

1 Thermodynamische (thd) Systeme

Thd Systeme bestehen aus einer sehr großen Zahl (gleichartiger) Teilchen ("Moleküle").

Beispiele:

- Gewöhnliche Gase, Flüssigkeiten, Festkörper (aus Atomen oder Molekülen)
- Photonengas (Hohlraumstrahlung)
- Elektronengase (etwa in Metallen oder in weißen Zwergsternen)
- magnetische Festkörper (mit lokalisierten Spins)

Die Thd ist eine *makroskopische Theorie*, unabhängig von mikroskopischen Vorstellungen (einzelne Atome, Elektronen, Photonen, etc.). Die mikroskopische Begründung der Gesetze und der Zustandsgleichungen der Thd ist Aufgabe der *statistischen Mechanik* (kurz: *Statistik*), Teil II dieses Textes.

1.1 Gleichgewichtszustände

Wird ein thd System nicht von außen beeinflusst, so stellt sich nach einer gewissen Zeit ein *Gleichgewichtszustand* ein. Alle makroskopisch beobachtbaren Eigenschaften des Systems lassen sich dann durch die Werte einiger weniger *Zustandsgrößen* (wie etwa Druck p , Temperatur T , Volumen V , Energie U , Stoffmenge¹ n , etc.) eindeutig charakterisieren. Jede Minimalmenge solcher Zustandsgrößen des Systems heißt ein *vollständiger Satz*.

1.2 PV-Systeme

Dies sind Systeme, in denen Druck p und Volumen V einen vollständigen Satz bilden. (Meistens handelt es sich um eine feste Stoffmenge n einer chemisch reinen Substanz.) Die Werte aller anderen Zustandsgrößen sind dann gewisse Funktionen von p und V . Solche Funktionen heißen *Zustandsgleichungen* (ZGln). Die wichtigsten Beispiele sind:

- *Thermische ZGl:* $T = T(p, V)$
- *Kalorische ZGl:* $U = U(p, V)$

Temperatur T und Energie U werden systematisch erst in Kapitel ?? bzw. ?? definiert.

Jeder Gleichgewichtszustand eines PV-Systems entspricht je einem Punkt (p, V) der pV -Ebene. Der entsprechende Teil dieser Ebene (etwa mit $p > 0$ und $V > V_0$), bildet den *Zustandsraum* des Systems. Die "Höhenlinien" $T(p, V) = \text{const}$ der Funktion $T(p, V)$ in der pV -Ebene heißen *Isothermen*: Alle verschiedenen Punkte (p, V) auf einer Isotherme entsprechen Zuständen gleicher Temperatur T .

In der Regel kann man die thermische ZGl nach p auflösen,

$$\text{Thermische ZGl:} \quad p = p(T, V)$$

Einsetzen in die kalorische ZGl ergibt deren übliche Form

$$\text{Kalorische ZGl:} \quad U = U(T, V)$$

¹Die *Stoffmenge* n (gemessen in mol) ist gleichwertig zur absoluten *Teilchenanzahl* N ,

$$N = N_A \cdot n \quad (\text{mit der Avogadrokonstante } N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1})$$

Die Stoffmenge $n = 1.0 \text{ mol}$ eines chemisch reinen Stoffes besteht also aus $N = 6.022 \cdot 10^{23}$ Molekülen dieses Stoffes.

2 Ideale Gase

Dies sind Gase, deren Teilchen, außer während Stößen, keine Kräfte miteinander oder mit der Wand ihres Behälters austauschen. In Strenge ist dies nur beim Photonengas der Fall. Bei materiellen Gasen ist es eine Idealisierung: Ohne Wechselwirkung könnten atomare oder molekulare Gase zum Beispiel nicht flüssig werden.

- *Temperatur* T wird erst in Kapitel ?? definiert: Hier vorerst empirisch!
- Thd ist eine *makroskopische Theorie*: Hier (Abschnitt 2.1.2: Kinetische Gastheorie, sowie 2.1.3) machen wir einen eigentlich unzulässigen Vorgriff auf die Statistik.

