

# **Thermodynamik**

**Gerhard Franz**

22. Mai 2017

## Organisation

Wir wollen uns mit thermodynamischen Gleichgewichten beschäftigen. Dazu arbeiten wir zunächst mit dem „naiven“ Begriff der Temperatur und untersuchen die thermischen Gesetzmäßigkeiten im Gas. Nach der Definition der Begriffe *thermisches Gleichgewicht*, *thermodynamisches Gleichgewicht*, *abgeschlossenes*, *geschlossenes* und *offenes System* erarbeiten wir uns die Grundlagen der kinetischen Gastheorie; dabei werden wir uns einen Einblick in qualitative statistische Methoden verschaffen, die zur Behandlung von Vielteilchensystemen erforderlich sind, bei denen sich zunächst deren Anzahl nicht ändern soll (kanonisches Ensemble). Es schließen sich der 1. und der 2. Hauptsatz der Thermodynamik an. Die Entropie wird über chemische Reaktionen und statistisch über die Mischungsentropie eingeführt, und damit die Richtung des Geschehens bei Prozessen definiert. Mit den MAXWELLSchen Relationen werden dann die Werkzeuge geschaffen, um bis dahin erwähnte unüberwindliche Schwierigkeiten elegant zu lösen. Mit der Zulassung der Änderung der Teilchenzahl (großkanonisches Ensemble) und der Definition des chemischen Potentials wenden wir uns dann physikalischen und chemischen Gleichgewichten zu. Abschließend widmen wir uns dem Problem, wie Ungleichgewichte durch Fluß von Materie und Wärme ausgeglichen werden.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Gasgesetze</b>	<b>1</b>
1.1	Phänomenologie der Gasgesetze . . . . .	1
1.1.1	Das Gesetz von Boyle und Mariotte . . . . .	1
1.1.2	Das Gesetz von Gay-Lussac . . . . .	2
1.1.3	Das Gesetz von Amontons . . . . .	3
1.1.4	Das kombinierte Gasgesetz . . . . .	4
1.1.5	Daltons Atomhypothese . . . . .	4
1.1.6	Das ideale Gasgesetz . . . . .	5
1.1.7	Partialdruckgesetz von Dalton . . . . .	5
1.2	Zustandsgleichung (quantitativ) . . . . .	6
1.2.1	Schwarzscher Satz und thermodynamische Relationen . . . . .	7
1.3	Reale Gase . . . . .	8
1.3.1	van der Waals-Gleichung . . . . .	9
1.3.2	Theorem der Übereinstimmenden Zustände . . . . .	12
1.4	Aufgaben und Lösungen . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Kinetische Gastheorie</b>	<b>21</b>
2.1	Systemdefinitionen . . . . .	21
2.2	Temperatur und Nullter Hauptsatz . . . . .	22
2.2.1	Absolute Temperatur . . . . .	22
2.3	Druck eines Gases . . . . .	24
2.4	Zustandsgleichung (qualitativ) . . . . .	25
2.5	Ideales Gas . . . . .	25
2.5.1	Partialdruckgesetz von Dalton . . . . .	27
2.5.2	Boltzmann-Formel . . . . .	28
2.5.3	Maxwell-Verteilung . . . . .	29
2.5.3.1	Bestimmung der Konstanten. . . . .	29
2.6	Mittlere freie Weglänge . . . . .	31
2.7	Aufgaben und Lösungen . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Thermische Prozesse</b>	<b>39</b>
3.1	Geschichte . . . . .	39
3.2	Vorgehensweise . . . . .	39

3.3	Arbeit und Wärmemenge . . . . .	41
3.3.1	Druckvolumenarbeit . . . . .	41
3.3.1.1	Reversibilität und isotherme Druckvolumenarbeit. . .	42
3.3.1.2	Isobare Druckvolumenarbeit. . . . .	43
3.3.2	Technische Arbeit . . . . .	43
3.4	Kreisprozeß . . . . .	45
3.5	Innere Energie . . . . .	46
3.6	1. Hauptsatz . . . . .	46
3.7	Zustandsfunktion . . . . .	47
3.8	Wärmekapazität und Enthalpie . . . . .	48
3.9	Le Chateliersches Prinzip . . . . .	50
3.10	Spezifische Wärme von Gasen . . . . .	50
3.11	$U$ und $H$ als Zustandsfunktionen zweier Parameter . . . . .	51
3.11.1	Thermodynamische Relationen . . . . .	52
3.12	Adiabatische Prozesse . . . . .	52
3.12.1	Expansion in das Vakuum . . . . .	52
3.12.2	Adiabatische Expansion . . . . .	53
3.12.3	Joule-Thomson-Prozeß . . . . .	56
3.12.3.1	Innere Energie und Enthalpie. . . . .	57
3.12.3.2	Reale Gase. . . . .	57
3.13	Stationäre Strömung . . . . .	58
3.14	Thermochemie . . . . .	60
3.14.1	Beispiel einer prototypischen Reaktion . . . . .	61
3.14.2	Analyse . . . . .	61
3.14.2.1	Partielle molare Größen. . . . .	61
3.14.2.2	Kirchhoffscher Satz. . . . .	63
3.14.3	Heßscher Satz . . . . .	64
3.15	Zustandsänderungen idealer Gase . . . . .	65
3.15.1	Isotherme Zustandsänderung . . . . .	65
3.15.2	Isobare Zustandsänderung . . . . .	65
3.15.3	Isochore Zustandsänderung . . . . .	66
3.15.4	Adiabatische Zustandsänderung . . . . .	66
3.16	Aufgaben und Lösungen . . . . .	68
<b>4</b>	<b>Zweiter Hauptsatz</b> . . . . .	<b>79</b>
4.1	Irreversibilität . . . . .	79
4.1.1	Irreversible Prozess . . . . .	79
4.1.2	Reversible Prozesse . . . . .	79
4.2	Zweiter Hauptsatz: Erste Definition . . . . .	80
4.3	Carnotscher Kreisprozeß . . . . .	80
4.3.1	Wirkungsgrad . . . . .	81
4.4	Entropie . . . . .	82
4.5	Die Entropie als Zustandsgröße . . . . .	83
4.6	Entropie idealer Gase . . . . .	84

4.7	Die Entropie als Zustandsfunktion . . . . .	85
4.7.1	Reversible und irreversible Prozesse . . . . .	85
4.8	Statistische Interpretation der Entropie . . . . .	86
4.9	Mischungsentropie . . . . .	88
4.10	Zweiter Hauptsatz: Endgültige Definition . . . . .	89
4.11	Dritter Hauptsatz . . . . .	89
4.12	Aufgaben und Lösungen . . . . .	90
<b>5</b>	<b>Die vier Zustandsfunktionen</b>	<b>95</b>
5.1	Warum $F$ und $G$ ? . . . . .	95
5.1.1	Die Funktionen bei konstantem Volumen . . . . .	96
5.1.2	Die Funktionen bei konstantem Druck . . . . .	96
5.1.3	Erste Ableitungen . . . . .	97
5.2	Die Maxwell'schen Relationen . . . . .	97
5.3	Innere Energie $U$ . . . . .	98
5.4	Entropie $S$ . . . . .	99
5.4.1	Spezifische Wärmen $c_p$ und $c_V$ . . . . .	99
5.4.1.1	Differenz zwischen $c_p$ und $c_V$ . . . . .	99
5.4.1.2	Weitere Abhängigkeiten. . . . .	101
5.5	Enthalpie . . . . .	101
5.5.1	Joule-Thomson-Effekt . . . . .	101
5.6	Aufgaben und Lösungen . . . . .	103
<b>6</b>	<b>Das chemische Gleichgewicht</b>	<b>107</b>
6.1	Das Massenwirkungsgesetz . . . . .	108
6.2	Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten . . . . .	109
<b>7</b>	<b>Das thermische Gleichgewicht</b>	<b>111</b>
7.1	Phasen . . . . .	111
7.1.1	Der amorphe Zustand . . . . .	111
7.2	Latente Wärme . . . . .	111
7.3	Zustandsdiagramm . . . . .	112
7.3.1	Clausius-Clapeyron-Gleichung . . . . .	113
7.3.2	Kritischer Punkt . . . . .	114
7.3.3	van der Waals-Gleichung II . . . . .	116
7.3.3.1	Metastabilität und Maxwell-Gerade. . . . .	117
7.4	Systeme aus zwei Komponenten . . . . .	118
7.4.1	Raoult'sches Gesetz . . . . .	118
7.4.2	Das chemische Potential . . . . .	118
7.4.3	Chemische Reaktionen . . . . .	119
7.4.4	Phasengleichgewichte . . . . .	120
7.4.4.1	Phasenübergang Flüssigkeit/Dampf. . . . .	121
7.5	Aufgaben und Lösungen . . . . .	122

<b>8</b>	<b>Oberflächenerscheinungen</b>	<b>129</b>
8.1	Oberflächenspannung . . . . .	129
8.2	Randwinkel . . . . .	130
8.2.1	Benetzung . . . . .	131
8.3	Kapillarkräfte . . . . .	131
8.3.1	Kräfte auf einer Kugeloberfläche . . . . .	131
8.3.2	Kräfte in einer Kapillare . . . . .	132
8.3.3	Kräfte zwischen zwei Glasplatten . . . . .	133
8.3.4	Dampfspannung über einer gekrümmten Oberfläche . . . . .	133
8.4	Aufgaben und Lösungen . . . . .	134
<b>9</b>	<b>Ausgleichsprozesse</b>	<b>135</b>
9.1	Diffusion . . . . .	135
9.2	Wärmeleitung und Wärmeleitfähigkeit . . . . .	135
9.3	Konvektion . . . . .	136
9.4	Ausgleichszeit und Random Walk . . . . .	137
9.5	Aufgaben und Lösungen . . . . .	138
<b>10</b>	<b>Vermischte Aufgaben</b>	<b>139</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>143</b>

# 1 Gasgesetze

## 1.1 Phänomenologie der Gasgesetze

Die Geschichte der Gasgesetze ist hochinteressant und sehr lehrreich, da die großen Änderungen des Gasvolumens, die bei Druck- und Temperaturänderungen auftreten, bereits mit den einfachen Meßmethoden quantifizierbar sind, wie sie im 17. Jahrhundert verfügbar waren.

### 1.1.1 Das Gesetz von Boyle und Mariotte

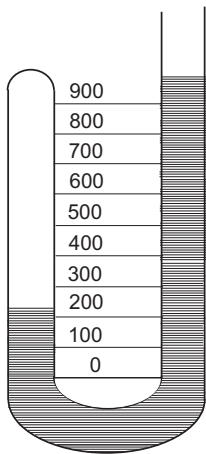
ROBERT BOYLE beobachtete als erster mit seiner neukonstruierten Luftpumpe, daß Druck und Volumen eines Gases umgekehrt proportional zueinander sein müßten. Als Schlußfolgerung spekulierte er in seinem Buch *The Sceptical Chymist* von 1661 über die Atomhypothese des DEMOKRIT.

Seine einfache Apparatur bestand aus einem U-Rohr, das auf der abgeschmolzenen Seite, wodurch das Rohr einseitig verschlossen wurde, ein bestimmtes Luftvolumen enthielt, das durch einen Pfropfen aus Quecksilber gegen Atmosphäre abgeschlossen war (Tab. 1.1 und Abb. 1.1).

**Tabelle 1.1.** Originaldaten von BOYLE zu seinem Gesetz.

<i>Höhe der Luftsäule</i> [cm]	<i>Höhendifferenz der Hg-Säulen</i> [cm]	<i>Höhendifferenz + Atmosphärendruck</i> [cm]	<i>Produkt der Spalten 1 + 3</i> [cm <sup>2</sup> ]
12	0	73,7	884,4
10	14,9	87,6	876,0
8	38,3	112,0	896,0
6	72,3	146,0	876,0
4	147,3	221,1	884,4
3	223,1	296,8	890,4

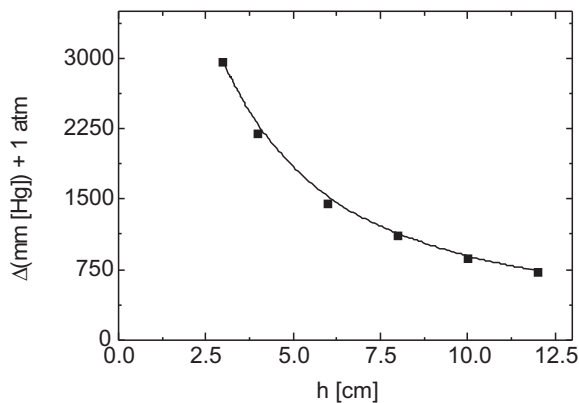
Unabhängig von ihm formulierte MARIOTTE den gleichen Zusammenhang; zwar gab er sein Ergebnis erst 16 Jahre später bekannt, allerdings war es wesentlich genauer; sein Aufsatz enthielt bereits eine kritische Untersuchung der Temperatur und



**Abb. 1.1.** Die BOYLESche Apparatur zur Bestimmung des Produkts aus Druck und eingeschlossenem Volumen eines Gases. Die verschiedenen Pegel der Säule aus Quecksilber in beiden Schenkeln sind verursacht durch die unterschiedlichen Drücke der auf ihnen lastenden Gassäulen. Quecksilber wurde wegen seiner hohen Dichte und wegen der bereits damals bestehenden Möglichkeit, es relativ rein zu erhalten, verwendet —BOYLE war Chemiker! So bekam man bald heraus, daß bei schönem Wetter der Luftdruck 760 mm Quecksilbersäule entsprach.

der Notwendigkeit, sie während der Messung konstant zu halten. Daher ist das Gesetz unter beider Namen auf dem Kontinent bekannt, während im angelsächsischen Schrifttum nur von BOYLE's law die Rede ist (Abb. 1.2):

$$pV = \text{const.} \quad (1.1)$$



**Abb. 1.2.** Eine Original-Isotherme aus der BOYLESchen Arbeit.

### 1.1.2 Das Gesetz von Gay-Lussac

Tatsächlich ist es so, daß das Gasvolumen nicht nur vom Druck, sondern auch von der Temperatur abhängt. Der Zusammenhang wurde 1802 von GAY-LUSSAC ermittelt, nachdem die ersten brauchbaren Thermometer konstruiert worden waren. Danach nimmt das Volumen bei konstantem Druck linear mit der Temperatur zu. Als Proportionalitätsfaktor stellte sich der Betrag  $\frac{1}{273} \text{ } ^\circ\text{C}$  heraus — unabhängig von der Gassorte. Wird ein Gas von z. B.  $\vartheta_0 = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$  auf  $\vartheta = \vartheta \text{ } ^\circ\text{C}$  erwärmt, gilt also:

$$V(\vartheta) = V(\vartheta_0) + V(\vartheta_0) \cdot \frac{\vartheta - \vartheta_0}{273 \text{ } ^\circ\text{C}} = V(\vartheta_0) \left( 1 + \frac{\vartheta - \vartheta_0}{273 \text{ } ^\circ\text{C}} \right), \quad (1.2.1)$$

woraus

$$\frac{V(\vartheta)}{273^\circ\text{C} + \vartheta - \vartheta_0} = \frac{V(\vartheta_0)}{273^\circ\text{C}} \quad (1.2.2)$$

folgt. Kühlen wir das Gas dagegen ab, schrumpft sein Volumen. Gl. (1.2.2) suggeriert, daß das Volumen bei Abkühlung auf  $-273^\circ\text{C}$  verschwinden würde:

$$V(-273^\circ\text{C}) = (273^\circ\text{C} + (-273^\circ\text{C}) - \vartheta_0) \frac{V(\vartheta_0)}{273^\circ\text{C}} = 0. \quad (1.2.3)$$

Es lag daher nahe, eine Temperaturskala zu definieren, deren Nullpunkt  $273^\circ\text{C}$  unter dem der CELSIUS-Skala liege, die absolute Temperatur  $T$ , gemessen in Kelvin [K], indem wir schreiben (die Rasterung der KELVIN-Skala ist mit der der CELSIUS-Skala identisch; außerdem wird das  $^\circ$ -Zeichen fortgelassen)

$$0^\circ\text{C} = 273\text{ K} \wedge T = \vartheta + 273^\circ\text{C}. \quad (1.3)$$

Damit wird aus Gl. (1.2.3) einfacher

$$\frac{V(T)}{T} = \frac{V(T_0)}{T_0}. \quad (1.4)$$

### 1.1.3 Das Gesetz von Amontons

Darüber hinaus ist bei konstantem Volumen auch der Druck von der Temperatur abhängig. Den Zusammenhang ermittelte als erster CHARLES, der Erfinder des Wasserstoffballons, bekannt als *Charlière*. Er „verschwendete“ seine Zeit jedoch nicht zum Aufschreiben eines wissenschaftlichen Aufsatzes, sondern setzte sie zur Verbesserung seiner Erfindung ein. Als erster schrieb das AMONTONS auf. Danach nimmt der Druck bei konstantem Volumen linear mit der Temperatur zu. Als Proportionalitätsfaktor stellte sich überraschenderweise der nämliche Betrag von  $1/273^\circ\text{C}$  heraus, ebenfalls unabhängig von der Gassorte:

$$p(\vartheta) = p(\vartheta_0) + p(\vartheta_0) \cdot \frac{\vartheta - \vartheta_0}{273^\circ\text{C}} = p(\vartheta_0) \left( 1 + \frac{\vartheta - \vartheta_0}{273^\circ\text{C}} \right), \quad (1.5.1)$$

woraus

$$\frac{p(\vartheta)}{273^\circ\text{C} + \vartheta - \vartheta_0} = \frac{p(\vartheta_0)}{273^\circ\text{C}} \quad (1.5.2)$$

bzw. nach Einführung der absoluten Temperatur

$$\frac{p(T)}{T} = \frac{p(T_0)}{T_0}. \quad (1.5.3)$$

Die Kurven im  $p, V$ -Diagramm sind Hyperbeln. Sind dagegen entweder der Druck oder das Volumen konstant, ergeben sich Geraden im  $V, T$ - bzw.  $p, T$ -Raum.

### 1.1.4 Das kombinierte Gasgesetz

Aus den Gesetzen von BOYLE-MARIOTTE und GAY-LUSSAC läßt sich ein einziges bilden, indem man zuerst eine Druckänderung, dann eine Temperaturänderung durchführt:

$$1. \quad p_1, T_1, V_1 \longrightarrow p_2, T_1, V_x,$$

$$2. \quad p_2, T_1, V_x \longrightarrow p_2, T_2, V_2.$$

Das Volumen nach der Druckvariation im ersten Prozeßschritt ist

$$V_x = V_1 \frac{p_1}{p_2}, \quad (1.6.1)$$

und nach dem zweiten Prozeßschritt

$$V_2 = V_x \frac{T_2}{T_1}, \quad (1.6.2)$$

woraus sich ein einziges durch Eliminierung von  $V_x$  ergibt:

$$V_2 = V_1 \frac{p_1}{p_2} \frac{T_2}{T_1} \vee \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \text{const.} \quad (1.6.3)$$

### 1.1.5 Daltons Atomhypothese

Nachdem DALTON 1808 gefunden hatte, daß die Massenverhältnisse von Elementen, die miteinander mehrere chemische Verbindungen bilden, in einem einfachen, ganzzahligen Verhältnis zueinander,<sup>1</sup> das als *Gesetz der multiplen Proportionen* bekannt ist, brachte er die Atomhypothese von DEMOKRIT erneut ins Spiel. Aber er erkannte, daß es eine Vielzahl von Atomen gibt, die Elemente eben, die sich zusammenfügen, aber auch wieder in ihre ursprünglichen Bestandteile trennen lassen. Seine Überlegungen lassen sich damit so zusammenfassen:

- Jedes Element besteht aus kleinsten, nicht weiter teilbaren Teilchen, den Atomen.
- Alle Atome eines Elements haben die gleiche Größe und die gleiche Masse.
- Die Atome unterschiedlicher Elemente unterscheiden sich in ihrer Masse.
- Atome sind unzerstörbar. Sie können durch chemische Reaktionen weder vernichtet noch erzeugt werden.
- Bei chemischen Reaktionen werden die Atome der Ausgangsstoffe neu angeordnet und in bestimmten, einfachen ganzzahligen, Verhältnissen miteinander verbunden.

---

<sup>1</sup>Dies fand übrigens unabhängig von ihm, auf die Volumina von Gasen bezogen, GAY-LUSSAC, ebenfalls 1808.

### 1.1.6 Das ideale Gasgesetz

Drei Jahre später übertrug AVOGADRO die DALTONSche Hypothese auf das kombinierte Gasgesetz. Er vermutete, daß unter gleichen Bedingungen in gleichen Volumina unterschiedlicher Gase die gleiche Anzahl von Molekeln (Sammelbegriff für Atome und Moleküle) enthalten sein müsse. Damit konnte die Konstante aus Gl. (1.6) weiter spezifiziert werden. Wir schreiben heute dafür

$$\frac{pV}{T} = \nu \cdot \text{const}' \quad (1.7)$$

und bezeichnen  $\nu$  als Molzahl, wobei wir unter 1 Mol die Zahl von  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  Molekeln verstehen.<sup>2</sup> Damit wird die Konstante  $\text{const}' = R$ . Sie besitzt in unserem System den Wert von 8,314 J/Mol K, und wir definieren weiter die Standardbedingungen, unter denen wir unsere Untersuchungen durchführen wollen, und bezeichnen sie als **Standard Temperature and Pressure (STP)**: 0 °C = 273 K und 1 atm (1,013 bar).

Wägen tun wir aber g und kg, und daher ist die Molzahl  $\nu$  die gewogene Masse  $m$  geteilt durch die Molmasse  $M$ :

$$\nu = \frac{m}{M}. \quad (1.8)$$

Die Dichte ist schließlich

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}. \quad (1.9)$$

### 1.1.7 Partialdruckgesetz von Dalton

Die Atomhypothese wurde durch eine weitere Beobachtung DALTON immer wahrscheinlicher. Er beobachtete nämlich, daß der Gesamtdruck einer Gasmischung ebenso groß ist wie die Summe der Drücke der einzelnen Gase, die Partialdrücke, also

$$p = p_1 + p_2 + p_3 = \sum_{i=1}^k p_i, \quad (1.10)$$

wobei das  $i$  die individuelle Molekel charakterisiert. Wendet man für jede Sorte das ideale Gasgesetz an, weil nach Voraussetzung jede Gassorte das ganze Volumen einnimmt, wird daraus

$$p = \nu_1 \frac{RT}{V} + \nu_2 \frac{RT}{V} + \dots + \nu_k \frac{RT}{V} = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^k \nu_i = \frac{RT}{V} \nu \quad (1.11)$$

---

<sup>2</sup>Um Verwechslungen mit der Teilchenzahldichte  $n = \frac{N}{V}$  zu vermeiden, die ebenfalls oft vorkommen wird, benutzen wir für die Molzahl nicht den Buchstaben  $n$ , sondern eben  $\nu$ .

mit  $\nu$  der Gesamtanzahl der Gasmischung, wobei  $\nu_i$  die Molzahl der  $i$ -ten Gassorte bezeichnet. Das Verhältnis  $\nu_i/\nu$  wird Molenbruch genannt, er ist gleich dem Verhältnis  $p_i/p$ , und ihre Summen müssen Eins ergeben.

## 1.2 Zustandsgleichung (quantitativ)

Wir sahen, daß sich Gase

- bei konstantem Druck bei Wärmezufuhr ausdehnen,
- bei konstanter Temperatur bei Druckerhöhung komprimieren lassen und daß sich
- bei konstantem Volumen bei Temperaturerhöhung der auf die Gefäßwände ausgeübte Druck erhöht.

Aus den Gln. (1.2) und (1.5) ersehen wir, daß der Faktor bei Temperaturänderung  $1/273$  ist, und wir definieren folgende allgemeingültige Koeffizienten:

$$\text{isobarer Ausdehnungskoeffizient: } \alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1.12)$$

$$\text{isotherme Kompressibilität: } \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (1.13)$$

$$\text{isochorer Spannungskoeffizient: } \beta_V = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (1.14)$$

die über

$$\beta_V = \frac{\alpha_p}{p\kappa_T} \quad (1.15)$$

zusammenhängen.

Im Falle des idealen Gases lautet die *Zustandsgleichung* zwischen  $V$ ,  $p$  und  $T$  bei konstanter Teilchenzahl:

$$V = f(p, T) = \frac{\nu RT}{p}, \quad (1.16)$$

das Volumen, eine *extensive*, also von der Stoffmenge abhängige Größe, ist eine Funktion der beiden von der Stoffmenge unabhängigen (*intensiven*) Veränderlichen  $p$  und  $T$ , so daß wir allgemein für Veränderungen von  $V$  schreiben (angewandte Produktregel):

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp. \quad (1.17)$$

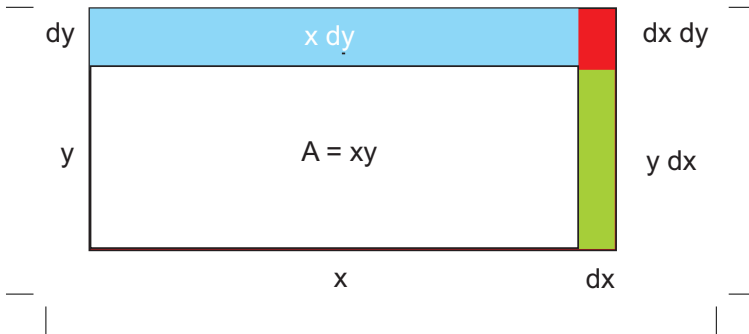
Für die Flächenfunktion  $A = xy$  sieht das algebraisch so aus

$$A + dA = xy + xdy + ydx + dxdy, \tag{1.18}$$

wobei das Glied 2. Ordnung vernachlässigt wird:

$$A + dA \approx xy + xdy + ydx + dxdy, \tag{1.19}$$

und sich geometrisch folgendes Bild ergibt (Abb. 1.3):



**Abb. 1.3.** Die Änderung der Fläche des Rechtecks mit der Größe  $xy$  ist etwa  $xdy + ydx$ .

Damit wird für  $dA = 0$

$$xdy + ydx = 0 \Rightarrow -\frac{y}{x} = \frac{dy}{dx}. \tag{1.20}$$

Wir sehen, daß die beiden partiellen Ableitungen den Ausdehnungskoeffizienten und die Kompressibilität enthalten, und für ein ideales Gas wird:

$$\frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\nu R}{p} \Rightarrow \alpha_p = \frac{\nu R}{pV} = \frac{1}{T}, \tag{1.21.1}$$

$$\frac{\partial V}{\partial p} = -\frac{\nu RT}{p^2} \Rightarrow \kappa_T = -\left[-\frac{\nu RT}{p^2 V}\right] = \frac{1}{p}, \tag{1.21.2}$$

woraus mit (1.15) für den Spannungskoeffizienten ebenfalls

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \beta \cdot p \Rightarrow \frac{\alpha}{\kappa p} = p\beta \Rightarrow \beta = \frac{1}{T} \tag{1.21.3}$$

folgt.

### 1.2.1 Schwarzscher Satz und thermodynamische Relationen

Bilden wir die zweiten Ableitungen, also

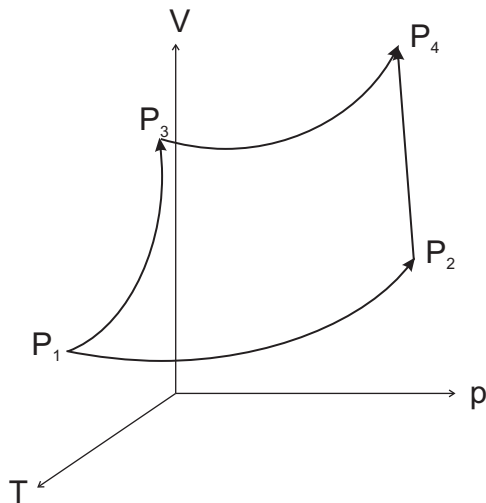
$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \wedge \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{1.22}$$

wissen wir (sog. SCHWARZscher Satz), daß die Reihenfolge der Differentiation beliebig ist, wenn  $dV$  ein *totales Differential* ist. D. h. in Gl. (1.22) können wir das  $\wedge$  durch  $=$  ersetzen:

$$\frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (1.23)$$

Das ist die erste thermodynamische Relation; sie verknüpft die Druckabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit der Temperaturabhängigkeit der isothermen Kompressibilität. Man benötigt also nur die genaue Kenntnis einer Größe, um die Steigung der zweiten zu bestimmen — eine Aussage von großer Tragweite, die uns bald viele Zugänge zu sonst nur mühsam zu erhaltenden Sachverhalten verschaffen wird.

Die Qualität eines totalen Differentials ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß bei der Integration einer Größe der Integrationspfad irrelevant ist (Abb. 1.4). Damit ist das Volumen die erste Größe der Thermodynamik, bei der wir eine *Potentialfunktion* erkennen.



**Abb. 1.4.** Die Volumenfunktion  $V = V(p, T)$  ist eine Zustandsfunktion. Um die Änderung vom Zustand  $P_1$  ( $p_1, T_1, V_1$ ) nach  $P_4$  ( $p_4, T_4, V_4$ ) zu bestimmen, ist es unerheblich, ob der Weg über  $P_2$  ( $p_2, T_2, V_2$ ) oder  $P_3$  ( $p_3, T_3, V_3$ ) gegangen wird, das Ergebnis ist exakt dasselbe.

**Beispiel 1.1 Bestimmung des Volumens eines Gases.** Ausgehend von Gl. (1.17) führen wir die Änderung vom Zustand 1 nach dem Zustand 2 in zwei Schritten durch:

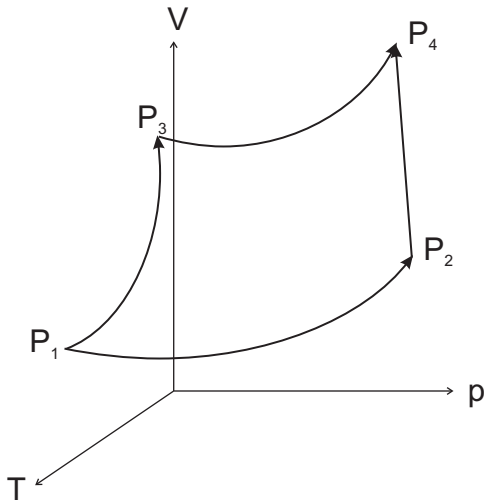
$$V(T_2, p_2) = V(T_1, p_1) + \Delta V, \quad (1.24.1)$$

woraus für die Differenz  $\Delta V$  folgt:

$$\Delta V = \int_{T_1, p_1}^{T_2, p_2} dV = \int_{T_1, p_1}^{T_2, p_1} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \int_{T_2, p_1}^{T_2, p_2} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp. \quad (1.24.2)$$

### 1.3 Reale Gase

Tatsächlich verhalten sich die Gase nur annähernd ideal, um so besser, je niedriger der Druck und um so höher die Temperatur sind, genauer: je entfernter die Temperatur von der Siedetemperatur ist, noch genauer: je entfernter die Temperatur von der



**Abb. 1.5.** Die Volumenfunktion  $V = V(p, T)$  ist eine Zustandsfunktion. Um die Änderung vom Zustand  $P_1$  ( $p_1, T_1, V_1$ ) nach  $P_4$  ( $p_4, T_4, V_4$ ) zu bestimmen, ist es unerheblich, ob der Weg über  $P_2$  ( $p_2, T_2, V_2$ ) oder  $P_3$  ( $p_3, T_3, V_3$ ) gegangen wird, das Ergebnis ist exakt dasselbe.

kritischen Temperatur ist, jenseits derer bei beliebigem Druck zwar flüssigkeitsähnliche Dichten, aber keine Flüssigkeiten gebildet werden können, also Systeme, die eine dynamisch verformbare Oberfläche aufweisen, mit der sie sich gegen die Umgebung abgrenzen. Die Abweichungen von der Zustandsgleichung des idealen Gases werden entweder mit einer Potenzreihe

$$pV = RT + Bp + Cp^2 + \dots \quad (1.25)$$

oder mit  $p = \frac{RT}{V}$

$$p = \frac{RT}{V} \left( 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \right) \quad (1.26)$$

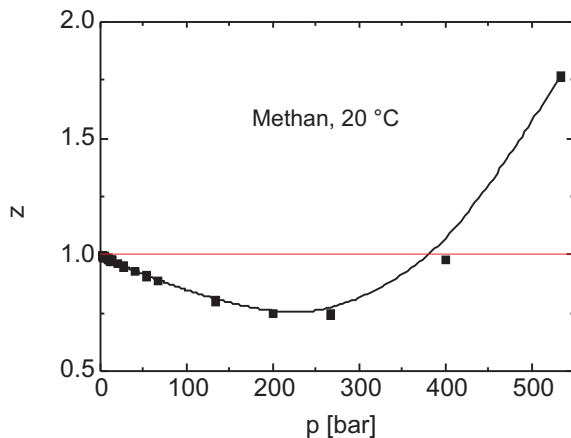
dargestellt, wobei die Klammer als *Kompressibilitätskoeffizient* oder *Realgasfaktor*, meist mit  $z$  benannt, bezeichnet wird, und man nennt die  $1, B, C, \dots$  *Virialkoeffizienten*,<sup>3</sup> denen man später eine physikalische Bedeutung unterlegt, oder man geht einen analytischen Weg. Für ein typisches Gas ist  $z$  gegen den Druck dargestellt (Abb. 1.5).

