort geführte Diskussion basierte allerdings auf der klassischen Physik. Wir wollen jetzt unser Grundwissen zur Quantenmechanik anwenden, um die dort geführte Diskussion zu erweitern.

Wir haben im Rahmen der Physik I bereits gesehen, dass das thermische Verhalten von Materie zunächst makroskopisch durch rein phänomenologische Beziehungen (thermodynamische Verknüpfungsgleichungen) beschrieben werden kann. Wir haben dann aber darüberhinausgehend gezeigt, dass die wichtigsten Aussagen der Thermodynamik auch auf die atomare Struktur der Materie und die Bewegung dieser mikroskopischen Einheiten zurückgeführt werden können. Wir sprachen von der *molekularkinetischen Theorie der Wärme* oder, auf Gase bezogen, von der *kinetischen Gastheorie*. Als Beispiele haben wir den Druck oder die innere Energie eines Gases diskutiert, die sich mit der Annahme einer regellosen Bewegung der Gasteilchen herleiten ließen. Dass die Annahme einer regellosen Bewegung gerechtfertigt ist, ließ sich über die *Brownsche Molekularbewegung* eindrucksvoll demonstrieren.

Bei der molekularkinetischen Beschreibung der Wärme mussten wir Methoden der Statistik verwenden, da die große Zahl von Teilchen in einem makroskopischen Stück Materie es uns nur erlaubt, Aussagen über Mittelwerte der Teilchenparameter zu machen. Wir werden in den folgenden Abschnitten diese statistische Betrachtungsweise etwas verfeinern, was uns zu einem der wichtigsten Begriffe des Wärmephysik, nämlich zum Begriff der *Entropie* führen wird. Der Begriff der Entropie wurde zwar im Rahmen der Physik I bereits eingeführt, die thermodynamische Formulierung dieses Begriffs ist aber nicht ganz zufriedenstellend. Insbesondere wird aus der thermodynamischen Formulierung nicht klar, wieso sich alle Systeme gemäß der Entropiebedingungen (Maximierung der Entropie) entwickeln, wenn sie sich selbst überlassen sind. Die statistische Formulierung der Entropie gibt hierzu eine zufriedenstellende Erklärung.

Schließlich wollen wir in den folgenden Kapiteln diskutieren, wie sich das statistische Verhalten der Teilchen ändert, wenn wir den Quantencharakter der Teilchen berücksichtigen. Wir werden dabei sehen, dass das für Fermionen geltende *Pauli-Verbot* einen ganz wesentlichen Einfluss auf das Verhalten der Teilchen hat. Das heißt, das statistische Verhalten von Bosonen (Teilchen mit ganzzahligem Spin) unterscheidet sich ganz wesentlich von dem Verhalten von Fermionen (Teilchen mit halbzahligen Spin).

Wir wollen in diesem Kapitel zunächst einige Grundlagen der Thermodynamik wiederholen.

## 10.1 Systeme, Phasen und Gleichgewicht

### 10.1.1 Systeme

Unter einem *thermodynamischen System* verstehen wir eine beliebige Ansammlung von Materie, deren Eigenschaften eindeutig und vollständig durch die Angabe bestimmter *Zustandsvariablen* (Volumen, Energie, Teilchenzahl, ...) beschrieben werden können. Wir unterscheiden zwischen

- *isolierten* oder *abgeschlossenen Systemen*,
- *geschlossenen Systemen* und
- *offenen Systemen*.

#### Isolierte oder abgeschlossene Systeme

Unter einem abgeschlossenen System verstehen wir ein System, das keine Wechselwirkung mit der Umgebung zulässt. Insbesondere ist kein Energie- und Teilchenaustausch erlaubt. In einem abgeschlossenen System ist deshalb die Energie und die Teilchenzahl konstant. Diese Größen sind also Erhaltungsgrößen, wir sprechen von einer *mikrokanonischen Gesamtheit*.

#### Geschlossene Systeme

In einem geschlossenen System ist Energieaustausch, aber kein Teilchenaustausch mit der Umgebung erlaubt. Damit ist nur die Teilchenzahl, nicht jedoch die Energie, eine Erhaltungsgröße. Wir sprechen von einer *kanonischen Gesamtheit*.

Ist das geschlossene System im Gleichgewicht mit seiner Umgebung, so stellt sich ein bestimmter Mittelwert der Energie ein, den wir mit der Temperatur des Systems in Zusammenhang bringen können.

#### Offene Systeme

Bei einem offenen System kann sowohl Energie als auch Materie mit der Umgebung ausgetauscht werden. Weder die Energie noch die Teilchenzahl sind damit Erhaltungsgrößen. Befindet sich das offene System im Gleichgewicht mit seiner Umgebung, so stellt sich eine mittlere Energie und Teilchenzahl ein. Wir sprechen von einer *makrokanonischen* oder *großkanonischen Gesamtheit*.

### 10.1.2 Phasen

Wir können prinzipiell zwischen

- *homogenen Systemen* und
- *heterogenen Systemen*

unterscheiden. Ein homogenes System (z.B. ein Behälter mit einem Edelgas bei Normalbedingungen) ist ein System, dessen Eigenschaften in allen Teilbereichen gleich sind. Unter einem *heterogenen System* verstehen wir dagegen ein System, bei dem sich die Eigenschaften an bestimmten Grenzflächen sprunghaft ändern (z.B. ein Behälter mit Wasser und Eis).

In einem heterogenen System treten *Phasen* und *Phasengrenzflächen* auf. Unter einer Phase verstehen wir dabei einen homogenen Teil des heterogenen Systems. Die Phasengrenzfläche bildet die Grenzfläche zwischen zwei homogenen Phasen mit unterschiedlichen Eigenschaften (z.B. Grenzfläche zwischen Wasser und Eis).

### 10.1.3 Gleichgewicht

#### Gleichgewichtszustand

Unter einem *Gleichgewichtszustand* eines Systems verstehen wir den Zustand, der sich nach hinreichend langer Zeit von selbst einstellt. Im Gleichgewicht ändern sich die makroskopischen Zustandsgrößen nicht mehr mit der Zeit. Nur im Gleichgewicht lassen sich thermodynamische Zustandsgrößen definieren und messen. Wir sprechen von *globalem Gleichgewicht*, wenn sich die Zustandsgrößen in allen Phasen des Systems zeitlich nicht ändern. Wir sprechen von einem *lokalen thermischen Gleichgewicht*, wenn sich ein System nicht in einem globalen Gleichgewicht befindet, sich aber in Teilvolumina wie ein Gleichgewichtssystem verhält (z.B. Erdatmosphäre in verschiedenen Wetterzonen).

#### Stationärer Zustand

Als *stationär* bezeichnen wir einen Zustand, in dem sich die makroskopischen Zustandsgrößen zwar nicht mehr ändern, aber ein endlicher Energiefluss auftritt (z.B. Warmhalten einer Flüssigkeit in einem Topf auf einer Herdplatte). Kennzeichnend für ein stationäres System ist, dass es nicht abgeschlossen ist, sondern Energie ständig zu- und abgeführt wird, was bei Gleichgewichtszuständen nicht der Fall ist.

#### Thermisches, mechanisches und chemisches Gleichgewicht

Ein *thermisches Gleichgewicht* stellt sich ein, wenn in einem abgeschlossenen System zwei Teilsysteme so lange in Kontakt (kein Teilchenaustausch) gebracht werden, bis sie keine Energie mehr austauschen. In dem sich einstellenden Gleichgewichtszustand haben die beiden Teilsysteme die gleiche Temperatur:

$$T_1 = T_2 . \quad (10.1.1)$$

Alle Systeme, die sich mit einem gegebenen System im thermischen Gleichgewicht befinden, befinden sich auch untereinander im thermischen Gleichgewicht. Diesen Erfahrungssatz über das thermische Gleichgewicht wird auch als *Nullter Hauptsatz der Thermodynamik* bezeichnet.

Ein *mechanisches Gleichgewicht* stellt sich zwischen zwei Systemen ein, wenn die auf die Grenzflächen zwischen den beiden Systemen wirkenden Kräfte gleich groß sind:

$$p_1 = p_2 . \quad (10.1.2)$$



Die Kraft pro Fläche entspricht dem Druck  $p$ .

Bei Systemen mit variabler Teilchenzahl sprechen wir von einem *chemischen Gleichgewicht*, wenn die Zahl der in ein System eintretenden Teilchen gleich der Zahl der das System verlassenden Teilchen ist. Im chemischen Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale der Systeme gleich:

$$\mu_1 = \mu_2 . \quad (10.1.3)$$

### Bedingungen für Gleichgewicht

Das Gleichgewicht ist durch spezielle Bedingungen gekennzeichnet. Je nach äußeren Bedingungen gilt für das Gleichgewicht:

abgeschlossene, isochore Gleichgewichtszustände	$\Leftrightarrow$	Minimum der Entropie $S$
isotherm-isobare Gleichgewichtszustände	$\Leftrightarrow$	Minimum der freien Enthalpie $G$
isotherm-isochore Gleichgewichtszustände	$\Leftrightarrow$	Minimum der Energie $F$
adiabatisch-isobare Gleichgewichtszustände	$\Leftrightarrow$	Minimum der Enthalpie $H$ .

Hierbei sind

$$U(S, V, N) = TS - pV + \mu N \quad (10.1.4)$$

$$F(T, V, N) = U - TS = -pV + \mu N \quad (10.1.5)$$

$$H(S, p, N) = U + pV = TS + \mu N \quad (10.1.6)$$

$$G(T, p, N) = U + pV - TS = \mu N \quad (10.1.7)$$

die thermodynamischen Potentiale, die von der Entropie  $S$ , der Temperatur  $T$ , dem Volumen  $V$ , dem Druck  $p$  und der Teilchenzahl  $N$  abhängen.

## 10.2 Zustandsgrößen

### 10.2.1 Definitionen

Unter einer *Zustandsgröße* verstehen wir eine physikalische Größe, die eine makroskopische Eigenschaft eines Systems möglichst eindeutig kennzeichnet. Beispiele dafür sind

- *Temperatur  $T$ , Druck  $p$ , chemisches Potenzial  $\mu$ , innere Energie  $U$ , Ladung  $q$ , Brechungsindex  $n$ , Viskosität  $\eta$  etc..*

Nicht zu den Zustandsgrößen zählen mikroskopische Eigenschaften wie z.B. die Position oder die Geschwindigkeiten der Teilchen eines Systems. Wichtig ist, dass sich thermodynamische Zustandsgrößen nur im Gleichgewicht eindeutig definieren und messen lassen.

Unter einer *Zustandsgleichung* verstehen wir den funktionalen Zusammenhang zwischen verschiedenen Zustandsgrößen. Zustandsgleichungen eines Systems müssen in der Thermodynamik empirisch bestimmt werden. Ein typisches Beispiel ist die im Rahmen von Physik I diskutierte Zustandsgleichung eines *idealen Gases*

$$p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T , \quad (10.2.1)$$

wobei  $k_B = 1.38066 \times 10^{-23} \text{J/K}$  die Boltzmann-Konstante ist. Für reale Gase muss diese Gleichung modifiziert werden (z.B. van der Waals Gleichung).