2.1 Das klassische ideale Gas

Die Gasteilchen sollen nicht nur kräftefrei sein, sondern zusätzlich *keine Quanteneffekte* (Unschärfe-, Pauliprinzip) erkennen lassen. Dies ist für nahezu alle materiellen Gase bei nicht zu tiefen Temperaturen T und nicht zu hohen Drucken p näherungsweise der Fall.

2.1.1 Thermische ZGl

Experimente mit materiellen Gasen (gegebene Stoffmenge n in variablem Volumen V) bei nicht zu tiefen Temperaturen T und nicht zu hohen Drucken p führen auf:

Das klassische ideale Gas hat die sehr einfache *thermische ZGl*

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

mit der *universellen Gaskonstante* (die für alle Gase den gleichen Wert besitzt!)

$$R = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

ACHTUNG: Hier (und im Folgenden) ist T die *absolute* Temperatur (Einheit: 1 K)! Der Gasdruck $p(T, V)$ einer festen Stoffmenge n in einem starren Volumen V geht also mit $T \rightarrow 0$ gegen null! Bei *idealen Quantengasen* ist dies nicht immer der Fall!

Übung: Man skizziere die *Isothermen* des idealen Gases in der pV -Ebene als Höhenlinien der Funktion $T(p, V)$, bzw. als Graphen der Funktionenschar $p = p_T(V)$

Spezialfälle sind das Gesetz von Boyle und Mariotte,

$$pV = \text{const} \quad (\text{bei festen Werten von } T \text{ und } n)$$

und das Gesetz von Gay-Lussac (1802) und Charles (1787),

$$\frac{V}{T} = \text{const} \quad (\text{bei festen Werten von } p \text{ und } n)$$

2.1.2 Kalorische ZGl: Kinetische Gastheorie

N Gasteilchen (Massenpunkte m) befinden sich im Volumen $V = L^3$ eines Würfels.

Vereinfachung: Alle Teilchen, statistisch über das Volumen V verteilt, haben die gleiche Geschwindigkeit v . Je $\frac{N}{6}$ Teilchen bewegen sich genau in eine der sechs Richtungen $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$. Wir betrachten eine der sechs Würfelwände und jene $\frac{N}{6}$ Teilchen, die sich darauf zu bewegen. Davon treffen nur jene ΔN Teilchen im Zeitintervall Δt auf diese Wand, deren Abstand von ihr geringer ist als $v \cdot \Delta t$,

$$\Delta N = \frac{N}{6} \frac{v \cdot \Delta t}{L}$$

Da jedes Teilchen bei seinem (elastischen) Stoß den Impuls $2mv$ an die Wand überträgt, wirkt auf diese im Zeitmittel die Kraft

$$F = \frac{\Delta N \cdot 2mv}{\Delta t} = \frac{N}{3} \frac{mv^2}{L}$$

Die genauere Theorie mit statistisch verteilten Geschwindigkeiten v (vgl. Abschnitt 2.1.3) verlangt hier den Mittelwert $\overline{v^2}$, ergibt also den Gasdruck (*Daniel Bernoulli*)

$$p = \frac{F}{A} = \frac{F}{L^2} = \frac{N}{3} \frac{m\overline{v^2}}{V} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m\overline{v^2}$$

Der Vergleich mit der thermischen ZGl $pV = nRT$ zeigt wie die Gastemperatur T mit dem mittleren Quadrat $\overline{v^2}$ der Teilchengeschwindigkeit v zusammenhängt,

$$\frac{3}{2} \frac{n}{N} RT \equiv \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m\overline{v^2}$$