### 1.3.1 van der Waals-Gleichung

Es war das Verdienst VAN DER WAALS', als erster eine Näherungsformel für die Abweichungen von der Idealität aufgestellt zu haben. Man findet nämlich, daß sich mit zunehmender Dichte ein Gas immer mehr vom idealen Gas unterscheidet, bis es schließlich kondensiert. Dafür sind Kräfte zwischen den Molekeln verantwortlich, die wir bisher negiert haben.

- Auf Grund der Tatsache, daß beim Kondensieren eine Flüssigkeit entsteht, deren Molekeln sich gegenseitig berühren, und wegen der um Größenordnungen

<sup>3</sup>vis (lat.): Kraft

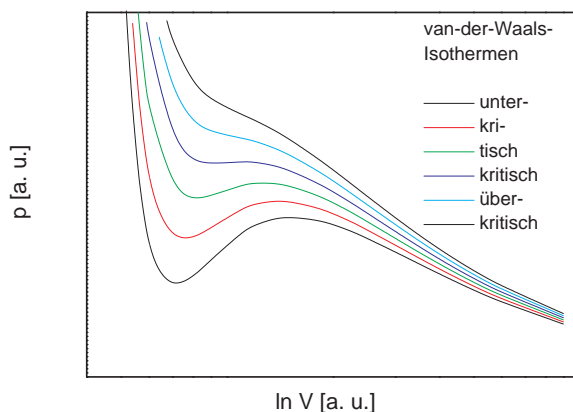


**Abb. 1.6.** Realgasfaktor  $z = \frac{pV}{RT}$  für Methan bei 20 °C. Nach Gl. (1.24) sind Abweichungen von 1 Kennzeichen eines realen Gases. Das Auftreten eines Minimums läßt das Gas zweimal als „ideal“ erscheinen.

kleineren Kompressibilität folgte er, daß das Eigenvolumen vom dem Gas zur Verfügung stehenden Volumen abgezogen werden muß:  $V \longrightarrow V - b$ .

- Da sich die Gasmolekeln anziehen, folgt, daß der insgesamt vom Gas ausgeübte Druck kleiner als der eines idealen Gases sein muß, da die Richtung dieser Kraft nach innen zeigt. Diese Kraft ist proportional der Gasdichte, andererseits ist der Druck selbst der Gasdichte proportional (DALTONSches Partialdruckgesetz). Folglich ist dieser Korrekturterm  $\propto 1/V^2$  und muß dem gemessenen Druck zugeschlagen werden, um an der algebraischen Form der Gasgleichung festzuhalten (Abb. 1.6):

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \Rightarrow \left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT. \quad (1.27)$$



**Abb. 1.7.** Das nichtideale Verhalten eines Gases oberhalb des kritischen Punktes wird durch die VAN DER WAALS-Gleichung beschrieben.

Diese Gleichung ist dritten Grades in  $V$ , deren Wurzeln entweder alle drei reell sind oder nur eine (und die beiden anderen konjugiert-komplex). In einem real exi-

stierenden System entsprechen bei vorgegebenen  $p$  und  $T$  der VAN DER WAALSSchen Gleichung entweder ein Wert des Volumens oder deren drei. Bei hohen Temperaturen sind die beiden Korrekturen klein, und wir können mit dem idealen Gasgesetz rechnen, bei tiefen Temperaturen dagegen erhalten wir drei Volumina (untere drei Kurven).

Phänomenologisch findet man für jedes Gas drei spezifische Parameter, den kritischen Druck, die kritische Temperatur und das kritische Volumen (die kritische Dichte). Diese sind in Tab. 1.2 zusammengestellt.

**Tabelle 1.2.** Kritische Daten einiger Gase.

Substanz	Kritischer Druck		Kritische Temperatur		Siedetemperatur	
	[bar]	[K]	°C	[K]	°C	
Wasser	217,5	647,4	374,3	373,2	100	
Ethanol	63,1	516,6	243,4	351,9	78,9	
CO <sub>2</sub>	72,9	304,2	31	194,7	-78,5	
O <sub>2</sub>	50,8	154,4	-119	90,2	-183	
N <sub>2</sub>	35	126,1	-147,1	77,4	-195,8	
H <sub>2</sub>	13	33,3	-240	20,4	-252,8	
<sup>4</sup> He	2,26	5,3	-267,9	4,2	-268,9	
<sup>3</sup> He	1,15	3,33	-269,8			

Schreibt man (1.27) um nach

$$pV = RT \frac{V}{V-b} - \frac{a}{V} \Rightarrow \frac{pV}{RT} = \frac{V}{V-b} - \frac{1}{RT} \frac{a}{V}, \quad (1.28)$$

wobei

$$\frac{V}{V-b} = \frac{1}{1-\frac{b}{V}} \approx 1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \dots, \quad (1.29)$$

sehen wir, daß für große Volumina der dritte Summand sehr klein wird — wir kommen ja vom idealen Gas und untersuchen nur kleine Störungen vom Idealfall! —, woraus für (1.28)

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{b}{V} - \frac{a}{RTV} \Rightarrow \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{b - \frac{a}{RT}}{V} \quad (1.30)$$

folgt, sieht man durch Vergleich mit (1.26), daß

$$B \approx b - \frac{a}{RT} \quad (1.31)$$

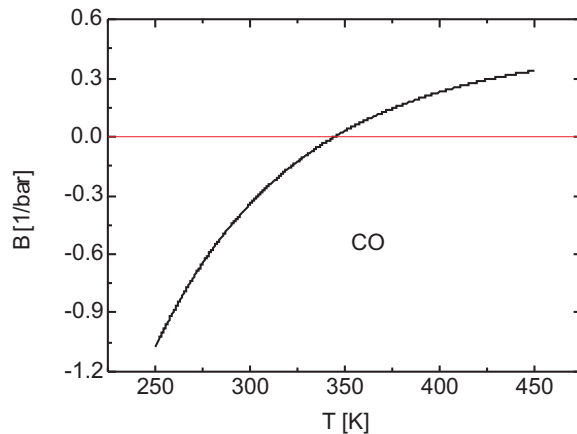
ist.  $B$  kann aus zwischenatomaren Potentialen  $U$  berechnet werden.<sup>4</sup>

<sup>4</sup>Die sich an der Systemgrenze befindlichen Molekeln werden einseitig durch zwischenmolekulare Kräfte zurückgehalten. — Der Zusammenhang ist für sphärische Teilchen [2]

Ein typisches Wechselwirkungspotential ist das Potential nach LENNARD-JONES (LJ) mit

$$U = -\frac{c_1}{R^6} + \frac{c_2}{R^{12}}. \quad (1.32)$$

Für das Gas CO ergibt sich die Kurve nach Abb. 1.7. Man sieht, daß  $B$  einen Null-



**Abb. 1.8.** Abhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten von der Temperatur. Man sieht, daß  $B$  einen Nulldurchgang hat. Bei dieser Temperatur, der sog. BOYLE-Temperatur, verhält sich CO wie ein ideales Gas.

durchgang hat. Bei dieser Temperatur ( $T = 345$  K), der sog. BOYLE-Temperatur, verhält sich CO wie ein ideales Gas. Prinzipiell wird bei hohen Drücken oder hoher Teilchenzahldichte der abstoßende Teil des LJ-Potentials wichtiger. Hohe Drücke kann man aber auch durch Temperaturerhöhung erreichen. Daher ist  $B$  für hohe Temperaturen immer positiv. Das Gegenteil gilt für niedrige Dichten oder tiefe Temperaturen. Hier muß der Druck eines realen Gases immer kleiner als der des idealen Gases sein;  $B$  ist daher negativ.

### 1.3.2 Theorem der Übereinstimmenden Zustände

Aus der Existenz der kritischen Parameter geht hervor, daß die Gase sich zwar ähnlich, aber keineswegs gleich verhalten, wie es uns das ideale Gasgesetz suggeriert. Umgekehrt eröffnet uns die Kenntnis dieser Parameter einen Weg, die unterschiedlichen Funktionalitäten zu einer zusammenzuführen, indem die individuellen Meßwerte eines Gases auf seine kritischen Daten reduziert werden. Daß sich die Gase dann funktional gleich verhalten würden, ist die Aussage dieses Theorems. Aus Gl. (1.27) ergeben sich die Ableitungen

$$B(T) = \frac{1}{2} N_A \int_0^\infty \left( 1 - \exp \left\{ -\frac{U}{k_B T} \right\} \right) d^3 r.$$

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty \left( 1 - \exp \left\{ -\frac{U}{k_B T} \right\} \right) r^2 dr.$$

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \quad (1.33)$$

und

$$\frac{d^2p}{dV^2} = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4}. \quad (1.34)$$

Da der kritische Punkt ein Sattelpunkt ist, verschwinden dort beide Ableitungen, und es ergeben sich  $p_k$ ,  $T_k$  und  $V_k$ :

$$p_k = \frac{RT_k}{V_k - b} - \frac{a}{V_k^2}, \quad (1.35.1)$$

$$0 = -\frac{RT_k}{(V_k - b)^2} + \frac{2a}{V_k^3} \quad (1.35.2)$$

$$0 = \frac{2RT_k}{(V_k - b)^3} - \frac{6a}{V_k^4} \quad (1.35.3)$$

als Bestimmungsgleichungen für  $a$ ,  $b$  und  $R$ . Division von (1.35.2) mit (1.35.3) liefert

$$b = \frac{1}{3}V_k, \quad (1.36.1)$$

das, in (1.35.2) eingesetzt, ergibt

$$a = \frac{9}{8}RT_kV_k, \quad (1.36.2)$$

woraus wir schließlich, in (1.35.1) eingesetzt, einen Wert für  $p_k$  erhalten:

$$p_k = \frac{a}{27b^2}. \quad (1.36.3)$$

Speziell am kritischen Punkt ist

$$z_k = \frac{p_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8} = 0,375 \quad (1.37)$$

und sollte für alle Gase gleich sein. Experimentell findet man für unpolare Gase Werte zwischen 0,25 und 0,30. Das ideale Gasgesetz liefert ja für  $z$  immer Eins! Mit diesen Werten erhalten wir die neue Form der VAN-DER-WAALS-Gleichung, mit der eine Vielzahl von Gasen beschrieben werden kann:

$$\left(p + \frac{9}{8} \frac{RT_k V_k}{V^2}\right) \left(V - \frac{V_k}{3}\right) = RT, \quad (1.38)$$

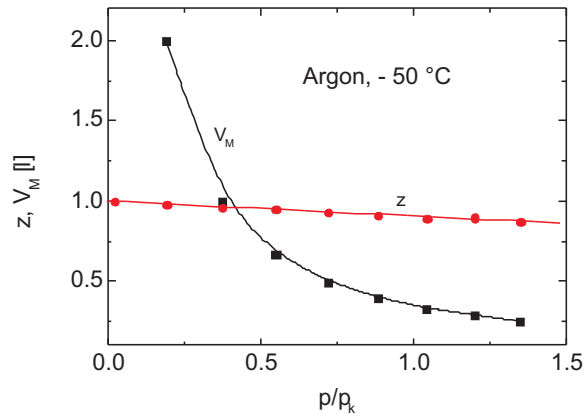
oder, auf die kritischen Daten

$$p_r = \frac{p}{p_k}, T_r = \frac{T}{T_k}, V_r = \frac{V}{V_k}, \quad (1.39)$$

reduziert [Division durch  $p_k, V_k$ , Verwendung von (1.37)]:

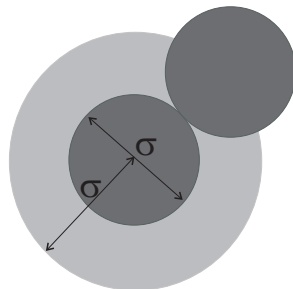
$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right) \left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_r. \quad (1.40)$$

das ist das *Theorem der Übereinstimmenden Zustände* (Abb. 1.8).



**Abb. 1.9.** Realgasfaktor  $z = \frac{pV}{RT}$  für Argon bei  $-50\text{ °C}$  gegen den reduzierten Druck ( $p_k = 48,5\text{ bar}$ ), das ist  $1,47 \cdot T_k$ . Man sieht auch für Argon knapp oberhalb der kritischen Temperatur deutliche Abweichungen von der Idealität [1].

Weiter ergibt sich aus dem Wert für  $b$  die Möglichkeit, den Moleküldurchmesser in der VAN-DER-WAALSSchen Näherung zu bestimmen. Wie aus Abb. 1.9 ersichtlich, ist das effektive Volumen eines Molekelpaares achtmal das Volumen einer einzelnen Molekel, also für eine Molekel davon die Hälfte:



**Abb. 1.10.** Das effektive Eigenvolumen eines Molekelpaares ist  $4 \cdot \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3$ , also das achtfache Volumen einer einzelnen Molekel. Das effektive Eigenvolumen einer einzelnen Molekel ist gleich ihrem vierfachen Eigenvolumen.

$$V_{\text{eff.,2}} = \frac{4\pi}{3}\sigma^3 \Rightarrow V_{\text{eff.,1}} = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3}\sigma^3 = 4 \left(\frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{2}\right)^3\right) : \quad (1.41)$$

Daher beanspruchen  $N_A$  Molekeln ein Volumen von

$$b = 4N_A \left( \frac{4\pi}{3} \left( \frac{\sigma}{2} \right)^3 \right). \quad (1.42)$$

Die so ermittelten Werte für  $\sigma$  stimmen frappierend mit denen auf andere Art bestimmten Werten überein.<sup>5</sup> In der Tab. 1.3 sind für einige Gase die VAN-DER-WAALSSchen Größen  $a$  und  $b$  sowie  $\sigma$  angegeben.

**Tabelle 1.3.** Werte für die VAN-DER-WAALSSchen Konstanten  $a$  und  $b$  und den Molekeldurchmesser  $\sigma$  für verschiedene Gase.

<i>Gas</i>	$a$ [l <sup>2</sup> bar/Mol <sup>2</sup> ]	$b$ [l/Mol]	$\sigma$ [Å]
N <sub>2</sub>	1,41	0,0391	3,14
O <sub>2</sub>	1,38	0,0318	2,93
CO <sub>2</sub>	3,64	0,0427	3,23
Ar	1,37	0,0322	2,94
CH <sub>4</sub>	2,28	0,0428	3,23

## 1.4 Aufgaben und Lösungen

**Aufgabe 1.1** Bestimmen Sie  $\alpha_T$  und  $\kappa_T$  für ein ideales Gas bei 0 °C und 1 bar und 100 bar. Bei welchem Druck besitzt ein ideales Gas eine Kompressibilität von 10<sup>-5</sup>/bar, die der vieler Flüssigkeiten entspricht?

**Lösung.**

$$1 \text{ bar}, 0^\circ\text{C} : \alpha_p = 1/T \wedge \kappa_T = 1/\text{bar}; \quad (1)$$

$$100 \text{ bar}, 0^\circ\text{C} : \kappa_T = 10^{-2}/\text{bar}; \quad (2)$$

$$10^5 \text{ bar} : \kappa_T = 10^{-5}/\text{bar}. \quad (3)$$

**Aufgabe 1.2** Bestimmen Sie die Volumenzunahme eines Kupferwürfels (1 cm<sup>3</sup>) ( $\alpha = 50,1 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ) bei der Erwärmung von 0 auf 100 °C (nehmen Sie  $\alpha$  als temperaturunabhängig an!)?

**Lösung.**

<sup>5</sup>Eine Möglichkeit besteht in der Messung der Viskosität, s. a. Kap. 9.

$$V_\vartheta = V_0(1 + \alpha\Delta T) \quad (1)$$

$$V_\vartheta = 50,1 \cdot 10^{-1} = 5 \text{ mm}^3. \quad (2)$$

**Aufgabe 1.3** Um eine Längenausdehnung zu vermeiden, wird der Cu-Würfel an zwei Seiten eingespannt. Mit welcher Kraft ( $E = 123 \cdot 10^3 \text{ N/mm}^2$ )?

**Lösung.** Der lineare Ausdehnungskoeffizient ist  $\frac{1}{3}$  des kubischen, also  $16,7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ . Also ist die lineare Ausdehnung

$$\Delta l = 16,7 \mu\text{m} \quad (1)$$

oder

$$\varepsilon = 0,17\%. \quad (2)$$

$$\sigma = \varepsilon E = 2,05 \cdot 10^4 \text{ N/cm}^2 = 2050 \text{ bar}. \quad (3)$$

**Aufgabe 1.4** Die isotherme Kompressibilität von Neon bei Raumtemperatur und 1 bar ist  $1/\text{bar}$ , die von Kupfer  $0,78 \cdot 10^{-6}/\text{bar}$ . Bestimmen Sie die Volumenänderung, wenn  $50 \text{ cm}^3$  beider Materialien von 1 bar auf  $\frac{1}{2}$  bar entspannt werden!

**Lösung.**

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \Rightarrow \Delta V \approx -\kappa_T V \Delta p. \quad (1)$$

Neon:

$$\Delta V \approx -(1 \text{ bar}^{-1}) \cdot (-0,5 \text{ bar}) \cdot (50 \text{ cm}^3) = 25 \text{ cm}^3. \quad (2)$$

Kupfer:

$$\Delta V \approx -(0,77 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}) \cdot (-0,5 \text{ bar}) \cdot (50 \text{ cm}^3) = 0,02 \text{ mm}^3. \quad (3)$$

Die Annahme, daß  $\Delta p$  infinitesimal klein ist, ist gut begründet für Kupfer, aber wegen seiner großen Kompressibilität eine sehr schwache Annahme für Neon. Verändert man nämlich die Formel für die Kompressibilität nach

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \longrightarrow \kappa_T = - \left( \frac{\partial \ln V}{\partial p} \right)_T, \quad (4)$$

erhält man bereits

$$\kappa_T dp = -d \ln V \Rightarrow \frac{1}{2} = \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow e^{1/2} = \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow V_2 = 82 \text{ cm}^3 \Rightarrow \Delta V = 32 \text{ cm}^3, \quad (5)$$

etwas mehr also, und nach dem idealen Gasgesetz ist einfach

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \Rightarrow V_2 = 2 \cdot V_1 = 100 \text{ cm}^3 \Rightarrow \Delta V = 50 \text{ cm}^3. \quad (6)$$

**Aufgabe 1.5** Bei 27 °C ist der isobare Ausdehnungskoeffizient von Neon  $3,3 \cdot 10^{-3}/\text{K}$  und der von Kupfer  $5,01 \cdot 10^{-5}/\text{K}$ . Wie groß ist die Volumenänderung, wenn  $50 \text{ cm}^3$  beider Substanzen um 5 K erwärmt werden?

**Lösung.**

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \Delta V \approx \alpha_T V \Delta T. \quad (1)$$

Neon:

$$\Delta V \approx -(3,3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}) \cdot (5 \text{ K}) \cdot (50 \text{ cm}^3) = 0,83 \text{ cm}^3. \quad (2)$$

Kupfer:

$$\Delta V \approx -(5,01 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}) \cdot (5 \text{ K}) \cdot (50 \text{ cm}^3) = 12,5 \text{ mm}^3. \quad (3)$$

**Aufgabe 1.6** Wie groß ist die Druckerhöhung in einem Fußball mit dem Durchmesser von 20 cm, wenn sein Volumen nach einem Spannstoß um  $80 \text{ cm}^3$  reduziert wird? Luft verhält sich bei RT ideal.

**Lösung.**

$$V = \frac{4\pi}{3} r^3 \Rightarrow V = 4190 \text{ cm}^3. \quad (1)$$

$$\Delta p = -\frac{\Delta V}{V} \text{ bar} = 19 \text{ mbar}. \quad (2)$$

**Aufgabe 1.7** Nach dem *Theorem der übereinstimmenden Zustände* ergibt sich bei Anwendung auf die VAN-DER-WAALS-Gleichung ein konstanter Wert des Quotienten

$$z_k = \frac{p_k V_k}{RT_k}, \quad (1)$$

wobei die Indizes auf die Werte am kritischen Punkt hinweisen. Ermitteln Sie diesen Wert für  $z_k$  mit den Bedingungen für den kritischen Punkt!

**Lösung.** Die VAN-DER-WAALS-Gleichung lautet

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (1)$$

und am kritischen Punkt liegt ein Sattelpunkt (= Wendepunkt mit horizontaler Tangente vor:

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{RT_k}{(V_k - b)^2} + \frac{2a}{V_k^3}, \quad (2)$$

$$\frac{d^2p}{dV^2} = \frac{2RT_k}{(V_k - b)^3} - \frac{6a}{V_k^4}. \quad (3)$$

Division von Gl. (2) durch Gl. (3) liefert

$$b = \frac{V_k}{3}, \quad (4)$$

was durch Einsetzen in Gl. (2) einen Wert für  $a$  liefert:

$$a = \frac{9}{8}RT_kV_k. \quad (5)$$

Damit erhält man den Wert für den kritischen Druck zu

$$p_k = \frac{3}{8} \frac{RT_k}{V_k}, \quad (6)$$

mithin für  $z_k$ :

$$z_k = \frac{p_k V_k}{RT_k} = \frac{3}{8}. \quad (7)$$

Abweichungen von diesem Wert, der für viele Stoffe erstaunlich dicht getroffen wird, sind auf andere zwischenmolekulare Kräfte (Wasserstoffbrückenbindung) oder Quanteneffekte ( $H_2$ , He) zurückführbar.

**Aufgabe 1.8** Zeigen Sie, daß für eine sog. *zyklische Transformation* gilt:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -1, \quad (1)$$

wenn  $V = V(p, T)$  oder  $p = p(T, V)$  oder  $T = T(V, p)$ , woraus  $f(V, p, T) = 0$  folgt!

**Lösung.** Wir gehen aus vom totalen Differential

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp. \quad (2)$$

Wenn die Änderungen  $dT$  und  $dp$  so verkoppelt sind, daß  $dV$  verschwindet, muß

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \quad (4)$$

oder

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (5)$$

sein. Division durch die linke Seite ergibt

$$-1 = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V, \quad (6)$$

ein allgemeingültiges Resultat, bekannt unter EULERS Kettenrelation.

**Aufgabe 1.9** Zeigen Sie daß

$$dz = ydx - xdy \quad (1)$$

kein totales Differential ist!

**Lösung.** Die gemischten zweiten Ableitungen müßten gleich sein, d. h. aus

$$y = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \quad (2)$$

und

$$x = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \quad (3)$$

muß folgen

$$\left(\frac{\partial y}{\partial y}\right) = \left(\frac{\partial x}{\partial x}\right), \quad (4)$$

was nicht der Fall ist.

**Aufgabe 1.10** Zeigen Sie dasselbe für

$$dz = y^2 dx + 2xy dy \quad (1)$$

und

$$dz = y^2 dx + xy dy! \quad (2)$$



## 2 Kinetische Gastheorie

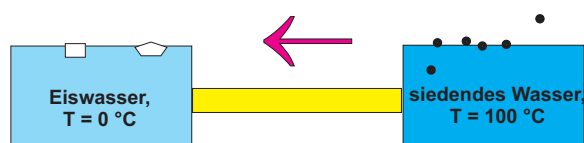
### 2.1 Systemdefinitionen

Unter einem thermodynamischen System ist ein räumlich beschränktes Volumen zu verstehen, für das Bilanzen gezogen werden können. Diese können energetischer Art sein, es können aber auch Bilanzen von Teilchen sein.

Ein *abgeschlossenes System*, dem keinerlei Wechselwirkung mit der Umgebung möglich ist, in dem also die Teilchenzahl, das Volumen und die Gesamtenergie konstant sind, befindet sich dann in *thermischem Gleichgewicht*, wenn Temperatur und Druck überall gleich sind. Es wird als *mikrokanonisches Ensemble* bezeichnet und ist durch die Bedingung  $(N, V, E) = \text{const}$  charakterisiert. Ein *offenes System* dagegen tauscht sich mit seiner Umgebung, dem sog. *Wärmereservoir*, das sehr groß gegen das System sei, so lange aus, bis Druck und Temperatur sich angeglichen haben. Das kann ohne Stoff- oder Teilchentransport verlaufen, man spricht dann von einem geschlossenen System und bezeichnet es als *kanonisches Ensemble*. Hier ist also die Bedingung  $(N, V, T) = \text{const}$ . Ist dagegen auch ein Austausch von Materie möglich, wird unter Definition des sog. *chemischen Potentials*  $\mu$ , worunter wir in dieser Näherung einfach die auf die Teilchenzahl bezogene Energie einer bestimmten Spezies verstehen wollen, die Bedingung für das *großkanonische Ensemble* zu  $(\mu, T, V) = \text{const}$ .

Während es im Fall des mikrokanonischen Systems sehr leicht ist, System und Umgebung voneinander abzugrenzen, wird das bei den beiden anderen Systemen zunehmend schwieriger.

Um etwa Druckunterschiede auszugleichen, fließen Molekeln von einem Hochdruck- in ein Tiefdruckgebiet, fließen aus einem „heiße“ Gebiet Molekeln in ein „kaltes“ Gebiet (Abb. 2.1). Die dabei ablaufenden Vorgänge heißen *kinetische Prozesse*. Da das System dabei von einem Zustand des Ungleichgewichts in einen Zustand des Gleichgewichts übergeht, sind diese Vorgänge *irreversibel*.



**Abb. 2.1.** Wärme fließt von heißen Zonen nach kalten Zonen.

Wir werden uns zunächst entweder mit abgeschlossenen oder geschlossenen Systemen beschäftigen.

## 2.2 Temperatur und Nullter Hauptsatz

In flüssigem und gasförmigem Aggregatzustand befinden sich die Molekeln in ständiger, chaotischer Bewegung, der sog. *Wärmebewegung*. Diese Bewegung ist nicht auf atomare Dimensionen beschränkt (BROWNSche Molekularbewegung).

Werden zwei Körper in Berührung gebracht (sog. *thermischer Kontakt*), so findet zwischen ihnen auf Grund der Zusammenstöße zwischen den Molekeln ein Energieaustausch statt. Dafür ist charakteristisch, daß die Energie vom wärmeren zum kälteren Körper übertragen wird, und zwar so lange, bis der Zustand *thermischen Gleichgewichts* erreicht ist. Dieser ist dann erreicht, wenn keine Temperaturunterschiede im System mehr festzustellen sind. Dazu macht man folgendes Gedankenexperiment:

Zwei sich nicht berührende abgeschlossene Systeme seien jeweils in thermischem Kontakt mit einem dritten, abgeschlossenen System (*Wärmebad*). Dann gilt wechselseitig: **Wenn sich die Temperaturen ausgeglichen haben, befinden sich alle drei Systeme im thermischen Gleichgewicht.** Dieser Zusammenhang wird als 0. Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet.

Wir überlegten beim Wärmetransport durch Wärmeleitung, daß die Energie durch Stöße zwischen Molekeln übertragen wird (Physik I). Dieses atomare Bild wollen wir zur Charakterisierung dieses Prozesses den Energieübertragung mit dem Begriff der *Temperatur* verbinden. Dazu könnte prinzipiell jede Eigenschaft eines Körpers benutzt werden, die vom Grad seiner Erwärmung abhängt, z. B. die Ausdehnung einer Quecksilbersäule, die im thermischen Gleichgewicht mit dem inkriminierten Körper steht. Sie hat sich im täglichen Leben als sehr zweckmäßig erwiesen; es ist aber offensichtlich, daß sie für die Beschreibung beliebiger anderer Eigenschaften ungeeignet ist, weil *sie von den zufälligen Eigenschaften bestimmter Stoffe abhängt*.

### 2.2.1 Absolute Temperatur

Es muß folglich eine physikalische Größe gefunden werden, die auch für andere Körper, die mit dem betrachteten Gegenstand in thermischem Gleichgewicht stehen, *denselben Wert* hat. Diese Größe ist die mittlere kinetische Energie der Translation von Gasmolekeln. Sind die Mittelwerte für die Molekeln zweier Gase gleich, so wird insgesamt keine Energie übertragen (obwohl einzelne Molekeln durchaus Energie austauschen), und man definiert  $\frac{2}{3}$  dieser Größe als *Temperatur*:

$$T = \frac{2}{3} E_{\text{kin},i} = \frac{2}{3} \frac{m_i \langle v_i^2 \rangle}{2}, \quad (2.1)$$

wobei der Index das *ite* Teilchen bezeichnet. Die Klammern bedeuten den Mittelwert: entweder den *Schmitttelwert* verschiedener Molekeln zum gleichen Zeitpunkt oder

den *Zeitmittelwert* einer Molekel zu verschiedenen Zeiten, was sich meist als äquivalent erweist (sog. *Ergodenhypothese*).

Auf Grund dieser Definition besitzt die Temperatur die Dimension einer Energie und kann daher in entsprechenden Einheiten, z. B. Joule oder eV, angegeben werden. Dagegen spricht zweierlei:

- Die Wärmebewegung macht nur einen winzigen Bruchteil eines Joule aus;
- die Messung von Energien einzelner Teilchen ist außerordentlich kompliziert.