Unter einer *Zustandsvariable* verstehen wir eine Zustandsgröße, die sich in einem System verändern lässt. Zur eindeutigen Festlegung des Zustands eines System benötigen wir nur die Zustandsvariablen. Die übrigen Zustandsgrößen nehmen dann Werte an, die von den gewählten Zustandsvariablen abhängen. Die Zahl  $\phi$  der benötigten Zustandsvariablen hängt von der Zahl der Phasen ab. Der Zusammenhang wird durch die Gibbsche Phasenregel,  $\phi = K + 2 - P$  angegeben, wobei  $K$  die Zahl der Komponenten und  $P$  die Anzahl der Phasen ist. So benötigen wir zur eindeutigen Charakterisierung eines in ein Volumen eingeschlossenen Gases ( $K = 1, P = 1$ ) genau  $\phi = 1 + 2 - 1 = 2$  Zustandsvariablen, zum Beispiel Druck und Temperatur.

### Extensive Zustandsgrößen

Unter extensiven Zustandsgrößen verstehen wir solche Größen, die proportional zur Stoffmenge sind. Typische Beispiele hierfür sind

- *Volumen  $V$ , innere Energie  $U$ , Teilchenzahl  $N$ , Gesamtmasse  $m$ .*

Die extensiven Zustandsgrößen vervielfachen sich also bei einer Vervielfachung der Stoffmenge. Das Produkt einer extensiven und einer intensiven Zustandsgröße (siehe unten) ist eine extensive Zustandsgröße.

Liegt ein heterogenes System vor, so setzen sich die extensiven Zustandgrößen des Gesamtsystems aus den einzelne extensiven Größen der einzelnen Phasen additiv zusammen. Zum Beispiel ist das Gesamtvolumen eines Gemisches aus Wasser und Eis die Summe der Einzelvolumina der beiden Phasen.

Die für die Thermodynamik und die statistische Mechanik wohl charakteristischste extensive Größe ist die *Entropie*.

### Intensive Zustandsgrößen

Unter intensiven Zustandsgrößen verstehen wir solche Größen, die unabhängig von der Stoffmenge sind. Typische Beispiele sind

- Dichte  $\rho$ , Druck  $p$ , Temperatur  $T$ , Brechungsindex  $n$ .

Das Produkt zweier intensiver Größen ist wiederum eine intensive Größe. Liegt ein heterogenes System vor, so können (müssen aber nicht) in den einzelnen Phasen unterschiedliche Werte einzelner intensiver Zustandsgrößen vorliegen (z.B. Dichte).

Intensive Zustandsgrößen können räumlich veränderlich sein und müssen deshalb häufig lokal definiert werden. So nimmt z.B. die Dichte der Erdatmosphäre kontinuierlich mit wachsender Höhe über der Erdoberfläche ab.

### Spezifische und molare Größen

Unter einer *spezifischen Größe* verstehen wir eine intensive Zustandsgröße  $g$ , die aus einer extensiven Zustandsgröße  $G$  durch Teilen mit der Masse  $m$  hervorgeht:

$$g = \frac{G}{m} . \quad (10.2.2)$$

Ein Beispiel hierfür ist die *spezifische Wärme*, die die Wärmemenge pro Kilogramm angibt. Spezifische Größen werden üblicherweise durch kleine Buchstaben gekennzeichnet:

extensive Größe	Symbol	spezifische Größe	Symbol
Wärmemenge	Q	spezifische Wärme	q
Wärmekapazität	C	spezifische Wärmekapazität	c
Entropie	S	spezifische Entropie	s
Volumen	V	spezifische Volumen	v
Enthalpie	H	spezifische Enthalpie	h

Unter einer *molaren Größe* verstehen wir eine Zustandsgröße  $G_{\text{mol}}$ , die aus einer extensiven Zustandsgröße  $G$  durch Teilen mit der Stoffmenge oder Molzahl  $n$  hervorgeht:

$$G_{\text{mol}} = \frac{G}{n} . \quad (10.2.3)$$

Zum Beispiel ist die molare Wärmekapazität  $c_{\text{mol}}$  die Wärmekapazität pro Mol. Für den Zusammenhang zwischen molaren und spezifischen Zustandsgrößen erhalten wir

$$G_{\text{mol}} = g \cdot \frac{m}{n} = g \cdot m_{\text{mol}} , \quad (10.2.4)$$

wobei  $m_{\text{mol}} = m/n$  die Molmasse ist.

Fixpunkt	Stoff	$T$ [K]	$T$ [°C]
Tripelpunkt	Wasserstoff	13.81	-259.34
Siedepunkt (bei 333.306 Pa)	Wasserstoff	17.042	-255.11
Siedepunkt	Wasserstoff	20.28	-252.87
Siedepunkt	Neon	27.10	-246.05
Tripelpunkt	Sauerstoff	54.36	-218.79
Siedepunkt	Sauerstoff	90.19	-182.96
Tripelpunkt	Wasser	273.16	0.01
Siedepunkt	Wasser	373.15	100.00
Erstarrungspunkt	Zink	692.73	419.58
Erstarrungspunkt	Silber	1235.08	961.93
Erstarrungspunkt	Gold	1337.58	1064.43

Tabelle 10.1: IPTS-Fixpunkte. Die Siede- und Erstarrungspunkte beziehen sich auf Normaldruck  $p = 1013.25$  hPa.

### 10.2.2 Die Temperatur

Die *Temperatur*  $T$  ist eine gemeinsame intensive Zustandsgröße von Systemen, die sich im thermischen Gleichgewicht befinden. Systeme, die nicht miteinander im thermischen Gleichgewicht stehen, können unterschiedliche Temperaturen haben.

Die Temperatur steht im Zusammenhang mit der mittleren Bewegungsenergie der Teilchen eines Systems. Zum Beispiel steht in Gasen die mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen in direktem Zusammenhang mit der Temperatur des Gases. Bei Festkörpern hängt die Stärke der Schwingung der Atome um ihre Gleichgewichtslage mit der Temperatur zusammen.

Die Temperatur wird in Einheiten von 1 Kelvin = 1 K angegeben. Ein Kelvin ist dabei der 273.16-te Teil der Temperaturdifferenz zwischen dem Tripelpunkt des Wassers und dem absoluten Temperaturnullpunkt  $T_0 \equiv 0$  K. Weitere gebräuchliche Temperatureinheiten sind Grad Celsius ( $T[^\circ\text{C}] = T[\text{K}] - 273.15$ ) und Grad Fahrenheit ( $T[^\circ\text{F}] = \frac{9}{5}T[\text{K}] - 459.67$ ).

Als Eichpunkte für die Festlegung der Temperaturskala werden temperaturabhängige Eigenschaften von Materialien verwendet. Die IPTS-Eichpunkte, die von der Generalkonferenz für Maße und Gewichte verabschiedeten Fixpunkte für die heute gültige internationale Temperaturskala, sind in Tabelle 10.1 zusammengestellt.

### 10.2.3 Der Druck

Der Druck  $p$  ist durch die senkrecht auf eine Messfläche wirkende Kraftkomponente  $F_\perp = \mathbf{F} \cdot \hat{\mathbf{n}}_A$  dividiert durch die Größe  $A$  der Messfläche definiert:

$$p = \frac{F_\perp}{A} = \frac{\mathbf{F} \cdot \hat{\mathbf{n}}_A}{A} . \quad (10.2.5)$$

Hierbei ist  $\hat{\mathbf{n}}_A$  der auf der Messfläche senkrecht stehende Einheitsvektor. Mikroskopisch kommt der Druck auf eine Fläche dadurch zustande, dass Teilchen auf die Fläche aufprallen, dabei reflektiert werden und einen bestimmten Impuls übertragen. Der Druck ist damit der mittlere auf die Fläche übertragene

Impuls pro Zeit und Flächeneinheit. Der Druck hat die gleiche Dimension wie eine Energiedichte. Der Druck hängt deshalb häufig in einfacher Weise mit der Energiedichte eines Systems zusammen. Für ein ideales Gas gilt z.B.  $p = \frac{2}{3}e_{\text{kin}}$ , wobei  $e_{\text{kin}} = \rho_N E_{\text{kin}}$  die mittlere kinetische Energiedichte ist ( $\rho_N$ : Teilchendichte,  $E_{\text{kin}}$ : mittlere kinetische Energie).

Der Druck wird in Einheiten von

$$1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{m s}^2} \quad (10.2.6)$$

angegeben. Da in der Praxis die Drücke häufig im Bereich von  $10^5 \text{ Pa}$  liegen (ungefähr normaler Luftdruck), wird häufig die Einheit  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  verwendet. Weitere oft verwendete, wenn auch nicht mehr gesetzlich zulässige Druckeinheiten sind:

$$\begin{aligned} 1 \text{ at} &= 1 \frac{\text{kp}}{\text{cm}^2} = 1 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2} \cdot g = 98\,066.5 \text{ Pa} = 0.980\,665 \text{ bar} \\ 1 \text{ atm} &= 760 \text{ Torr} = 101\,325 \text{ Pa} \\ 1 \text{ Torr} &= 133.32 \text{ Pa} \hat{=} 1 \text{ mm Hg} . \end{aligned}$$

Hierbei ist  $g = 9.80665 \text{ m/s}^2$  der Erdbeschleunigung.

Als *Normaldruck* oder *Normdruck* für die Angabe von Materialeigenschaften (siehe Tabelle 3.1) wird der Wert

$$p_n = 101\,325 \text{ Pa} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ Torr} \quad (10.2.7)$$

verwendet. So werden z.B. Schmelz- und Siedepunkte von Materialien im Allgemeinen bei Normaldruck angegeben.

### 10.2.4 Teilchenzahl, Stoffmenge und Avogadrozahl

Die *Teilchenzahl* ist eine dimensionslose Größe und beschreibt die Anzahl der in einem System vorhandenen Teilchenzahl  $N$ . Da  $N$  für makroskopische Systeme eine sehr große Zahl ist, verwenden wir Vielfache der *Avogadro-Zahl*

$$N_A = 6.022\,141\,99(47) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} , \quad (10.2.8)$$

die wir bereits in Abschnitt 2.2 eingeführt haben (vergleiche (2.2.5)). Die Avogadro-Konstante gibt die Teilchenzahl in der Stoffmenge 1 mol an. Ein Mol ist hierbei die *Stoffmenge*, die ebenso viele Teilchen (Atome oder Moleküle) enthält wie 12 g des Kohlenstoffisotops  $^{12}\text{C}$ . Da  $N_A$  die Teilchenzahl in der Stoffmenge 1 mol angibt, können wir für die Stoffmenge in Einheiten von 1 mol oder Molzahl  $n$  schreiben:

$$n = \frac{N}{N_A} . \quad (10.2.9)$$

Als *Molvolumen* bezeichnen wir das Volumen der Stoffmenge von 1 mol bei Normalbedingungen ( $T = 0^\circ\text{C}$ ,  $p_n = 101\,325\text{ Pa}$ ). Ein ideales Gas hat unter Normalbedingungen ein Molvolumen von etwa 22.4 Litern. Als *Molmasse* bezeichnen wir die Masse der Stoffmenge 1 mol. Mit der Teilchenmasse  $m_N$  erhalten wir

$$M_{\text{mol}} = N_A \cdot m_N = \frac{m}{n} , \quad (10.2.10)$$

wobei  $m$  die Gesamtmasse ist.

Mit den jetzt eingeführten Größen können wir die allgemeine Gasgleichung (10.2.1) schreiben als

$$p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T = \frac{N}{N_A} N_A \cdot k_B \cdot T = n \cdot R \cdot T . \quad (10.2.11)$$

Hierbei ist

$$R = N_A \cdot k_B = 8.314\text{ J/mol K} \quad (10.2.12)$$

die *allgemeine Gaskonstante*.