Dabei haben wir die *Boltzmann-Konstante* k_B eingeführt,

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Da die Gasteilchen weder untereinander noch mit der Wand ihres Behälters Kräfte austauschen, besitzen sie keine potentielle Energie. Folglich ist die ("innere") Energie U des Gases gerade die gesamte kinetische Energie seiner Teilchen,

$$U(T, V) = N \cdot \frac{1}{2} m\overline{v^2} = \frac{3}{2} N k_B T \equiv \frac{3}{2} nRT$$

Mit $\frac{1}{2} m\overline{v^2} = \frac{1}{2} m(\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2})$ scheint jeder der drei Translations-Freiheitsgrade der Gasteilchen den gleichen Beitrag $\frac{1}{2} N k_B T$ zur Gesamtenergie U zu liefern. Tatsächlich gilt allgemein (nach dem *Gleichverteilungssatz* der statistischen Mechanik):

Die *kalorische ZGl* des mehratomigen klassischen idealen Gases lautet

$$U(T, V) = \frac{f}{2} N k_B T \equiv \frac{f}{2} nRT \quad (\text{unabhängig von } V!)$$

worin $f \in \{3, 5, 6\}$ die Anzahl der Freiheitsgrade bei der Bewegung (Translation, Rotation) eines einzelnen Gasmoleküls bezeichnet:

- Bei einatomigen Gasen (Edelgase He, Ar, Ne, ...) ist $f = 3$,
- bei Gasen mit linearen Molekülen (H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , ...) ist $f = 5$,
- im Fall gewinkelter Moleküle (NH_3 , H_2O , CH_4 , C_2H_6 , ...) ist $f = 6$.

2.1.3 Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung

In Abschnitt 2.1.2 haben wir vereinfachend angenommen, dass die Geschwindigkeiten $\mathbf{v}$ aller Gasteilchen gleichen Betrag v und nur Richtungen parallel zu den Koordinatenachsen haben sollen. Wir werden dies nun verallgemeinern.

Boltzmann-Verteilung: Die W'keit $P_T(E)$ dafür, ein System (oder einen Teil davon) bei gegebener Temperatur T in einem Zustand der Energie E zu finden, hat die Eigenschaft

$$P_T(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

(Dies ist ein Spezialfall der *kanonischen Gesamtheit* der Statistik, s. Abschnitt ??.)

Folglich ist die W'keit dafür, dass der Geschwindigkeitsvektor $\mathbf{v}$ eines beliebig gewählten Gasteilchens im 3D Geschwindigkeitsraum innerhalb des Volumens d^3v um den Punkt $\mathbf{v}_0$ liegt, gegeben durch

$$\mathcal{N} \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}m\mathbf{v}_0^2}{k_B T}\right) d^3v \equiv \mathcal{N} e^{-\frac{m\mathbf{v}_0^2}{2k_B T}} d^3v$$

Der Wert $\mathcal{N} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}$ der Normierungskonstante folgt aus der Bedingung

$$1 = \mathcal{N} \int d^3v e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \equiv \mathcal{N} \int_0^\infty dv (4\pi v^2) e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} = \mathcal{N} \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{3/2}$$

Die W'keit $f(v) dv$ dafür, dass der Betrag $|\mathbf{v}|$ einen Wert zwischen v und $v + dv$ annimmt, ist also gegeben durch die *Maxwellsche Verteilungsfunktion*

$$\begin{aligned} f(v) &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} (4\pi v^2) e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \end{aligned}$$