Daher verwendet man das Grad als Einheit (FAHRENHEIT  $\rightarrow$  CELSIUS  $\rightarrow$  KELVIN); dabei wird in Formeln für die CELSIUS-Temperatur  $\vartheta$  und für die KELVIN-Temperatur  $T$  geschrieben; die Einheit ist in beiden Fällen einfach „K“ [oft sieht man noch  $^{\circ}$ ], und der Umrechnungsfaktor zwischen Joule und Grad heißt BOLTZMANN-Konstante  $k_B$ :

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}, \quad (2.2)$$

bei der die Potenz deswegen so interessant ist, weil 1 Mol aus  $6,02 \cdot 10^{23}$  Molekeln besteht (AVOGADRO-Konstante). Das Produkt aus beiden ergibt

$$k_B N_A \equiv R = 8,314 \text{ J/Mol K}, \quad (2.3)$$

die uns bereits als *Gaskonstante* bekannt ist. Der Umrechnungsfaktor zwischen 1 eV und Grad ist  $1 \text{ eV} = 11\,600 \text{ K}$ . Bei Zimmertemperatur (80 Grad Fahrenheit oder  $25^{\circ}\text{C}$  oder 300 K) hat also jede Molekel eine mittlere kinetische Energie von  $0,025 = 1/40$  eV (oder  $6,17 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ ) oder ein Mol eine solche von 2,4 kJ. Damit wird aus unserer Gl. (2.1):

$$k_B T = \frac{2}{3} E_{\text{kin},i} = \frac{2}{3} \frac{m_i \langle v_i^2 \rangle}{2}. \quad (2.4)$$

Wir sehen, daß wegen des immer positiven Quadrats der Geschwindigkeit die Temperatur immer positiv sein muß. Dies ist aber kein Naturgesetz. Vielmehr gibt es Fälle, bei denen das System in einem Zustand negativer Temperatur sich befindet (z. B. Besetzungsinversion beim Laser).

Damit können wir die Gl. (2.4) zur Geschwindigkeit auflösen:

$$v_{\text{therm.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}. \quad (2.5)$$

$m$  ist die Masse einer Molekel oder eines an der BROWNSchen Bewegung teilnehmenden Teilchens. Bei jenen wird der Bruch mit  $N_A$  erweitert, so daß das Produkt  $m N_A$  gleich dem Molekulargewicht  $\mu$  (in relativen Einheiten) ist:

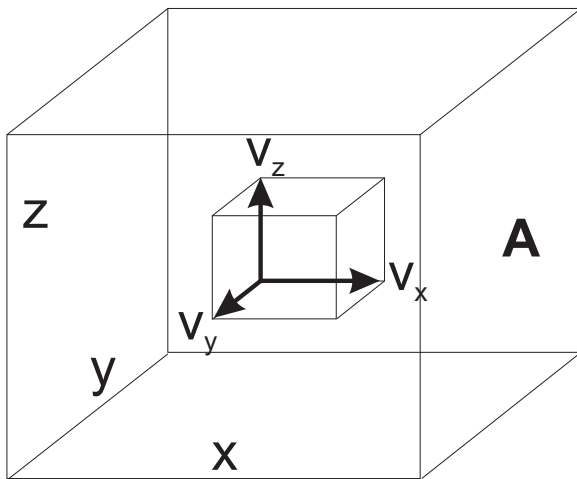
$$v_{\text{therm.}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 R T}{\mu}} = 158 \sqrt{\frac{T}{\mu}} \text{ m/sec.} \quad (2.6)$$

**Beispiel 2.1**  $\langle v^2 \rangle$  von  $N_2$  bei  $25^\circ C$ : Einsetzen in Gl. (2.6) ergibt mit einem Wert von 28 g einen Wert von  $515 \text{ m/sec}$  ( $= 1854 \text{ km/h}$ ), während die thermische Geschwindigkeit von Wasserstoffmolekülen bei Raumtemperatur  $1,9 \cdot 10^3 \text{ m/sec}$ , also etwa  $2 \text{ km/sec}$  beträgt.

Da in Gln. (2.5/2.6) die Masse im Nenner steht, ist klar, daß die Wärmebewegung für Molekeln sehr bedeutend, für Mikroteilchen, die an der BROWNSchen Molekularbewegung teilnehmen, noch endlich und für größere Teilchen völlig unbedeutend ist.

### 2.3 Druck eines Gases

Ein Gas übt auf Grund der Wärmebewegung seiner Molekeln einen Druck auf die Gefäßwände aus, wobei ein Impulsaustausch stattfindet. Dieser Druck wirkt isotrop und ist auf alle Gefäßwände gleich stark (Abb. 2.2).



**Abb. 2.2.** Die Molekeln fliegen chaotisch durch den Raum und stoßen mit den Wänden zusammen (elastischer Stoß mit Impulstransfer). Daher ist der in jede Richtung ausgeübte Druck ( $p = F/A$ ) in jedem irdischen Behälter gleich groß (Absehen von Gravitationseffekten).

Die Einheit des Drucks im MKS-System ist 1 Pa:

$$1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}, \quad (2.7.1)$$

also hat der Druck die Dimension Kraft/Fläche oder Energie/Volumen. 1 Pa ist eine sehr kleine Größe. Daher sind im Gebrauch:

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}, \quad (2.7.2)$$

$$1 \text{ at} = 0,981 \text{ bar}, \quad (2.7.3)$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,033 \text{ at}, \quad (2.7.4)$$

$$1 \text{ Torr} = 1,333 \text{ mbar}. \quad (2.7.5)$$

## 2.4 Zustandsgleichung (qualitativ)

Als *makroskopische Eigenschaften* eines Körpers bezeichnet man diejenigen, die ihn als Ganzes charakterisieren, ohne daß seine molekulare Struktur betrachtet werden (die natürlich seine Eigenschaften bestimmen). Dazu zählen *Druck*, *Volumen* und *Temperatur*, die nicht voneinander unabhängig sind, sondern nur zwei wählbar sind, während sich die dritte Größe als eindeutige Funktion der beiden anderen ergibt. Dieser funktionale Zusammenhang heißt *Zustandsgleichung*.

Die Zustandsgleichung kann nur für einfachste Systeme ermittelt werden. Zusätzlich wird die Situation durch die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer verschiedener Substanzen erschwert. Da wir nach der Abhängigkeit zwischen drei Größen fragen, muß man dreidimensionale Koordinatensysteme konstruieren, auf denen die Zustandsgleichung flächig aufgetragen wird. Gewöhnlich stellt man daher Schnitte durch die Fläche dar, bei denen eine Größe konstant gehalten wird.

- $p$  konstant: Isobaren;
- $T$  konstant: Isothermen;
- $V$  konstant: Isochoren.

Der Zustand thermischen Gleichgewichts erfordert Gleichheit der Temperatur *und* des Drucks in allen Teilbereichen des Systems. Anderenfalls würden Ausgleichsprozesse ausgelöst. Unter einem Prozeß verstehen wir eine beobachtbare Änderung mehrerer Zustandsgrößen.

## 2.5 Ideales Gas

Ein Gas, bei dem von der Wechselwirkung zwischen den Molekeln abgesehen werden kann, bezeichnet man als *ideales Gas*. Die Gesamtenergie des Gases, also seiner Bestandteile: seiner Molekeln, besteht nur aus kinetischer Energie. Daher gelten die Gleichungen der Mechanik dafür exakt. Wegen der Vielzahl der Molekeln betrachtet man aber nur die statistische Gesamtheit.

Ein Gas sei in einen Kubus der Länge  $l$  eingeschlossen. Wie hoch ist der Druck auf die sechs Wände? Dazu bestimmen wir den Impulsaustausch mit einer Wand:

$$\Delta p = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x \quad (2.8)$$

mit  $m$  der Molekelmasse. Da es den Weg zur Gegenwand in der Zeit

$$T = \frac{l}{v_x} \quad (2.9)$$

zurücklegt, benötigt es die Zeit  $2T$  bis zum nächsten Stoßereignis an dieser Wand. Innerhalb einer Sekunde geschieht dieses also mit der Frequenz

$$\nu = \frac{v_x}{2l}, \quad (2.10)$$

wobei nach Gl. (2.8) pro Sekunde der Impuls

$$p = 2mv_x\nu = 2mv_x \frac{v_x}{2l} = \frac{mv_x^2}{l} \quad (2.11)$$

übertragen wird. Damit ist die an der Wand angreifende Gesamtkraft  $F_x$ , die von allen  $N$  Molekeln ausgeübt wird,

$$F_x = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^N mv_{x,i}^2. \quad (2.12)$$

Bei  $N$  Molekeln kann dies Summe als Produkt von  $N$  mit dem Mittelwert  $m \langle v_x^2 \rangle$  geschrieben werden. Da alle drei Richtungen völlig gleichberechtigt sind, gilt weiter

$$m \langle v_x^2 \rangle = m \langle v_y^2 \rangle = m \langle v_z^2 \rangle, \quad (2.13.1)$$

und wegen

$$v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2 \quad (2.13.2)$$

$$m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} m \langle v^2 \rangle, \quad (2.13.3)$$

somit für die Gesamtkraft

$$F_x = \frac{1}{l} \frac{N}{3} m \langle v^2 \rangle. \quad (2.14)$$

Jetzt ist das Volumen des Kubus  $V = l^3$  und seine Seitenfläche  $A = l^2$ , so daß

$$F_x = pl^2 = \frac{pl^3}{l} = \frac{pV}{l}, \quad (2.15)$$

womit wir

$$pV = \frac{1}{3} Nm \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} N \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{2}{3} N E_{\text{kin}} \quad (2.16)$$

erhalten. Man sieht daraus sehr schön, daß der Druck tatsächlich eine Energiedichte ist. Mit unserer Temperaturdefinition in Gl. (2.4) (für eine Molekel) kombiniert, ergibt sich auf andere Weise die *Zustandsgleichung des idealen Gases* ( $N = N_A$  für 1 Mol und  $R = k_B N_A$ )

$$k_B T = \frac{2}{3} E_{\text{kin},i} \wedge pV = \frac{2}{3} N E_{\text{kin},i} \Rightarrow 1 \text{ Mol}, N = N_A : pV = RT. \quad (2.17)$$

Diese Gleichung gilt für alle idealen Gase. Gerade durch die Definition als „ideales Gas“ verliert jedes Gas auch den letzten Rest seiner Identität.<sup>1</sup> Jedes Gas besteht jedoch aus atomaren oder molekularen Individuen und verhält sich daher — vor allem bei Annäherung an den Siedepunkt — immer weniger als ideales Gas.

Aus Gl. (2.17) ergibt sich ferner für das Molvolumen ( $\nu = 1 \wedge N = N_A$ ) bei *STP*:

$$V_M = 22,4 \text{ l} : \quad (2.18)$$

**Satz 2.1** *Gleiche Volumina verschiedener Gase enthalten bei gleichen Drücken und gleichen Temperaturen dieselbe Anzahl von Molekeln (Regel von AVOGADRO).*

### 2.5.1 Partialdruckgesetz von Dalton

In der Gl. (2.17) steht ein  $i$ ,

$$k_B T = \frac{2}{3} E_{\text{kin},i}, \quad (2.19)$$

das die individuelle Molekel charakterisiert. Die anderen können gleich- oder auch verschiedenartig sein, so daß das  $N$  auch eine Summe aus verschiedenen Molekelsorten sein kann:

$$N = \sum_i N_i, \quad (2.20)$$

wobei  $N_i$  die Anzahl der Molekeln der  $i$ -ten Gassorte bezeichnet. Damit ergibt sich

$$pV = N_1 k_B T + N_2 k_B T + \dots, \quad (2.21)$$

wobei

$$p_i = \frac{N_i}{V} k_B T \quad (2.22)$$

wenn nach Voraussetzung jede Gassorte das ganze Volumen einnimmt. Damit setzt sich der Gesamtdruck aus den Einzel- oder Partialdrücken zusammen:

$$p = \sum_i p_i : \quad (2.23)$$

und wir erhalten das DALTONSches Partialdruckgesetz auf eine andere Weise.

---

<sup>1</sup>Wir müssen beachten, daß  $R$  die Dimension Joule/Mol K hat; das  $\nu$  in Gl. (2.17) hat die Eigenschaft einer Stoffmenge; die Einheit ist Mol; für  $\nu = 1$  ist  $N = N_A$ .

### 2.5.2 Boltzmann-Formel

Die an den Molekeln eines idealen Gases in einem Kraftfeld (Schwerefeld) angreifenden Kräfte sind nicht überall gleich, sondern von Ort zu Ort verschieden. Einfachster Fall: eindimensionales Feld in  $z$ -Richtung (z. B. radial gerichtet). Wie groß ist der Druckunterschied  $\Delta p$  auf die Flächen eines Einheitskubus in Feldrichtung, wenn die Gasdichte  $n = N/V$  ist und die Fläche  $A$ , auf die die Kraft  $F$  wirkt?

$$dp = nFdz \wedge dp = -dz n \frac{dU}{dz} = -ndU. \quad (2.24)$$

Da wir ein ideales Gas angenommen haben, für das

$$pV = Nk_B T \vee p = nk_B T, \quad (2.25)$$

dann gilt bei Temperaturgleichheit in diesem Gas

$$dp = k_B T dn, \quad (2.26)$$

was mit Gl. (2.24)

$$\frac{dn}{n} = d(\ln n) = -\frac{1}{k_B T} dU, \quad (2.27.1)$$

woraus

$$\ln n = -\frac{U}{k_B T} + \text{const} \quad (2.27.2)$$

oder der BOLTZMANNschen Formel

$$n = n_0 e^{-U/k_B T} \quad (2.28)$$

folgt, mit  $\ln n_0$  der Konstanten bei  $U = 0$ . Wir haben damit eine Vorschrift gewonnen, die Aussagen über die relative Verteilung der Molekeln, reduziert auf die Energie  $U = 0$ , ermöglicht. — Da sich der Druck von der Dichte im vorliegenden Fall durch den konstanten Faktor  $k_B T$  unterscheidet, gilt diese Formel auch für den Druck:

$$p = p_0 e^{-U/k_B T} \quad (2.29)$$

Für ein Schwerefeld gilt  $U = mgz$  mit  $m$  der Molekelmasse, und bei der (irrealen) Voraussetzung  $T \neq T(z)$  erhalten wir die *Barometerformel*

$$p = p_0 e^{-mgz/k_B T}. \quad (2.30)$$

### 2.5.3 Maxwell-Verteilung

Für den Fall eines idealen Gases  $A$  ist die Energie einer einzelnen Molekel ausschließlich kinetische Energie, also

$$E = \frac{1}{2} m_A v^2. \quad (2.31)$$

Da die Geschwindigkeiten  $v$  der einzelnen Molekeln verschieden voneinander sind, stellt sich die Frage, wie häufig die unterschiedlichen Geschwindigkeiten sind, also die Frage nach der Geschwindigkeitsverteilung  $f(v)$ . Es liegt nahe, dafür den BOLTZMANNschen Ansatz zu verwenden. Nach Gl. (2.28) schreiben wir anstelle  $U$  für die Innere Energie  $E_{\text{kin}}$  und erhalten

$$\frac{n}{n_0} = f(E) = \text{const} e^{-E_{\text{kin}}/k_B T}. \quad (2.32)$$

Da nach Gl. (2.31) die kinetische Energie proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit der Molekeln ist, gilt folglich

$$f(v) = \text{const} \exp\left(-\frac{m_A v^2}{2k_B T}\right). \quad (2.33)$$

Berücksichtigen wir noch, daß für die drei Raumrichtungen die Gleichung für die Kugel gilt, da nach Voraussetzung keine Richtung ausgezeichnet sein soll:<sup>2</sup>

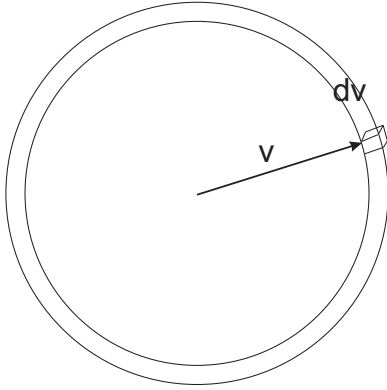
$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2, \quad (2.34)$$

dann ist die Zahl  $dN$  der Molekeln, deren Geschwindigkeitskomponenten in den Intervallen zwischen  $v_x$  und  $v_x + dv_x$ ,  $v_y$  und  $v_y + dv_y$  sowie  $v_z$  und  $v_z + dv_z$  liegt,

$$dN = \text{const} f(v) dv_x dv_y dv_z = \text{const} \exp\left(-\frac{m_A v^2}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z. \quad (2.35)$$

**2.5.3.1 Bestimmung der Konstanten.** Die MAXWELL-Verteilung kann in einer Form geschrieben werden, die die Verteilung der Molekeln auf die Beträge der Geschwindigkeiten anzeigt. Dazu muß die Bestimmung der Gesamtzahl der Molekeln vorgenommen werden, für die bei unterschiedlichen Geschwindigkeitskomponenten  $v_x$ ,  $v_y$  und  $v_z$  die Summe  $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  gleich ist. Die Möglichkeit, aus verschiedenen Zahlen nun die gleiche Summe zu bilden, nimmt mit der Größe der Zahl dramatisch zu: *die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten steigt steil an*. Dieses statistische Gewicht wird in Abb. 2.3 veranschaulicht; es ist dies offenbar die Summe der (infinitesimal kleinen) Volumenelemente einer Geschwindigkeits-Hohlkugel mit  $v$  dem Radiusvektor, der Dicke  $v + dv$  und der Oberfläche  $4\pi v^2$ .

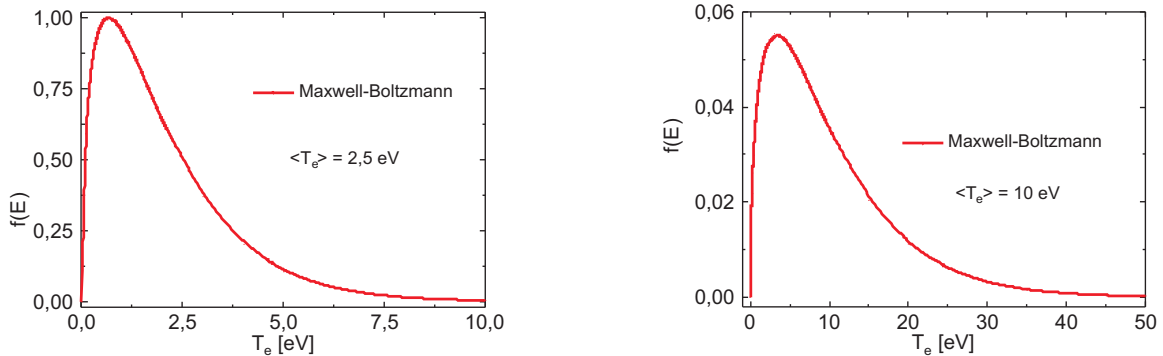
<sup>2</sup>Auf die drei Raumrichtungen müssen die Geschwindigkeiten deswegen gleichmäßig verteilt sein, weil es sonst eine Vorzugsrichtung gäbe, in die sich die Molekeln bewegen würden.



**Abb. 2.3.** Ein Volumenelement mit den Seitenlängen  $dv_x, dv_y, dv_z$  und dem Abstand  $v$  vom Mittelpunkt bildet ein (infinitesimal kleines) Volumenelement einer Hohlkugel mit den Oberflächen  $4\pi(v+dv)^2$  und  $4\pi v^2$ .

Ersetzt man also in der MAXWELL-Verteilung das Produkt  $dv_x dv_y dv_z$  durch  $4\pi^2 v^2 dv$ , ergibt sich die Zahl der Molekeln mit Geschwindigkeiten zwischen  $v$  und  $v+dv$ :

$$dN = \text{const} \exp\left(-\frac{m_A v^2}{2k_B T}\right) v^2 dv. \quad (2.36)$$



**Abb. 2.4.** Vergleich der Verteilungsfunktionen für Elektronen nach MAXWELL-BOLTZMANN für zwei verschiedene Elektronentemperaturen.

Die Konstante ergibt sich dann durch Normierung der Verteilungsfunktion auf Eins. Die Verteilungsfunktion ist Null bei  $v=0$ , erreicht bei einem bestimmten Wert  $v=v_0$  ein Maximum und fällt bei weiter wachsender Geschwindigkeit wieder ab. Das Maximum ergibt sich die Extremalbildung von Gl. (2.36) zu

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_A}}. \quad (2.37)$$

Wie bei jeder unsymmetrischen Verteilung liegt der Mittelwert außerhalb des Maximums. Das ist in Abb. 2.4 für Elektronen in einem Plasma gezeigt, die sich nach MB

verhalten (sollen). Wie ersichtlich, ist der häufigste Wert sehr viel niedriger als der Mittelwert des Geschwindigkeitsquadrates. Die mittlere Geschwindigkeit ist

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m_A}}, \quad (2.38)$$

das mittlere Geschwindigkeitsquadrat ist

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3 k_B T}{m_A}, \quad (2.39)$$

so daß

$$E_{\text{kin}} = \frac{m_A \langle v_A^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.40)$$

folgt.

**Satz 2.2** *Bei gleicher Temperatur besitzen die Molekeln gleiche mittlere kinetische Energie (Gleichverteilungssatz).*

## 2.6 Mittlere freie Weglänge

In Gasen sind die Molekeln ziemlich weit voneinander entfernt und bewegen sich als freie, praktisch nicht wechselwirkende Teilchen. Eine Wechselwirkung besteht nur dann, wenn sie untereinander zusammenstoßen. Diese Eigenschaft unterscheidet Gas und Flüssigkeit, deren Molekeln dauernd miteinander wechselwirken, so daß nicht von einzelnen Zusammenstößen gesprochen werden kann.

Die Zusammenstöße erfolgen völlig chaotisch (streifend, zentral, frontal, rechtwinklig sind einige ausgezeichnete Positionen). Daher ist auch der Weg, den die Molekel zwischen zwei aufeinanderfolgenden Stößen zurücklegt, von Mal zu Mal unterschiedlich. Daher definiert man die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  oder  $l$ . Wenn  $\langle v \rangle$  die mittlere thermische Geschwindigkeit ist, ist

$$\lambda \propto \langle v \rangle \tau = \frac{\langle v \rangle}{\nu_m}, \quad (2.41)$$

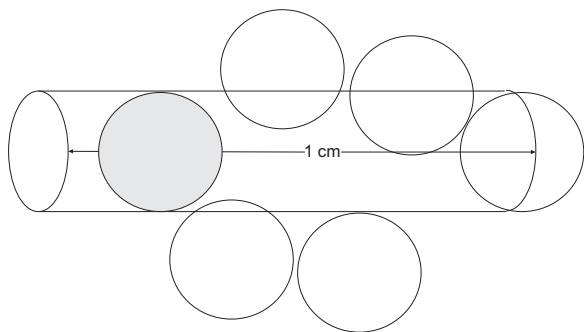
mit  $\tau$  der Zeit zwischen zwei Stößen und  $\nu_m$  der Stoßfrequenz. Alle Größen werden in der Molekularkinetik häufig und parallel verwendet.

Wann tritt ein Stoßereignis ein? Wenn sich zwei Molekeln mit zwei unterschiedlichen Geschwindigkeiten so nahe kommen, daß nach dem Stoß andere Geschwindigkeiten resultieren.

Was ist nahe? Sind Molekeln nicht Punktmassen? Molekeln besitzen ein Volumen; sie werden als Kugeln angenähert. Die Zielfläche, die eine zweite Molekel treffen muß, wird Wirkungsquerschnitt, Streuquerschnitt oder kurz Querschnitt genannt und mit  $\sigma$  bezeichnet (Abb. 2.5).

**Beispiel 2.2** Der größte Abstand, bei dem bei Molekeln mit dem Radius  $r_0$  eine Berührung erfolgen kann, ist  $2r_0$ . Die Zielfläche wird also durch einen Kreis begrenzt, dessen Radius  $2r_0$  ist und dessen Mittelpunkt im Mittelpunkt der betrachteten Molekel liegt. Folglich ist der Wirkungsquerschnitt selbst<sup>3</sup>

$$\sigma = 4\pi r_0^2. \quad (2.42)$$



**Abb. 2.5.** Eine Molekel stößt auf einem Weg von 1 cm Länge mit allen Molekeln zusammen, die innerhalb seiner Grundfläche liegen. Wie daraus ersichtlich, ist das  $\frac{1}{4}$  des Streuquerschnitts.

**Beispiel 2.3** Wir betrachten eine Molekel mit der Querschnittsfläche  $\sigma$ , die einen Weg von  $s = 1$  cm zurücklegt. Dabei schneidet sie einen Zylinder der Fläche  $\sigma$  heraus (Abb. 2.4). Wenn die Teilchenzahldichte  $n$  ist, dann befinden sich im Zylinder  $n\sigma$  Molekeln. Folglich erleidet die Molekel auf ihrem Weg  $n\sigma$  Zusammenstöße. Damit ist die mittlere freie Weglänge<sup>4</sup>

$$\lambda \propto \frac{1}{n\sigma} \quad (2.43)$$

die mittlere freie Weglänge ist nur von der Gasdichte abhängig!<sup>4</sup>

**Beispiel 2.4** Luft bei  $0^\circ\text{C}$  und  $10^5$  Pa (1 atm):  $n \approx 3 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ ,  $\sigma \approx 0,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \Rightarrow \lambda \approx 0,1 \mu\text{m}$ .  $\langle v \rangle \approx 5 \cdot 10^4 \text{ cm/sec}$  (500 m/sec)  $\Rightarrow \tau \approx 0,2 \text{ nsec}$ .

## 2.7 Aufgaben und Lösungen

### Aufgabe 2.1

- Beschreiben Sie mittels der kinetischen Gastheorie die Grundlagen des Effusimeters! Denken Sie an kinetische Energie, Massen und Dichten der Gase! Bei gleichen Drücken und Temperaturen verhalten sich die Molekulargewichte der Gase wie ihre Dichten.

<sup>3</sup>Tatsächlich sind die meisten Molekeln weder Kugeln, noch sind sie fest. Da jedoch die WW mit der Entfernung stark abnimmt, erfolgt erst dann ein Zusammenstoß, wenn sie einander nahezu „streifen“.

<sup>4</sup> $\sigma$  ist ganz schwach temperaturabhängig und nimmt mit sinkender Temperatur geringfügig zu, z. B. für Wasserstoff um 20 % von  $+100$  nach  $-100^\circ\text{C}$ .

- Wie lautet der Energiesatz volumenspezifisch?
- Wie breitet sich der statische Druck in einem Volumenelement aus (hydraulische Presse)? Ist er eine richtungsspezifische Größe oder nicht?

**Lösung.** Nach BERNOULLI ist der Staudruck gleich der Dichte der kinetischen Energie

$$p = \frac{1}{2}\rho v^2, \quad (1)$$

und nach dem Gleichverteilungssatz die mittlere kinetische Energie aller Gasmolekeln im thermischen Gleichgewicht gleich. Also ist für zwei verschiedene Gase der Dichten  $\rho_1$  und  $\rho_2$

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}. \quad (2)$$

**Aufgabe 2.2** Schätzen Sie mit Zahlen aus der Vorlesung die mittlere freie Weglänge bei 130 Pa (1,3 mbar, 1 Torr) ab! Dasselbe im Hochvakuum, 1 mPa!

**Lösung.** Bei 1 bar (1 atm) beträgt  $\lambda$  für  $N_2$  etwa 650 Å bei 1 mbar oder 1,3 Torr (3 Größenordnungen niedriger) entsprechend 65  $\mu\text{m}$ , bei 1 mTorr etwa 5 mm.

**Aufgabe 2.3** Wie hängt die mittlere freie Weglänge vom Gasdruck ab? Ab welchem Druck wird es sinnlos, diesen Begriff zu verwenden?

**Lösung.** Die mittlere freie Weglänge ist

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma} \wedge n = \frac{p}{k_B T} \Rightarrow \lambda = \frac{k_B T}{\sigma p}. \quad (1)$$

Der Durchmesser von Luftmolekülen ist knapp 2 Å, der Radius also 1 Å, folglich  $\sigma \approx 1,2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ . In die Gegend typischer Gefäßdimensionen von einigen zehn cm kommt man also mit einem Startwert von  $n = 2,6 \cdot 10^{19} \text{ Molekeln/cm}^3$  bei  $10^5 \text{ Pa}$  auf eine Teilchenzahldichte von  $n = 8,3 \cdot 10^{13} / \text{cm}^3$ , was einer Reduktion um  $2,6/8,3 \cdot 10^6 = 3 \cdot 10^5$  entspricht. Der Druck ist also 0,3 Pa. Unter diesem Druck gilt die kinetische Gastheorie nicht mehr, da Stöße mit der Wand nun häufiger werden als zwischen den Molekeln. Also gelten auch die Strömungsgesetze (BERNOULLI, TORRICELLI) nicht mehr. Der Gasstrom durch eine enge Öffnung ist bei Überdruck

$$V = A \cdot j = Aa \sqrt{\frac{2\Delta p}{\rho}}, \quad (2)$$

im KNUDSEN-Bereich, wo  $l \approx \lambda$ , gilt dagegen

$$j = \langle v \rangle \frac{\Delta p}{p}, \quad (3)$$

der Gasstrom ist also geringer als im Bereich der viskosen Reibung.

**Aufgabe 2.4** Bestimmen Sie aus der MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung den Anteil der Luftmolekeln mit  $v = 1$  km/sec und denjenigen mit  $v > 10$  km/sec.

**Lösung.** Erster Teil: falsche Fragestellung, es muß immer ein Intervall angegeben werden, denn die Wahrscheinlichkeit, Molekeln mit einer bestimmten Geschwindigkeit in einem bestimmten Intervall  $dx dy dz$  anzutreffen, ist das Produkt aus Verteilungsfunktion und diesem Intervall:

$$w = \frac{N}{N_0} f(v_x, v_y, v_z) dx dy dz. \quad (1)$$

Zweiter Teil: Bei RT ist die mittlere Geschwindigkeit der Luftmolekeln etwa 500 m/sec, die nachgefragte Geschwindigkeit ist also 20-mal, die nachgefragte Energie also 400-mal so hoch. Also ist im Exponenten der MB-Verteilung  $e^{-400} \cdot 3/2$ , also lächerlich klein.

**Aufgabe 2.5** Bestimmen Sie aus der MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung die am häufigsten vorkommende, die mittlere Geschwindigkeit und die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat. — Für diese Aufgabe benötigen Sie die Integrale

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\{-av^2\} dv = 2 \int_0^{\infty} \exp\{-av^2\} dv = \sqrt{\frac{\pi}{a}}; \quad (1)$$

$$\int_0^{\infty} v \exp\{-av^2\} dv = \frac{1}{2a}; \quad (2)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} v^2 \exp\{-av^2\} dv = 2 \int_0^{\infty} v^2 \exp\{-av^2\} dv = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}; \quad (3)$$

$$\int_0^{\infty} v^3 \exp\{-av^2\} dv = \frac{1}{2a^2}; \quad (4)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} v^4 \exp\{-av^2\} dv = 2 \int_0^{\infty} v^4 \exp\{-av^2\} dv = \frac{3}{4a^2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}. \quad (5)$$

**Lösung.** Es ist nach Mittelwerten gefragt. Der (arithmetische) Mittelwert einer diskreten Größe (z. B. habe der Bruchteil  $f_1 = N_1/N$  der Moleküle die Eigenschaft  $X_1$ , der Bruchteil  $f_2 = N_2/N$  die Eigenschaft  $X_2 \dots$ ) ist gegeben durch

$$\langle X \rangle = \frac{X}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i f_i}{\sum_{i=1}^N f_i}. \quad (6)$$

Der Mittelwert einer sich kontinuierlich verändernden Größe ist

$$\langle X \rangle = \frac{\int_X X f(X) dX}{\int_X f(X) dX}. \quad (7)$$

Im Falle einer normierten Verteilungsfunktion hat der Nenner den Wert Eins. Ist das nicht der Fall, hat das Integral einen anderen Wert und ist gleich dem Normierungsfaktor.

Nach dieser Vorschrift ist also das Integral über das Geschwindigkeitsquadrat: das mittlere Geschwindigkeitsquadrat  $\langle v^2 \rangle$ , die Geschwindigkeit: die mittlere Geschwindigkeit, zu bilden, außerdem noch durch Differenzieren der MB-Verteilung die häufigste Geschwindigkeit (Maximum der MB-Verteilung).