### 10.2.5 Die Entropie

Die *Entropie*  $S$  ist eine extensive Zustandsfunktion, die die Unordnung in einem System beschreibt. Die Entropieänderung in einem System kann bei kleinen Temperaturänderungen über die reduzierte Wärme definiert werden:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} = \frac{C \cdot \Delta T}{T} . \quad (10.2.13)$$

Hierbei ist  $\Delta Q$  die einem System zu- oder abgeführte Wärmemenge, die durch das Produkt von Wärmekapazität  $C$  und Temperaturänderung  $\Delta T$  gegeben ist. Mit dieser Beziehung sind nur Entropieänderungen, nicht aber der absolute Wert der Entropie definiert. Die absolute Normierung erfolgt durch den dritten Hauptsatz der Thermodynamik, der besagt, dass die Entropie am absoluten Temperaturnullpunkt Null ist.

Ein ausführliche Diskussion des Begriffs der Entropie auf der Basis einer statistischen Betrachtung folgt in Kapitel 11.

## 10.3 Die thermodynamischen Potenziale

### 10.3.1 Prinzip der maximalen Entropie und minimalen Energie

Abgeschlossenen Systeme streben einen Gleichgewichtszustand an, der durch ein *Maximum der Entropie* gekennzeichnet ist. Wir werden später in Kapitel 11 sehen, dass dieser Zustand die meisten mikroskopischen Realisierungsmöglichkeiten besitzt und deshalb aus statistischen Gründen angestrebt wird. Diese Aussage ist ein Folge des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik: Alle in einem abgeschlossenen System ablaufenden irreversiblen Prozesse vergrößern die Entropie bis ein Gleichgewichtszustand mit maximaler Entropie erreicht ist. Wir nennen diesen Sachverhalt das Prinzip der maximalen Entropie.

In der Mechanik und Elektrodynamik sind nichtabgeschlossene Systeme bestrebt, ihre Energie zu minimieren. Wir wissen, dass mechanische Systeme nach einem Minimum der potentiellen Energie streben. Allgemein können wir sagen, dass ein nichtabgeschlossenes System mit konstanter Entropie einen Zustand minimaler Energie anstrebt. Diesen Sachverhalt nennen wir das Prinzip der minimalen Energie.

Beide Prinzipien hängen über die Hauptsätze der Thermodynamik miteinander zusammen.

### 10.3.2 Innere Energie als Potenzial

Die *innere Energie*  $U$  eines Systems ist eine extensive Variable und beschreibt die gesamte Energie, die im System vorhanden ist. Sie ist in einem abgeschlossenen System eine zentrale Variable. Die innere Energie wird als Funktion der natürlichen extensiven Variablen Entropie  $S$ , Volumen  $V$  und Teilchenzahl  $N$  geschrieben. Kennen wir die Abhängigkeit der inneren Energie  $U(S, V, N, \dots)$  von den anderen Variablen, so ist die vollständige Kenntnis aller thermodynamischen Größen gewährleistet.

Die innere Energie eines Systems ist gegeben durch

$$U = TS - pV + \mu N + \dots \quad (10.3.1)$$

Sehr häufig wird die differentielle Form der inneren Energie

$$dU = TdS - pdV + \mu dN + \dots \quad (10.3.2)$$

verwendet. Wir sehen, dass wir die intensiven Variablen  $T$ ,  $p$  und  $\mu$  als Funktion der natürlichen extensiven Variablen schreiben können. Die intensiven Variablen sind durch partielle Ableitungen der inneren Energie nach einer extensiven Variablen gegeben, wobei die anderen extensiven Variablen konstant gehalten werden müssen:

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N, \dots} \quad (10.3.3)$$

$$-p = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N, \dots} \quad (10.3.4)$$

$$\mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S, V, \dots} \quad (10.3.5)$$

Aus (10.3.2) erkennen wir, dass die innere Energie für isochore ( $dV = 0$ ) adiabatische ( $dQ = TdS = 0$ ) Systeme ein Minimum hat:  $dU \geq 0$  für  $dV = 0$  und  $dQ = 0$ .

### 10.3.3 Entropie als thermodynamisches Potenzial

Die *Entropie*  $S$  ist wie die innere Energie in einem abgeschlossenen System eine zentrale Variable. Sie beschreibt die Anzahl der möglichen Mikrozustände im System. Die differentielle Darstellung der Entropie lautet

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{V} dV + \frac{\mu}{T} dN + \dots \quad (10.3.6)$$

Kennen wir die Abhängigkeit  $S(U, V, N, \dots)$ , so ist wiederum die vollständige Kenntnis aller thermodynamischen Größen gewährleistet.

Die intensiven Variablen  $T$ ,  $p$  und  $\mu$  können wir wiederum durch partielle Ableitungen der Entropie nach einer extensiven Variablen angeben, wobei die anderen extensiven Variablen konstant gehalten werden müssen:

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N, \dots} \quad (10.3.7)$$

$$\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N, \dots} \quad (10.3.8)$$

$$-\frac{\mu}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U, V, \dots} \quad (10.3.9)$$

Die Entropie hat für isochore ( $dV = 0$ ) Systeme mit konstanter Energie ( $dU = 0$ ) ein Maximum:  $dS \leq 0$  für  $dV = \text{const}$  und  $U = \text{const}$ .

### 10.3.4 Die freie Energie oder das Helmholtz-Potenzial

Die *freie Energie* bzw. das *Helmholtz-Potenzial*  $F$  ist vor allem für die Beschreibung von Prozessen wichtig, die bei konstanter Temperatur ablaufen. Wir nennen solche Prozesse *isotherm*. Die freie Energie  $F$  ergibt sich aus der inneren Energie  $U$  durch Abziehen der des Produkts aus Temperatur und Entropie:

$$F = U - TS = -pV + \mu N \quad (10.3.10)$$

Für das totale Differential der freien Energie erhalten wir mit Hilfe von (10.3.2)

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pV + \mu dN + \dots \quad (10.3.11)$$

Kennen wir die Abhängigkeit  $F(T, V, N, \dots)$ , so ist die vollständige Kenntnis aller thermodynamischen Größen gewährleistet. Die übrigen Variablen können über partielle Ableitung erhalten werden:



$$-S = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N,\dots} \quad (10.3.12)$$

$$-p = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N,\dots} \quad (10.3.13)$$

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V,\dots} . \quad (10.3.14)$$

Bei isothermer Prozessführung ( $T = \text{const}$ ) stellt die Änderung der freien Energie,  $dF = -pdV$  die dem System bei reversibler Prozessführung entnommene bzw. zugeführte Arbeit dar. Isotherme Prozessführungen, bei denen das System zwar Wärme aber keine Arbeit mit der Umgebung austauschen kann, streben nach einem Minimum der freien Energie:  $dF = 0$ . Das heißt, dass das System, da  $dF = 0 = dU - TdS + SdT = dU - TdS$ , gleichzeitig nach minimaler innerer Energie und maximaler Entropie strebt.

Wir wollen darauf hinweisen, dass isotherme Prozesse, die die innere Energie erhöhen (also nur unter Energieaufwand ablaufen), trotzdem spontan ablaufen können. Bei gegebener Temperatur muss der entsprechende Energiegewinn  $TdS$  größer sein als der Energieaufwand  $dU$ . Die Energie wird dabei dem Wärmebad entzogen.

### 10.3.5 Die Enthalpie

Die *Enthalpie*  $H$  ist vor allem für die Beschreibung von Prozessen wichtig, die bei konstantem Druck ablaufen. Wir nennen solche Prozesse *isobar*. Zum Beispiel laufen sehr viele chemische Prozesse unter konstantem Druck ab. Die Enthalpie ergibt sich aus der Summe der inneren Energie und dem Produkt aus  $pV$  aus Druck und Volumen, der so genannten Verdrängungsarbeit. Wir erhalten also

$$H = U + pV = TS + \mu N . \quad (10.3.15)$$

Das totale Differential der Enthalpie lautet:

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp + \mu dN + \dots . \quad (10.3.16)$$

Die Enthalpie strebt für adiabatische ( $dQ = TdS = 0$ ) isobare ( $dp = 0$ ) Systeme nach einem Minimum:  $dH \geq 0$ .

Die Enthalpie wird als Funktion von  $S$ ,  $p$  und  $N$  geschrieben. Kennen wir die Abhängigkeit  $H(S, p, N, \dots)$ , so ist die vollständige Kenntnis aller thermodynamischen Größen gewährleistet. Die übrigen Variablen können wiederum über partielle Ableitung erhalten werden:

$$T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{p,N,\dots} \quad (10.3.17)$$

$$V = \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{S,N,\dots} \quad (10.3.18)$$

$$\mu = \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S,p,\dots} . \quad (10.3.19)$$

Die Enthalpie ist besonders für isobare ( $dp = 0$ ) und adiabatische ( $dQ = 0$ ) Systeme ( $dH = 0$ ) zweckmäßig. Solche Systeme tauschen keine Wärme mit der Umgebung aus, können aber bei einer Expansion gegen einen konstanten äußeren Druck Volumenarbeit leisten ( $pdV \neq 0$ ). Aus  $dH = 0 = dU + pdV$  folgt, dass die Änderung  $dU$  der inneren Energie des Systems gerade der geleisteten Volumenarbeit  $pdV$  entspricht.

### Enthalpie und Phasenübergänge

Phasenübergänge laufen häufig bei konstantem Druck (isobar) und bei konstanter Temperatur (isotherm) ab (z.B. Schmelzen von Eis). Die Enthalpieänderung  $\Delta H = T\Delta S = \Delta Q$  der Substanz beim Phasenübergang ist dann gleich der latenten Wärme, die beim Phasenübergang aufgenommen bzw. abgegeben wird. Bei Schmelzen von Eis können wir z.B. schreiben:  $\Delta H_S = H_{\text{flüssig}} - H_{\text{fest}}$ . Wir nennen  $\Delta H_S$  die *Schmelzenthalpie* oder die beim Schmelzen aufgewendete Enthalpie.

### 10.3.6 Die freie Enthalpie oder das Gibbsche Potenzial

Die *freie Enthalpie*  $G$  wurde von **J. W. Gibbs** eingeführt (1875) und wird deshalb auch als *Gibbssches Potenzial* bezeichnet. Sie eignet sich besonders für die Beschreibung von Systemen bei vorgegebener Temperatur und vorgegebenem Druck. Sie ist gegeben durch

$$G = U - TS + pV = \mu N . \quad (10.3.20)$$

Die freie Enthalpie pro Teilchen stimmt also mit dem chemischen Potenzial überein. Diese Aussage gilt allerdings nur für ein System, das nur aus einer Teilchensorte besteht und bei dem die Teilchen keine weitere Energieformen (z.B. elektromagnetische Energie) mit der Umgebung austauschen können.

Das totale Differential der freien Enthalpie lautet mit Hilfe von (10.3.2):

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp = -SdT + Vdp + \mu dN + \dots . \quad (10.3.21)$$

Für ein isobar-isothermes System ( $dp = 0$ ,  $dT = 0$ ) besitzt die freie Enthalpie ein Minimum:  $dG \geq 0$ .

Die freie Enthalpie wird als Funktion von  $T$ ,  $p$  und  $N$  angegeben. Bei Kenntnis der Funktion  $G(T, p, N, \dots)$  ist die vollständige Kenntnis aller thermodynamischer Größen gegeben. Ist  $G(T, p, N)$  bekannt, erhalten wir die weiteren Größen durch partielle Differentiation:

$$-S = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, N, \dots} \quad (10.3.22)$$

$$V = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, N, \dots} \quad (10.3.23)$$

$$\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T, p, \dots} . \quad (10.3.24)$$

Wir sehen, dass die Änderung der freien Enthalpie gerade die vom System bei isothermer und isobarer Prozessführung umgesetzte Arbeit ist, und zwar ohne die gegen den konstanten äußeren Druck geleistete Volumenarbeit. In einem sich selbst überlassenen isothermen isobaren System laufen so lange irreversible Prozesse ab, bis die freie Enthalpie ein Minimum erreicht hat.