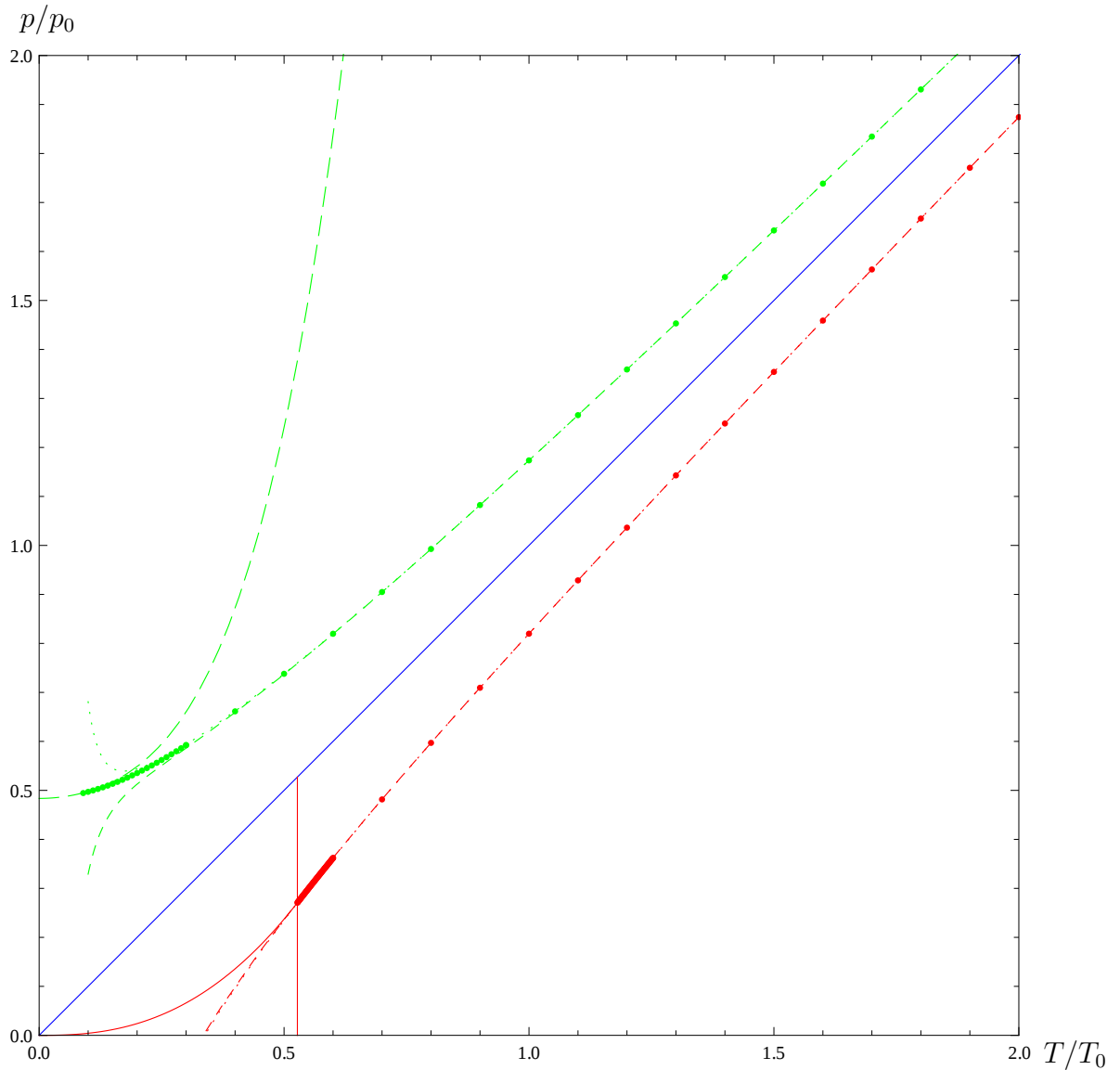
wobei $\int_0^\infty dv f(v) = 1$.

M. a. W.: $f(v) dv$ ist die W'keit dafür, dass der Punkt $\mathbf{v}$ im 3D Geschwindigkeitsraum innerhalb einer dünnen Kugelschale mit Radien zwischen v und $v + dv$ liegt.

2.2 Ideale Quantengase

→ Details hierzu später in der Statistik!