Maximum bei

$$v_0 = \sqrt{2k_B T}. \quad (8)$$

$$\langle v^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v^2 f(v) dv = 4\pi \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3} \int_{-\infty}^{\infty} v^4 \exp\left\{-\left(\frac{mv^2}{2k_B T}\right)\right\} dv. \quad (9)$$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}. \quad (10)$$

$$\langle v \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v f(v) dv = 4\pi \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3} \int_{-\infty}^{\infty} v^3 \exp\left\{-\left(\frac{mv^2}{2k_B T}\right)\right\} dv. \quad (11)$$

$$\langle v \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi m}} \sqrt{2k_B T} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}. \quad (12)$$

**Aufgabe 2.6** Bestimmen Sie die mittlere Austrittsgeschwindigkeit von Cesium-Atomen (molare Masse: 132,9 g) aus einem kleinen Loch eines „Atomofens“, der bei 750 °C betrieben wird, um einen Atomstrahl zu bilden!

**Lösung.** Es ist ein eindimensionales Problem, folglich benutzen wir die eindimensionale MB-Verteilung

$$f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right), \quad (1)$$

integrieren aber von  $v_x = 0$  bis  $v_x = \infty$ :

$$\langle v_x \rangle = \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = 2\sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \int_0^{\infty} v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \quad (2)$$

oder

$$\langle v_x \rangle = 2 \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \int_0^\infty v_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \quad (3)$$

$$\langle v_x \rangle = 2 \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \frac{k_B T}{m} = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m}}. \quad (4)$$

Setzen wir die angegebenen Zahlen ein, ergibt sich für  $\langle v_x \rangle$ : 214,9 m/sec.

**Aufgabe 2.7** Zeigen Sie, daß für die Moleküle eines idealen Gases die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat  $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$  allein aus makroskopischen Messungen (dazu zählen Messungen der Gasdichte, Viskosität, Wärmeleitfähigkeit ...) bestimmbar ist! Bestimmen Sie  $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$  für Sauerstoff  $O_2$  (Molmasse 32 g) und Wasserstoff (Molmasse 2 g), jeweils bei 273 K und 1 bar ( $10^5$  Pa).

**Lösung.**

$$pV = \frac{1}{3} M \langle v^2 \rangle \quad (1)$$

$$3p \frac{V}{M} = \langle v^2 \rangle \quad (2)$$

$$\sqrt{3 \frac{p}{\rho}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}. \quad (3)$$

$$\rho(O_2) = \frac{32}{22,4} = 1,43 \text{ g/l} \Rightarrow \sqrt{\langle v(O_2)^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 \cdot 760}{1,43}} \cdot 10^2 \text{ cm/sec.} \quad (4)$$

$$v(O_2) = 460 \text{ m/sec.} \quad (5)$$

$$v(H_2) = \sqrt{\frac{32}{2}} v(O_2) = 1840 \text{ m/sec.} \quad (6)$$

**Aufgabe 2.8** 1 g Wasser werde gleichmäßig über die Erdoberfläche verteilt ( $r = 6370$  km). Berechnen Sie die Flächendichte der Moleküle (pro  $\text{cm}^2$  oder pro  $\text{mm}^2$ )!

**Lösung.** 1 g  $H_2O$  entspricht  $6,023/18 = 0,33 \cdot 10^{23}$  Molekülen. Die Erdoberfläche berechnet sich nach

$$O = 4\pi r^2 = 5,1 \cdot 10^8 \text{ km}^2 = 5,1 \cdot 10^{20} \text{ mm}^2. \quad (1)$$

$$\frac{330 \cdot 10^{20}}{5,1 \cdot 10^{20}} = 64,5 \text{ Molekuele/mm}^2. \quad (2)$$

**Aufgabe 2.9** Ein Versuch, um die AVOGADRO-Konstante größenordnungsmäßig zu bestimmen, besteht in der sog. *Spreitung* eines Moleküls, z. B. Esters des Glycerins mit Ölsäure,  $C_3H_5(C_{17}H_{33}COO)_3$ , auf Wasser, wobei ein monomolekularer Film entsteht, dessen Dicke also gleich der Länge des Moleküls ist. Es wird angenommen, daß der Raumbedarf eines Ester-Moleküls einem Kubus entspricht, dessen Kantenlänge der Moleküllänge gleich ist. Wenn die Molmasse 884 g ist und die Dichte  $0,91 \text{ g/cm}^3$ : wie groß ist  $N_A$ , wenn ein Tropfen Öl des Volumens  $0,024 \text{ mm}^3$  einen Ölfleck eines Durchmessers von  $16 \text{ cm}$  erzeugt? **Lösung.** Die Schichtdicke beträgt

$$d = \frac{V}{A} = \frac{0,024 \cdot 10^{-6}}{64\pi} \text{ cm} = 12 \text{ \AA}. \quad (1)$$

$$A = 144 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \wedge V = 1728 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 = 1728 \text{ \AA}^3. \quad (2)$$

$$N = \frac{970}{1728 \cdot 10^{-24}} = 0,56 \cdot 10^{24}. \quad (3)$$



## 3 Thermische Prozesse

### 3.1 Geschichte

Im folgenden wollen wir die Begriffe Energie, Arbeit und Wärme kritisch untersuchen. Historisch liegen die Wurzeln in Bayern. In seiner wechselvollen Vita gelangte BENJAMIN THOMPSON, Graf VON RUMFORD (1753 – 1814), von Massachusetts an den bayerischen Hof und stellte fest, daß beim Bohren von Kanonenrohren unglaublich viel Wärme entstand, mit der man z. B. Wasser zum Kochen bringen konnte (1798). Je länger der Bohrvorgang dauerte, um so mehr Wasser konnte man zum Kochen bringen. Er war als erster davon überzeugt, daß Wärme als präsumtiver Wärme fluß durchaus keine stoffliche Qualität habe (wie etwa der Äther, der noch anfangs des 20. Jahrhunderts durch die elektromagnetische Theorie geisterte und erst durch den negativen Existenzbeweis von MICHELSON und MORLEY aus den Köpfen verschwand!), sondern eine Manifestation der Energie darstelle. 1842 formulierte dann der Arzt ROBERT MAYER als erster das Äquivalenzprinzip von Wärme und Arbeit. JOULE war dann der erste, der dieses Prinzip quantitativ nachwies. Bei seinem Versuch übertrug er die mechanische Energie eines fallenden Gewichtsstücks durch ein Rollensystem auf einen Rührer, der in Wasser tauchte und dieses erwärmte, da es gegen die Umgebung thermisch isoliert war. Aus der gemessenen Temperaturerhöhung und der Masse des Wassers konnte die entstandene Wärme berechnet und mit der vom Gewichtstück verrichteten Arbeit bei vernachlässigter Reibung des Rollensystems berechnet werden. Aus der Gleichsetzung beider Energien wurde das *Wärmeäquivalent* berechnet — heute eine beliebte Praktikumsaufgabe. Maßeinheit der Wärmemenge ist heute das Joule. Oft findet man noch die Bezeichnung cal oder kcal. Der Zusammenhang ist

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J.} \quad (3.1)$$

### 3.2 Vorgehensweise

Im folgenden werden wir als Arbeitsmedium Gase verwenden. Wie wir wissen, bestehen Gase aus Molekeln, deren Abstand groß gegenüber ihren Dimensionen sind [unter Standardbedingungen (STP) etwa einen Faktor 10]. Für die Gültigkeit der hier be-

schriebenen Zusammenhänge und Gesetze ist die atomare Körnigkeit aber irrelevant. Sie würden auch bei anderer Struktur der Materie gültig sein. Wir bestimmen die Arbeit, die das System, aus eingeschperrtem Gas bestehend, gegenüber seiner Umgebung bei einer Expansion verrichtet. Prinzipiell ist das unter mehreren Randbedingungen möglich:

- Das Gas expandiert gegen einen verschiebbaren Kolben, indem ihm genau so viel Wärme zugeführt wird wie bei der Expansion an Arbeit geleistet wird; das System tauscht mit dem Wärmeservoir Energie aus, die Temperatur bleibt konstant (isothermer Prozeß, entweder irreversibel oder reversibel);
- das Gas tauscht bei konstantem Volumen mit dem Wärmereservoir Energie aus (isochorer Prozess, reversibel);
- das Gas expandiert bei konstantem Außendruck gegen einen verschiebbaren Kolben und tauscht mit dem Wärmereservoir Energie aus (isobarer Prozeß, reversibel);
- das Gas expandiert gegen einen verschiebbaren Kolben, aber das System ist gegenüber dem Wärmereservoir thermisch isoliert, weswegen Temperatur und Druck abnehmen (adiabatisch, reversibel);
- das Gas strömt in ein evakuiertes Gefäßkonstanten Volumens, das zum abgeschlossenen System gehört (Überströmversuch von GAY-LUSSAC, adiabatisch, irreversibel);
- das Gas strömt durch eine Drossel in ein zweites Gefäß, in dem der Druck niedriger ist als im ersten, das zum abgeschlossenen System gehört (Versuch von JOULE und THOMSON, adiabatisch, irreversibel).
- Der einfachste Fall aber ist eine vollständig irreversible Prozeßführung, bei der die zugeführte Wärme nicht dazu benutzt wird, irgendeine mechanische Arbeit zu leisten, sondern ausschließlich zur Erhöhung der Energie des Gases verwendet wird, etwa, indem kein Kolben das erwärmte Gas gegen die Umgebung abschließt. In diesem Fall wird die gesamte Wärmeenergie vergeudet.

Reversible Prozeßführung bedeutet, daß die Geschwindigkeit, mit der sich der Kolben bewegen darf, niedrig ist. Es ist klar, daß dies auf die mittlere Geschwindigkeit der Molekeln bezogen ist, denn wir hatten im Kap. 2 gesehen, daß  $\langle v \rangle = \frac{\lambda}{\tau}$  ist (Gl. (2.41)).

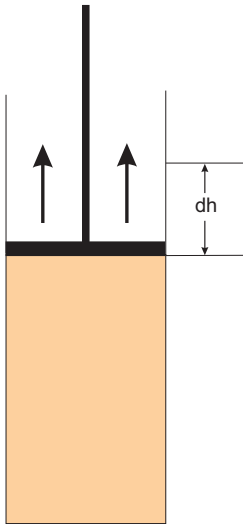
Diese Prozeßführung ist idealisiert. Befindet man sich nämlich im Gleichgewicht, ist natürlich keine Arbeitsleistung möglich, denn wir befinden uns ja im Potentialminimum. Tatsächlich sollte ein derartiger Prozeß dadurch möglich sein, daß das Potentialminimum nur um einen infinitesimalen Betrag verlassen wird. Dann ist eine Umkehrung der Richtung der Prozeßführung jederzeit möglich.

### 3.3 Arbeit und Wärmemenge

Bei seiner Ausdehnung verschiebt ein Körper die in seiner Umgebung vorhandenen Gegenstände, leistet also an ihnen Arbeit.

#### 3.3.1 Druckvolumenarbeit

Das im zylinderförmigen Kolben ( $V = Ah$ ) unter dem (externen) Druck  $p_{\text{ex}}$  eingeschlossene Gas dehne sich bei Wärmezufuhr aus und verschiebe den Kolben um die Strecke  $dh$  (Abb. 3.1). Dabei falle der Druck von  $p_1$  auf  $p_2 = p_{\text{ex}}$ . Wir stellen uns dabei



**Abb. 3.1.** Das im zylinderförmigen Kolben unter dem Druck  $p_{\text{ex}}$  eingeschlossene Gas verschiebt den Kolben um  $dh$  und verrichtet dabei die Arbeit  $dW = Fdh = p_{\text{ex}}Adh = p_{\text{ex}}dV \Rightarrow W = p_{\text{ex}}\Delta V$ .

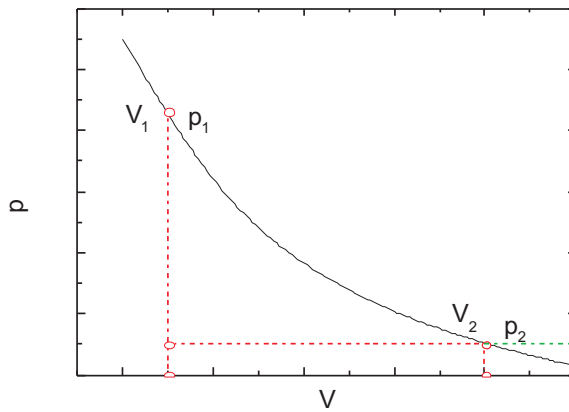
vor, daß sich in dem eingesperrten Gas bei Wärmezufuhr die Temperatur und damit der Druck erhöhen. Da dies den thermodynamischen Kriterien widerspricht, antwortet das Gas mit einer Ausdehnung seines Volumens. Wenn es sich um den externen Luftdruck handelt, ist dieser natürlich während der ganzen Prozeßzeit konstant. Während des Prozesses ist der Druck innerhalb des Kolbens jedoch nicht konstant. Dann ist bei jeder infinitesimalen Änderung von  $V$

$$dW = p_{\text{ex}}dV, \quad (3.2)$$

woraus sich für die integrale Arbeit

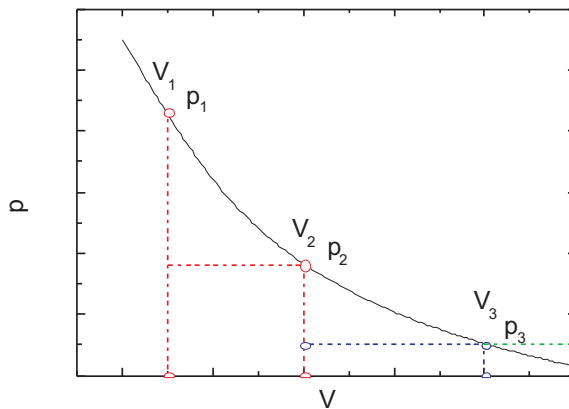
$$W = p_{\text{ex}}(V_2 - V_1) \quad (3.3)$$

ergäbe: Die Druckvolumenarbeit oder Ausdehnungsarbeit hänge nur vom externen Druck und der Volumenänderung ab, nicht dagegen von der Form des Körpers (dies gilt z. B. nicht für Festkörper). — In einem  $pV$ -Diagramm würde die geleistete Arbeit als Fläche dargestellt (Abb. 3.2), in diesem Fall ein Rechteck bei der Expansion eines idealen Gases vom Volumen  $V_1$  auf das sehr viel größere Volumen  $V_2$  unter einem Druck  $p_2$ , der sehr viel kleiner ( $= 1 \text{ bar}$ ) als der Eigendruck  $p_1$  ist.



**Abb. 3.2.** Die beim konstanten Druck  $p_2 = p_{\text{ex}}$  geleistete Arbeit ist das Rechteck  $dW = p_{\text{ex}}dV \Rightarrow W = p_{\text{ex}}(V_2 - V_1)$ .

**3.3.1.1 Reversibilität und isotherme Druckvolumenarbeit.** Um den Prozeß reversibel zu gestalten, muß allerdings jeder infinitesimale Schritt umkehrbar sein. Daher muß der (in Wirklichkeit konstante) Außendruck  $p_{\text{ex}}$  in jedem dieser Schritte dem sich ändernden Innendruck  $p_{\text{int}}$  **virtuell gleich** sein. Diese Prozedur spielen wir nun mit einem idealen Gas durch, das sich in thermischem Kontakt mit einem Wärmereservoir befindet, so daß seine Temperatur immer gleich bleibt, zunächst in zwei Schritten, und zwar zunächst eine isotherme Volumenexpansion von  $V_1$  nach  $V_2$  beim gegenüber dem Anfangsdruck  $p_1$  reduzierten Druck  $p_2$  und dann unter einem erneut reduzierten Druck  $p_3$  ( $= 1\text{bar}$ ) auf das Zielvolumen  $V_3$ . Man sieht (Abb. 3.3), daß die (nutzbare) Arbeit gegenüber Abb. 3.2 deutlich erhöht ist.



**Abb. 3.3.** Variiert man den externen Druck in zwei Stufen (vom Eigendruck  $p_1$  auf  $p_2$  und von dort auf  $p_3$ ), ist die mechanische Arbeit bereits deutlich höher.

Macht man den Prozeß beim sich kontinuierlich verändernden Druck bei gleicher Temperatur, dann ist die entlang einer Isotherme geleistete Arbeit schließlich die Fläche (Abb. 3.4)

$$dW = -p_{\text{ex}}dV = -p_{\text{int}}dV, \quad (3.4)$$

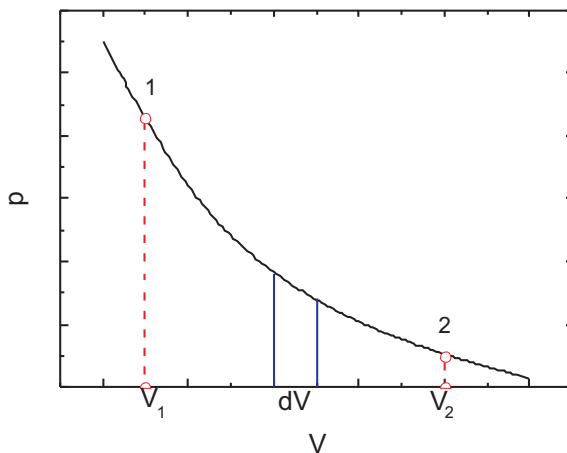
was mit dem idealen Gasgesetz zu

$$-\frac{RT}{V}dV = -RTd\ln V \quad (3.5.1)$$

wird, woraus leicht

$$W = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.5.2)$$

folgt, da sich Anfangs- und Endzustand bei gleichem Druck durch ihre verschiedenen Volumina unterscheiden.



**Abb. 3.4.** Die beim veränderlichen Druck vom idealen Gas geleistete Arbeit ist die Fläche  $dW = p_{\text{int}}dV = \frac{RT}{V}dV = RTd\ln V \Rightarrow W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

**3.3.1.2 Isobare Druckvolumenarbeit.** Arbeiten wir nicht isotherm, sondern isobar, dann ist die beim Übergang von  $T_1$  nach  $T_2$  geleistete Arbeit ist das Rechteck, das durch die Gleichung

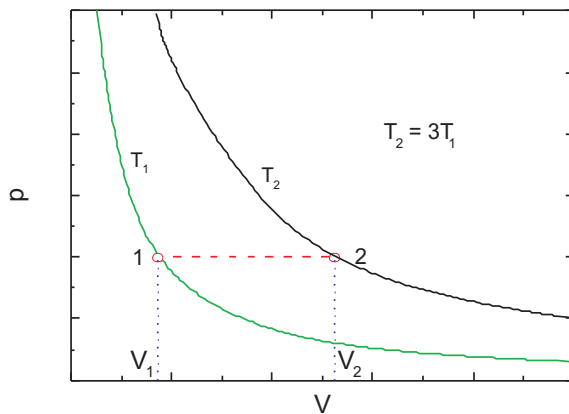
$$\int dW = p_{\text{ex}}dV = p(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1) \quad (3.6)$$

definiert wird (Abb. 3.5). Auch hier bezieht sich  $p$  auf den von der Umgebung auf das System ausgeübten externen Druck  $p_{\text{ex}}$  (s. Diskussion im Abschn. 3.3.1.1).

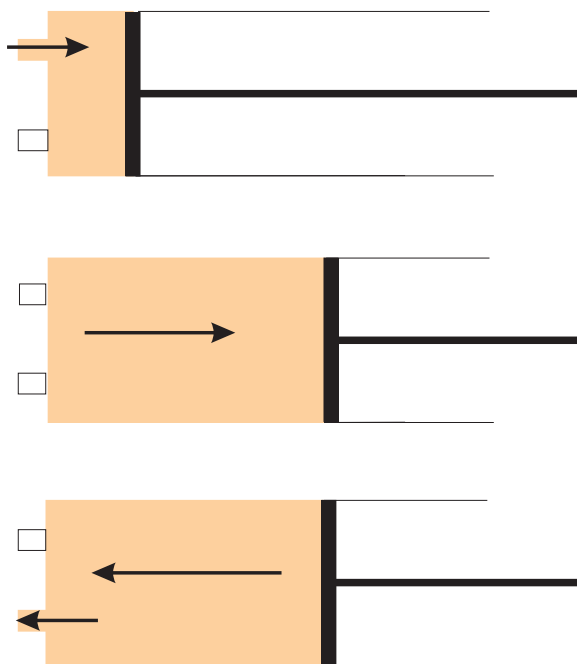
### 3.3.2 Technische Arbeit

In dem eben erwähnten Fall befindet sich das Arbeitsmedium in Ruhe. Tatsächlich arbeiten aber alle Maschinen in periodischer Folge. Daher muß das Arbeitsmedium durch die Maschine fließen. Eine Arbeitstakte einer einfachen Maschine sind in Abb. 3.6 gezeigt.

1. Das Arbeitsmedium strömt mit konstantem Druck in den Zylinder ein. Der Kolben wird von Position 0 bis zur Stellung 1 geschoben. Dabei gibt es die Druckvolumenarbeit



**Abb. 3.5.** Die beim konstanten Druck vom idealen Gas geleistete Arbeit ist die Fläche  $\int dW = \int p_{\text{ex}} dV = p(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1)$ .



**Abb. 3.6.** Die drei Takte eines Prozesses bei einer kontinuierlich arbeitenden Maschine. Anfangs- und Endzustand liegen bei unterschiedlichem Druck.

$$W_1 = p_1 V_1 \quad (3.7.1)$$

an den Kolben ab. Das Einlaßventil wird geschlossen.

- Das Arbeitsmedium dehnt sich auf das Volumen  $V_2$  aus, dabei fällt der Druck von  $p_1$  nach  $p_2$ . Dabei gibt es die Druckvolumenarbeit

$$W_2 = \int_1^2 p dV \quad (3.7.2)$$

an den Kolben ab.

- Das Ausflußventil wird geöffnet; das Gas wird vom Kolben beim konstanten Druck  $p_2$  herausgedrückt, der sich dann wieder auf der Anfangsposition 0 be-

findet. Dabei wird die Druckvolumenarbeit

$$W_3 = p_2 V_2 \quad (3.7.3)$$

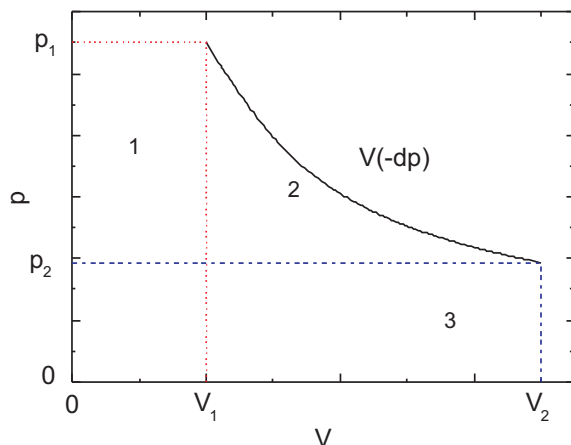
dem Gas zurückgegeben.

Die Bilanz ist folgende:

- Das Medium führt dem Kolben zwei Beiträge zu:  $W_1 = p_1 V_1$  und  $W_2 = \int_1^2 p dV$ .
- Der Kolben gibt an das Arbeitsmedium  $W_3 = p_2 V_2$  ab.
- Die technisch nutzbare Arbeit ist also:

$$W_{\text{techn}} = p_1 V_1 + \int_1^2 p dV - p_2 V_2 = - \int_1^2 V dp, \quad (3.8)$$

weil wir ja Anfangs- und Endzustand vergleichen. Die unterscheiden sich aber im unterschiedlichen Druck, und wir sehen das im  $pV$ -Diagramm so (Abb. 3.7):

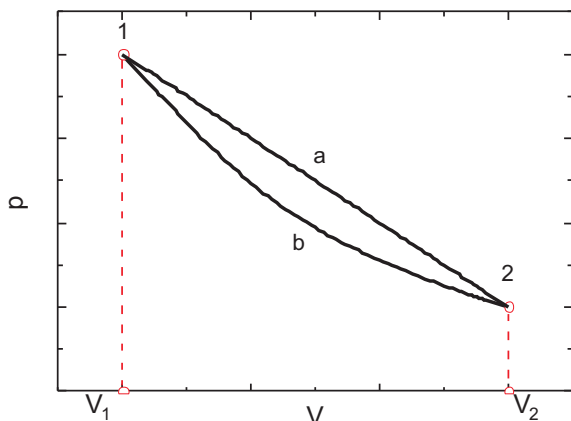


**Abb. 3.7.** Die beim veränderlichen Druck vom idealen Gas geleistete Arbeit ist die Fläche  $W = (0, p_2)(V_2, p_2)(V_1, p_1)(0, p_1)$ .

**Für ein ideales Gas ist  $p_1 V_1 = p_2 V_2$ , und daher braucht man in diesem Fall die Druckvolumenarbeit und die technische Arbeit nicht zu unterscheiden.**

### 3.4 Kreisprozeß

Bei einem Kreisprozeß kehrt der Körper in seinen Ausgangszustand zurück (Abb. 3.8). Verrichtet das Gas z. B. auf dem oberen Weg von 1 nach 2 Arbeit, wird an ihm bei der Kompression von 2 nach 1 Arbeit verrichtet. Sind die beiden Arbeiten verschieden groß, verbleibt ein Restbetrag: die eingeschlossene Fläche im  $pV$ -Diagramm.



**Abb. 3.8.** Kreisprozeß mit unterschiedlichen Arbeitsleistungen auf dem Weg *a* von 1 nach 2 und zurück auf dem Weg *b* von 2 nach 1, womit ein Restbetrag verbleibt: die eingeschlossene Fläche im  $pV$ -Diagramm.

### 3.5 Innere Energie

Leistet ein Körper Arbeit, ohne daß er aus der Umgebung Energie zugeführt bekommt, muß er diese Arbeit auf Kosten seiner Inneren Energie  $U$  verrichten.  $U$  setzt sich aus der kinetischen Energie der Molekeln und der potentiellen Energie der Wechselwirkung zwischen den Molekeln zusammen.

Im allgemeinen ist die bei einem Prozeß geleistete Arbeit verschieden von der Änderung der Inneren Energie, da der Körper auch ohne Leistung einer mechanischen Arbeit aus seiner Umgebung Energie aufnehmen oder abgeben kann, die man als *Wärmeenergie* bezeichnet.

Allgemein gilt: Energie, die vom Körper (System) aufgenommen wird, wird positiv, Energie, die vom Körper (System) abgegeben wird, negativ bewertet.

### 3.6 1. Hauptsatz

Damit setzt sich eine infinitesimale Änderung der Inneren Energie aus mindestens zwei Anteilen zusammen: sie nimmt zu, wenn das System Wärme aufnimmt, und sie nimmt ab, wenn das System Arbeit (z. B. mechanische Arbeit) leistet. Im Fall des idealen Gases ist

$$U = Q + W, \quad (3.9)$$

woraus für das totale Differential

$$dU = dQ + dW \quad (3.10)$$

folgt oder mit  $dW = -pdV$ :

$$dU = dQ - pdV. \quad (3.11)$$

**Satz 3.1** 1. Hauptsatz der Thermodynamik: Die Innere Energie eines Systems ist bei thermischen Prozessen konstant.

### 3.7 Zustandsfunktion

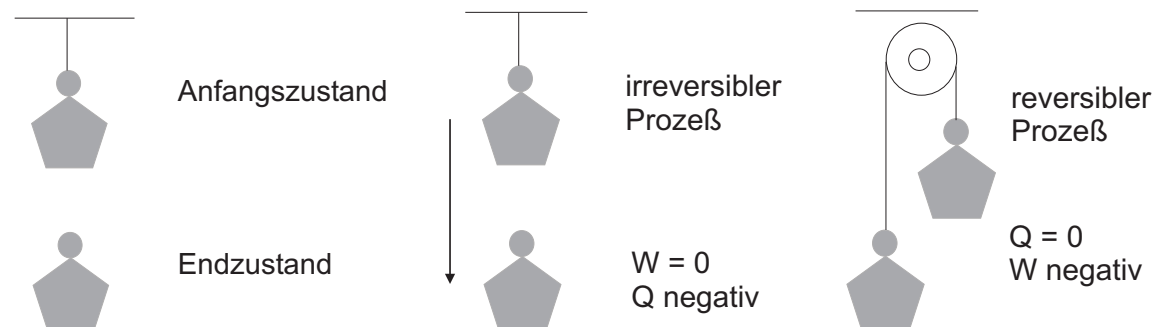
Wie aus Abb. 3.8 ersichtlich, hängen Arbeit und Wärmemenge nicht nur von Anfangs- und Endzustand ab, sondern auch vom Verfahrensweg. Dagegen hat die Innere Energie  $U$  diesen Mangel nicht; ihre Änderung hängt nur von Anfangs- und Endzustand ab und ist gleich der Differenz  $\Delta U = U_2 - U_1$ . Dies ist das Kriterium für eine Zustandsfunktion.

**Satz 3.2** Eine eindeutige Aufteilung von  $\Delta U$  in Wärmemenge  $Q$  und Arbeit  $W$  ist nicht möglich.

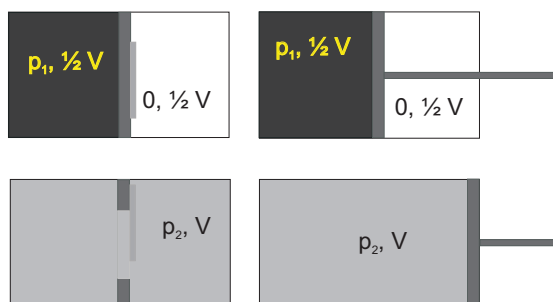
Insbesondere ist bei einem Kreisprozeß  $\Delta U = 0$ , woraus  $\int dU = 0$  folgt, während die vom System aufgenommene Wärme  $Q$  und von ihm geleistete Arbeit  $W$  von Null verschieden sind und über  $Q = W$  zusammenhängen. Um dies zu kennzeichnen, wird zumeist dem  $Q$  das Differential „d“ verweigert und mit  $\delta^1$  bezeichnet.  $\delta$  gibt differentielle Veränderungen von Funktionen an, die vom Weg abhängen, und deren zyklisches Integral verschieden von Null ist.

**Beispiel 3.1** Ein Gewicht wird auf zwei Wegen von Position 1 (Himmel) nach Position 2 (harter Boden) gebracht. Entweder es fällt hinab, dann wird seine kinetische Energie in einem irreversiblen Prozeß vollständig in Wärme umgewandelt. Oder es ist mit einem zweiten Gewicht über eine Rolle in Verbindung, und dann wird bei vernachlässigter Reibung des Flaschenzugs in einem reversiblen Prozeß die potentielle Energie in kinetische Energie und diese in Hubarbeit umgewandelt. Offenbar haben beide Prozesse denselben Anfangs- und Endzustand, und  $\Delta U$  ist negativ, da Energie vom System an die Umgebung abgegeben wurde. Beim ersten Prozeß ist die nutzbare Arbeit  $W$  Null,  $Q$  ist negativ, da vom System abgegeben, beim zweiten Prozeß dagegen ist  $Q$  Null und  $W$  besitzt einen negativen Wert, denn es wurde vom System Arbeit geleistet (Abb. 3.9).

**Beispiel 3.2** Eine Kammer sei zur Hälfte bis zu einer Trennwand mit einem idealen Gas gefüllt, die andere Hälfte sei leer. Durch Öffnen eines Ventils strömt das Gas ins Vakuum (irreversibler Prozeß). Es wird keine Arbeit geleistet, die Änderung der Inneren Energie ist Null. Wird dagegen die Klappe durch einen Kolben ersetzt, wird dieser durch das Gas bei der Entspannung verschoben. Bei dieser Verschiebung leistet es Arbeit (reversibler Prozeß). Die Arbeitsleistung wird möglich, weil diese Energie der Inneren Energie des Systems entnommen wird. Soll der Prozeß isotherm gefahren werden, ist also eine Zuführung des Wärmeäquivalents der Arbeit erforderlich:  $\Delta U = 0 \vee \delta Q = \delta W$ , die von außen (aus dem Wärmereservoir) entnommen wird.<sup>2</sup> Dies ist eine Ausführung des **Gasexpansionsmotors** (Abb. 3.10).