## Chemische Reaktionen

Die freie Enthalpie hat eine große Bedeutung bei langsam ablaufenden chemischen Reaktionen. Wir unterscheiden zwischen

- *exergonischen Reaktionen*, bei denen freie Enthalpie frei wird, und
- *endergonischen Reaktionen*, bei denen freie Enthalpie aufgebracht werden muss.

Bei einer chemischen Reaktion



bestimmt das *Massenwirkungsgesetz* das Umwandlungsverhältnis zwischen den Produkten und den Edukten, wobei

$$\frac{(x_{B_1})^{b_1} (x_{B_2})^{b_2} \dots}{(x_{A_1})^{a_1} (x_{A_2})^{a_2} \dots} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0(p, T)}{k_B T}\right) = K(p, T) . \quad (10.3.26)$$

Die Differenz  $\Delta G^0(p, T)$  der freien Enthalpien ist hierbei eine für die Reaktion charakteristische Größe. Die so genannte *Gleichgewichtskonstante*  $K(p, T)$  wird durch  $\Delta G^0(p, T)$  bestimmt. Gleichung (10.3.26) zeigt, dass für  $K > 1$  die Konzentration der Produkte (rechte Seite von (10.3.25)), für  $K < 1$  diejenige der Edukte (linke Seite von (10.3.25)) überwiegt.

### 10.3.7 Die Maxwell-Relationen

Wir haben in den letzten Abschnitten die partiellen Ableitungen der verschiedenen thermodynamischen Potentiale angegeben. Die *Maxwell-Relationen* verknüpfen diese partiellen Ableitungen miteinander. Es gilt:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S &= - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V & \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T &= \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \\ \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S &= - \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_p & - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T &= \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \end{aligned} \quad (10.3.27)$$

Hierbei haben wir nur Systeme mit konstanter Teilchenzahl betrachtet, wodurch sich die Anzahl der Relationen erheblich verkleinert. In einigen Fällen treten aber noch zusätzliche Zustandsvariable auf, wie z.B. ein Magnetfeld und ein magnetisches Dipolmoment. In diesem Fall kommen dann noch zusätzliche Relationen hinzu.

Eine einfache Merkhilfe, welche einen schnellen Überblick über die Potentiale und deren Variablen gibt und ein schnelles Ableiten der Maxwell-Relationen erlaubt, ist in Abb. 10.1 gezeigt. Die Merkhilfe ist speziell für den Fall konstanter Teilchenzahl und ohne weitere Zustandsvariablen ausgelegt. Die Ecken der Merkhilfe bilden die Variablen  $V, T, p, S$  und an den Kanten sind jeweils die Potentiale angegeben, die

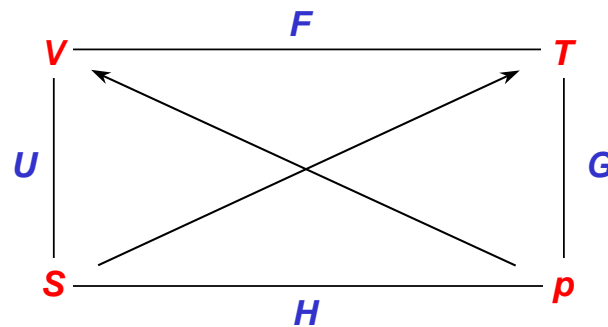


Abbildung 10.1: Thermodynamisches Viereck für  $N = \text{const}$  als Merkhilfe für die thermodynamischen Potentiale und deren Ableitungen.

von den zugehörigen Zustandsvariablen an den Ecken abhängen (Beispiel:  $F = F(V, T)$ ).<sup>1</sup> Die Ableitung eines Potentials nach einer Variable (Ecke) ist gerade durch die diagonal gegenüber liegende Variable gegeben. Die Pfeilrichtungen bestimmen das Vorzeichen (+: in Pfeilrichtung, -: gegen Pfeilrichtung).

### 10.3.8 Thermodynamische Stabilität

Wir haben in den vergangenen Abschnitten gesehen, dass Gleichgewichtszustände durch ein Maximum der Entropie bzw. durch ein Minimum in den verschiedenen thermodynamischen Potentials ausgedrückt sind. Wir wollen diesen Sachverhalt hier nochmals für verschiedene Zustände mit konstanter Teilchenzahl ( $N = \text{const}$ ) zusammenfassen:

abgeschlossene isochore Zustände:	$S = \max$	
	$dS \leq 0$	(10.3.28)

isotherm-isobare Zustände:	$G = U + pV - TS = \min$	
	$dG = Vdp - SdT \geq 0$	(10.3.29)

isotherm-isochore Systeme:	$F = U - TS = \min$	
	$dF = -pdV - SdT \geq 0$	(10.3.30)

adiabatisch-isobare Systeme:	$H = U + pV = \min$	
	$dH = Vdp + TdS \geq 0$	(10.3.31)

adiabatisch-isochore Systeme:	$U = TS - pV = \min$	
	$dU = -pdV + TdS \geq 0$	(10.3.32)

Eine Übersicht über die Gleichgewichtsbedingungen ist in Tabelle 10.2 gegeben. Wenn sich ein System in einem stabilen Gleichgewicht befindet, dann müssen alle spontanen Änderungen der Systemparameter solche Prozesse hervorbringen, die das System zum Gleichgewicht zurückbringen, d.h. den spontanen Änderungen entgegenwirken.

<sup>1</sup>Merksatz für die Reihenfolge der Buchstaben entlang des Vierecks in Abb. 10.1: Viereck für thermodynamische Potentiale hilft (bei) schnellem Umrechnen.

im System ist	isotherm	isobar	isochor	adiabatisch	abgeschlossen
Entropie $S$ maximal			$dV = 0$		$dU = 0$
innere Energie $U$ minimal			$dV = 0$	$\Delta Q = 0$	
freie Energie $F$ minimal	$dT = 0$		$dV = 0$		
Enthalpie $H$ minimal		$dp = 0$		$\Delta Q = 0$	
freie Enthalpie $G$ minimal	$dT = 0$	$dp = 0$			

Tabelle 10.2: Übersicht zu den Gleichgewichtsbedingungen verschiedener thermodynamischer Systeme.

## 10.4 Die kinetische Gastheorie

Wir fassen in diesem Abschnitt kurz die wesentlichen Ergebnisse der kinetischen Theorie eines idealen Gases zusammen, die wir bereits im Rahmen von Physik I diskutiert haben. Unter einem *idealen Gas* verstehen wir ein System aus identischen Gasteilchen, die sich wie Punktteilchen der klassischen Mechanik ohne jegliche Wechselwirkung verhalten. Das heißt, wir vernachlässigen die endliche Ausdehnung der Gasteilchen. Das Modell des idealen Gases stellt auch für reale Gase eine gute Näherung dar, wenn diese stark verdünnt sind.

Wir können jedem Gasteilchen eines idealen Gases einen Geschwindigkeitsvektor  $\mathbf{v}$  zuordnen. Im Gleichgewichtszustand ändert sich die *Geschwindigkeitsverteilung*  $F(v)$  der Gasteilchen nicht, wenn gleich sich die Geschwindigkeit eines einzelnen Gasteilchens natürlich ändern kann.

### 10.4.1 Druck und Temperatur

Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie können wir die Zustandsvariablen Druck und Temperatur mit der Geschwindigkeit der Gasteilchen in Zusammenhang bringen. Wir können also eine mikroskopische Interpretation für die Größen Druck und Temperatur geben. Bewegen sich, wie in Abb. 10.2 gezeigt, Gasteilchen in einem geschlossenen Behälter, so treffen sie auf die Wände des Behälters und übertragen dadurch auf diese einen bestimmten mittleren Impuls pro Zeit- und Flächeneinheit, den wir als Druck interpretieren können. Der Zusammenhang zwischen Druck und der gesamten kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  ist durch die *Hauptgleichung der Gastheorie* gegeben:

$$p \cdot V = \frac{2}{3} E_{\text{kin}} \quad (10.4.1)$$

Die mittlere kinetische Energie pro Gasteilchen,  $\epsilon_{\text{kin}}$ , ergibt sich aus der gesamten kinetischen Energie nach Teilen durch die Teilchenzahl  $N$ :

$$\epsilon_{\text{kin}} = \frac{E_{\text{kin}}}{N} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{m_{N,i} v_i^2}{2} . \quad (10.4.2)$$

Mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung,  $pV = Nk_B T$ , erhalten wir

$$E_{\text{kin}} = \frac{3}{2} N \cdot k_B \cdot T \quad (10.4.3)$$

$$\epsilon_{\text{kin}} = \frac{3}{2} k_B \cdot T . \quad (10.4.4)$$

Mit Hilfe von (10.4.3) können wir die *mittlere quadratische Geschwindigkeit*  $v_{\text{rms}}$  (rms = root mean square) als Wurzel aus dem Mittelwert  $\overline{v^2}$  der Geschwindigkeitsquadrate schreiben als

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{2\epsilon_{\text{kin}}}{m_N}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_N}} . \quad (10.4.5)$$

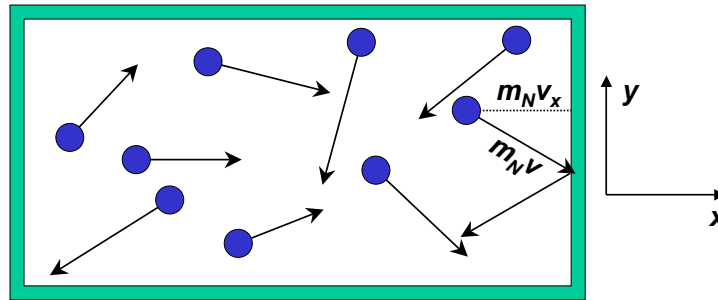


Abbildung 10.2: Schematische Darstellung zur Berechnung des Drucks auf eine Gefäßwand. Es wird nur die Impulskomponente senkrecht zur Gefäßwand berücksichtigt.

Hierbei ist  $m_N$  die Masse der Gasteilchen. Die Größe  $k_B/m_N = k_B N_A/m = R/m$ , wobei  $m$  die Gesamtmasse ist, wird auch als *spezifische Gaskonstante* bezeichnet. Wir sehen also, dass die Temperatur eines Gases mit der mittleren quadratischen Geschwindigkeit verknüpft ist.

Wir können auch die *mittlere Geschwindigkeit*  $\langle v \rangle$ , das arithmetische Mittel der Geschwindigkeitsbeträge, angeben. Die mittlere Geschwindigkeit hängt von der angenommenen Geschwindigkeitsverteilung ab, die wir weiter unten diskutieren werden.