Die Abb. zeigt den Druck p idealer Quantengase in Einheiten von $p_0\left(\frac{N}{V}\right) = \frac{h^2}{2\pi m}\left(\frac{N}{gV}\right)^{5/3}$ bei konstantem Volumen V und konstanter Teilchenzahl N als Funktion der Temperatur T in Einheiten von $T_0\left(\frac{N}{V}\right) = \frac{1}{k_B} \cdot \frac{h^2}{2\pi m}\left(\frac{N}{gV}\right)^{2/3}$. Beachte: $\frac{N}{V}$ ist die Teilchendichte. Dabei ist m die Masse der Gasteilchen und $g = 2s + 1$ ihre Spin-Entartung.



- Grüne Punkte: Fermigas mit Spin $s = \frac{1}{2}$, also $g = 2$ (Bsp.: Leitungselektronen in Ag).
- Rote Punkte: Bosegas mit Spin $s = 0$, also $g = 1$ (Bsp.: Gas aus He^4 -Atomen).
- Blaue Gerade: Klassisches ideales Gas, mit $p = \frac{nR}{V} \cdot T$ (zum Vergleich).

		g	m [kg]	$\rho = \frac{N}{V}$ [m ⁻³]	T_0 [K]
He ⁴ -Gas (Norm.-Bed.)	BE	1	$6.6422 \cdot 10^{-27}$	$2.688 \cdot 10^{25}$	$6.85 \cdot 10^{-2}$
He ⁴ -Gas (komprim.)	BE	1	$6.6422 \cdot 10^{-27}$	$1.500 \cdot 10^{28}$	4.76
Elektronen in Ag	FD	2	$9.1096 \cdot 10^{-31}$	$5.850 \cdot 10^{28}$	$5.26 \cdot 10^4$
El. in Weißem Zwerg	FD	2	$9.1096 \cdot 10^{-31}$	10^{36}	$3.50 \cdot 10^{10}$
Neutronen in n -Stern	FD	2	$1.6748 \cdot 10^{-27}$	10^{44}	$4.10 \cdot 10^{11}$

2.3 Das Photonengas (Hohlraumstrahlung)

Für dieses "Gas" aus Photonen (evakuierter Hohlraum vom Volumen V , dessen Wände auf Temperatur T gehalten sind) werden wir in der Statistik die Zustandsgleichungen

$$\begin{aligned}
 U(T, V) &= aVT^4 \\
 p(T, V) &= \frac{a}{3}T^4
 \end{aligned}$$

gewinnen, mit der Konstante $a = \frac{8\pi^5}{15} \cdot \frac{k_B^4}{c^3 h^3}$.

3 Partielle Ableitungen in der Thermodynamik

3.1 Notation

Die thermische Zustandsgleichung $T = T(p, V)$ eines pV -Systems ist im allg. sowohl nach p als auch nach V auflösbar,

$$p = p(T, V), \quad V = V(p, T).$$

Dann kann jede beliebige Zustandsgröße $Z = Z(p, V)$ ebensogut als Funktion $Z(T, V)$ von T und V oder als Funktion $Z(p, T)$ von p und T gegeben sein. Hier ist **Vorsicht** geboten, da wir für drei verschiedene Funktionen das gleiche Funktionssymbol “ Z ” verwenden,²

$$Z(p, V) = Z(T, V) = Z(p, T)$$

Dadurch wird die partielle Ableitung von Z etwa nach V mehrdeutig. In der Thd ist daher folgende Notation üblich,

$$\frac{\partial}{\partial V} Z(p, V) =: \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_p \neq \frac{\partial}{\partial V} Z(T, V) =: \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T \quad (1)$$

Sprich: “ ∂Z nach ∂V bei konstantem p ” bzw. “ ∂Z nach ∂V bei konstantem T ”.