**Abb. 3.9.** Ein Versuch, zwei Variationen: Links der Anfangs- und Endzustand, die sich durch verschiedene potentielle Energien des Systems unterscheiden. In der Mitte die irreversible Variation, rechts die reversible.  $\Delta U$  ist in beiden Fällen gleich negativ.



**Abb. 3.10.** Ein Versuch, zwei Variationen: Links die irreversible Variante der Entspannung eines idealen Gases, rechts die reversible Variante, das Prinzip des Expansionsmotors. Es wird isotherm reversibel Arbeit geleistet.  $\Delta U$  ist in beiden Fällen Null.

Im Unterschied zur Zustandsgröße  $U$ , deren Integral des totalen Differentials  $dU$  vom Weg unabhängig ist, gilt dies für die *Prozeßgrößen*  $Q$  und  $W$  nicht.

### 3.8 Wärmekapazität und Enthalpie

Wir betrachten einen Körper, dessen Temperatur bei Zuführung der Wärmemenge  $dQ$  um  $dT$  steigen möge. Das Verhältnis

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (3.12)$$

bezeichnen wir als *Wärmekapazität*. Es gibt zwei verschiedene Randbedingungen, bei denen  $C$  gemessen wird: Entweder lassen wir den Druck konstant oder das Volumen. In diesem Fall ist  $dV = 0$  und nach Gl. (3.10):

<sup>1</sup>kleine Variation

<sup>2</sup>Damit unterscheidet sich der Gasexpansionsmotor fundamental von einer gespannten Feder, bei der die Energie im System steckt.

$$C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V. \quad (3.13)$$

Die Erwärmung eines Körpers bei konstantem Druck dagegen führt zwar zu einer Erhöhung seiner Inneren Energie, jedoch muß er gleichzeitig mechanische Arbeit leisten:

$$\delta Q_p = dU + pdV. \quad (3.14)$$

Wegen der Bedeutung dieser Prozeßführung (sehr viele Prozesse erfolgen bei normalem konstanten Luftdruck) führen wir eine neue Zustandsgröße ein,

$$H = U + pV, \quad (3.15)$$

die sog. *Enthalpie*,<sup>3</sup> genau wie  $U$  eine Zustandsfunktion, da die Summe zweier Zustandsfunktionen wieder eine Zustandsfunktion ergibt, und deren Differential lautet:

$$dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp. \quad (3.16)$$

$p$  ist in der allgemeinen Definitionsgleichung (3.15) aber der vom System ausgeübte Druck — also nicht etwa auf ideale Gase beschränkt. Einsetzen von (3.14) in (3.16) liefert

$$dH = \delta Q_p + Vdp, \quad (3.17)$$

wobei der letzte Term bei konstantem Druck wegfällt, so daß sich

$$dH = \delta Q_p \quad (3.18)$$

ergibt, und die Wärmekapazität bei konstantem Druck kann damit geschrieben werden als

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p. \quad (3.19)$$

Dies ist gleichzeitig die Meßvorschrift. Das Interesse an der Kenntnis von  $C_p$  beruht darauf, daß es bedeutend einfacher ist, die Wärmekapazität bei konstantem Druck als bei konstantem Volumen zu messen:

- Bei der Bestimmung von  $C_V$  fester und flüssiger Substanzen treten hohe Drücke auf;
- bei Gasen sind die Molwärmen um Größenordnungen kleiner, und damit ist die Wärmekapazität des Behälters größer als die des untersuchten Gases, womit die Korrekturen größer als das eigentliche Resultat selbst werden.

---

<sup>3</sup>en (griech.): in, thalpein (griech.): erhitzen, also *Wärmefunktion*;  $H$  steht für den Großbuchstaben Eta.

Bei Gasen läßt sich  $C_p$  sehr genau messen, indem man die Gase bei bekannter Geschwindigkeit durch ein Rohr strömen läßt und sie mit elektrischer Energie  $W$  aufheizt. Mißt man die Ein- und Austrittstemperatur, gilt

$$P = \frac{dQ}{dt} = C_p \frac{d\nu}{dt} \Delta T \quad (3.20)$$

mit  $\frac{d\nu}{dt}$  der pro Zeiteinheit durchströmenden Stoffmenge (hier: Molzahl) [4].

### 3.9 Le Chateliersches Prinzip

Die Wärmekapazität  $C_p$  ist *immer* größer als die Wärmekapazität  $C_V$ :

$$C_p > C_V. \quad (3.21)$$

Das bedeutet: Bei gleicher Wärmezufuhr erwärmt sich ein isobares System weniger als ein isochores. Dies gilt immer, auch für die wenigen Fälle, bei denen bei Erwärmung das Volumen abnimmt.

**Satz 3.3** LE CHATELIERSches Prinzip: *Ein System, dessen Gleichgewichtszustand durch einen äußeren Zwang gestört wird, reagiert in der Weise, das es dem äußeren Zwang auszuweichen versucht.*

**Beispiel 3.3** Einem mit seiner Umgebung sich im Gleichgewicht befindlichem System führen wir eine bestimmte Wärmemenge zu, wobei das Volumen konstant gehalten wird. Dies führt zu einer bestimmten Temperaturerhöhung  $(\Delta T)_V$ . Infolge der Erwärmung erhöht sich auch der Druck, was zu einer Verletzung der Gleichgewichtsbedingung führt, nach der die Drücke im System und seiner Umgebung gleich sein müssen. Nach dem LE CHATELIERSchen Prinzip muß sich das System zur Wiederherstellung des Gleichgewichts um einen gewissen Betrag abkühlen. Um die gleiche Temperaturerhöhung zu erzielen, muß folglich bei konstantem Druck ein höherer Betrag an Wärme zugeführt werden als bei konstantem Volumen:

$$(\Delta T)_p < (\Delta T)_V \Rightarrow C_p > C_V. \quad (3.22)$$

### 3.10 Spezifische Wärme von Gasen

Ideales Gas: keine zwischenmolekulare Wechselwirkung  $\Rightarrow$  die Wärmekapazität, gleich, ob für konstanten Druck oder konstantes Volumen, hängt nur von der Temperatur, aber nicht von Druck und Volumen ab.

Die Wärmekapazität, bezogen auf eine Menge (gleich, ob Masse oder Mol), wird *spezifische Wärme*  $c$  genannt, speziell die auf 1 Mol bezogene *Molwärme*. Auf Grund

der Zustandsgleichung  $pV = nRT$  besteht für 1 Mol ideales Gas die besondere Beziehung

$$H = U + pV = U + RT \Rightarrow c_p = c_V + R. \quad (3.23)$$

**Beispiel 3.4** Molwärme eines Edelgases.  $U$  ist die Summe der kinetischen Energien aller Molekeln. Mit unserer Temperaturdefinition ist für ein Mol

$$U = \frac{3}{2}N_A k_B T = \frac{3}{2}RT. \quad (3.24)$$

$$c_V = \frac{3}{2}R \wedge c_p = \frac{5}{2}R; \quad (3.25)$$

es gibt keine Abhängigkeit von der Temperatur.

Das Verhältnis der Molwärmern bezeichnet man meist mit  $\gamma$ , selten mit  $\kappa$  (wegen der Verwechslungsgefahr mit der Kompressibilität):

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V}, \quad (3.26)$$

und es beträgt für ein Edelgas

$$\gamma = \frac{5}{3} = 1,67. \quad (3.27)$$

Die Bestimmung der Molwärmern für mehratomige Gase ist wesentlich komplizierter, da durch Wärme auch kinetische Energie der Rotation und der Schwingung angeregt werden kann (diese allerdings nur für schwere Moleküle). Zudem hängt die spezifische Wärme zusätzlich von der Temperatur ab, so friert z. B. die Rotation des  $H_2$ -Moleküls bei 80 K ein. Daher hängen für zweiatomige Moleküle die Molwärmern wie folgt ab:

$$c_V = \frac{3+2}{2}R \wedge c_p = \frac{3+4}{2}R \Rightarrow \gamma = \frac{7}{5} = 1,4. \quad (3.28)$$

### 3.11 $U$ und $H$ als Zustandfunktionen zweier Parameter

In Wirklichkeit ist die Innere Energie eines Gases aber auch volumenabhängig und damit über die Zustandsgleichung, die den Zusammenhang zwischen  $V, T$  und  $p$  beschreibt, auch druckabhängig. Damit hängen die Größen  $U$  und  $H$  von  $T$  und  $V$  bzw. von  $T$  und  $p$  ab. Ihre Änderungen werden beschrieben durch

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (3.29)$$

bzw. durch

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp. \quad (3.30)$$

Wir können für ein ideales Gas die beiden Beiträge aus den Gln. (3.2) – (3.4), (3.10) und (3.16) leicht identifizieren zu

$$dU = c_V dT - p dV, \quad (3.31)$$

$$dH = c_p dT + V dp. \quad (3.32)$$

### 3.11.1 Thermodynamische Relationen

Weiter gewinnen wir aus den Gln. (3.29) und (3.30) die nächste Abteilung unserer thermodynamischen Relationen:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (3.33)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (3.34)$$

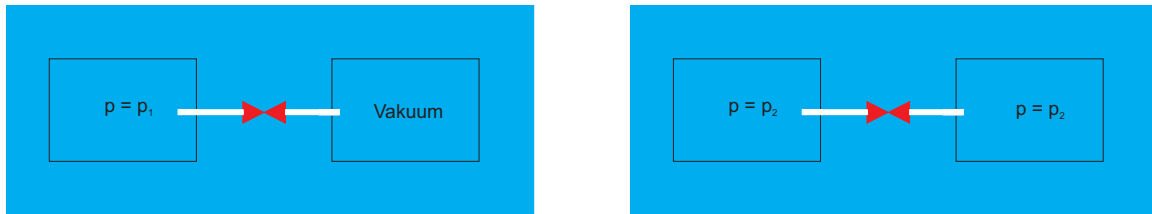
Wir können über die Messung der Volumen- bzw. Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme die sonst unzugänglichen Abhängigkeiten der Volumenabhängigkeit der Inneren Energie bzw. der Druckabhängigkeit der Enthalpie bestimmen.

## 3.12 Adiabatische Prozesse

### 3.12.1 Expansion in das Vakuum

GAY-LUSSAC untersuchte als erster, ob die Energie eines Gases nicht nur von seiner Temperatur, sondern auch von seinem Volumen abhängt. Ein Gas, das in einem Volumen  $V_1$  unter dem Druck  $p_1$  stehe, ströme durch einen Hahn oder über ein Drosselventil in ein gleich großes Gefäß sehr niedrigen Drucks (man spricht dann von Vakuum, Abb. 3.11). Als Wärmebad verwendete er Wasser. Da dabei keine Arbeit geleistet wird, sollte sich die Innere Energie nicht ändern. Damit verändert sich auch die Temperatur des Gases nicht, während der Druck auf die Hälfte gefallen ist. Also bleibt auch die Wassertemperatur konstant.

Das Ergebnis entsprach den Erwartungen. Sehr bald wurde die Prozeßführung GAY-LUSSACs allerdings von JOULE und THOMSON kritisiert. Als erstes bemerkten sie, daß Wasser gegenüber einem Gas ein denkbar ungeeignetes Medium ist, ist doch seine Wärmekapazität die größte überhaupt, so daß dort kleine Energieänderungen des Gases kaum merkbar sind. Wenn also die Innere Energie eines Gases vom Volumen abhängt, müßte man eine andere Versuchskonfiguration wählen.

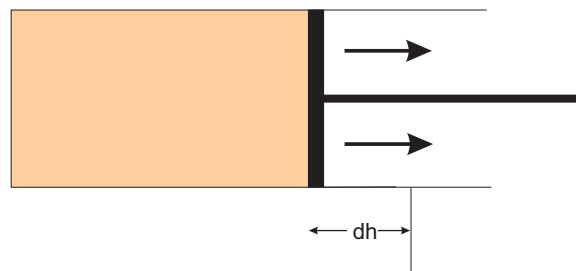


**Abb. 3.11.** Sog. Überstromversuch von GAY-LUSSAC. Vorher: Ein ideales Gas des Drucks  $p_1$  strömt in ein Vakuum (lks.), eingetaucht in ein Wasserbad als Wärmereservoir. Dabei erniedrigt sich sein Druck beidseitig des Ventils auf  $p_2$  (re., nachher). Da keine Arbeit geleistet wird, ändert sich seine Innere Energie nicht:  $U_1 = U_2$ .

### 3.12.2 Adiabatische Expansion

1. Das Gas steht immer unter einem Druck, der gleich seinem eigenen ist.
2. Es findet kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt.

Wie aus Abb. 3.12 ersichtlich, läßt sich Bedingung (1) leicht dadurch erfüllen, daß der Prozeß *hinreichend langsam* abläuft: wird der Kolben zu schnell herausgezogen, können die Molekeln dem Kolben nicht schnell genug folgen, und es entsteht ein Unterdruck, wird er zu schnell hineingestoßen, wird das Gas sich lokal erwärmen, was zu einer Drucksteigerung führt. Die Kolbengeschwindigkeit darf also nicht größer als die mittlere Geschwindigkeit des Gases sein,<sup>4</sup> eine Bedingung, die sich leicht erfüllen läßt.



**Abb. 3.12.** Adiabatischer Prozeß der Expansion: Ein langsames Herausziehen des Kolbens gewährleistet die Aufrechterhaltung thermischen Gleichgewichts.

Daher ist die Realisierung eines adiabatischen Prozesses meist an die Erfüllung von Forderung (2) gebunden: die gute Wärmeisolation.<sup>5</sup> Je schneller ein Prozeß abläuft, um so wahrscheinlicher ist er adiabatischer Natur. Allerdings ist dies eher

<sup>4</sup>genauer der Schallgeschwindigkeit

<sup>5</sup>griech.: so daß nichts hindurchgeht.

ein technisches, also nachrangiges Problem. Adiabatie eines Prozesses bedeutet folglich hinreichend langsam, nicht hinreichend schnell!

Bei einem adiabatischen Prozeß ändert sich die Innere Energie  $U$  des Gases:

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - p dV \Rightarrow dQ = dU + p dV. \quad (3.35)$$

da nach Voraussetzung  $dQ$  Null ist, vereinfacht sich Gl. (3.35) zu

$$dU + p dV = 0. \quad (3.36)$$

Für ein ideales Gas hängt die Innere Energie nur von der Temperatur ab, es gilt also für 1 Mol ( $p = RT/V$ ,  $c_V$  ist konstant) mit Gl. (3.31):

$$c_V dT + p dV = 0 \Rightarrow c_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = d(c_V \ln T + R \ln V) = 0, \quad (3.37)$$

woraus als erstes

$$c_V \ln T + R \ln V = \text{const} \Rightarrow T^{c_V} V^R = \text{const} \quad (3.38)$$

folgt und weiter nach Ziehung der  $1/c_V$ -ten Wurzel und unter Berücksichtigung von  $c_p - c_V = R$ :

$$T V^{R/c_V} = T V^{(c_p - c_V)/c_V} = T V^{\gamma - 1}, \quad (3.39)$$

wobei wir von der mit Gl. (3.26) eingeführten Größe  $\gamma$  Gebrauch gemacht haben. Mit der Gleichung für das ideale Gas kombiniert:

$$T V^{\gamma - 1} = \text{const} \wedge T = \frac{pV}{R} \Rightarrow \frac{pV}{R} \cdot \frac{V^\gamma}{V} = pV^\gamma = \text{const}, \quad (3.40)$$

die *POISSONsche Adiabatangleichung*. Wie aus Abb. 3.13 ersichtlich, fällt damit eine Adiabate steiler ab als eine Isotherme.

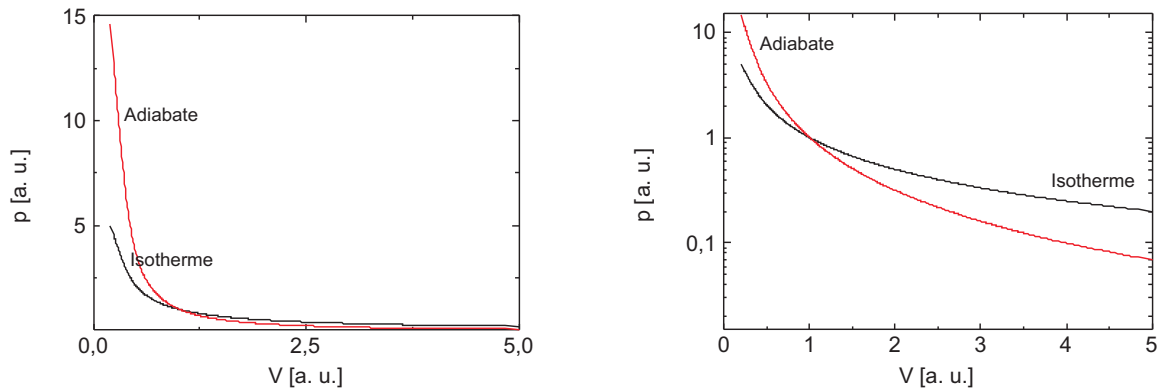
Stellt man das Volumen als Funktion des Druckes dar, sieht man, dass die Steigung der Isotherme nun steiler als die der Adiabate ist (Abb. 3.14).<sup>6</sup> Dies ist die Kompressibilität. Es ist also die adiabatische Kompressibilität  $\kappa_{\text{adiab}}$  oder  $\kappa_S$  kleiner als die isotherme  $\kappa_T$ :

$$pV^\gamma = a \Rightarrow V = \left(\frac{a}{p}\right)^{1/\gamma}, \quad (3.41.1)$$

$$\frac{dV}{dp} = \frac{d}{dp} \left(\frac{a}{p}\right)^{1/\gamma}, \quad (3.41.2)$$

$$\frac{dV}{dp} = \frac{1}{\gamma} a^{1/\gamma} \left(\frac{1}{p}\right)^{1/\gamma - 1} \cdot \left(-\frac{1}{p^2}\right), \quad (3.41.3)$$

<sup>6</sup>Die Steigung  $m$  der Umkehrfunktion  $\varphi'$  ist  $-1/f'$  der Urfunktion.

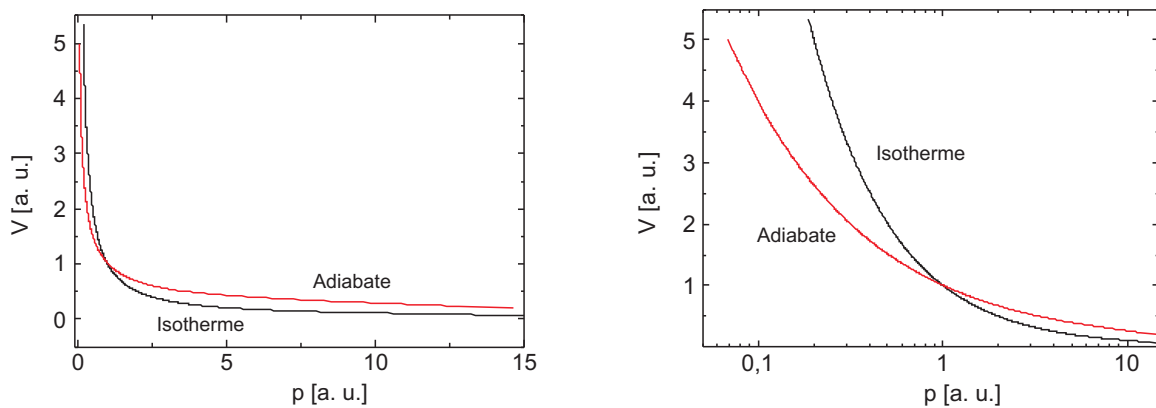


**Abb. 3.13.** Die Adiabate fällt steiler als die Isotherme ab. Dies ist in der semilogarithmischen Darstellung wesentlich besser zu sehen als in der linearen, die (als Prinzipskizze) zumeist in der Literatur dargestellt wird.

$$\frac{dV}{dp} = -\frac{1}{\gamma} a^{1/\gamma} \left(\frac{1}{p}\right)^{1/\gamma} \cdot p \cdot \left(\frac{1}{p^2}\right), \quad (3.41.4)$$

$$\frac{dV}{dp} = -\frac{1}{p\gamma} \left(\frac{a}{p}\right)^{1/\gamma}, \quad (3.41.5)$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp} = \frac{1}{p\gamma}. \quad (3.41.6)$$



**Abb. 3.14.** Als Funktion  $p \rightarrow V$  dargestellt, fällt dagegen die Adiabate flacher ab als die Isotherme. Die Steigung dieser Funktionen ist die Kompressibilität  $\kappa$ .

Da  $\gamma$  immer größer als Eins ist, folgt allgemein

$$\kappa_S < \kappa_T. \quad (3.42)$$

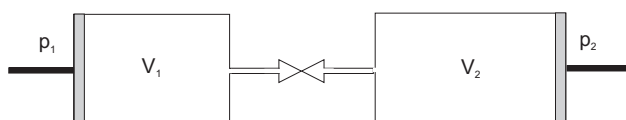
Dagegen ist die Erwärmung bei adiabatischer Kompression nicht zwangsläufig. Dieser Sachverhalt ergibt sich ebenfalls auf Grund des LE CHATELIERSchen Prinzips. Wird nämlich ein Körper adiabatisch komprimiert, ändert sich die Temperatur derart, daß der Kompression entgegengesetzte Vorgänge ausgelöst werden. Die meisten Körper dehnen sich nun bei Temperaturerhöhung aus; für diese nimmt bei adiabatischer Kompression die Temperatur zu. Für die wenigen, für die das nicht gilt, fällt dagegen die Temperatur.

### 3.12.3 Joule-Thomson-Prozeß

Um die Prozeßführung beim GAY-LUSSACschen Experiment zu verbessern, verwendeten JOULE und THOMSON das Gas selbst als Wärmebad. Sie entspannten ein Gas über eine Drossel (z. B. eine Watteschicht, in der die Gasgeschwindigkeit auf nahezu Null herabgebremst wird), indem sie es ganz langsam vom Volumen  $V_1$  beim Druck  $p_1$  in ein anderes, zunächst leeres Gefäß mit Volumen  $V_2$  und niedrigerem Druck  $p_2$  strömen ließen (Aufbau in Abb. 3.15), wobei sich die Drücke während des Versuchs nicht ändern sollen. Da kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet, muß die von den Kolben geleistete Arbeit gleich der Änderung der Inneren Energie des Gases sein. Der linke Kolben leistet die Volumenarbeit  $W_1 = p_1 V_1$  bei der Verdrängung des Gases aus dem Volumen  $V_1$ . Andererseits leistet das Gas Volumenarbeit gegen den Druck  $p_2$ , und zwar  $W_2 = p_2 V_2$ , insgesamt wird also die Arbeit

$$W = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (3.43)$$

verrichtet.



**Abb. 3.15.** Ein ideales Gas des Drucks  $p_1$ , das sich anfangs im Volumen  $V_1$  befindet, strömt langsam durch eine Drossel adiabatisch in ein zweites, zunächst leeres Volumen mit Druck  $p_2$  ( $p_1 > p_2$ ); durch das langsame Strömen wird Strahl- und Wirbelbildung verhindert). Bewegliche Kolben halten die Drücke fix auf dem anfangs eingestellten Wert. Das strömende Gas bzw. die Kolben verrichten Volumenarbeit. Insgesamt bleibt die Enthalpie konstant:  $H_1 = H_2$ .

Diese Arbeit ist gleich dem Zuwachs an Innerer Energie:

$$\begin{aligned}
\Delta U &= U_2 - U_1 \\
&= \delta Q + \delta W \\
&= 0 + p_1 V_1 - p_2 V_2 \\
U_2 - U_1 &= p_1 V_1 - p_2 V_2
\end{aligned} \tag{3.44}$$

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2, \tag{3.45}$$

wobei die Indizes wieder auf Anfangs- und Endzustand hindeuten. Damit bleibt die Enthalpie bei diesem Versuch konstant; es handelt sich um einen *isenthalpischen* Prozeß:

$$H_1 = H_2. \tag{3.46}$$

**3.12.3.1 Innere Energie und Enthalpie.** Beim JOULE-THOMPSON-Versuch ist evident, daß wir neben dem Wärmestrom zusätzlich einen Teilchenstrom beobachten. Da diese Teilchen über kinetische Energie, also Wärmeenergie, verfügen und einen Strom von A nach B erzeugen, ist dies ein *konvektiver Transport*, der zu den beiden Prozeßgrößen  $\delta W$  und  $\delta Q$  hinzutritt, die die Änderung der Zustandsgröße  $U$  definieren. Während  $d(pV)$  ein totales Differential ist, ist dies für die Prozeßgröße  $\delta W$  nicht der Fall.

**3.12.3.2 Reale Gase.** Da bei einem idealen Gas sowohl die Innere Energie wie auch die Enthalpie nur von der Temperatur abhängen, folgt umgekehrt aus der Enthalpie-Gleichheit auch Konstanz der Temperatur bei diesem Versuch.

Im Falle realer Gase ändert sich dagegen die Temperatur, und zwar bedeutend. So kühlt sich Luft von RT und 200 bar bei einer Entspannung auf 1 bar um etwa 40 K ab. Um dies etwas quantitativer zu machen, schreiben wir für die Änderung unserer Enthalpie mit Gl. (3.30)

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = 0. \tag{3.47}$$

Damit müssen die beiden Summanden entgegengesetzt gleich sein:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp, \tag{3.48}$$

woraus für die Temperaturänderung  $\Delta T$  bei Variation des Drucks für kleine Änderungen von  $p$  ( $\Delta p \approx dp$ ) folgt:

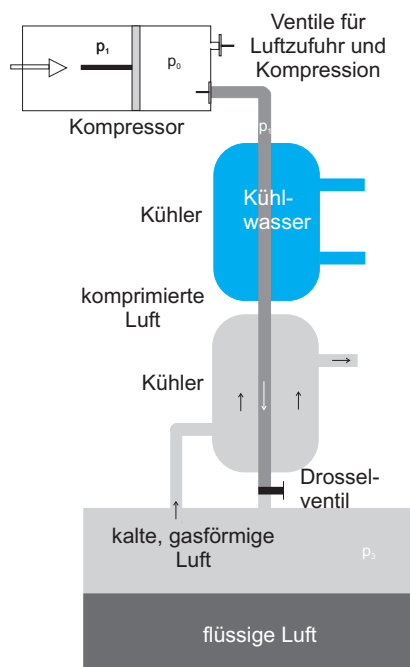
$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{c_p} = \mu. \tag{3.49}$$

Dabei ist  $c_p \Delta T$  die Wärmemenge, die dem System zuzuführen wäre, um die Temperatur des Systems konstant zu halten, die durch die energetischen Effekte der Druckänderung, die sich sowohl in  $\Delta U$  wie  $\Delta w$  manifestieren, sinkt. Aus Gl. (3.49) ergeben sich die zwei Möglichkeiten

- $\mu > 0 : \Delta p < 0 \Rightarrow \Delta T < 0$ : Abkühlung bei Entspannung;
- $\mu < 0 : \Delta p < 0 \Rightarrow \Delta T > 0$ : Erwärmung bei Entspannung.

Mit unseren bisherigen Möglichkeiten können wir nur sagen, daß es diese beiden Möglichkeiten gibt. Wir können aber keine Aussage über die Allgemeingültigkeit treffen, noch können wir eine Voraussage darüber treffen, unter welchen Bedingungen eine Umkehr des jeweiligen Verhaltens erfolgt.

Der JOULE-THOMSON-Effekt (1852), manchmal auch JOULE-KELVIN-Effekt wg. der Erhebung von W. THOMSON zum Lord KELVIN genannt, beruht also auf der Tatsache, daß bei der Expansion eines realen Gases Arbeit gegen die attraktiven Kräfte der Gasmolekeln untereinander geleistet werden muß. Dies führt zu einer Reduktion ihrer kinetischen Energie, was sich in einer Abkühlung des Gases als Ganzem manifestiert. Dieser Effekt hat größte Bedeutung in der Technik zur Verflüssigung von Gasen erlangt (1895: Gegenstromverfahren von LINDE, Abb. 3.16).



**Abb. 3.16.** Technische Realisierung des JOULE-THOMSON-Versuches durch das Verfahren von LINDE zur Verflüssigung von Luft mit Kühlung in zwei Stufen, wobei auch bereits abgekühlte Luft zum Einsatz kommt (Gegenstromverfahren). Die zugeführte Luft ( $15 - 17^\circ\text{C}$ ) wird auf etwa 200 bar komprimiert [3].

### 3.13 Stationäre Strömung

Beim JOULE-THOMSON-Versuch strömt das Gas stationär mit sehr niedriger Geschwindigkeit zwischen zwei Räumen, in denen verschiedene Drücke herrschen. Was ist bei einer unbehinderten Strömung?

Dann wird die Geschwindigkeit zunehmen, und wir müssen sie (also die kinetische Energie der Gases) bei unserer Energiebilanz mit aufnehmen:

$$U + pV = \text{const} \longrightarrow U + pV + \frac{1}{2}mv^2 = \text{const} \vee H + \frac{1}{2}mv^2 = \text{const} : \quad (3.50)$$

die Größe  $H + \frac{1}{2}mv^2$  ist konstant, unabhängig davon, wo sich die betrachtete Menge im Strömungsvolumen befindet.

**Beispiel 3.5** BERNOULLI-Versuch mit einem Gas: Ein unter einem Druck  $p_0$  größer als der Atmosphärendruck  $p_1$  in einem Behälter (z. B. einem Fahrradschlauch) eingesperres ideales Gas trete durch eine kleine Öffnung (sog. Leck) nach außen an die Atmosphäre. Wie groß ist seine Ausströmgeschwindigkeit?

Das Gas ist ideal, also ist  $c_p$  konstant. Da das Leck klein sein soll, ist die Geschwindigkeit innerhalb des Behälters Null und seine Enthalpie  $H_0$ . Es gilt

$$H_0 = H_1 + \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow H_0 - H_1 = \Delta H = \frac{1}{2}mv^2. \quad (3.51)$$

Da  $c_p = dH/dT$ , ist

$$\Delta H = c_p(\Delta T) = c_p(T_0 - T_1) \wedge v^2 = 2\frac{c_p}{m}(T_0 - T_1). \quad (3.52)$$

Da es sich um einen adiabatischen Prozeß handelt, für den  $TV^{\gamma-1} = \text{const}$  gilt, was man mit  $pV = RT$  umschreiben kann zu

$$Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const}, \quad (3.53)$$

wird

$$T_0p_0^{(1-\gamma)/\gamma} = T_1p_1^{(1-\gamma)/\gamma} \Rightarrow T_1 = T_0 \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{1-1/\gamma}. \quad (3.54)$$

Damit ergibt sich für die Ausströmgeschwindigkeit die Beziehung

$$v^2 = 2c_p m T_0 \left\{ 1 - \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{1-1/\gamma} \right\}. \quad (3.55)$$

Damit haben wir den Zusammenhang zwischen Druckdifferenz und Ausströmgeschwindigkeit ermittelt.

Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich auch, daß der Strom durch eine Querschnittsfläche  $A$

$$I = jA = nvA \quad (3.56)$$

ist. Da nach dem idealen Gasgesetz  $n = p/k_B T$  und  $v \propto \sqrt{k_B T/m}$ , ist auch

$$nvA \propto \frac{p}{k_B T} A \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \Rightarrow nvA \propto \frac{pA}{\sqrt{mk_B T}}. \quad (3.57)$$

- Die Geschwindigkeit der Effusion wird mit wachsender Molekülmasse kleiner. Bei der Effusion eines Gasgemisches wird daher die leichtere Komponente im Strahl angereichert (Isotopentrennverfahren).

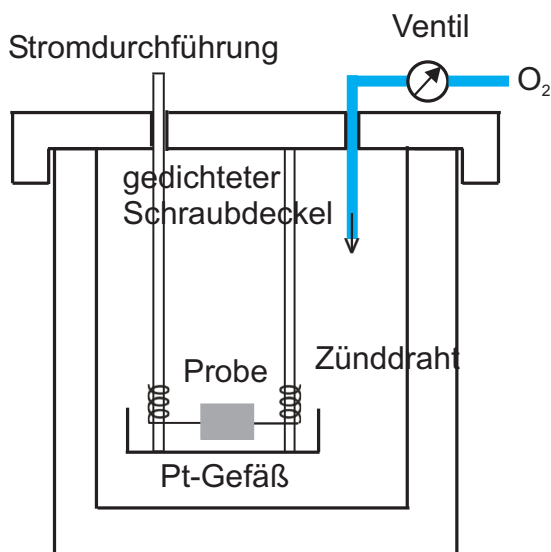
- Es eröffnet sich die Möglichkeit, damit bei Gasen die Molmassen zu vergleichen. Da gleiche Volumina unterschiedlicher Gase gleiche molare Mengen enthalten, aber unterschiedliche Dichten aufweisen, gilt bei  $T_1 = T_2, p_1 = p_2$ :

$$v_1 \propto \frac{1}{\sqrt{m_1}} \wedge v_2 \propto \frac{1}{\sqrt{m_2}} \Rightarrow \frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}. \quad (3.58)$$

Das ist das Prinzip der Dichtebestimmung eines Gases mit dem BUNSENSchen *Effusimeter*.

### 3.14 Thermochemie

Bisher haben wir von undefinierten Systemkomponenten gesprochen, mit denen wir irgendwelche Prozesse vollzogen haben. In Wirklichkeit handelt es sich dabei um Substanzen, die wir zur Reaktion bringen. Die dabei entstehenden Veränderungen sind Wärmetönung und Druckvolumenarbeit. Wird Wärme vom System an die Umgebung (das Wärmebad) abgegeben, handelt es sich um eine *exotherme Reaktion*, nimmt das System Wärme auf, heißt die Wärmetönung *endotherm*. Instrumente, in denen man derartige Reaktionen untersucht, heißen *Bombenkalorimeter* (Abb. 3.17).



**Abb. 3.17.** Kalorimeterbombe, die adiabatisch isoliert in einem Wärmebad steht. Kalorimetermedium ist meist Wasser.

Um  $\delta Q$  bestimmen zu können, die bei isochorer Prozeßführung mit  $\Delta U$  und bei isobarer Prozeßführung mit  $\Delta H$  identisch ist, muß eine Reaktion *schnell, quantitativ und eindeutig* ablaufen.

- Schnell: Langsam laufende Prozesse sind schwer zu verfolgen, da das Kalorimeter zwar gegen die Umgebung isoliert ist, aber diese Abschirmung nicht quantitativ ist (sein kann). Es kommt also zum schleichenden Temperaturengleich, der

die Messung verfälscht. Je schneller also die Reaktion abgeschlossen ist, um so kleiner dieser Meßfehler.

- Quantitativ: Die Umsetzung soll vollständig ablaufen, sonst gibt es erneut Korrekturbedarf.
- Eindeutig: Nur wenn definierte Endprodukte entstehen, am besten nur eines, können eindeutige Schlußfolgerungen gezogen werden.

Diese Forderungen schränken die Auswahl an Reaktionen ganz gewaltig ein. Typische Reaktionen sind Verbrennungen einfacher organischer Substanzen, bei denen nur  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  entstehen (sollen), Hydrierungen von Olefinen, aber auch viele Reaktionen anorganischer Substanzen in wäßrigem Milieu, etwa Lösungsreaktionen und Komplexbildungsreaktionen. Die ersten beiden Typen werden in einem geschlossenen, die dritte in einem offenen Kalorimeter durchgeführt.

### 3.14.1 Beispiel einer prototypischen Reaktion

Zur Verbrennung wird eine abgewogene Probe in die Bombe eingebracht und unter einen derart hohen  $\text{O}_2$ -Druck gesetzt, daß dieser in deutlichem Überschuß vorliegt (meist um 20 bar). Mit einem die Probe berührenden Heizdraht wird dann die Reaktion ausgelöst. Da die Bombe selbst in einem Wärmebad mit einer abgewogenen Menge Wasser steht, das gegen die Umgebung adiabatisch isoliert ist, kann man aus der Temperaturerhöhung quantitativ die von der Reaktion abgegebene Wärmemenge bestimmen.<sup>7</sup>

Nachdem eine Menge von Elementen und einfachen Verbindungen mit dieser Methode im 19. Jahrhundert untersucht worden war, ergaben sich für diese exothermen Reaktionen typische Werte von einigen 100 kJ/Mol. Die Perfektionierung des Verfahrens erlaubte bald minimale Fehlermargen von 100 ppm — auch wenn das damals noch nicht so genannt wurde und auch in kcal statt in kJ gemessen wurde, weil die Bomben in  $\text{H}_2\text{O}$  standen. In der Tabelle 3.1 sind einige dieser Reaktionen zusammengefaßt. Notwendig ist die Angabe des Aggregatzustandes und der Modifikation, wenn nötig. Zur Nomenklatur s. nächster Abschnitt.

### 3.14.2 Analyse

**3.14.2.1 Partielle molare Größen.** Wie sind die Werte aus Tabelle 3.1 gewonnen worden? Wir schreiben die chemische Reaktion nieder mit ihren stöchiometrischen Gewichtskoeffizienten  $\nu_i$  und beziehen sie auf 1 Mol gebildetes Produkt:



allgemein

<sup>7</sup>Die durch den Zündstrom bedingte Wärmetönung ist meist leicht korrigierbar.

**Tabelle 3.1.** Verbrennungswärmen  $\Delta H_{298}^0$  von einigen Substanzen bei 25 °C; die Verbrennungsprodukte sind H<sub>2</sub>O oder CO<sub>2</sub>.

Substanz	$\Delta H_{298}^0$ [kJ/Mol]
H <sub>2</sub> (g)	285,97
C(Graphit)	393,70
CO(g)	283,12
CH <sub>4</sub> (g)	890,78
Benzol(g)	3 303,1



Die Reaktionsenergie  $\Delta U$  bzw. Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  wird definiert durch die Differenz der Summen der Inneren Energien (Enthalpien) der rechten und der linken Seite, hier dargestellt für die Innere Energie:

$$\Delta U = (\nu_C U_C + \nu_D U_D + \dots) - (\nu_A U_A + \nu_B U_B + \dots) = \sum_{i=1}^n \nu_i U_i. \quad (3.61)$$

Für die Reaktion (3.59) ist damit

$$\Delta U = U(\text{H}_2\text{O}) - \frac{1}{2}U(\text{O}_2) - U(\text{H}_2). \quad (3.62)$$

Da diese Reaktion mit Abgabe von Wärme an die Umgebung verbunden ist, ist das Vorzeichen von  $\Delta U$  negativ, und zwar werden pro Mol nach Tab. 3.1 286 kJ frei. Die Bedingungen werden mit Index „298“ und Exponent 0 angegeben, also z. B.  $\Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -286$  kJ/Mol.

Meist geht man mit Bruchteilen eines Mol in das Kalorimeter. Schreibt man für einen infinitesimalen Umsatz mit  $dn_i$  statt  $n_i$ , erhält man für  $dU$  bei konstantem  $T$  und konstantem  $V$  für Gl. (3.61):

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_C}\right)_{T,V,n_A,n_B,n_D} dn_C + \left(\frac{\partial U}{\partial n_D}\right)_{T,V,n_A,n_B,n_C} dn_D - \\ &- \left(\frac{\partial U}{\partial n_A}\right)_{T,V,n_B,n_C,n_D} dn_A - \left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_A,n_C,n_D} dn_B = \\ &= \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} dn_{i \neq j}. \end{aligned} \quad (3.63)$$

Die partiellen Differentiale sind *partielle molare Größen*, für die man üblicherweise

$$U_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_{j \neq i}} \quad (3.64)$$

schreibt, so daß Gl. (3.63) etwas kürzer als

$$dU = U_C dn_C + U_D dn_D - U_A dn_A - U_B dn_B = \sum_{i=1}^n U_i dn_{i \neq j} \quad (3.65)$$

geschrieben wird. Mit der Definition der *Reaktionslaufzahl*  $\lambda$  hat man die Möglichkeit, die Fragmente eines Mols als Differential von  $\lambda$  als

$$dn_i = \nu_i d\lambda \quad (3.66)$$

anzugeben.  $\lambda = 1$  bedeutet dann für  $\nu_i = 1$  die Umsetzung zu einem Mol eines Produktes, für  $\nu_i = 2$  zu zwei Molen eines Produktes, und Gl. (3.64) lautet dann

$$U_i = \nu_i \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_{V, T, n_{j \neq i}} \quad (3.67)$$

$$dU = \nu_C U_C d\lambda + \nu_D U_D d\lambda - \nu_A U_A d\lambda - \nu_B U_B d\lambda = \sum_{i=1}^n U_i d\lambda \equiv \Delta U d\lambda. \quad (3.68)$$

Für isothermen und isochoren Verlauf ist dieser Betrag gleich der Reaktionswärme bei konstantem Volumen — für isobaren Verlauf ist alles durch  $H$  bzw.  $V$  durch  $p$  zu ersetzen. Die Differenz zwischen  $\Delta H$  und  $\Delta U$  ist klein in kondensierten Phasen, da  $\Delta V$  klein ist. Bei idealen Gasen ist

$$\Delta H - \Delta U = p \Delta V = \sum \nu_{\text{Gas}} RT, \quad (3.69)$$

wobei die  $\nu_i$  entsprechend positiv oder negativ zu werten sind, und diese meist zwischen 0 und 2 liegen. Damit ist also die Differenz zwischen 0 und 16 kJ/Mol.

**3.14.2.2 Kirchhoffscher Satz.** Bei unserer Meßvorschrift gehen wir davon aus, die Reaktion unter Standardbedingungen durchführen zu können. Das ist natürlich nicht der Fall. Z. B. wird unter den Reaktionsbedingungen bei der Knallgasreaktion Wasserdampf entstehen, der dann irgendwann kondensiert, wobei Kondensationswärme entsteht. Außerdem ist bei der hohen Temperatur die Reaktionswärme in jedem Fall niedriger als bei 25 °C.

Da die Innere Energie bzw. die Enthalpie Zustandsgrößen sind, deren gemischte zweite Ableitungen gleich sind, ist analog zu Gln. (3.33/34)

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_V = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (3.70)$$

womit für die Änderung der Wärmekapazität des Systems pro Formelumsatz

$$\left( \frac{\partial \Delta U}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial C_V}{\partial \lambda} \right)_{T, V} \equiv \Delta C_V \quad (3.71)$$

folgt. Also ist die Reaktionswärme bei der Temperatur  $T_2$

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V dT, \quad (3.72)$$

bzw. die Reaktionsenthalpie

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (3.73)$$

Dies ist der von KIRCHHOFF 1858 gefundene Satz. Voraussetzung zur Umsetzung ist, daß die spezifischen Wärmen im entsprechenden Temperaturintervall bekannt sind. Im Gegensatz zu den schönen Formeln in den Physikbüchern sind die spezifischen Wärmen selbst für ideale Gase nur als Potenzreihen bekannt. Dafür ist deren Integration einfach.

In der folgenden Tabelle sind einige Abhängigkeiten zusammengestellt.

**Tabelle 3.2.** Empirische Molwärmern  $c_p^0$  von Gasen zwischen 300 und 1,500 K.  
 $c_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3$  [J/K · Mol].

Substanz	Formel	$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	29,08	-0,837	2,013
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	25,74	12,99	-3,864
Stickstoff	N <sub>2</sub>	27,31	5,233	-0,004
Wasserdampf	H <sub>2</sub> O	30,37	9,619	1,185
Kohlenmonoxid	CO	26,87	6,970	-0,821
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	21,57	63,73	40,53

### 3.14.3 Heßscher Satz

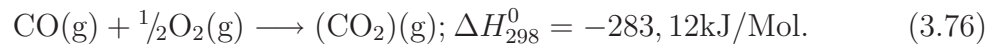
Mit diesen Vorgaben müssen also die Meßwerte korrigiert werden, und man gewinnt damit einen Katalog von Bildungswärmen. Natürlich werden bei diesen Experimenten immer nur Differenzen von thermodynamischen Werten ermittelt. Um von Standards ausgehen zu können, werden die Enthalpien der Elemente in ihrer unter STP stabilen Form auf Null gesetzt. Dann gibt es oft mehrere Verbindungen, die bei der Reaktion zweier Elemente entstehen. Hier kommt uns aber nun zu Hilfe, daß

- die Innere Energie eine Zustandsfunktion ist und daß
- der Energiesatz in Form des 1. Hauptsatzes gilt.

Wir können also Umwege gehen, da nur der End- und Anfangszustand zur Berechnung entscheidend sind. Wollen wir z. B. die Wärmetönung der Reaktion



aus den Daten der Tab. 3.1 bestimmen, gehen wir wie folgt vor: Da die thermochemischen Gleichungen offenbar wie algebraische Gleichungen behandelt werden können, ergibt sich unmittelbar

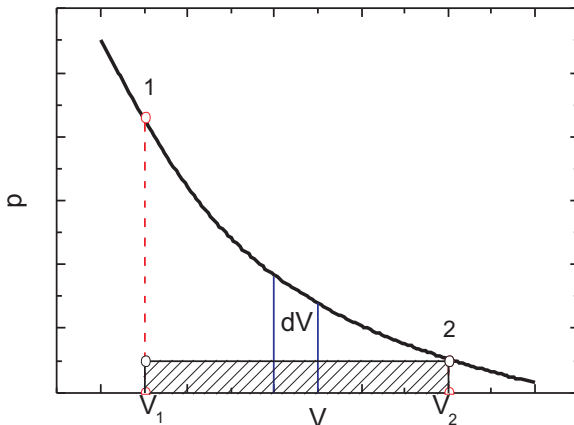


Subtrahiert man (3.76) von (3.75), ergibt sich die (nicht meßbare) Bildungswärme des CO aus den Elementen zu  $\Delta H_{298}^0 = -110,58 \text{ kJ/Mol}$ .

## 3.15 Zustandsänderungen idealer Gase

### 3.15.1 Isotherme Zustandsänderung

Da die innere Energie nur eine Funktion der Temperatur ist, ist sowohl die Ausdehnungs- oder Druckvolumenarbeit wie die technische Arbeit gegeben durch (Abb. 3.18)



**Abb. 3.18.** Die von einem idealen Gas gegen einen äußeren Druck  $p_{\text{ex}}$  geleistete Arbeit ist bei reversibler Prozeßführung die Fläche  $dW = p_{\text{in}}dV = \nu \frac{RT}{V}dV = RTd \ln V \Rightarrow W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ . Im Falle einer irreversiblen Prozeßführung ist die nutzbare Arbeit lediglich der schraffierte Bereich  $p_{\text{ex}}\Delta V$ .

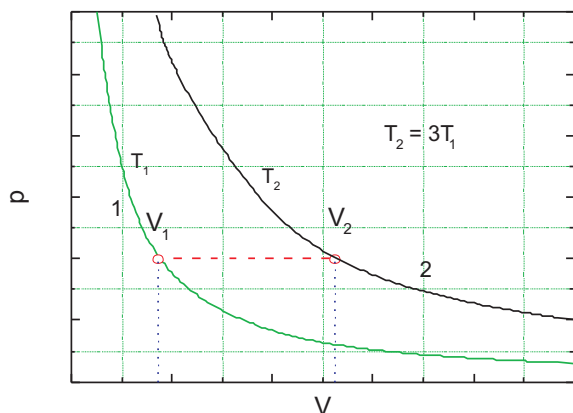
$$W = Q = \nu RT_{\text{abs}} \ln \frac{V_2}{V_1} = \nu RT_{\text{abs}} \ln \frac{p_1}{p_2}; \quad (3.77)$$

damit wird die gesamte zugeführte Wärmeenergie in äußere Arbeit umgewandelt.

### 3.15.2 Isobare Zustandsänderung

Bei einer isobaren Zustandsänderung wird bei konstantem Druck ein Weg parallel zur Abszisse von einer Isotherme zur anderen zurückgelegt. Die Gasmenge mit der Molzahl  $\nu$  leistet die Arbeit (Abb. 3.19)

$$\int dW = \int p_{\text{ex}} dV = p(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1). \quad (3.78)$$



**Abb. 3.19.** Die beim konstanten Druck vom idealen Gas geleistete Arbeit ist das Rechteck einer Linie zwischen zwei Isothermen, von deren Eckpunkten das Lot auf die Abszisse gefällt wird:  $W = \int p_{\text{int}} dV = p(V_2 - V_1)$   
 $W = R(T_2 - T_1)$ .

In diesem Falle ist die zugeführte Wärmemenge

$$Q = \nu c_p (T_2 - T_1), \quad (3.79)$$

und das Verhältnis von zugeführter Wärmemenge  $Q$  und geleisteter äußerer Arbeit  $W$  ist

$$\frac{W}{Q} = \frac{\nu R(T_2 - T_1)}{\nu c_p (T_2 - T_1)} = \frac{R}{c_p} = \frac{c_p - c_V}{c_p} = \frac{\gamma - 1}{\gamma}. \quad (3.80)$$

### 3.15.3 Isochore Zustandsänderung

Hier ist die zugeführte Wärmemenge

$$Q = \nu c_V (T_2 - T_1), \quad (3.81)$$

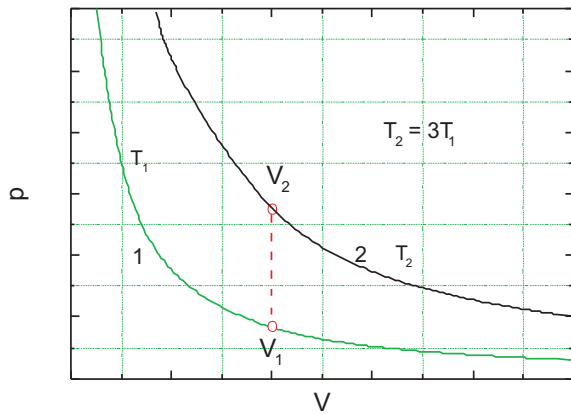
und sie wird restlos zur Erhöhung der Inneren Energie verbraucht (Abb. 3.20). Da die Volumenänderung  $\Delta V = V_2 - V_1 = 0$  ist, wird keine äußere Arbeit verrichtet.

### 3.15.4 Adiabatische Zustandsänderung

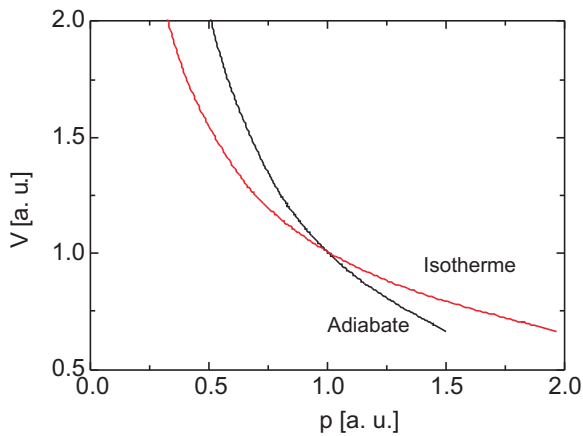
Hier ist die ausgetauschte Wärmemenge Null, und daher muß die äußere Arbeit aus der Inneren Energie des Gases stammen. Bei einer Expansion wird Druckvolumenarbeit geleistet; sie ist

$$dU = \delta W = -pdV \Rightarrow dU = -\nu RT \frac{dV}{V} ? \quad (3.82)$$

Im Gegensatz zum isothermen Prozeß verändert sich aber  $T$ ! Daher ist der zweite Teil der Gleichung für diesen Prozeß nicht anwendbar.



**Abb. 3.20.** Die beim konstanten Volumen vom idealen Gas geleistete Arbeit ist Null. Der Weg der Zustandsänderung erfolgt zwischen zwei Isothermen senkrecht zur Abszisse.



**Abb. 3.21.** Eine Isotherme gegen eine Adiabate eines einatomigen Gases ( $\gamma = 5/3$ ).

Andererseits ist mit Gl. (3.29) für ein ideales Gas

$$dU = c_V dT. \quad (3.83)$$

Somit erhalten wir für die äußere Arbeit

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{T_1}^{T_2} c_V dT = -c_V(T_2 - T_1). \quad (3.84.1)$$

Wir erhalten dasselbe Ergebnis, wenn wir das Integral

$$W = -\nu R \int_{V_1}^{V_2} T \frac{dV}{V} \quad (3.84.2)$$

lösen. Dafür drücken wir nach der Adiabatangleichung  $V$  durch  $T$  aus:

$$TV^{\gamma-1} = C \Rightarrow \ln T + (\gamma - 1) \ln V = \ln C, \quad (3.85)$$

woraus

$$d \ln T + (\gamma - 1) d \ln V = 0 \quad (3.86)$$

folgt, was, in (3.84.2) eingesetzt,

$$W = -\nu \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \quad (3.87)$$

ergibt.  $R/(\gamma - 1)$  ist aber  $c_V$ . Aus Abb. 3.21, einem Ausschnitt von Abb. 3.13.1, ist ersichtlich, daß die Adiabate eine steilere Neigung aufweist als die Isotherme.<sup>8</sup> Bei einer adiabatischen Volumenvergrößerung sinkt der Druck stärker als im isothermen Fall, da in diesem System die vom System zu leistende Druckvolumenarbeit durch Wärmezufuß aus einem Reservoir kompensiert wird.

**Beispiel 3.6** Wie groß ist die Änderung von  $\Delta U$ , wenn die Expansion ins Vakuum erfolgt? Dann ist  $\Delta U = \Delta W = 0$ , und dann muß nach Gl. (3.83) auch  $\Delta T$  verschwinden. In diesem Fall ist der Prozeß adiabatisch und isotherm.

### 3.16 Aufgaben und Lösungen

**Aufgabe 3.1**  $Q$ ,  $W$ , und  $\Delta U$  sollen für die Verdampfung von 1 Mol Wasser bei 100 °C und  $10^5$  Pa bestimmt werden. Die Verdampfungswärme des Wassers ist 40,67 kJ/Mol. Rechnen Sie mit dem idealen Gasgesetz!

**Lösung.**

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = -p \int_{V_1}^{V_2} dV = -p(V_2 - V_1). \quad (1)$$

Das Molvolumen flüssigen Wassers beläuft sich auch bei 100 °C auf etwa 18 ml ( $V_1$ ), das von Wasserdampf nach dem idealen Gasgesetz auf

$$V_2 = \frac{373 \cdot 22400}{273} = 30600 \text{ cm}^3. \quad (2)$$

Die Expansionsarbeit ist folglich

$$W = -10^5 \cdot (30600 - 18) = -3,058 \cdot 10^9 \text{ cm}^3 \text{ Pa} = 3058 \text{ J}. \quad (3)$$

Die Änderung der inneren Energie ist

$$\Delta U = Q + W = 40670 - 3058 = 37612 \text{ J}.$$

Der größte Teil der Verdampfungswärme wird zur Erhöhung der inneren Energie und nur zu etwa 10 % zur Expansion des Wasserdampfs benötigt.

---

<sup>8</sup>In Wirklichkeit sind Zustandsänderungen weder adiabatisch noch isotherm; bei angenäherter Adiabasie spricht man von Polytropen (statt von Adiabaten) und polytropen Prozessen.

**Aufgabe 3.2** Ein Körper ( $m = 500$  g), dessen spezifische Wärme gemessen werden soll, wird durch Eintauchen in ein Wasserbad auf die Temperatur  $\vartheta = 95$  °C gebracht. Die Temperatur des Kalorimeters, gefüllt mit 1 l Wasser, steigt dabei von 20 °C auf 26 °C. Bestimmen Sie den „Wasserwert“ des Kalorimeters aus folgender Messung: Ist es mit 1 l Wasser einer Temperatur von 20 °C gefüllt, steigt die Temperatur auf 43 °C, wenn man 500 ml Wasser einer Temperatur von 95 °C dazufüllt.

**Lösung.** Der Wasserwert  $W$ , die Wärmekapazität des leeren Kalorimeters (Dewar, Thermometer ...), wird aus der zweiten Hälfte des Versuchs bestimmt: Die abgegebene Wärmemenge ist gleich der vom Kalorimeter aufgenommenen:

$$500 \cdot (95 - 43) = (1000 + W)(43 - 20) \Rightarrow 130 \text{ g}, \quad (1)$$

Einheiten in J/K kg. Die spezifische Wärme ergibt sich dann zu

$$0,500 \cdot c(95 - 26) = (1,0 + 0,130)(26 - 20) \Rightarrow c = 0,1965 \cdot 4,186 = 0,8226 \text{ kJ/kg K}. \quad (2)$$

**Aufgabe 3.3** Gegeben ein ideales Gas innerhalb eines Volumens  $V_1$  mit dem Druck  $p_1 > p_2$ . Das Gas ströme entweder

1. reversibel isotherm von Druck  $p_1$  nach Druck  $p_2$  gegen einen beweglichen Kolben mit Endvolumen  $V_2$  oder
2. irreversibel isotherm von Druck  $p_1$  nach Druck  $p_2$  gegen einen beweglichen Kolben mit Endvolumen  $V_2$  oder
3. irreversibel, d. h. ohne Strömungswiderstand, in die Umgebung des Drucks  $p_2$  und Endvolumen  $\infty$ .

Bestimmen Sie für die drei Fälle  $\Delta U$ ,  $\Delta W$  und  $\Delta Q$  und zeichnen Sie ein Indikator-diagramm!

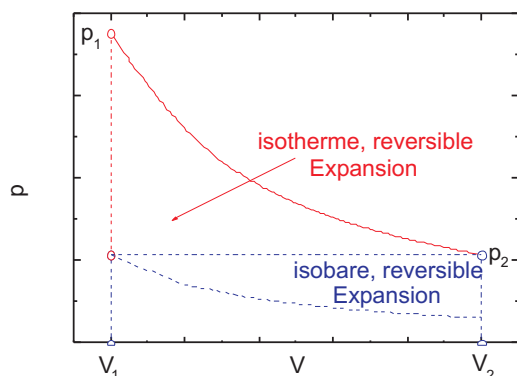
**Lösung.**

1. Fall 1 mit Kolben:

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ex}} dV \Rightarrow \Delta W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \vee \Delta W = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2},$$

$$\Delta Q = +nRT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

$$\Delta U = 0.$$



**Abb. 3.22.** Die irreversible isotherme Expansion (blaues Rechteck) liefert weniger nutzbare Arbeit als die reversibel isotherme Ausführung (blau und rot). Die irreversible Ausführung ohne Kolben liefert gar keine nutzbare Arbeit.

2. Fall 2 mit Kolben:

$$\Delta W = -p_2(V_2 - V_1),$$

$$\Delta Q = p_2(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W = 0.$$

3. Fall 3 ohne Kolben:

$$\Delta W = 0,$$

$$\Delta Q = 0,$$

$$\Delta U = 0.$$

Zum Fall 2 überlegt man etwa, daß das Gas durch eine feste Wand auf das Volumen  $V_1$  eingesperrt ist. Wird dann die Wand entfernt und das Gas auf das Volumen  $V_2$  expandiert, wird bei dieser irreversiblen Entspannung (Drosselung) die Arbeit

$$\Delta W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \vee \Delta W = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

vergeudet.

**Aufgabe 3.4** Ein ideales Gas (1 Mol) wird von einem Anfangsdruck 10 bar auf einen Enddruck von 0,5 bar reversibel expandiert. Die Temperatur wird bei dieser Expansion auf 0 °C konstant gehalten.

- Wie groß ist die Arbeit, die das Gas bei dieser Expansion leistet?
- Wie groß sind die Änderungen der inneren Energie und der Enthalpie?
- Wieviel Wärme wird aus der Umgebung aufgenommen?

**Lösung.** Es handelt sich um einen isothermen Prozeß. Da die innere Energie eines idealen Gases nur von der Temperatur abhängt, ist  $\Delta U$  (und damit auch  $\Delta H$ ) gleich Null.

Die Arbeit ist

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} \Big|_{V_1}^{V_2}. \quad (1)$$

Nach dem idealen Gasgesetz ist  $p \propto 1/V$ , also

$$W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (2)$$

Setzt man die Werte ein, ergibt sich

$$W = 8,314 \cdot 273 \cdot 2,303 \cdot \lg 20 = 6800 \text{ J}. \quad (3)$$

Dieser Wert wird umgekehrt vom System aus dem Wärmereservoir entnommen. Der Wirkungsgrad ist 1.

**Aufgabe 3.5** Bestimmen Sie aus der Adiabatengleichung  $TV^{\gamma-1} = \text{const}$  oder  $pV^\gamma = \text{const}$  die Abhängigkeit zwischen  $p$  und  $T$  für ein ideales Gas!

**Lösung.** Einsetzen von  $V = \frac{RT}{p}$  in eine der Adiabatengleichungen ergibt

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}, \quad (1)$$

$$Tp^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}. \quad (2)$$

**Aufgabe 3.6** Eine in einem Kolben befindliche Gasmenge von Argon bei einem Druck von 1 bar ( $10^5$  Pa) werde reversibel und adiabatisch von  $500 \text{ cm}^3$  auf  $1000 \text{ cm}^3$  expandiert. Bei einer Ausgangstemperatur von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ :

- was ist die Endtemperatur,
- wieviel Arbeit wird während der Expansion verrichtet, und
- wie groß ist die Änderung der inneren Energie ( $c_V = 12,6 \text{ J/K Mol}$ ),
- wie hoch sind der Enddruck und
- die Änderung der Enthalpie?

**Lösung.** In dem Kolben befinden sich  $0,5/22,4 = 0,022$  Mol Argon. Die Adiabaten-gleichung für die Bestimmung der Endtemperatur lautet

$$T_2 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} T_1. \quad (1)$$

Dabei ist der Adiabatenkoeffizient

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} = \frac{5}{3}, \quad (2)$$

womit für den Exponenten in Gl. (1)  $2/3$  folgt. Damit wird für die Endtemperatur

$$T_2 = 188 \text{ K}. \quad (3)$$

Die geleistete Volumenarbeit ist

$$W = n c_V \Delta T = 0,02 \cdot 12,6 \cdot 90 \text{ Mol J K}^{-1} \text{ Mol}^{-1} \text{ K} = 27,7 \text{ J}, \quad (4)$$

die als Verlust der inneren Energie zu buchen ist:

$$\Delta U = -27,7 \text{ J}. \quad (5)$$

Der Enddruck wird über die 2. Adiabaten-gleichung

$$p_2 = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^\gamma p_1 \quad (6)$$

bestimmt:

$$p_2 = 0,315 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 0,315 \text{ bar}. \quad (7)$$

$$\Delta H = -n c_p \Delta T = (0,02 \text{ Mol}) \cdot (20,9 \text{ J K}^{-1} \text{ Mol}^{-1}) \cdot (110 \text{ K}) = -46,0 \text{ J}. \quad (8)$$

Wie wir wissen, ist bei einem adiabatischen Prozeß  $\delta Q = 0$  und daher

$$\Delta H = \int V dp. \quad (9)$$

Wir verwenden die ideale Gasgleichung, um  $V$  nach

$$\Delta H = R \int_{p_1}^{p_2} T d \ln p \quad (10)$$

zu substituieren. Aus der 1. oder 2. Adiabaten-gleichung gewinnen wir die Abhängig-keit zwischen  $p$  und  $T$  (s. vorherige Aufgabe) zu

$$T p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}, \quad (11)$$

differenziert

$$d \ln T = -\frac{1-\gamma}{\gamma} d \ln p \Rightarrow d \ln p = -\frac{\gamma}{1-\gamma} d \ln T. \quad (12)$$

Einsetzen in (10):

$$\Delta H = -\frac{R\gamma}{1-\gamma} \int_{T_1}^{T_2} dT, \quad (13)$$

wobei sich der Faktor vor dem Integral nach einiger Algebra zu  $-c_p$  erweist. Damit ist die Identität mit Gl. (8) bewiesen.