## 10.4.2 Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Die Geschwindigkeitsverteilung in einem idealen Gas wird im Detail in Abschnitt 12.5 diskutiert. Wir fassen hier nur die wesentlichen Ergebnisse zusammen. Die Geschwindigkeitsverteilung ist eine Verteilungsfunktion, die die relative Häufigkeit eines Geschwindigkeitsbetrages angibt. Die Wahrscheinlichkeit  $w(v_0)$ , eine Geschwindigkeit  $v$  im Geschwindigkeitsintervall  $[v_0, v_0 + dv]$  um  $v_0$  zu finden, ist gegeben durch

$$w(v_0) = \frac{N(v \leq v_0 \leq v + dv)}{N} = \int_{v_0}^{v_0+dv} F(\mathbf{v}) d^3v . \quad (10.4.6)$$

Hierbei ist  $F(\mathbf{v})$  die Geschwindigkeitsverteilung, deren Integral über alle Geschwindigkeiten eins ergeben muss:

$$\int_{v=0}^{v=\infty} F(\mathbf{v}) d^3v = 1 . \quad (10.4.7)$$

In Physik I wurde gezeigt, dass die Geschwindigkeitsverteilung eines idealen Gases durch die *Maxwell-Boltzmann-Verteilung* (zur Herleitung siehe Abschnitt 12.5)

$$F(\mathbf{v}) = 4\pi v^2 \left( \frac{m_N}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left( -\frac{\frac{1}{2} m_N v^2}{k_B T} \right) \quad (10.4.8)$$

gegeben ist. Hierbei resultiert der Term  $4\pi v^2$  aus der Annahme der Richtungsunabhängigkeit der Verteilungsfunktion, d.h.  $F(\mathbf{v}) \rightarrow F(v)$ .<sup>2</sup> Der Term  $(m/2\pi k_B T)^{3/2}$  resultiert aus der Normierung der Funktion. Wir sehen, dass die Geschwindigkeitsverteilung von der Temperatur und der Teilchenmasse abhängt. Mit zunehmender Temperatur und abnehmender Teilchenmasse wird die Geschwindigkeitsverteilung breiter und ihr Maximum verschiebt sich zu höheren Geschwindigkeitswerten.

Den Exponentialterm  $\exp\left(-\frac{m_N v^2}{2k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{E_{\text{kin}}}{k_B T}\right)$  bezeichnet man als *Boltzmann-Faktor*. Wir werden in Kapitel 12 sehen, dass die für identische klassische (also unterscheidbare) Teilchen erhaltene Verteilungsfunktion für identische Quantenteilchen (also ununterscheidbare Teilchen) modifiziert werden muss.

### Wahrscheinlichste und durchschnittliche Geschwindigkeit

Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit  $v_{\text{max}}$  ist durch das Maximum der Maxwell-Boltzmann-Verteilung gegeben. Die durchschnittliche Geschwindigkeit  $\langle v \rangle$  ist durch den Mittelwert der Geschwindigkeiten gegeben. Wir erhalten (siehe Abschnitt 12.5.1):

$$v_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_N}} = \sqrt{\frac{2}{3}} v_{\text{rms}} \quad (10.4.9)$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_N}} = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} v_{\text{rms}} \quad (10.4.10)$$

Wir sehen, dass die durchschnittliche Geschwindigkeit  $\langle v \rangle$  zwischen der mittleren quadratischen Geschwindigkeit  $v_{\text{rms}}$  und der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit  $v_{\text{max}}$  liegt.

### 10.4.3 Freiheitsgrade

Unter einem *Freiheitsgrad* eines Teilchens verstehen wir ganz allgemein die Beschreibung der Möglichkeiten, Energie aufzunehmen und in eine Form von Bewegung umzusetzen. Hierbei kann es sich um eine Translations-, Rotations- oder Schwingungsbewegung handeln. Die Anzahl der Freiheitsgrade bezeichnen wir mit der dimensionslosen Größe  $f$ , die die Anzahl der voneinander unabhängigen Bewegungsformen angibt.

Für einatomige Teilchen (z.B. alle Edelgase) gibt es nur 3 Freiheitsgrade für die Translationsbewegung entsprechend der Bewegung in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung. Für zweiatomige Teilchen (z.B.  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) kommen zwei weitere Freiheitsgrade hinzu entsprechend der Rotation um die beiden Achsen, die senkrecht zur Verbindungslinie der beiden Atome liegen. Es liegen also insgesamt 5 Freiheitsgrade vor. Mehratomige Systeme (z.B.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ) haben meist drei Rotationsachsen und somit insgesamt 6 Freiheitsgrade.

Die Schwingungsfreiheitsgrade werden in Gasen meist erst bei sehr hohen Temperaturen angeregt (vergleiche Kapitel 9), so dass die Schwingungsfreiheitsgrade oft vernachlässigt werden können. Bei Festkörpern ergeben die Translationsfreiheitsgrade ( $f = 3$ ) und die Schwingungsfreiheitsgrade um die Gitterplätze ( $f = 3$ ) insgesamt 6 Freiheitsgrade. Die Rotationsfreiheitsgrade fallen hier weg.

<sup>2</sup>In diesem Fall gilt  $\int F(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z = \int F(v) dv_x dv_y dv_z = \int F(v) v^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 4\pi v^2 \int F(v) dv$ .



#### 10.4.4 Der Gleichverteilungssatz

Der *Gleichverteilungssatz* oder das *Äquipartitionssystem* schreibt allen Freiheitsgraden des Systems die gleiche Bedeutung hinsichtlich der Energieaufnahme zu. Das heißt, wird einem System Energie zugeführt, so verteilt sich diese statistisch gleichwertig auf die Freiheitsgrade. Jeder Freiheitsgrad besitzt deshalb im Mittel gleich viel Energie. Die mittlere Energie pro Freiheitsgrad beträgt (siehe Abschnitt 12.4.3)

$$\overline{E_{\text{kin}}} = \frac{f}{2} k_B T \quad (10.4.11)$$

Das bedeutet, dass einatomige Gase ( $f = 3$ ) eine mittlere kinetische Energie pro Teilchen von  $\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T$  besitzen, für zweiatomige Gase ( $f = 5$ ) gilt  $\overline{E_{\text{kin}}} = \frac{5}{2} k_B T$ , für drei- und mehratomige Moleküle  $\overline{E_{\text{kin}}} = 3 k_B T$ .

## 10.5 Energieformen, Zustandsänderungen und Hauptsätze

### 10.5.1 Energieformen

Die Gesamtenergie  $E$  eines Systems ist eine makroskopische Größe, die in der Thermodynamik eine ganz wichtige Rolle spielt. Die Gesamtenergie ist durch das Produkt der mittleren Energie eines Teilchens und der Teilchenzahl gegeben. Die Energie eines einzelnen Teilchens des Systems und die genaue Aufteilung der Gesamtenergie auf die einzelnen Teilchen spielt meist nur eine untergeordnete Rolle. Wir werden später sehen, dass die Gesamtenergie des Systems eine Erhaltungsgröße ist (1. Hauptsatz der Thermodynamik), das heißt, Energie kann weder erzeugt noch vernichtet werden, sondern lediglich von einem zu einem anderen System transportiert werden.

Energie kann in verschiedenen Formen vorliegen und der Energietransport kann auf unterschiedliche Art und Weise geschehen. Zum Beispiel wird beim Abbremsen eines bewegten Körper durch Reibung Wärme erzeugt, d.h. es wird mechanische Energie in Wärme umgewandelt. In einem Generator wird mechanische Arbeit in elektrische Energie umgewandelt. Für die Umwandlung einer Energieform in eine andere können wir einen *Wirkungsgrad*  $\eta$  definieren, der durch

$$\eta = \frac{\text{umgewandelte Energie}}{\text{insgesamt aufgewendete Energie}} \quad (10.5.1)$$

definiert ist. Der Wirkungsgrad kann maximal gleich eins werden (Energieerhaltung). Häufig ist der Wirkungsgrad aber wesentlich kleiner als eins. So wird z.B. in einem Verbrennungsmotor chemische Energie nur teilweise in mechanische Energie umgewandelt.

### Einheiten der Energie

Es werden folgende Energieeinheiten bevorzugt benutzt:

<b>Energieeinheit</b>	<b>bevorzugt verwendet für</b>
Newtonmeter, 1 Nm	mechanische Arbeit
Joule, 1 J	Wärme
Wattsekunde, 1 Ws	elektrische Energie

Für die Umrechnung der Energieeinheiten gilt:

$$1 \text{ Nm} = 1 \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2} = 1 \text{ J} = 1 \text{ Ws} = 1 \text{ VAs} \quad (10.5.2)$$

Außerhalb der gesetzlich vorgeschriebenen SI-Norm werden häufig die Einheiten  $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$  und  $1 \text{ Kalorie} = 1 \text{ cal} = 4.187 \text{ J}$  verwendet. Ferner wird in der Atom- und Kernphysik häufig die Energieeinheit  $1 \text{ Elektronenvolt} = 1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$  verwendet.

**James Prescott Joule (1818 - 1889):**

**James Prescott Joule**, britischer Physiker, wurde 1818 am Weihnachtsabend in Salford bei Manchester geboren. Sein Vater war Besitzer einer Bierbrauerei. Joule konnte bis zum 15. Lebensjahr aufgrund eines angeborenen Rückenleidens nicht die Schule besuchen und wurde zusammen mit seinem älteren Bruder Benjamin von Privatlehrern unterrichtet. Als James sechzehn Jahre alt war, wurde er mit seinem Bruder Benjamin zum berühmten Naturforscher John Dalton (1766 - 1844) geschickt, dem Begründer der Atomtheorie. Dieser alte Herr war bettelarm und musste sich seinen Lebensunterhalt durch Privatstunden verdienen. Mit besonderer Liebe nahm er sich der beiden Söhne des reichen Bierbrauers an und brachte, ihnen die Grundzüge der Arithmetik, Algebra und Geometrie bei.

James Prescott Joule wurde durch seine Forschungsarbeiten zur Elektrizität und Thermodynamik berühmt. Im Verlauf seiner Untersuchungen zur Wärme, die in einem elektrischen Stromkreis ausgestrahlt wird, formulierte er 1840 das Gesetz der elektrischen Erwärmung, das man heute das Joulesche Gesetz nennt. Nach diesem Gesetz ist die Wärmemenge, die ein elektrischer Strom in jeder Sekunde in einem Leiter erzeugt, dem Widerstand des Leiters und dem Quadrat des Stromes proportional.

Mit seinen Untersuchungen zur Umwandlung mechanischer Energie in Wärmeenergie konnte Joule das Gesetz von der Erhaltung der Energie experimentell bestätigen. Mit Hilfe vieler voneinander unabhängiger Methoden bestimmte Joule die numerische Beziehung zwischen Wärme und mechanischer Energie, das mechanische Wärmeäquivalent. Die Einheit der Energie, das so genannte Joule, wurde nach ihm benannt. Es entspricht einer Wattsekunde.

Gemeinsam mit dem Physiker William Thomson (später Lord Kelvin) fand Joule heraus, dass die Temperatur eines Gases bei einer Ausdehnung gegen einen Widerstand ohne äußere Arbeitsleistung sinkt. Dieses Phänomen, das als Joule-Thomson-Effekt bezeichnet wird, liegt den herkömmlichen Verfahren von Kühlung und der Funktionsweise klimatechnischer Anlagen zugrunde. In seinem letzten Lebensjahrzehnt wurde es still um den großen Gelehrten. Seine Lebenskraft war gebrochen, seine Gesundheit verschlechterte sich, oft litt er unter hartnäckigem Nasenbluten. Noch in seinem Sterbebett war er der irrümlichen Meinung, nichts wirklich Großartiges geleistet zu haben.

Nach langer Krankheit starb Joule am 11. Oktober 1889 in Sale bei London.

**Die Arbeit**

In der Thermodynamik entspricht *Arbeit* der mechanischen Form der Arbeit. Die an einem System *geleistete Arbeit* wird *positiv*, die einem System *entzogene Arbeit* wird *negativ* gerechnet. Die beim Übergang eines Systems vom Zustand 1 in den Zustand 2 geleistete mechanisch Arbeit ist gegeben durch

$$W_{12} = - \int_1^2 \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} , \quad (10.5.3)$$

das heißt durch das Integral des Skalarprodukts des Kraftvektors  $\mathbf{F}$  und des Wegelements  $d\mathbf{s}$  entlang dem Weg von Zustand 1 zu Zustand 2.