Bsp.: Eine hypothetische Zustandsgröße Z des idealen Gases sei gegeben durch

$$Z(p, V) = p^2 V.$$

Mit $pV = nRT$, also $p = \frac{nRT}{V}$ erhalten wir daraus die äquivalente Darstellung

$$Z(T, V) = \frac{(nRT)^2}{V}$$

und die Ableitungen (1) ergeben sich zu

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_p = p^2 \neq \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_T = -\frac{(nRT)^2}{V^2} = -p^2$$

Beachte: Ebenso wie die Funktion $Z(p, V)$ selbst sind auch ihre partiellen Ableitungen $\left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_V$ und $\left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_p$ jeweils explizite Funktionen der Variablen (p, V) . Daher schreiben wir gelegentlich auch

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_V \equiv \frac{\partial}{\partial p} Z(p, V) =: Z_p(p, V), \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_p \equiv \frac{\partial}{\partial V} Z(p, V) =: Z_V(p, V)$$

²In der Mathematik würde man hier drei verschiedene Funktionssymbole verwenden,

$$Z(p, V) = \tilde{Z}(T, V) = \tilde{\tilde{Z}}(p, T)$$

mit den verketteten Funktionen

$$\tilde{Z}(T, V) = Z(p(T, V), V), \quad \tilde{\tilde{Z}}(p, T) = Z(p, V(T, p))$$

Die (aus mathematischer Sicht inkonsistente) Gleichung $Z(p, V) = \tilde{Z}(T, V)$ bedeutet, dass $Z(p, V)$ und $\tilde{Z}(T, V)$ immer dann gleiche Werte annehmen, wenn die erste Funktion $Z(p, V)$ jeweils mit jenem Druck $p = p(T, V)$ ausgewertet wird, der zu den Werten von T und V in der zweiten Funktion $\tilde{Z}(T, V)$ gehört.

3.2 Wichtige Formeln für partielle Ableitungen

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = +1 \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \quad (3)$$

Bsp.: Betrachte die Funktion $z(x, y) = \frac{x}{y}$, also

$$x(y, z) = yz, \quad y(x, z) = \frac{x}{z}, \quad z(x, y) = \frac{x}{y}$$

In diesem Fall gelten

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z &= \frac{1}{z} \cdot z = +1 \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= z \cdot \left(-\frac{x}{z^2}\right) \cdot \frac{1}{y} = -\frac{x}{yz} = -1 \end{aligned}$$

3.3 Das Differential einer Zustandsgröße

Wir betrachten die *Tangentengleichung* der Gymnasialmathematik

$$g(x) = f(x_0) + \underbrace{f'(x_0) \cdot (x - x_0)}_{df_{(x_0)}}$$

und verallgemeinern sie von Funktionen $f(x)$ auf Funktionen $f(x, y)$ zweier Variablen,

$$g(x, y) = f(x_0, y_0) + \underbrace{f_x(x_0, y_0) \cdot (x - x_0) + f_y(x_0, y_0) \cdot (y - y_0)}_{df_{(x_0, y_0)}}$$

mit der Notation $f_x(x, y) = \frac{\partial}{\partial x} f(x, y)$ und $f_y(x, y) = \frac{\partial}{\partial y} f(x, y)$. Dies ist die *Gleichung der Tangentialebene* G_g an den Graphen G_f (3D-Plot) von $f(x, y)$ am Punkt (x_0, y_0) .

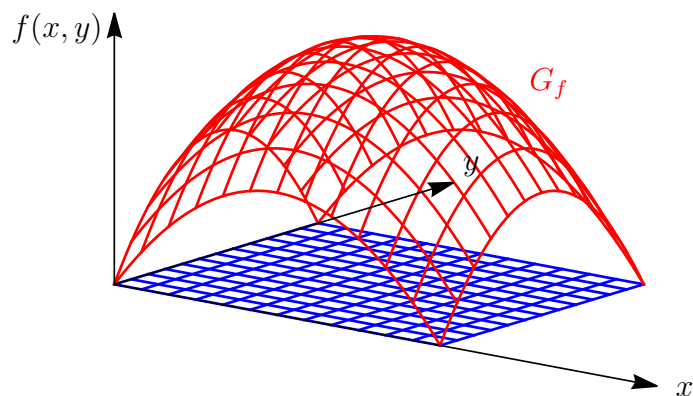


Figure 1: Ein Graph G_f . Eine Tangentialebene G_g ist hier (noch) nicht dargestellt.