**Aufgabe 3.7** Welche adiabatische Zustandsänderung muß man an einem einatomigen idealen Gas vornehmen, damit die mittlere kinetische Energie der Molekeln verdoppelt wird?

**Lösung.** Die innere Energie eines idealen Gases hängt nur von der Temperatur ab, und es gilt

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle \propto T, \quad (1)$$

also ist  $T_2 = 2 \cdot T_1$ . Adiabatie ( $pV^\gamma = \text{const}$ ):

$$TV^{\gamma-1} = \text{const} \Rightarrow V_2 = V_1 \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{1/(\gamma-1)}. \quad (2)$$

$\gamma$  ist für ein einatomiges Gas 1,67 ( $c_v = 3/2 R$ );  $T_1/T_2 = 0,5 \Rightarrow V_2 = 0,356 V_1$ .

$$U = n c_v T \Rightarrow W = n c_v \Delta T = \frac{3}{2} n R T_1 = \frac{3}{2} p_1 V_1. \quad (3)$$

**Aufgabe 3.8** In einem Zylinder befinde sich 1 Mol flüssiges Wasser unter einem Kolbendruck von 1 bar ( $10^5$  Pa). Das System werde solange auf 100 °C gehalten, bis alles Wasser verdampft sei. Bestimmen Sie die Volumenarbeit, die der Wasserdampf, der sich als ideales Gas verhalten soll, gegen den Kolbendruck leistet! Wie groß sind die Änderungen der inneren Energie und der Enthalpie, wenn die Verdampfungswärme 40,59 kJ/Mol beträgt?

**Lösung.**

$$p\Delta V = (1 \text{ bar}) \cdot (22,41) \cdot \frac{373}{273} = 22,4 \cdot 10^2 \text{ J} = 3,06 \text{ kJ}. \quad (1)$$

$$(\Delta H)_p = 40,59 \text{ kJ/Mol}; \quad (2)$$

$$(\Delta U)_V = \Delta H - pV = 37,53 \text{ kJ/Mol}. \quad (3)$$

**Aufgabe 3.9** Argon mit der spezifischen Wärme von 12,6 J/K Mol wird bei 1 bar ( $10^5$  Pa) reversibel und adiabatisch von  $\frac{1}{2}$  auf 1 l entspannt. Anfangs ist seine Temperatur 25 °C.

1. Wie groß ist die Molzahl (Bruchteil eines Mols)?
2. Was ist seine Endtemperatur?
3. Wieviel Druckvolumenarbeit ist geleistet worden?
4. Wie hoch ist die Änderung der inneren Energie?

Es sind die Gleichungen für das ideale Gas zu verwenden.

**Lösung.**

Molzahl:

$$n = \frac{0,5}{22,4} = 0,022 \text{ Mol.} \quad (1)$$

1. Adiabatengleichung:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}. \quad (2)$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{12,6 + 8,314}{12,6} = 1,66. \quad (3)$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{0,66} = 188 \text{ K.} \quad (4)$$

$$\Delta W = \Delta U = nc_v \Delta T = -30,49 \text{ J.} \quad (5)$$

**Aufgabe 3.10 Isotherme Expansion.**

Bei der isothermen Ausführung dieses Versuchs wird die Druckvolumenarbeit anders berechnet.

1. Wie?
2. Wie groß ist demnach  $\Delta U$ ?

**Lösung.**

$$p\Delta V = nRT \, d \ln V = 37,8 \text{ J.} \quad (1)$$

$$\Delta U = 0. \quad (2)$$

**Aufgabe 3.11**  $c_p$  von Helium ist 20,79 J/K Mol. Wieviel Wärme wird benötigt, um 1 Mol um 10 K zu erwärmen

1. bei konstantem Volumen bei einem Anfangsdruck von 10 bar und
2. in einem Volumen, das mit einem Ventil versehen ist, und das gegen 10 bar abgeschlossen ist?

Bestimmen Sie außerdem die jeweils geleistete Arbeit! Rechnen Sie mit dem idealen Gasgesetz und zeigen Sie, daß die Differenz zwischen  $\Delta U$  und  $\Delta H$  gerade der Druckvolumenarbeit ist.

**Lösung.**

$$dU = c_V dT - p dV. \quad (1)$$

$$p dV = 0. \quad (2)$$

$$c_V = c_p - R. \quad (3)$$

$$dU = c_V dT - 0 = 12,5 \cdot 10 = 125 \text{ J}. \quad (4)$$

$$dH = c_p dT + V dp. \quad (5)$$

$$V dp = 0. \quad (6)$$

$$dH = c_p dT + 0 = 20,8 \cdot 10 = 208 \text{ J}. \quad (7)$$

$$p \Delta V = \Delta H - \Delta U = R \Delta T = 83,14 \text{ J}. \quad (8)$$

**Aufgabe 3.12**  $\text{CO}_2$  wird adiabatisch durch eine Drossel von 50 auf 1 bar entspannt, wobei die Gastemperatur von 25 auf  $-39^\circ\text{C}$  fällt. Wie groß ist der JOULE-THOMSON-Koeffizient  $(\partial T/\partial p)_H$ ?

**Lösung.** Der Koeffizient wird als über das betrachtete Intervall als konstant angesehen, also ist  $\Delta T/\Delta p = (\partial T/\partial p)_H$ . *Per definitionem* ist der JOULE-THOMSON-Versuch adiabatisch, also ist

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{-64 \text{ K}}{-40 \text{ bar}} = 1,6 \text{ K/bar}. \quad (1)$$

**Aufgabe 3.13** Eine Probe von 2 Mol Argon, die sich in einem Zylinder mit 5 cm<sup>2</sup> Querschnitt unter einem Druck von 5 bar befindet, wird adiabatisch auf den äußeren Luftdruck (1 bar) entspannt. Während der Entspannung bewegt sich der Kolben um 1 m. Wenn die Ausgangstemperatur 300 K ist, wie hoch ist die Endtemperatur (ideales Gas!).

**Lösung.**

Ein ideales Gas hat ein  $c_V$  von  $\frac{3}{2}R = 3 \text{ cal} = 12,5 \text{ J}/(\text{K Mol})$ . Es liegen 2 Mol vor, also ist  $c_V = 25 \text{ J}/(\text{K Mol})$ . Die gegen den äußeren Druck von 1 bar geleistete Arbeit ist

$$\Delta W = -p_{\text{ex}}\Delta V = c_V\Delta T \Rightarrow \Delta T = -\frac{p\Delta V}{c_V}. \quad (1)$$

$$\Delta T = -\frac{(1 \text{ bar}) \cdot (500 \text{ cm}^3)}{(2 \text{ Mol}) \cdot (12,5 \text{ J K}^{-1} \text{ Mol}^{-1})} = -2,03 \text{ K}. \quad (2)$$

$$T_{\text{End}} = 300 - 2,03 = 297,97 \text{ K}. \quad (3)$$

**Aufgabe 3.14** Beschreiben Sie eine isobare Zustandsänderung

1. mit einem  $pV$ -Diagramm, in das Sie zwei Isothermen einzeichnen,
2. die dabei verrichtete Arbeit als Funktion von  $p$  und  $V$  sowie von  $\Delta T$  bestimmen, und
3. bestimmen Sie das Verhältnis von Arbeitsleistung zu zugeführter Wärmeenergie in Einheiten des Adiabatenkoeffizienten  $\gamma$ !

**Lösung.** Bei dieser Zustandsänderung wird bei konstantem Druck ein Weg parallel zur Abszisse von einer Isotherme zur anderen zurückgelegt. Die Gasmenge mit der Stoffmenge  $\nu$  leistet die Arbeit

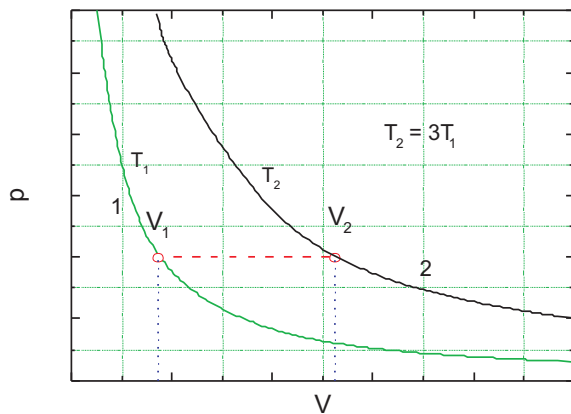
$$\int dW = p_{\text{int}}dV = p(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1). \quad (1)$$

In diesem Falle ist die zugeführte Wärmemenge

$$Q = \nu c_p(T_2 - T_1), \quad (2)$$

und das Verhältnis von zugeführter Wärmemenge  $Q$  und geleisteter äußerer Arbeit  $W$  ist

$$\frac{W}{Q} = \frac{\nu R(T_2 - T_1)}{\nu c_p(T_2 - T_1)} = \frac{R}{c_p} = \frac{c_p - c_V}{c_p} = \frac{\gamma - 1}{\gamma}. \quad (3)$$

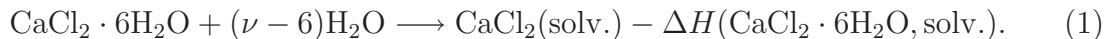


**Abb. 3.23.** Die beim konstanten Druck vom idealen Gas geleistete Arbeit ist das Rechteck zwischen zwei Isothermen:  
 $W = \int p_{\text{int}} dV = p(V_2 - V_1)$   
 $W = R(T_2 - T_1)$ .

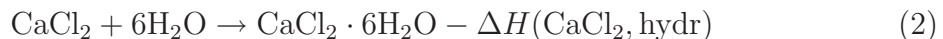
### Aufgabe 3.15 Heßscher Satz.

Wie groß ist die Lösungswärme von 1 Mol  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  bei  $18^\circ\text{C}$  in einem großen Überschuß (z. B. 250 Mol) von Wasser, wenn die Lösungswärme von 1 Mol wasserfreiem  $\text{CaCl}_2$  in 250 Mol Wasser bei  $18^\circ\text{C}$  zu gelöstem  $\text{CaCl}_2$   $-75 \text{ kJ/Mol}$  und die sog. Hydratationswärme von wasserfreiem  $\text{CaCl}_2$  zu  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$   $-95 \text{ kJ/Mol}$  betragen? Beschreiben Sie das qualitative Verhalten der Löslichkeit beider Salze bei Abkühlung bzw. Erwärmung mit dem Prinzip von LE CHATELIER (2 Pkt.).

**Lösung.** Es geht um die Lösungswärme der Reaktion



Die Teilgleichungen lauten



und



Wir addieren die Gln. (2) + (3) und erhalten



Also ist die Lösungswärme von  $\text{CaCl}_2$  mit 6 Mol Kristallwasser

$$\Delta H(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{solv}) = \Delta H(\text{CaCl}_2, \text{solv}) - \Delta H(\text{CaCl}_2, \text{hydr}) \quad (5)$$

$$\Delta H(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{solv}) = -75 + 95 = +20 \text{ kJ/Mol} : \quad (6)$$

Während bei der gezielten Hydratation und bei der Auflösung von wasserfreiem  $\text{CaCl}_2$  viel Wärme frei wird, ist die Auflösung des  $\text{CaCl}_2$  mit 6 Mol Kristallwasser mit einer Abkühlung verbunden.

Nach dem Prinzip von LE CHATELIER verschiebt Wärmezufuhr das Gleichgewicht auf die energieärmere Seite. Also wird das  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in heißem Wasser besser gelöst als in kaltem, während  $\text{CaCl}_2$  sich in kaltem Wasser besser löst als in heißem.

# 4 Zweiter Hauptsatz

## 4.1 Irreversibilität

Jede mechanische Bewegung materieller Körper ist reversibel, worunter wir verstehen, daß die Trajektorie auch in umgekehrter Richtung durchlaufen werden kann. Die Symmetrie folgt aus den Bewegungsgleichungen: Bei Umkehrung des Vorzeichens für die Zeit ändert sich das Vorzeichen der Geschwindigkeit, jedoch nicht das der in die Bewegungsgleichung eingehende Beschleunigung:

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} \Rightarrow \mathbf{p} = m \int_{t_1}^{t_2} \mathbf{a} dt = m\mathbf{a}(t_2 - t_1). \quad (4.1.1)$$

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} \Rightarrow \mathbf{v} = m \int_{t_2}^{t_1} \mathbf{a} dt = m\mathbf{a}(t_1 - t_2) = -m\mathbf{a}(t_2 - t_1). \quad (4.1.2)$$

Die Reversibilität von Vorgängen ist also mathematisch damit verbunden, daß die erste Zeitableitung nicht in die Bewegungsgleichung mit eingeht. Ist dies der Fall (z. B. Pendel mit Dämpfung), dann bekommt das Geschehen eine Vorzugsrichtung. Offenbar ist die Irreversibilität von physikalischen Vorgängen mit thermischen Erscheinungen verbunden (Reibung wandelt kinetische Energie in Wärme um). Dabei erfolgt eine Annäherung an das thermische Gleichgewicht. Eine Unterdrückung oder gar ein Ausschluß von Prozessen, die mit einer Annäherung an das thermische Gleichgewicht verbunden sind, fördert dagegen die Reversibilität des Prozesses.

### 4.1.1 Irreversible Prozess

- Abkühlung des Morgenkaffees. Spontaner Prozeß, bei dem keine Arbeit geleistet wird.
- Knallgasreaktion. Spontaner Prozeß, an dem Pyromanen ihre Freude haben.

### 4.1.2 Reversible Prozesse

- Adiabatische Expansion oder Kompression eines Gases: kein Wärmeaustausch mit der Umgebung. *Langsame Bewegung* des Kolbens.

- Brennstoffzelle. *Langsame Reaktion* von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 4.2 Zweiter Hauptsatz: Erste Definition

Langsam bedeutet: Das System befindet sich immer nahezu im Gleichgewicht, also in einem Zustand, der den gerade herrschenden äußeren Bedingungen entspricht.

**Satz 4.1** *Wenn ein exaktes Gleichgewicht herrscht, kann keine Arbeit geleistet werden, da Arbeit mit mechanischer Bewegung und einer Transformation von potentieller in kinetische Energie zusammenhängt.*

## 4.3 Carnotscher Kreisprozeß

- Zwei Körper unterschiedlicher Temperatur.
- Mechanischer Kontakt führt zu (irreversiblen) Wärmefluß.
- Vermeidung irreversibler Prozesse.
- Einschaltung eines Arbeitsmediums.
- Arbeitsprozeß wird durch Irreversibilitäten behindert oder unmöglich gemacht.

Prozeßschritte in Abb. 4.1, bei dem zwei Körper auf unterschiedlichen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  durch ein Arbeitsmedium (z. B. ein mit einem Kolben abgeschlossenes System mit einem Gas) voneinander getrennt sind:

1.  $D \rightarrow C$ : Isotherme Expansion: Arbeitsmedium wird mit dem Körper  $T_2$  in Berührung gebracht und dehnt sich aus, die gesamte zugeführte Wärme wird in Druckvolumenarbeit umgesetzt wie im Gasexpansionsmotor:

$$Q_1 = -W_1 = p dV = \nu RT \int_{V_D}^{V_C} d \ln V = \nu RT_2 \ln \frac{V_C}{V_D} = \nu RT_2 \ln \frac{p_D}{p_C}. \quad (4.2)$$

2.  $C \rightarrow B$ : Adiabatische Expansion: Arbeitsmedium verrichtet adiabatisch Arbeit und kühlt sich von  $T_2$  auf  $T_1$  ab:

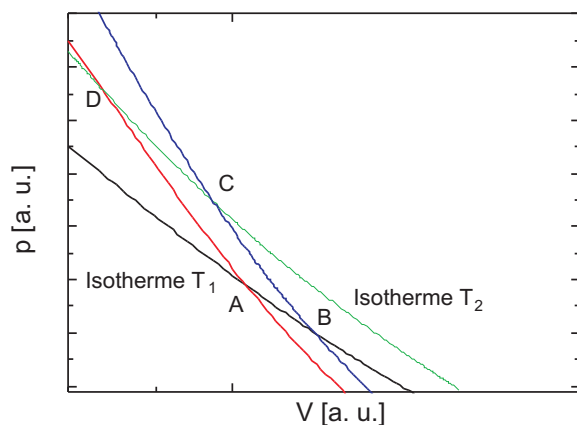
$$W_2 = \Delta U = U_B - U_C = c_V(T_1 - T_2). \quad (4.3)$$

3.  $B \rightarrow A$ : Isotherme Kompression: Arbeitsmedium wird mit dem Körper  $T_1$  in Berührung gebracht und zieht sich zusammen:

$$Q_3 = -W_3 = p dV = \nu RT \int_{V_B}^{V_A} d \ln V = \nu RT_1 \ln \frac{V_A}{V_B}. \quad (4.4)$$

4.  $A \rightarrow D$ : Adiabatische Kompression: Am Arbeitsmedium wird adiabatisch Arbeit verrichtet, und dieses heizt sich von  $T_1$  auf  $T_2$  auf:

$$W_4 = \Delta U = U_D - U_A = c_V(T_2 - T_1). \quad (4.5)$$



**Abb. 4.1.** CARNOTScher Kreisprozeß. Zwei auf unterschiedlichen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  befindlichen Körper tauschen Wärme aus. Dabei wird dem auf  $T_2$  sich befindenden System mehr Wärme entzogen, als dem unteren auf  $T_1$  befindlichen zugeführt wird. Die Differenz im Viereck  $ABCD$  ist (nutzbare) Arbeit (Logarithmische Abszisse!).

Daraus folgt für die Summe  $\sum_i W_i$ :

$$\sum_{i=1}^4 W_i = \nu R T_2 \ln \frac{V_C}{V_D} + c_V(T_1 - T_2) + \nu R T_1 \ln \frac{V_A}{V_B} + c_V(T_2 - T_1) \quad (4.6.1)$$

$$W = \nu R \left( T_2 \ln \frac{V_C}{V_D} + T_1 \ln \frac{V_A}{V_B} \right). \quad (4.6.2)$$

Diese Betrag ist umgekehrt als Wärme im Schritt 1 aufgenommen und im Schritt 3 zum Teil wieder abgegeben worden. Die Differenz ist nutzbare Arbeit, und das Verhältnis zwischen nutzbarer Arbeit und zugeführter Wärme heißt Wirkungsgrad  $\eta$ .

### 4.3.1 Wirkungsgrad

Zur Bestimmung des Wirkungsgrades stellen wir fest, daß die Volumina  $V_A$  bis  $V_D$  durch adiabatische Zustandsänderungen miteinander verknüpft sind. Zwischen  $V_C$  und  $V_B$  sowie zwischen  $V_D$  und  $V_A$  gelten die Beziehungen [Gl. (3.39)]

$$T_2 V_C^{\gamma-1} = T_1 V_B^{\gamma-1}. \quad (4.7.1)$$

$$T_2 V_D^{\gamma-1} = T_1 V_A^{\gamma-1}. \quad (4.7.2)$$

Division von Gl. (4.7.2) durch Gl. (4.7.1):

$$\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}, \quad (4.8)$$

womit sich Gl. (4.6) reduziert zu

$$W = \nu R \left( T_2 \ln \frac{V_C}{V_D} + T_1 \ln \frac{V_A}{V_B} \right) = \nu R (T_2 - T_1) \ln \frac{V_C}{V_D}. \quad (4.9)$$

Die zugeführte Wärme war nach Gl. (4.2)  $Q_1 = \nu R T_2 \ln \frac{V_C}{V_D}$ . Damit wird der Wirkungsgrad  $\eta$ :

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \quad (4.10)$$

Im Ergebnis ist Wärme vom Bad mit der höheren Temperatur ins Bad mit der tieferen Temperatur geleitet worden.

Der Wirkungsgrad einer CARNOTSchen Maschine und einem idealen Gas als Arbeitssubstanz ist um so größer,

- je größer die Temperaturdifferenz der Wärmereservoirs und
- je tiefer die Temperatur des kälteren Wärmereservoirs ist.

Der Wirkungsgrad  $\eta$  kann nie Eins werden, da der absolute Nullpunkt nie erreicht werden kann.

## 4.4 Entropie

Da die bei einem CARNOTSchen Prozeß verrichtete Arbeit  $Q$  gleich dem Wärmeumsatz  $Q$  ist, kann man Gl. (4.10) auch schreiben als

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_3}{Q_1} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}, \quad (4.11.1)$$

so daß aus den Gln. (4.2) und (4.4) durch Division der bei der höheren Temperatur  $T_2$  aufgenommenen Wärmemenge  $Q_1$  und der bei der tieferen Temperatur  $T_1$  abgegebenen Wärmemenge  $Q_3$

$$\frac{Q_1}{T_2} = \nu R \ln \frac{V_C}{V_D} \wedge \frac{Q_3}{T_1} = -\nu R \ln \frac{V_C}{V_D}. \quad (4.11.2)$$

$$\frac{Q_1}{T_2} + \frac{Q_3}{T_1} = 0 \quad (4.11.3)$$

folgt, oder allgemeiner

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = S_i = 0. \quad (4.11.4)$$

Wir definieren eine neue Größe und nennen sie *Entropie*.<sup>1</sup> Bei einem reversiblen Kreisprozeß ist die Entropie konstant, ihre Änderung Null. Bei der isothermen Expansion (Schritt 1) bzw. Expansion ist die Änderung der Entropie

$$\Delta S = R \ln \frac{V_C}{V_D} \wedge \Delta S = R \ln \frac{V_A}{V_B}. \quad (4.12)$$

## 4.5 Die Entropie als Zustandsgröße

Wird ein Gas isotherm entspannt, so nimmt sein Volumen z. B. von  $V_1$  auf  $V_2$  zu und gleichzeitig der Druck von  $p_1$  auf  $p_2$  ab. Dabei wird die Arbeit

$$W_1 = T_1 \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} = T_1 \nu R \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (4.13)$$

verrichtet, gleichzeitig wurde die Wärmemenge  $Q_1$  aufgenommen. Ist  $Q_1$  eine Zustandsgröße? Dazu kühlen wir das Gas zunächst reversibel auf die Temperatur  $T_2$  ab (das System verliert die Wärmeenergie  $Q$ ), entspannen es isotherm bei dieser Temperatur und führen die zuvor entzogene Wärme  $Q$  wieder zu. Also wird für die im zweiten Arbeitsschritt thermisch aufgenommene Energie  $Q_2$  insgesamt:

$$Q_2 = Q + T_2 \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} - Q, \quad (4.14)$$

damit ist der Anfangszustand:  $T_1, V_1$  und der Endzustand:  $T_1, V_2$ , dennoch sind  $Q_1$  und  $Q_2$  verschieden. Also ist  $Q$  keine Zustandsfunktion. Dagegen ist der Quotient

$$\frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad (4.15)$$

in beiden Fällen gleich und erfüllt die Kriterien einer Zustandsgröße. Damit wird für Änderungen von  $S$ :

$$\Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} dS_V = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \Rightarrow \Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_V}{T} dT \quad (4.16)$$

im isochoren Fall bzw. im isobaren Fall

$$\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} dS_p = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \Rightarrow \Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT. \quad (4.17)$$

Gehen wir von *STP* aus (**S**tandard **T**emperature and **P**ressure), bei der die Entropie eines Stoffes bekannt sei, dann ist seine absolute Entropie gegeben durch

$$S(T) = S^0 + \int_{273 \text{ K}}^T \frac{c_V}{T} dT \quad (4.18)$$

im isochoren Fall, dagegen durch

---

<sup>1</sup>gr. entrepein: umkehren

$$S(T) = S^0 + \int_{298\text{ K}}^T \frac{c_p}{T} dT \quad (4.19)$$

im isobaren Fall. Aus diesen Gleichungen ersieht man zweierlei:

1. ist bei Kenntnis der spezifischen Wärmen die Entropie absolut bestimmbar. Diese sind entweder als analytische Funktion, aber immer als Potenzreihe bekannt.
2. Mit der Formulierung

$$\delta Q = T dS \quad (4.20)$$

ist der 1. Hauptsatz darstellbar als Funktion von  $S$  und  $V$  bzw.  $p$ :

$$dU = T dS - p dV, \quad (4.21)$$

$$dH = T dS + V dp. \quad (4.22)$$

Diese Gleichungen sind als GIBBSsche Fundamentalgleichungen bekannt und stellen die Verbindung zwischen 1. und 2. Hauptsatz dar.

## 4.6 Entropie idealer Gase

Bei einer reversibel, also in infinitesimal kleinen Teilschritten erfolgenden, Zuführung thermischer Energie erwärme sich ein System von  $T_1$  auf  $T_2$ . Dabei ändere sich die Entropie um

$$\Delta S = \sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i}, \quad (4.23)$$

was mit  $\Delta Q = \nu c_p \Delta T$  und (nahezu) konstantem  $c_p$  geschrieben werden kann als

$$\Delta S = \sum_i \frac{\nu c_{p,i} \Delta T}{T_i} \longrightarrow \Delta S = \int_1^2 \frac{\nu c_p dT}{T} = \nu c_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) : \quad (4.24)$$

Die spezifische Entropie eines Gases steigt monoton mit zunehmender Temperatur.

Bei einem isotherm verlaufenden Prozeß wird die dem System zugeführte Wärme vollständig in Druckvolumenarbeit umgewandelt, da die Innere Energie eines idealen Gases nur von der Temperatur abhängt. Es ist bei der Entspannung von  $p_1$  auf  $p_2$

$$\Delta W = \nu R T \ln \frac{p_2}{p_1} \Rightarrow \Delta S = \nu R \ln \frac{p_2}{p_1} : \quad (4.25)$$

die spezifische Entropie eines Gases fällt mit steigendem Druck und nimmt mit fallendem Druck zu. Damit wird für die Gesamtänderung

$$\Delta S = \nu c_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + \nu R \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (4.26)$$

und wir sehen, daß sich die Änderung der Entropie additiv aus zwei Teilen zusammensetzt. Ist bei einem adiabatisch, also isentropisch geführten Prozeß die Entropieänderung Null, verändert sich der eine Anteil auf Kosten des zweiten (Kautschukelastizität, adiabatische Entmagnetisierung).

## 4.7 Die Entropie als Zustandsfunktion

Je nachdem, ob wir im  $T, V$ -Raum oder im  $T, P$ -Raum arbeiten, setzen wir an:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV, \quad (4.27)$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp. \quad (4.28)$$

Aus den Gln. (4.15) + (4.16) ist ersichtlich, daß der erste Differentialquotient

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{c_V}{T} \quad (4.29)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T} \quad (4.30)$$

beträgt, während der zweite prinzipiell unzugänglich ist. Es gelingt aber auf einem raffinierten Weg, den erstmals zu gehen MAXWELL vorbehalten war, diesen Differentialquotienten mit leicht meßbaren Größen zu identifizieren.

### 4.7.1 Reversible und irreversible Prozesse

**Beispiel 4.1** Bestimmen Sie die Änderung der Entropie bei der reversiblen Verdampfung von 1 Mol Wasser bei 100 °C und  $10^5$  Pa!

Die Prozeßführung muß nach Kap. 3 so langsam gestaltet werden, daß der Temperaturunterschied zwischen Wärmebad und System nur sehr klein ist:  $\Delta T = 0$ . Wir betrachten zunächst die Änderung der Entropie im System:

$$\Delta S = \int_{S_1}^{S_2} dS = \frac{1}{T} \int_0^Q dQ = \frac{1}{T} \int_{\nu=0}^1 \Delta H_{\text{evap}} d\nu. \quad (4.31.1)$$

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_{\nu=0}^1 \Delta H_{\text{evap}} d\nu = \frac{\Delta H_{\text{evap}}}{T} = \frac{40670}{373} = 109 \text{ J/K}. \quad (4.31.2)$$

Dem steht im Reservoir ein Wärmeverlust in Höhe der Verdampfungswärme gegenüber, auch bei 373 K. Das Vorzeichen ist entgegengerichtet. Damit ist

$$\Delta S = 0. \quad (4.32)$$

Bei einer irreversiblen Prozeßführung dagegen ist die Umgebung unbeteiligt, daher ist ihre Entropieänderung Null. Folglich nimmt die Entropie des Systems um 109 J/K zu.

**Beispiel 4.2** Bestimmen Sie die Änderung der Entropie beim Wärmeübergang von einem Körper  $A$  der Temperatur  $T_A$  zu einem Körper  $B$  der Temperatur  $T_B$ , wobei  $T_A > T_B$  (sehr kleine Wärmeübergänge ohne wesentliche Änderung der Temperatur).

Dies geht nur mit dem Umweg über zwei Wärmereservoirire der Temperatur  $T_A - dT$  bzw.  $T_B + dT$ , da ein *direkter Wärmefluß immer irreversibel* ist.

Damit ist

$$\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B = -\frac{Q}{T_A} + \frac{Q}{T_B} \quad (4.33)$$

ein positiver Wert, dem ein gleich großer Betrag entgegengesetzten Vorzeichens in den Wärmebädern gegenübersteht. Bei reversibler Prozeßführung ist die Entropieänderung wiederum Null, bei irreversibler dagegen ist die Entropieänderung wieder positiv, da  $T_A > T_B \Rightarrow \frac{Q}{T_A} < \frac{Q}{T_B}$ , womit  $\Delta S$  nach Gl. (4.33) immer größer als Null ist.

**Beispiel 4.3** Bestimmen Sie die Änderung der Entropie bei einem idealen Gas, das isotherm bei der Temperatur  $T$  von einem Anfangsdruck  $p_1$  auf einen Enddruck  $p_2$  entspannt wird (Prinzip des Gasexpansionsmotors)!

Die technische Arbeit ist

$$W = - \int_{p_1}^{p_2} V dp = \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (4.34)$$

damit ist

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \nu R \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (4.35)$$

Wird die Reaktion reversibel durchgeführt, steht diesem Wert eine entgegengesetzt gleiche in einem Wärmereservoir entgegen,  $\Delta S$  ist dann Null, wird dagegen die Entspannung irreversibel ausgeführt, ist die nach Gl. (4.35) berechnete Entropieänderung die Änderung der Entropie des Gesamtsystems.

## 4.8 Statistische Interpretation der Entropie

Nach (4.12) ist die Änderung der Entropie bei isothermer Expansion bzw. Kompression

$$\Delta S = R \ln \frac{V_C}{V_D} \wedge \Delta S = R \ln \frac{V_A}{V_B}. \quad (4.36)$$

Diese Volumina bestehen alle aus einer sehr großen Zahl von Molekeln, deren Schicksal wir nun im Rahmen der vollständigen Induktion verfolgen wollen.