In Abb. 10.3 ist als Beispiel die bei einer Volumenänderung an einem System geleistete bzw. dem System entzogene Kompressionsarbeit gezeigt. Kompressionsarbeit wird geleistet, wenn gegen den inneren Druck das Volumen verkleinert wird. Dem System wird dagegen Kompressionsarbeit entzogen, wenn das Volumen sich aufgrund des inneren Drucks vergrößert. Das die Kraft pro Fläche dem Druck entspricht, können wir die Kompressionsarbeit schreiben als

$$W_{12} = - \int_1^2 \frac{\mathbf{F}}{A} \cdot A d\mathbf{s} = - \int_1^2 \mathbf{p} \cdot d\mathbf{V} , \quad (10.5.4)$$

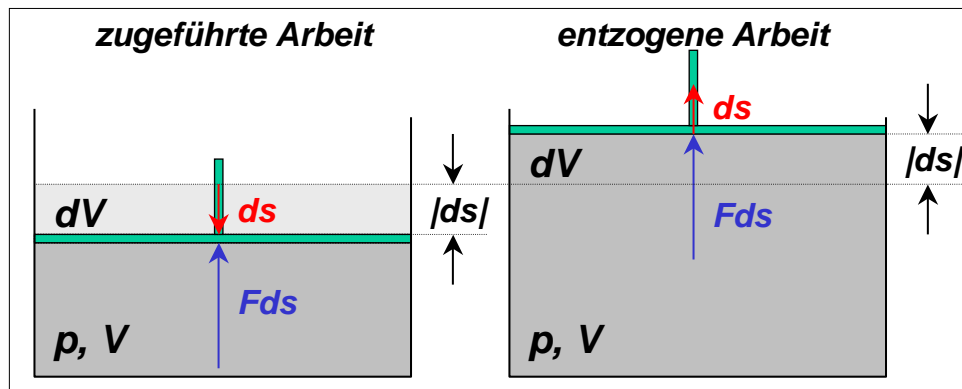


Abbildung 10.3: Zur Kompressionsarbeit: Die zu leistende Arbeit entspricht dem Produkt aus innerer Kraft  $\mathbf{F}$  und Wegelement  $ds$ , bzw. Druck  $p = \mathbf{F}/A$  und Volumenelement  $dV = A ds$ .

wobei der Vektor  $dV$  die Richtung von  $ds$  und die Länge  $A ds$  hat. Da bei einer Volumenverkleinerung  $dV$  antiparallel zu  $\mathbf{F}$  ist, erhalten wir bei einer Volumenverkleinerung aus (10.5.4) eine positive Arbeit, entsprechend unserer obigen Definition.

### Das chemische Potenzial

Das *chemische Potenzial*  $\mu$  beschreibt die Energiemenge bzw. Arbeit, die aufgewendet werden muss, um die Teilchenzahl eines Systems zu ändern, ohne dabei das System aus dem Gleichgewicht zu bringen. Es gilt

$$\mu = \frac{\text{zugeführte Arbeit}}{\text{Änderung der Teilchenzahl}} = \frac{\Delta W}{\Delta N} . \quad (10.5.5)$$

Die durch Zuführen von  $\Delta N$  weiteren Teilchen zum System erhaltene bzw. benötigte Arbeit ist damit gegeben durch

$$W = \mu \cdot \Delta N . \quad (10.5.6)$$

Beim Zuführen der Teilchen zum System muss Energie zugeführt bzw. es muss Arbeit geleistet werden, da die Teilchen nicht "kalt" in das System eingebracht werden können. Damit das System insgesamt im thermischen Gleichgewicht bleibt, muss den Teilchen die mittlere Energie der Teilchen im System mitgegeben werden.

### Die Wärme

*Wärme* ist eine spezielle Form der Energie, die mit der Temperaturzunahme eines Systems zusammenhängt. Eine Zufuhr von Wärme resultiert in einer Temperaturerhöhung. Der Wert der Temperaturerhöhung wird durch die *Wärmekapazität*  $C$  bestimmt.

Die Wärmemenge  $\Delta Q$  bezeichnet die bei einer Temperaturerhöhung  $\Delta T$  vom System aufgenommene Energie. Es gilt:

$$\Delta Q = C \Delta T \quad Q_{12} = \int_{T_1}^{T_2} C dT \quad dQ = C dT . \quad (10.5.7)$$

Die differentielle Darstellung gilt dabei natürlich nur dann, wenn keine weitere mechanische oder chemisch Arbeit aufgewendet wird. Ansonsten ist  $dQ$  kein totales Differential.

### 10.5.2 Energieumwandlung

Verschiedene Energieformen können ineinander umgewandelt werden. Zum Beispiel kann mit Hilfe eines Elektromotors mit elektrischer Energie ein Gewicht gehoben werden. Andererseits kann mit einem Generator aus mechanischer Arbeit elektrische Energie gewonnen werden. Prinzipiell spricht nichts dagegen, dass diese Umwandlungen vollständig verlaufen. Bei realen Energieumwandlungsprozessen treten aber immer Verluste auf. Das bedeutet aber nicht, dass bei dem Umwandlungsprozess Energie verloren geht, sondern dass ein Teil der Energie in eine andere als die gewünschte Energieform umgewandelt wird. Die Gesamtenergie des Systems ist eine Erhaltungsgröße. Wir werden noch im Detail diskutieren, dass Wärme nicht vollständig in mechanische oder elektrische Energie umgewandelt werden kann. Dies ist der Inhalt des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik. Umgekehrt ist aber eine vollständige Umwandlung von mechanischer oder elektrischer Energie in Wärme möglich.

#### Umwandlung von äquivalenten Energien in Wärme

Wir können Wärme auf verschiedene Arten erzeugen. Es ist z.B. möglich, *mechanische* oder *elektrische Energie* durch Reibung in Wärme umzuwandeln. Bei der Umwandlung von elektrischer Energie in Wärme in einem ohmschen Widerstand kommt es z.B. zu Reibungsprozessen der Leitungselektronen. Bei der vollständigen Umwandlung von mechanischer oder elektrischer Energie in Wärme werden folgende Wärmemengen  $Q$  freigesetzt:

$$\text{elektrische Energie:} \quad Q = U \cdot I \cdot t = I^2 R t = \frac{U^2 t}{R} \quad (10.5.8)$$

$$\text{mechanische Energie:} \quad Q = \Delta E_{\text{kin}} + \Delta E_{\text{pot}} \quad . \quad (10.5.9)$$

Hierbei sind  $\Delta E_{\text{kin}}$  und  $\Delta E_{\text{pot}}$  die aufgewandte kinetische und potentielle Energie.

Eine wichtige Energieform ist die *Verbrennungsenergie*, die bei der Umwandlung von chemischer Energie in Wärme frei wird. Im Zusammenhang mit der Verbrennungsenergie verwendet man häufig den *spezifischen Heizwert*  $H = Q/m$  eines Stoffes, der die beim Verbrennungsprozess frei werdende Wärmemenge pro Masseneinheit angibt.

#### Umwandlung von Wärme in äquivalenten Energieformen

Wir haben bereits im Rahmen von Physik I gesehen, dass wir die Umwandlung von Wärmeenergie in andere Energieformen mit Hilfe von *Wärmemaschinen* vornehmen können. Das Grundprinzip solcher Maschinen besteht darin, verschiedene Arten von Zustandsänderungen in solcher Folge vorzunehmen, dass ein System in abwechselnder Folge mit einem heißen und kalten Temperaturbad in Berührung kommt,

Wärme dadurch vom heißen zum kalten Bad transportiert wird und dabei mechanische Arbeit verrichtet wird. Diese kann wiederum in andere Energieformen umgewandelt werden. Die Effektivität der Umwandlung wird mit dem *Wirkungsgrad*  $\eta$  beschrieben, der den Anteil der gewonnenen mechanischen Energie am gesamten Energieumsatz angibt. Der Wirkungsgrad für die Umwandlung von Wärmeenergie in mechanische Energie ist immer kleiner als eins.

Der Wirkungsgrad einer Wärmemaschine hängt stark von den Temperaturen  $T_h$  und  $T_k$  des heißen und kalten Wärmebades zusammen, zwischen denen der Wärmeaustausch stattfindet. Für den idealen Wirkungsgrad  $\eta_C$  gilt

$$\eta_C = 1 - \frac{\text{Temperatur des Kältereservoirs}}{\text{Temperatur des Wärmereservoirs}} = 1 - \frac{T_k}{T_h} < 1 . \quad (10.5.10)$$

Da  $T_k > 0$  lässt sich Wärmeenergie nicht vollständig in andere Energieformen umwandeln. Mechanische oder elektrische Energie lassen sich dagegen vollständig in Wärmeenergie umwandeln.

### 10.5.3 Die Wärmekapazität

Die *Wärmekapazität*  $C$  ist eine Materialeigenschaft eines Körper, die angibt, um welche Temperaturdifferenz  $\Delta T$  sich seine Temperatur bei Zufuhr einer Wärmemenge  $\Delta Q$  ändert:

$$C = \frac{\text{Wärmemenge}}{\text{Temperaturdifferenz}} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT} . \quad (10.5.11)$$

Häufig wird die Wärmekapazität auf die Stoffmenge  $n$  oder die Gesamtmasse  $m$  normiert. Wir erhalten dann die *molare* oder die *spezifische Wärmekapazität*:

$$c_{\text{mol}} = \frac{C}{n} \quad \text{molare Wärmekapazität} \quad (10.5.12)$$

$$c = \frac{C}{m} \quad \text{spezifische Wärmekapazität} . \quad (10.5.13)$$

Wegen  $m = n \cdot m_{\text{mol}}$ , wobei  $m_{\text{mol}}$  die Molmasse ist, können wir auch  $c = c_{\text{mol}}/m_{\text{mol}}$  schreiben.

### Spezifische Wärme eines idealen Gases

Die spezifische Wärmekapazität von Gasen können wir sowohl bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck messen (wobei letzteres experimentell wesentlich einfacher ist). Die bei konstantem Druck gemessene spezifische Wärmekapazität  $c_p$  ist dabei größer als die bei konstantem Volumen gemessene Wärmekapazität  $c_V$ . Der Grund dafür ist, dass die bei konstantem Druck zugeführte Wärmemenge nicht zur Temperaturerhöhung, sondern auch für die gegen den äußeren Druck zu leistende Volumenausdehnung  $\Delta V$  verbraucht wird. Es gilt deshalb:

**William Thomson Kelvin Lord of Largs (1824 - 1907):**

**William Thomson Kelvin Lord of Largs** wurde am 26.06.1824 in Belfast geboren. Nach dem Tod seiner Mutter 1830 übernahm Thomsons Vater, ein Mathematikprofessor, seine Grundausbildung. Bereits mit elf Jahren besuchte er als "Wunderkind" die Universität in Glasgow, an der er das Mathematikstudium erfolgreich bewältigte. Naturwissenschaft studierte er in Cambridge im Jahre 1841.

1846 erhielt er den Ruf als Professor an seiner alten Uni in Glasgow. Mit seinem Freund George Stokes experimentierte er 1847 im Bereich der Hydrodynamik. Auf dem Gebiet der Thermodynamik entwickelte er das Werk von James Prescott Joule zur Wechselbeziehung zwischen Wärme und mechanischer Energie weiter. Im Jahre 1852 untersuchten die beiden Wissenschaftler gemeinsam ein Phänomen, das heute noch als Joule-Thomson-Effekt bekannt ist. 1848 veröffentlichte Thomson die erste größere Arbeit auf dem Gebiet der Thermodynamik, in der er eine absolute Skala für die Temperatur vorschlug. Die absolute Temperatur wird heute noch in Kelvin angegeben.