Def.: Unter dem *Differential* $df_{(x_0, y_0)}$ der Funktion $f(x, y)$ am Punkt (x_0, y_0) verstehen wir folgende lineare Funktion der Variablen $(x - x_0)$ und $(y - y_0)$,

$$df_{(x_0, y_0)} = f_x(x_0, y_0) \cdot (x - x_0) + f_y(x_0, y_0) \cdot (y - y_0)$$

Diese Variablen $(x - x_0)$ und $(y - y_0)$ selbst sind dann ebenfalls Differentiale, nämlich diejenigen der besonders einfachen Funktionen $\xi(x, y) = x$ bzw. $\eta(x, y) = y$,

$$\begin{aligned} d\xi_{(x_0, y_0)} &= \overbrace{\xi_x(x_0, y_0)}^{=1} \cdot (x - x_0) + \overbrace{\xi_y(x_0, y_0)}^{=0} \cdot (y - y_0) = (x - x_0) \\ d\eta_{(x_0, y_0)} &= \overbrace{\eta_x(x_0, y_0)}^{=0} \cdot (x - x_0) + \overbrace{\eta_y(x_0, y_0)}^{=1} \cdot (y - y_0) = (y - y_0) \end{aligned}$$

Man schreibt kurz $d\xi = dx$ und $d\eta = dy$. Außerdem läßt man das Subskript (x_0, y_0) fort. Dann liest sich das Differential der Funktion $f(x, y)$ am Punkt (x_0, y_0) als

$$df = f_x(x_0, y_0) dx + f_y(x_0, y_0) dy$$

Hier schreibt man statt (x_0, y_0) meistens einfach (x, y) . In thermodynamischer Notation

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

Bsp.: Das Differential der Zustandsgröße $Z(p, V) = p^2 V$ lautet

$$dZ = 2pV dp + p^2 dV$$

Das Differential einer beliebigen Zustandsgröße $Z(p, V)$ hat also immer die Form

$$dZ = \phi(p, V) dp + \psi(p, V) dV$$

mit zwei Koeffizienten (Funktionen) $\phi(p, V)$ und $\psi(p, V)$, gegeben durch

$$\phi(p, V) = Z_p(p, V) = \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_V, \quad \psi(p, V) = Z_V(p, V) = \left(\frac{\partial Z}{\partial V} \right)_p$$

Interpretation: (1) Setzen wir $dp = \Delta p$ und $dV = \Delta V$, so ist

$$\Delta Z = Z_p(p_0, V_0) \cdot \Delta p + Z_V(p_0, V_0) \cdot \Delta V$$

die *linear genäherte Änderung* des Wertes der Funktion $Z(p, V)$, wenn der Punkt (p, V) sich in der pV -Ebene von (p_0, V_0) nach $(p_0 + \Delta p, V_0 + \Delta V)$ verschiebt.

(2) Da diese Näherung mit $\Delta p, \Delta V \rightarrow 0$ beliebig genau wird, so gilt das *Kurvenintegral*

$$\begin{aligned} Z(p_1, V_1) &= Z(p_0, V_0) + \int_0^1 d\lambda \left[Z_p(p(\lambda), V(\lambda)) \cdot p'(\lambda) + Z_V(p(\lambda), V(\lambda)) \cdot V'(\lambda) \right] \\ &= Z(p_0, V_0) + \int_\Gamma dZ \end{aligned}$$

bei dem der Punkt $(p(\lambda), V(\lambda))$ auf einer beliebig gewählten Kurve Γ in der pV -Ebene von (p_0, V_0) nach (p_1, V_1) wandert, während λ von 0 nach 1 variiert.