Von praktischer Bedeutung für die Telegraphie war seine Wirkung auf dem Gebiet der Elektrizität. Von 1857 bis 1858 und von 1865 bis 1866 war er als wissenschaftlicher Berater beim Verlegen der Telegraphenkabel am Atlantik angestellt. Wegen seiner besondere Verdienste beim Bau der transatlantischen Kabel für die Telefonverbindung wurde er 1899 zum Ritter geschlagen.

Er beschäftigte sich viel mit den Gezeiten. Seine bekannteste Arbeit ist wohl die Gezeitenrechenmaschine, die 1872 von ihm entwickelt und 1876 gebaut wurde. 1899 emeritierte er und zog sich auf sein Schloss in Netherhall zurück. 1890 wurde er zum Präsidenten der Londoner Royal Society gewählt und zwei Jahre später in den Adelsstand mit dem Titel Lord Kelvin of Largs gehoben.

Lord Kelvin starb am 17.12.1907 in Netherhall Largs. Er wurde in London neben dem Grab von Newton beigesetzt.



$$\Delta Q = c_p m \Delta T = c_v m \Delta T + p \Delta V . \quad (10.5.14)$$

Für ein ideales Gas gilt  $p \Delta V = n R \Delta T$ , womit wir  $c_p m \Delta T = c_v m \Delta T + n R \Delta T$  und damit

$$c_p - c_v = \frac{n}{m} R \quad (10.5.15)$$

mit der universellen Gaskonstante  $R = 8.314 \text{ J/K mol}$  erhalten. Für die Differenz der molaren Wärmekapazitäten erhalten wir  $c_{p,\text{mol}} - c_{v,\text{mol}} = R$ .

### 10.5.4 Zustandsänderungen

#### Reversible und irreversible Prozesse

Wir haben bereits definiert, dass wir unter einem Gleichgewichtszustand einen Zustand verstehen, den ein System nach langer Zeit von selbst einnimmt. Nach unserer allgemeinen Erfahrung laufen in einem abgeschlossenen System so lange Prozesse von selbst ab, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Das System geht von einem Nichtgleichgewichtszustand in einen Gleichgewichtszustand über. Unter einem *irreversiblen Prozess* verstehen wir nun einen solchen Prozess, der ein System von einem Nichtgleichgewichtszustand in einen Gleichgewichtszustand überführt. Irreversible Prozesse führen also über

Nichtgleichgewichtszustände. Aus unserer Erfahrung wissen wir, dass solche Prozesse nicht von selbst in umgekehrter Richtung ablaufen können. Ein typisches Beispiel ist das Zusammenbringen von zwei unterschiedlich warmen Körpern, die durch Wärmeaustausch ihre Temperatur angleichen bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. In umgekehrter Richtung läuft dieser Prozess nicht von alleine ab, es handelt sich also um einen irreversiblen Prozess. Wir werden später in Abschnitt 11.5 für diesen Sachverhalt ein statistisches Argument angeben. Während der Übergang von einem Nichtgleichgewichts- in einen Gleichgewichtszustand sehr wahrscheinlich ist, ist der umgekehrte Vorgang sehr unwahrscheinlich und wird deshalb nicht beobachtet. Generell erhöhen irreversible Prozesse die mikroskopische Unordnung (Entropie) im System.

Prozesse die nur über Gleichgewichtszustände führen, nennen wir *reversible Prozesse*. Im Prinzip stellen reversible Prozesse eine Idealisierung dar, die es streng genommen gar nicht gibt. Befindet sich nämlich ein System im Gleichgewicht, so sind seine Zustandsvariablen zeitunabhängig und das System ändert sich makroskopisch nicht mehr. Reversible Prozesse lassen sich allerdings durch infinitesimale Änderungen der Zustandsvariablen simulieren, bei denen das Gleichgewicht quasi nicht gestört wird. Wenn diese Änderungen genügend langsam erfolgen, so hat das System genügend Zeit, immer wieder ins Gleichgewicht zu kommen. Die besondere Bedeutung reversibler Prozesse liegt darin begründet, dass wir in jedem Teilschritt eines Prozesses einen Gleichgewichtszustand mit wohldefinierten Werten der Zustandsvariablen vorliegen haben. Die gesamte Änderung von Zustandsgrößen können wir dann durch Integration über die infinitesimalen Änderungen erhalten. Bei irreversiblen Prozessen ist dies nicht möglich.

### Isothermer Prozess

Unter einem *isothermen Prozess* verstehen wir einen Prozess, bei dem die Temperatur  $T$  konstant bleibt. Dies können wir z.B. dadurch erreichen, dass wir das System an ein Wärmebad mit der Temperatur  $T$  ankoppeln.

Für ein ideales Gas gilt wegen  $pV = Nk_B T$  für isotherme Prozesse

$$p \cdot V = \text{const.} \quad (10.5.16)$$

Der Druck variiert also bei isothermer Kompression/Expansion proportional zu  $1/V$ . Dies ist uns als das *Gesetz von Boyle-Mariotte* bekannt.

Die Änderung der inneren Energie ist bei  $T = \text{const}$  gleich Null. Wir können schreiben:

$$\Delta U = C_V \Delta T = 0 \quad \Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad \Delta Q = -\Delta W \quad (10.5.17)$$

Wir sehen, dass bei isothermen Prozessen die Wärmezufuhr gleich der Volumenarbeit des Gases ist.

Wir betrachten noch die bei einem isothermen Prozess geleistete Arbeit und die Änderung der Entropie. Die bei der Zustandsänderung vom Gas geleistete Arbeit ist bei  $T = \text{const}$



$$\begin{aligned}
 W_{12} &= - \int_1^2 p \cdot dV = - \int_1^2 \frac{pV}{V} \cdot dV \\
 &= p_1 V_1 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = p_2 V_2 \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) \\
 &= nRT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) .
 \end{aligned} \tag{10.5.18}$$

Unter Verwendung des Drucks erhalten wir mit  $pdV = -Vdp$

$$\begin{aligned}
 W_{12} &= \int_1^2 V dp = \int_1^2 \frac{pV}{p} \cdot dp \\
 &= p_1 V_1 \ln \left( \frac{p_1}{p_2} \right) = p_2 V_2 \ln \left( \frac{p_1}{p_2} \right) \\
 &= nRT \ln \left( \frac{p_1}{p_2} \right) .
 \end{aligned} \tag{10.5.19}$$

Die Entropieänderung ist gegeben durch

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{pV/nR} \frac{dT}{dT} \\
 &= \int_1^2 \frac{dQ}{dT} \frac{pdV + Vdp}{pV} = \int_1^2 \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V \frac{dp}{p} + \int_1^2 \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p \frac{dV}{V} \\
 &= C_V \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) + C_p \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) .
 \end{aligned} \tag{10.5.20}$$

### Isobarer Prozess

Unter einem *isobaren Prozess* verstehen wir einen Prozess, bei dem der Druck  $p$  konstant bleibt. Bleibt der Druck eines idealen Gases konstant, so nimmt mit zunehmender Temperatur das Volumen linear mit der Temperatur zu:

$$V = \frac{nR}{p} T . \tag{10.5.21}$$

Dieser lineare Zusammenhang zwischen Volumen und Temperatur ist uns als das *Gesetz von Gay-Lussac* bekannt. Im  $pV$ -Diagramm verlaufen isobare Prozesse in horizontaler Richtung (siehe Abb. 10.4).

Die bei der Volumenänderung geleistete Arbeit beträgt

$$W_{12} = - \int_1^2 p dV = p(V_1 - V_2) . \quad (10.5.22)$$

Die Entropieänderung beim isobaren Prozess ist durch

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{dT} \frac{dT}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{dT} \frac{dV}{V} \\ &= C_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = C_p \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) . \end{aligned} \quad (10.5.23)$$

### Isochorer Prozess

Unter einem *isochoren Prozess* verstehen wir einen Prozess, bei dem das Volumen  $V$  konstant bleibt. Bleibt das Volumen eines idealen Gases konstant, so nimmt mit zunehmender Temperatur der Druck linear mit der Temperatur zu:

$$p = \frac{nR}{V} T . \quad (10.5.24)$$

Dieser lineare Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur entspricht dem *Gesetz von Gay-Lussac*. Wegen  $V = \text{const}$  ist die Volumenänderungsarbeit beim isochoren Prozess gerade gleich null. Im  $pV$ -Diagramm verlaufen isochore Prozesse in vertikaler Richtung (siehe Abb. 10.4).

Die Wärmeänderung  $dQ = T dS$  entspricht bei einem isochoren Prozess wegen  $dU = T dS + p dV$  gerade der Änderung der inneren Energie:

$$Q_{12} = \int_1^2 dQ = \int_1^2 dU = \int_1^2 \left( \frac{dU}{dT} \right)_V dT = C_V (T_2 - T_1) . \quad (10.5.25)$$

Die Entropieänderung ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{dT} \frac{dT}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{dT} \frac{dp}{p} \\ &= C_V \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = C_V \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right) . \end{aligned} \quad (10.5.26)$$

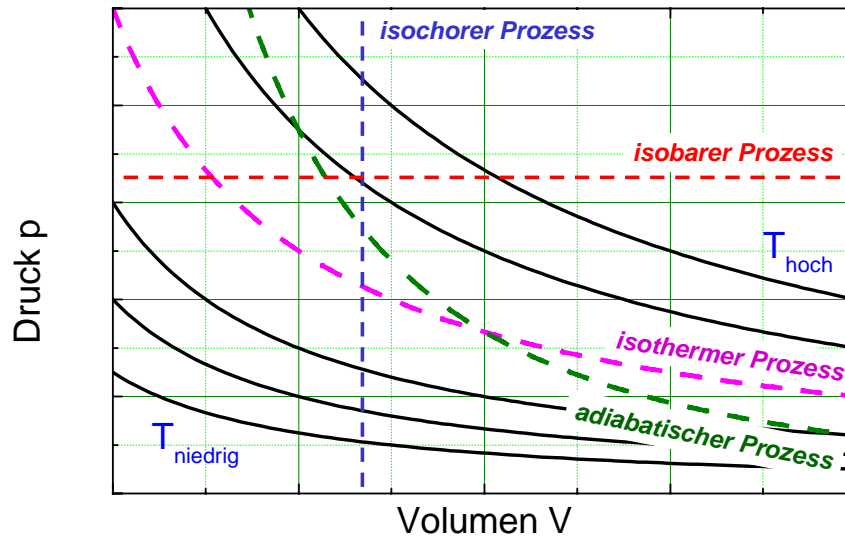


Abbildung 10.4: Zustandsänderungen: Die durchgezogenen Kurven zeigen isotherme Prozesse ( $T = \text{const.}$ ). Isobare Prozesse verlaufen in horizontaler, isochore in vertikaler Richtung. Adiabatische Prozesse verlaufen steiler als isotherme Prozesse.

### Adiabatischer isentropischer Prozess

Unter einem *adiabatischen isentropischen Prozess* verstehen wir einen Prozess, bei dem die Entropie  $S$  konstant bleibt und bei dem keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird. Im Allgemeinen sind die Begriffe adiabatisch und isentrop gleichbedeutend verwendbar. In manchen Fällen, z.B. der Entmagnetisierung von Kristallen, können allerdings adiabatische und isentropische Prozesse unterschiedlich verlaufen. Im  $pV$ -Diagramm verlaufen adiabatische Prozesse steiler als isotherme Prozesse (siehe Abb. 10.4) und folgen einem Verlauf  $pV^\kappa = \text{const}$  mit dem Adiabatenkoeffizienten  $\kappa > 1$ .

Bei einem adiabatischen isentropischen Prozess sind sowohl die Änderung der Wärme als auch die Änderung der Entropie gleich null:

$$\Delta Q = 0 \quad \Delta S = 0 \quad (10.5.27)$$

Die Volumenänderungsarbeit ist gleich der Änderung der inneren Energie

$$\begin{aligned} W_{12} &= - \int_1^2 p dV = - \int_1^2 dU - T dS = - \int_1^2 dU = \Delta U \\ W_{12} &= - \int_1^2 \frac{dU}{dT} dT = C_V (T_2 - T_1) \quad (10.5.28) \end{aligned}$$

### Polytroper Prozess

Unter einem *polytropen Prozess* verstehen wir einen Prozess, bei dem das Produkt  $pV^n$  konstant bleibt. Der Koeffizient  $n$  heißt Polytropenkoeffizient. Die bisherigen Prozesse können als Spezialfälle eines polytropen Prozesses aufgefasst werden: Isobarer Prozess:  $n = 0$ , isothermer Prozess:  $n = 1$ , adiabatischer Prozess:  $n = \kappa$ , isochorer Prozess:  $n \rightarrow \infty$ .

## 10.5.5 Die thermodynamischen Hauptsätzen

Unter einem thermodynamischen Hauptsatz verstehen wir eine fundamentale Beziehung zwischen Zustandsgrößen, die erfahrungsgemäß für alle bekannten Systeme gilt.

### Der nullte Hauptsatz

Der nullte Hauptsatz drückt die allgemeine Erfahrung aus, dass Wärme zwar von einem System zu einem anderen fließen kann, der Wärmefluss aber nicht so vor sich geht, dass Wärme freiwillig von einem System tieferer Temperatur zu einem mit höherer Temperatur fließt. Allgemein können wir sagen, dass beim Zusammenfügen von zwei Systeme so lange Austauschprozesse stattfinden, bis sich die intensiven Größen (Druck, Temperatur, chemisches Potenzial) der beiden Systeme angeglichen haben. Bei der Annäherung an das thermische Gleichgewicht findet so lange ein Wärmeaustausch statt, bis die Temperaturen beider Systeme gleich sind. Im Gleichgewichtszustand ändern sich dann die makroskopischen Zustandsgrößen der Systeme nicht mehr.

Der nullte Hauptsatz beschreibt die Äquivalenz thermischer Systeme und wird üblicherweise wie folgt formuliert:

Nullter Hauptsatz:

1. Wärme fließt freiwillig nur zu einem Gegenstand niedriger Temperatur.
2. Befinden sich zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht mit einem dritten System, so sind sie auch untereinander im thermischen Gleichgewicht und haben dieselbe Temperatur.

Auf dem nullten Hauptsatz beruht die Wirkungsweise eines Thermometers.

### Der erste Hauptsatz

Erhaltungsgrößen eines Systems sind solche Zustandsgrößen, die sich nicht ändern. Erhaltungsgrößen können deshalb zur Kennzeichnung eines makroskopischen Zustands verwendet werden. Die *Gesamtenergie*  $E$  eines abgeschlossenen Systems ist eine solche Erhaltungsgröße. Das Prinzip der Energieerhaltung ist in der Physik von fundamentaler Bedeutung. Alle Erfahrung bestätigt die Annahme, dass dieses Prinzip sowohl auf makroskopischer als auch auf mikroskopischer Ebene gültig ist.

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass bei der Betrachtung von Energieänderungen eines Systems sowohl die vom System geleistete Arbeit als auch die mit der Umgebung ausgetauschte Wärmemenge berücksichtigt werden muss. Die Änderung der inneren Energie eines Systems ist dann bei einer beliebigen Zustandsänderung durch die Summe der mit der Umgebung ausgetauschten Arbeit  $\Delta W$  und Wärme  $\Delta Q$  gegeben:

Erster Hauptsatz:

$$\begin{aligned} \text{innere Energie} &= \text{Arbeit} + \text{Wärme} \\ \Delta U &= \Delta W + \Delta Q . \end{aligned}$$

Hierbei ist  $\Delta W < 0$  die vom System geleistete,  $\Delta W > 0$  die am System verrichtete Arbeit.

Diese Erkenntnis geht auf **Robert Mayer** (1814 - 1878) und **James Prescott Joule** (1818 - 1889) zurück, die mit präzisen Experimenten nachweisen konnten, dass Wärme eine spezielle Form der Energie ist.

Es gibt die folgenden äquivalenten Formulierungen des 1. Hauptsatzes:

**Robert Julius Mayer (1814 - 1878):**

**Robert Julius Mayer** wurde 1814 in Heilbronn geboren und studierte 1832-1837 in Tübingen Medizin. Er wurde 1840 Schiffsarzt auf einem Kauffahrtsschiff, dessen Route von Rotterdam aus nach Indonesien und zurück führte. Er stellte fest, dass unter tropischem Klima das Venenblut von Europäern eine dem arteriellen Blut ähnliche hellrote Färbung annimmt. Diese Beobachtung regte ihn dazu an, den Wärmehaushalt des menschlichen Organismus genauer zu untersuchen, und kam dabei zu dem Resultat: *“Wenn Bewegung abnimmt und aufhört, so bildet sich immer ein dem verschwindenden Kraft-(Bewegungs)Quantum genau entsprechendes Quantum von Kraft mit anderer Qualität, namentlich also Wärme”* (aus einem Brief vom 24.07.1841).

Dies ist eine Rohfassung dessen, was wir heute als Ersten Hauptsatz der Thermodynamik oder Energieerhaltungssatz bezeichnen. Die quantitative Fassung ist erstmalig in Mayers Aufsatz *Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur* veröffentlicht: *“Unter Anwendung der aufgestellten Sätze auf die Wärme- und Volumenverhältnisse der Gasarten findet man [...], dass dem Herabsinken eines Gewichtsteiles von einer Höhe von circa 365 m die Erwärmung eines gleichen Gewichtsteiles Wasser von 0°C auf 1°C entsprechen”* (erschienenen in J. Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie am 31.05.1842). Er gab allerdings nicht den Weg seiner Berechnung an. Diese Veröffentlichung blieb in der Fachwelt ganz ohne Widerhall und Würdigung.

1843 konnte James Prescott Joule auf der Grundlage von Überlegungen Michael Faradays ein Experiment vorführen, das ergab: Fällt eine Masse von 42,7 Kilogramm um zehn Meter, und wird diese Arbeit vollständig in Wärme umgewandelt, so erwärmt sich ein Liter Wasser um einen Grad. Das ist gleichbedeutend mit Mayers Resultat. Am 23.07.1847 hielt Herrmann Helmholtz vor der Physikalischen Gesellschaft in Berlin einen Vortrag *Über die Erhaltung der Kraft*, der ebensowenig einen Hinweis auf Mayer enthielt wie die zahlreichen Publikationen Joules. In Briefen an die Académie des Sciences in Paris reklamierte Mayer seine Priorität, fand aber kein Gehör. Gleichzeitig wurde von anderer Seite sein Lehrsatz als *“ein vollkommen unwissenschaftliches, allen klaren Ansichten über die Naturtätigkeit widersprechendes Paradoxon”* mit heftiger Polemik angegriffen. Er begann an starken Depressionen zu leiden. Am Morgen des 18.05.1850 sprang Mayer vor den Augen seiner Ehefrau zwei Stockwerke tief aus dem Fenster auf die Straße. Nachdem er sich physisch erholt hatte (er behielt jedoch zeitlebens eine Gehbehinderung), wurde er in eine Irrenanstalt eingewiesen. Im September 1853 erzwang er seine Entlassung aus der Anstalt. Mittlerweile feierte das Energieprinzip einen wahren Siegeszug durch die Physik. Der Begriff Energie wurde in den 1850er Jahren von William Thomson und William Rankine eingeführt. 1862 stellte John Tyndall (im Gegensatz zu den von Helmholtz erhobenen Ansprüchen) in einem Vortrag vor der Royal Institution in London richtig, dass unter den Entdeckern des Energieprinzips Mayer an erster Stelle steht.



Robert Mayer erhielt im Alter zahlreiche Auszeichnungen und Ehrenmitgliedschaften. Er starb 1878 als berühmter Mann.

**1. Die innere Energie eines Systems ist eine Zustandsfunktion.**

Dies bedeutet, dass der totale Energieinhalt eines Systems nach Einnehmen desselben Makrozustandes immer derselbe ist.

**2. Es gibt kein Perpetuum Mobile der ersten Art.**

Als Perpetuum Mobile der ersten Art bezeichnet man eine Maschine, die dauernd Energie erzeugt, ohne ihre Umgebung zu verändern.

**3. Die Änderung der inneren Energie bei einer beliebigen infinitesimalen Zustandsänderung ist ein totales Differential.**

Die Änderung der Energie hängt nur vom Anfangs- und Endzustand, nicht aber von dem genauen Weg zwischen beiden Zuständen ab.

### Der zweite Hauptsatz

Unsere Erfahrungen bestätigen, dass die Entropie im Gleichgewichtszustand eines Systems ein Maximum hat. Diese Erfahrungstatsache wird im 2. Hauptsatz zum Ausdruck gebracht:

Zweiter Hauptsatz:

Es gibt keine natürlichen Prozesse, in denen die Gesamtentropie abnimmt. Alle irreversiblen Prozesse in einem abgeschlossenen System sind mit einer Entropievergrößerung verbunden. Nach einer Zustandsänderung muss das System wieder ins Gleichgewicht laufen, wobei die Entropie zunimmt.

reversible Prozesse:  $dS = 0$

irreversible Prozesse:  $dS > 0$  .

Es gibt die folgenden äquivalenten Formulierungen des 2. Hauptsatzes:

**1. Es gibt kein Perpetuum Mobile der zweiten Art.**

Unter einem Perpetuum Mobile zweiter Art verstehen wir eine Maschine, die nichts anderes tut als unter Abkühlung eines Wärmereservoirs Arbeit zu leisten. Mit einer solchen Maschine könnten wir Wärme vollständig in Arbeit umwandeln. Dies ist nicht möglich. Wir brauchen immer ein zweites Reservoir, das wir aufheizen.

**2. Wärme kann nicht vollständig in mechanische Arbeit umgewandelt werden.**

**3. Jedes abgeschlossene makroskopische System strebt seinen wahrscheinlichsten Zustand an.**

Dies ist die statistische Begründung für die Maximierung der Entropie. Der wahrscheinlichste Zustand besitzt die meisten mikroskopischen Realisierungsmöglichkeiten, also die größte Entropie (Unordnung).

### Der dritte Hauptsatz

Der dritte Hauptsatz macht eine Aussage über die Entropie am absoluten Temperatur-Nullpunkt:

Dritter Hauptsatz:

Für  $T \rightarrow 0$  geht auch die Entropie gegen 0:

$$S \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad T \rightarrow 0 \quad .$$

Es gibt die folgenden äquivalenten Formulierungen des 3. Hauptsatzes:

**1. Die spezifische Wärmekapazität aller Stoffe verschwindet am absoluten Nullpunkt:  $C \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow 0$ .**

**2. Der absolute Temperatur-Nullpunkt ist experimentell nicht zu erreichen.**