Wir beginnen mit einer Molekel, deren Trajektorie wir im  $x$ -ten Teil des Volumens  $V$  betrachten. Die Wahrscheinlichkeit  $p_V$ , es im Volumen  $V$  zu finden, ist Eins, die Wahrscheinlichkeit, es im Volumen

$$V_x = \frac{V}{x} \quad (4.37)$$

zu finden, dagegen nur

$$p_x = \frac{1}{x}. \quad (4.38)$$

Bei  $x$  Betrachtungen findet man es nach  $x \cdot 1/x = 1$  einmal im Volumen  $V_x$  (Zeitmittelwert). Bei zwei Molekeln ist die Wahrscheinlichkeit, beide im Volumen  $V_1$  zu treffen,

$$p = \frac{1}{x} \frac{1}{x} = \left(\frac{1}{x}\right)^2. \quad (4.39)$$

Für  $N_A$  Molekeln ist die Wahrscheinlichkeit, sie im Volumen  $V$  zu treffen, Eins, sie aber alle im Volumen  $V_x$  zu treffen, nur noch

$$p = \left(\frac{1}{x}\right)^{N_A}. \quad (4.40)$$

Das Verhältnis

$$W = \frac{p_V}{p_x} \quad (4.41)$$

gibt an, wievielmals größer die Wahrscheinlichkeit ist, daß *alle* Molekeln in  $V$  statt in  $V_x$  angetroffen werden. Sie ist

$$W = \frac{1}{\frac{1}{x^{N_A}}} = x^{N_A}, \quad (4.42)$$

und weil dieses eine sehr große Zahl ist:

$$\ln W = N_A \ln x. \quad (4.43)$$

Beziehen wir das auf 1 Mol, wissen wir, daß  $R = k_B N_A$ , und  $x$  das Verhältnis des kleineren Betrachtungsvolumens  $V_x$  zum Gesamtvolumen ist:

$$\ln W = \frac{R}{k_B} \ln x = \frac{R}{k_B} \ln \frac{V}{V_x} \Rightarrow k_B \ln W = R \ln \frac{V}{V_x} \quad (4.44)$$

was genau Gl. (4.36) entspricht. Damit wird

$$\Delta S = R \ln \frac{V}{V_x}. \quad (4.45)$$

- Damit haben wir die bei der Entspannung eintretende Zunahme der Entropie auf das Verhältnis zweier Wahrscheinlichkeiten zurückgeführt.

- Aus den Gln. (4.44) und (4.45) ergibt sich zusätzlich für  $\Delta S = S_2 - S_1$  mit  $S_1 = R \ln \frac{V}{V} = 0$  die (von BOLTZMANN selbst nie hergeleitete) BOLTZMANNsche Formel, die aber sein Ehrengrab auf dem Wiener Zentralfriedhof schmückt, „in den Wolken schwebend über seiner eindrucksvollen Büste“ [5].

$$S = k \ln W \quad (4.46)$$

mit  $k$  der BOLTZMANN-Konstanten.

## 4.9 Mischungsentropie

Nach dem DALTONSchen Partialdruckgesetz ist

$$p_i = \nu_i \frac{RT}{V} = \frac{N_i}{V} k_B T. \quad (2.22)$$

Wenn wir also zwei Gase der Molzahlen  $\nu_1$  im Volumen  $V_1$  und  $\nu_2$  im Volumen  $V_2$  bei Addition der Volumina zum Volumen  $V$  mischen, ist bei einem isobaren und isothermen Prozeß nach Abschn. 4.5:

$$\Delta S_1 = \nu_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} \wedge \Delta S_1 = \nu_1 R \ln \frac{V}{V_1}, \quad (4.47.1)$$

$$\Delta S_2 = \nu_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} \wedge \Delta S_2 = \nu_2 R \ln \frac{V}{V_2}. \quad (4.47.2)$$

Wir erhalten eine Zunahme der Entropie beim (irreversiblen) Mischen zweier Gase von

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2. \quad (4.48)$$

In diesem Volumen setzt sich der Gesamtdruck nach DALTON aus den Partialdrücken zusammen, und da diese den Molenbrüchen

$$x_i = \frac{\nu_i}{\sum_i \nu_i} \quad (4.49)$$

proportional sind, ist eben im Fall des idealen Gases

$$V = x_1 V + x_2 V. \quad (4.50)$$

Auf Gln. (4.47) angewendet, ergibt sich bei Division durch  $\nu_1 + \nu_2$  die auf die Summe der reagierten Molzahlen bezogene Entropieänderung:

$$\Delta S = -x_1 R \ln x_1 - x_2 R \ln x_2. \quad (4.51)$$

Da die Molenbrüche kleiner Eins sind, werden die Logarithmen negativ, und damit wird die Mischungsentropie immer größer Null.

## 4.10 Zweiter Hauptsatz: Endgültige Definition

Aus den verschiedenen Ansätzen können wir nun den 2. Hauptsatz formulieren, indem wir mit dem Begründer dieses Begriffs, CLAUSIUS, feststellen [6]:

**Satz 4.2** *Wärme kann nicht von selbst von einem tieferen auf ein höheres Temperaturniveau übergehen.*

„Von selbst“ bedeutet, daß keine Veränderungen in der Umgebung der beteiligten Körper zurückbleiben dürfen.

Äquivalent mit dem CLAUSIUSschen Postulat ist das KELVINSche:

**Satz 4.3** *Es ist unmöglich, durch bloße Abkühlung eines einzelnen Körpers unter die Temperatur des kältesten Teils seiner Umgebung fortlaufend Arbeit zu erzeugen.*

Wenn es bei reversiblen Vorgängen im Prinzip gelingt, eine Änderung der Entropie zu unterdrücken, ist dies für reale Prozesse nicht der Fall. Für sie gilt

**Satz 4.4** *Bei wirklichen Vorgängen in der Natur, die immer irreversible sind, nimmt die Entropie eines nach außen abgeschlossenen Systems zu.*

## 4.11 Dritter Hauptsatz

Beim Erreichen tiefer Temperaturen nutzt man den JOULE-THOMPSON-Effekt, um Luft zu verflüssigen. Mit der kann man Wasserstoff unterhalb die Inversionstemperatur zwingen und auch ihn verflüssigen, damit Helium. Temperaturen, die jetzt noch, relativ gesehen, wesentlich tiefer sind, erreicht man mit anderen Entropieeffekten (adiabatische Entmagnetisierung). Als Ergebnis stellt man fest, daß die Reaktionswärmen immer kleiner werden, weil die Entropiedifferenzen immer geringer werden. NERNST sprach als erster die Vermutung aus, daß es die Entropien selbst seien, die immer kleiner würden und am absoluten Nullpunkt verschwinden. Damit könnte des Punkt selbst nicht erreicht werden:

**Satz 4.5** *Am absoluten Nullpunkt verschwinden die Entropien aller Substanzen.*

Daraus folgt, daß die Entropie absolut berechnet werden kann, nicht nur irgendwelche Differenzen:

$$S_T = \int_{T=0}^T \frac{\delta Q}{T} dT, \quad (4.52)$$

was für isochore Prozesse

$$S_T = \int_{T=0}^T \frac{c_V}{T} dT, \quad (4.53)$$

ist. Normalerweise wird die Integration abschnittsweise mit konstanter spezifischer Wärme vollzogen, so daß dafür

$$S_T = c_V \int_{T=0}^T d \ln T \quad (4.54)$$

gilt.

## 4.12 Aufgaben und Lösungen

**Aufgabe 4.1** Bestimmen Sie die Zunahme der Entropie von 1000 g Wasser vom Schmelzpunkt bis zum Siedepunkt bei normalem Luftdruck ( $c_p = 4,19 \cdot 10^3 \text{ J/kgK}$ )!

**Lösung.**

$$T_1 = 273 \text{ K}, T_2 = 373 \text{ K}. \quad (1)$$

$$\ln \frac{373}{273} = 0,312 \wedge c_p = 4,19 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}; \quad (2)$$

$$\frac{\Delta S}{m} = 1,31 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} = 2,36 \cdot 10^4 \frac{\text{J}}{\text{kMol K}} = 2,84R. \quad (3)$$

**Aufgabe 4.2** Wie groß ist die Zunahme der Entropie beim Sieden von Wasser unter Atmosphärendruck (spezifische Verdampfungsenthalpie ist  $\Delta H_{\text{Verd}} = 2,26 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$ )? Vergleichen Sie mit dem Ergebnis von Aufgabe 4.1!

**Lösung.**

$$\frac{\Delta S}{m} = \frac{\Delta H_{\text{Verd}}}{T_{\text{Verd}}} = \frac{2,26 \cdot 10^6 \text{ J}}{373 \text{ kg K}} = 6059 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} = 110 \frac{\text{J}}{\text{Mol K}} = 13,3R. \quad (1)$$

Beim Vergleich zwischen Schmelzen und Sieden fällt auf, daß die Zunahme der Entropie bei diesem Vorgang fast fünfmal höher als bei jenem Vorgang ist.

**Aufgabe 4.3** In einem geschlossenen Gefäß mit 5 kg Wasser von 30 °C werden 1000 g Eis von -10 °C eingefüllt. Die Schmelzwärme des Eises ist  $\Delta H_{\text{Schmelz}} = 6003 \text{ J/Mol}$ , die Molwärme des Eises 36,54 J/Mol K, die des Wassers 75,35 J/Mol K. Berechnen Sie die Entropieänderung des Systems.

**Lösung.** Zunächst muß das Eis auf 0 °C gebracht und dann geschmolzen werden. Das führt zur Abkühlung des anfangs auf 30 °C befindlichen Wassers. Als drittes muß die

entstandene Mischtemperatur bestimmt werden, für jeden Prozeßschritt außerdem die Entropieänderung.

$$\delta Q = \frac{1000}{18} \left( \int_{263 \text{ K}}^{273 \text{ K}} c_V(\text{Eis}) \, dT + \Delta H_{\text{Schmelz}} \right). \quad (1)$$

Das macht

$$\delta Q = \frac{1000}{18} (36,54 \cdot 10 + 6003) \text{ J} = \frac{1000}{18} (6368,4) = 353,8 \text{ kJ}, \quad (2)$$

und damit kühlen sich die 5000 g (277,5 Mol)  $\text{H}_2\text{O}$  um

$$\Delta T = -\frac{353800}{277,5 \cdot 75,35} = -16,9 \text{ }^\circ\text{C} \quad (3)$$

auf  $13,1 \text{ }^\circ\text{C}$  ab. Damit ergibt sich eine Mischtemperatur von

$$\frac{5 \cdot 13,1 + 1 \cdot 0}{6} = 10,9 \text{ }^\circ\text{C}. \quad (4)$$

$$\Delta S_1 = 55,5 \cdot \left( c_V(\text{Eis}) \ln \frac{273}{263} + \frac{1}{273} 6003 + c_V(\text{H}_2\text{O}) \cdot 284 \right) = 1272,4 \text{ J/Mol K}. \quad (5)$$

$$\Delta S_2 = 277,5 \cdot \left( c_V(\text{H}_2\text{O}) \ln \frac{284}{303} \right) = -277,5 \cdot 4,01 = -1113 \text{ J/Mol K}. \quad (6)$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = +159 \text{ J/Mol K}. \quad (7)$$

**Aufgabe 4.4** CARNOTSche Wärmepumpe: Läßt man die Wärmekraftmaschine in umgekehrter Richtung laufen, wird mittels mechanischer Arbeit Wärme aus dem kühleren Reservoir ( $T_1 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) in das wärmere ( $T_2 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) gebracht. Welche Arbeit ist nötig, um in (1) 10 l Wasser einzufrieren? Wieviel Wärme kommt in (2) an (Schmelzwärme des Eises:  $\Delta H = 3,35 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$ )?

**Lösung.** Schritte 1 – 4 wie in der Vorlesung besprochen, aber umgekehrte Richtung. Der Wirkungsgrad  $\eta$  ist

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \quad (1)$$

$$Q_1 = 10 \cdot 3,35 \cdot 10^5 = 3,35 \cdot 10^6 \text{ J}. \quad (2)$$

$$\eta = \frac{25}{298} = 0,084. \quad (3)$$

$$Q_2 = \frac{Q_1}{1 - \eta} = 3,65 \cdot 10^6 \text{ J.} \quad (4)$$

$$W = \eta Q_2 = 3,1 \cdot 10^5 \text{ J :} \quad (5)$$

Im vorliegenden Fall einer CARNOTSchen Maschine gelingt es also, die geleistete Arbeit  $W$  für die Erwärmung des Reservoirs (2) um etwa den Faktor

$$\frac{1}{\eta} \approx 12 \quad (6)$$

zu multiplizieren!<sup>2</sup>

**Aufgabe 4.5** Es werden zwei gleiche, feste Körper mit den unterschiedlichen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  in Wärmekontakt gebracht.

1. In welcher Richtung fließt der Wärmestrom?
2. Wenn sich nur die Temperaturen aus- bzw. angleichen: Ist das ein reversibler oder ein irreversibler Prozeß?
3. Welche Entropiedifferenz besteht zwischen Anfangs- und Endzustand? Bestimmen Sie dazu die Entropie des Körpers mit der höheren Temperatur  $T_2$  als Summe der Entropie des Körpers mit der tieferen Temperatur  $T_1$  + dem Integral zwischen  $T_1$  und  $T_2$ , beachten Sie bei der Bestimmung der Mischungstemperatur, daß es sich nach Voraussetzung um gleiche Körper handelt!
4. Welche Mischungstemperatur erhalten Sie, wenn Sie die Temperaturangleichung reversibel durchführen?
5. Welche Arbeit können Sie entnehmen? Bestimmen Sie dazu die Energien des End- und des Anfangszustands und bilden sie deren Differenz!

Rechnen Sie mit 1 Mol!

**Lösung.**

1. von heiß nach kalt.
2. Das ist ein irreversibler Prozeß, da die Möglichkeit, Arbeit zu leisten, nicht ausgenützt wird.

---

<sup>2</sup>Volkswirtschaftlich gesehen, ist die Wärmepumpe dennoch unsinnig, denn es muß erst elektrische Energie aus Wärme erzeugt werden.

3.

$$S = S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = S_1 + c_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (1)$$

Damit haben die beiden Körper die Gesamtentropie

$$S_{\text{anf}} = 2S_1 + c_V \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (2)$$

Die Entropie nach der Angleichung ist

$$T_{\text{end}} = \frac{T_1 + T_2}{2}. \quad (3)$$

Also beträgt die Entropie eines jeden Körpers jetzt:

$$S_{1,\text{end}} = S_{2,\text{end}} = S_1 + c_V \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1}. \quad (4)$$

Also ist die Differenz zwischen End- und Anfangszustand [Gln. (2) und (4)]:

$$\Delta S = 2c_V \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1} - c_V \ln \frac{T_2}{T_1} = c_V \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}. \quad (5)$$

4. Bei reversibler Prozeßführung muß sein:  $\Delta S = 0$ . Also muß  $T_{\text{end}}$  kleiner als im eben berechneten Fall sein:

$$S_{1,\text{end}} = S_{2,\text{end}} = S_1 + c_V \int_{T_1}^{T_{\text{end}}} d \ln T \Rightarrow S_{\text{end}} = 2S_1 + 2c_V \ln \frac{T_{\text{end}}}{T_1}. \quad (6)$$

Mit Gl. (2) ist dann für  $\Delta S$

$$\Delta S = 0 \Rightarrow 0 = 2c_V \ln \frac{T_{\text{end}}}{T_1} - c_V \ln \frac{T_2}{T_1} = c_V \ln \frac{T_{\text{end}}^2}{T_1 T_2}. \quad (7)$$

$$\ln a = 0 \Rightarrow a = 1 \Rightarrow T_{\text{end}} = \sqrt{T_1 T_2}. \quad (8)$$

5. Damit wird die nutzbare Arbeit

$$W = c_V(T_1 + T_2) - 2c_V \sqrt{T_1 T_2} = c_V(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2. \quad (9)$$

**Aufgabe 4.6** Der Wirkungsgrad unserer Muskulatur beträgt etwa 20 %. Bestimmen Sie die Temperatur, die im Körper herrschen müßte, wenn er als Wärmekraftmaschine arbeiten würde! Gehen Sie von einer Außentemperatur von 20 °C aus. Ist die Muskelarbeit reversibel oder nicht? Kurze Begründung (max. 2 Zeilen!)

**Lösung.**

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow T_1 = 366 \text{ K} = 93 \text{ °C}. \quad (1)$$

Eine reversibel arbeitende Maschine ist aus Prinzip unendlich langsam, um die Energieformen (hier: chemische Energie in mechanische Energie) vollständig ineinander umwandeln zu können. Alle in einem endlichen Zeitraum ablaufenden Prozesse müssen daher irreversibel sein.

# 5 Die vier Zustandsfunktionen

## 5.1 Warum $F$ und $G$ ?

In der Thermodynamik sind wir mit zwei Extremalprinzipien konfrontiert. Jedes System strebt nach Zustand maximaler Stabilität; dafür muß die Energie ein Minimum aufweisen ( $dU = 0$ ). Auf der anderen Seite strebt die Entropie einem Maximum zu ( $dS = 0$ ). Wir hatten gesehen, daß eine Wärmekraftmaschine, deren Prinzip darauf beruht, daß ein Arbeitsstoff sich zwischen 2 Reservoirien unterschiedlicher Temperatur bewegt und dabei zu einem Teil nutzbare Arbeit verrichtet. Diese Maschine beendet ihre Tätigkeit, wenn das Betriebsmedium erschöpft ist, das die Temperaturdifferenz aufrechterhält. Aber auch auf isothermen Wege kann Arbeit geleistet werden. Dabei verändert sich das Arbeitsmedium bleibend. Eine isotherm arbeitende Maschine arbeitet idealerweise mit einem Wirkungsgrad von 100 %; sie kommt zum Stillstand, wenn die Änderung des Arbeitsmediums ganz durchgeführt ist. Prototyp ist der Gasexpansionsmotor oder Druckluftmotor [Gl. (4.2)]. Der hohe Wirkungsgrad wird erkauft durch eine Veränderung des Arbeitsmediums: die unter hohem Druck befindliche Luft wird entspannt, was ihre Entropie vergrößert, nämlich um

$$\Delta S = \Delta Q_{\text{rev}}/T, \quad (5.1.1)$$

woraus umgekehrt für die reversibel zugeführte Wärme

$$\Delta Q_{\text{rev}} = T\Delta S \quad (5.1.2)$$

folgt. Damit wird aus dem 1. Hauptsatz

$$\Delta W_{\text{rev}} = \Delta U - T\Delta S, \quad (5.2.1)$$

was für isotherme Vorgänge zu

$$\Delta W_{\text{rev}} = \Delta(U - TS) = 0 \quad (5.2.2)$$

wird. Wie wir sehen, enthält die Klammer nur Zustandsgrößen, also ist auch ihr Inhalt eine Zustandsgröße. Sie wird *Freie Energie* genannt:

$$F = U - TS \wedge G = H - TS. \quad (5.3)$$

Die Freie Energie ist immer kleiner als die Innere Energie, die sich von dieser um die *Gebundene Energie* unterscheidet. Diese wird nicht etwa vergeudet, sondern steht lediglich nicht mehr zur Verrichtung weiterer Arbeit zur Verfügung.

Damit wird die Innere Energie zu einer Funktion von  $S$  und  $V$ , die Enthalpie zu einer von  $S$  und  $p$ , die freie Energie zu einer von  $T$  und  $V$ , und die freie Enthalpie zu einer von  $T$  und  $p$ .

Das geforderte Minimum als Funktion von  $T$  und  $V$  bzw.  $T$  und  $p$  wird unter isothermen Bedingungen gegeben durch die GIBBS-HELMHOLTZschen Gleichungen

$$dF = dU - TdS = 0 \wedge dG = dH - TdS = 0. \quad (5.4)$$

Alle diese Funktionen erfüllen die Norm einer Zustandsfunktion. Sie weisen ein totales Differential auf, was umgekehrt bedeutet, daß ihre Bestimmung aus den Ableitungen wegunabhängig ist — dies gilt im übrigen auch für die Entropie und das Volumen. damit erfüllen sie die Bedingung eines Potentials. Man spricht daher auch von den vier thermodynamischen Potentialfunktionen, die durch eine LEGENDRESche Transformation ineinander überführbar sind.

### 5.1.1 Die Funktionen bei konstantem Volumen

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV, \quad (5.5)$$

$$dU = TdS - pdV. \quad (5.6)$$

$$dF = d(U - TS) = TdS - pdV - TdS - SdT \Rightarrow dF = -SdT - pdV \quad (5.7)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV. \quad (5.8)$$

### 5.1.2 Die Funktionen bei konstantem Druck

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp, \quad (5.9)$$

$$dH = TdS + Vdp. \quad (5.10)$$

$$dG = d(H - TS) = TdS + Vdp - TdS - SdT \Rightarrow dG = -SdT + Vdp \quad (5.11)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp. \quad (5.12)$$

### 5.1.3 Erste Ableitungen

Aus diesen Gleichungen ergeben sich kreuzweise Identitäten von  $T$ ,  $p$ ,  $S$  und  $V$ :

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p ; \quad (5.13)$$

$$p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T ; \quad (5.14)$$

$$V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T ; \quad (5.15)$$

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p . \quad (5.16)$$

Wir sehen, daß die totalen Differentiale aus partiellen Ableitungen bestehen, die entweder intensive Größen sind ( $T$  oder  $p$ ), dann ist aber die Veränderliche eine extensive Größe, oder umgekehrt. Man nennt diese Größen *kanonisch konjugiert*, ein Begriff, der aus der HAMILTON'schen Mechanik stammt. Weiterhin ist  $U$  die einzige Funktion, bei der beide Ableitungen intensive Größen sind, und umgekehrt ist  $G$  die einzige Funktion ist, deren beide Veränderliche intensive Größen sind. Aus diesen Zusammenhängen geht weiter hervor, daß die Division zweier extensiver Größen, die mit der Größe des inkriminierten Systems zusammenhängen, wie Volumen, Innere (Freie) Energie, (Freie) Enthalpie, Entropie, eine intensive Größe ergibt wie Druck oder Temperatur. Die Division einer extensiven Größe durch eine intensive ergibt wiederum eine extensive Größe.

## 5.2 Die Maxwell'schen Relationen

Aus den zweiten Ableitungen schließlich ergeben sich die fundamentalen *thermodynamischen Relationen*, die weite Gebiete, die sich einer Messung entziehen, auf bequeme Weise zugänglich machen. Sie wurden von MAXWELL hergeleitet und werden daher als MAXWELL'sche Relationen bezeichnet. Mit Gl. (5.6) ergibt sich

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_V . \quad (5.17)$$

Aus Gl.(5.10) folgt entsprechend

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \Rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_S = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p . \quad (5.18)$$

Aus Gl.(5.7) folgt entsprechend

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V. \quad (5.19)$$

Aus Gl. (5.11) folgt schließlich

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T. \quad (5.20)$$

### 5.3 Innere Energie $U$

Wir haben nun die Handwerkszeuge, um elegant thermodynamische Probleme zu lösen. Untersuchen wir als erstes die Abhängigkeit der Inneren Energie von  $S$  und  $V$ , ergibt sich nun

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV. \quad (5.21)$$

Im Falle des idealen Gases hatten wir gefunden, daß die beiden Differentiale von  $U = dU(T, V)$  aus  $c_V$  und  $-p$  bestehen. Jetzt wollen wir einen allgemein-gültigen Ausdruck herleiten. Dazu dividieren wir Gl. (5.21) bei konstanter Temperatur durch  $\partial V$ :<sup>1</sup>

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p, \quad (5.22)$$

Mit der Relation (5.19) setzen wir nun aber nicht die Volumenabhängigkeit der Entropie, sondern den Spannungskoeffizienten ein. Damit erhalten wir als allgemein-gültiges Ergebnis

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (5.23)$$

Für das ideale Gas setzen wir für den Spannungskoeffizienten

$$\beta_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad (1.12)$$

so daß der Differentialquotient selbst gleich  $p/T$  wird, damit verschwindet die Differenz, und wir erhalten das uns bereits bekannte Ergebnis: Die Innere Energie eines idealen Gases ist eine reine Temperaturfunktion. Der in realen Gasen übrig bleibende Term ist verantwortlich für die Abweichungen eines Gases von der Idealität. Daher wird  $\frac{\partial U}{\partial V}$  oft auch als *Binnendruck* bezeichnet.

<sup>1</sup>Einen exakten Zugang zu dieser Relation findet man in den Übungsaufgaben zu Kap. 5.

## 5.4 Entropie $S$

In den Gln. (4.16) – (4.19) konnten wir die ersten Differentialquotienten

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{c_V}{T}, \quad (4.29)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}, \quad (4.30)$$

die die Temperaturabhängigkeit der Entropie beschreiben, identifizieren, dagegen nicht die Druck- bzw. Volumenabhängigkeiten. Diese ergeben sich nun als Ernte aus den MAXWELLSchen Relationen zu

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (5.19)$$

bzw. zu

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T, \quad (5.20)$$

worin der Spannungskoeffizient [Gl. (5.19)] bzw. der Ausdehnungskoeffizient [Gl. (5.20)] verborgen sind. Also ist für isochore Änderungen

$$dS = \frac{c_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV, \quad (5.24)$$

und bei konstantem Druck wird

$$dS = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp. \quad (5.25)$$

Diese beiden Gleichungen werden öfter die „dS-Gleichungen“ genannt. Für ideale Gase fallen die druck- bzw. volumenabhängigen Anteile weg.

### 5.4.1 Spezifische Wärmen $c_p$ und $c_V$

**5.4.1.1 Differenz zwischen  $c_p$  und  $c_V$ .** Mit den Gln. (3.15), (3.16) und (3.19) können wir damit als nächstes den Zusammenhang zwischen  $c_V$  und  $c_p$  auch allgemeiner formulieren:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} (U + pV), \quad (5.26)$$

was wegen  $(\partial p/\partial T)_p = 0$  zu

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (5.27)$$

wird. Andererseits ist das totale Differential

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV, \quad (5.28)$$

und damit wird für die Temperaturabhängigkeit der Inneren Energie bei konstantem Druck

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (5.29)$$

Unter Beachtung der Definitionen für  $c_p$  und  $c_V$  erhalten wir durch Einsetzen der Gl. (5.29) in die Gl. (5.27) für deren Differenz

$$c_p - c_V = \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (5.30)$$

Andererseits ist mit Gl. (5.22) zusammen mit der thermodynamischen Relation (5.17)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (5.31.1)$$

bzw.

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p, \quad (5.31.2)$$

so daß wir schließlich aus (5.30) und (5.31)

$$c_p - c_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (5.32)$$

erhalten. Im ersten Differentialquotienten verbirgt sich der Spannungskoeffizient ( $\beta_\rho = \alpha_p/\kappa_T$ ), im zweiten der (isobare) Ausdehnungskoeffizient [Gln. (1.12) und (1.10)]. Damit wird Gl. (5.32) umgeschrieben

$$c_p - c_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa} = \frac{T\alpha^2}{\rho\kappa}. \quad (5.33)$$

Für kondensierte Materie ist  $\alpha_p$  sehr klein; damit wird die Differenz  $c_p - c_V$  ebenfalls als sehr klein erwartet. Meist ist aber auch die Kompressibilität  $\kappa_T$  sehr klein, womit der Quotient  $\alpha^2/\kappa$  durchaus endliche Werte annehmen kann. Der Grund hierfür ist im Binnendruck zu suchen, der erhebliche Werte für kondensierte Materie annehmen kann. Damit wird der Spannungskoeffizient ebenfalls sehr groß.

**5.4.1.2 Weitere Abhängigkeiten.** Da die Entropie eine Zustandsfunktion wie  $U$  und  $G$  ist, können wir das MAXWELLSche Verfahren auch auf die gemischten zweiten Ableitungen anwenden. Aus den Gln. (5.24) und (5.25) ergeben sich somit die Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme bei konstantem Druck bzw. die Dichteabhängigkeit der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen:

$$\frac{\partial}{\partial V} c_V = T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = T \frac{\partial}{\partial T} (\beta p)_V, \quad (5.34)$$

$$\frac{\partial}{\partial p} c_p = -T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -T \frac{\partial}{\partial T} (\alpha V)_p. \quad (5.35)$$

## 5.5 Enthalpie

Entsprechend dem Vorgehen bei der Inneren Energie können wir auch den Term  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$  auflösen.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp. \quad (5.36)$$

Im Falle des idealen Gases hatten wir gefunden, daß die beiden Differentiale von  $H = dH(T, p)$  aus  $c_p$  und  $V$  bestehen. Jetzt wollen wir einen allgemein-gültigen Ausdruck herleiten. Dazu bestimmen wir die Druckabhängigkeit von  $H$  bei konstanter Temperatur aus Gl. (5.10):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V, \quad (5.37)$$

Damit können wir nun Gl. (5.37) mit der MAXWELLSchen Relation (5.20) umschreiben zu

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V, \quad (5.38)$$

### 5.5.1 Joule-Thomson-Effekt

Diese Gleichung setzen wir nun in die Gl. (3.48) ein, mit der wir sie auflösen können. Hängen geblieben waren wir am Term  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$ . Für ein VAN-DER-WAALS-Gas setzen wir jetzt die Bestimmungsgleichung für  $V = V(T, p)$  ein. Wir hatten gefunden [Gl. (1.30)], daß

$$pV = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right) p \Rightarrow \quad (5.39)$$

$$V = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}. \quad (5.40)$$

Damit wird der Temperaturkoeffizient

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2}. \quad (5.41)$$

Einsetzen in Gl. (5.38) liefert für den Druckkoeffizienten

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p} - \frac{a}{RT} + \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}, \quad (5.42)$$

was

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\frac{2a}{RT} + b \quad (5.43)$$

ergibt. Damit erhalten wir für  $\mu$  mit Gl. (3.49):

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_H = \mu = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p}, \quad (5.44)$$

was einen wesentlichen Fortschritt gegenüber unserer alten Gleichung (3.41) bedeutet. Mit der konnten wir nur voraussagen, daß sich der Temperaturkoeffizient bei Druckvariation verändern würde. Nun können wir sogar die sog. *Inversionstemperatur* bestimmen, die sich im Rahmen unserer Näherung als die doppelte BOYLE-Temperatur erweist. Ist

- $\frac{2a}{RT} > b$ , wird  $\mu > 0$ : Abkühlung bei Drucksenkung,
- $\frac{2a}{RT} < b$ , wird  $\mu < 0$ : Erwärmung bei Drucksenkung.

Aus den kritischen Daten können wir nun mit dem Theorem der Übereinstimmenden Zustände die Inversionstemperatur als Funktion der kritischen Temperatur berechnen; sie ergibt sich zu

$$T_{i,\text{calc.}} = \frac{27}{4}T_k. \quad (5.45)$$

Damit sind die in Tab. 5.1 angegebenen Inversionstemperaturen berechnet.

**Satz 5.1** *Alle Gase erwärmen sich oberhalb einer für das jeweilige Gas charakteristischen Temperatur, der sog. Inversionstemperatur, bei der Entspannung und kühlen sich bei niedrigeren Ausgangstemperaturen ab.*

Der Grund ist im Wechselwirkungspotential zu suchen. Z. B. weist das nach LENNARD und JONES benannte Potential zwei Äste auf:

- Für große Volumina oder niedrige Drücke negative Werte, die Anziehung überwiegt. Weitere Expansion muß also gegen diese anziehenden Kräfte geleistet werden, die der Inneren Energie des Gases entnommen werden muß.

**Tabelle 5.1.** Nach VAN DER WAALS berechnete und gemessene Inversionstemperaturen einiger Gase.

<i>Gas</i>	$T_{i,\text{calc.}}$ [K]	$T_{i,\text{meas.}}$ [K]	<i>Bemerkungen</i>
N <sub>2</sub>	851	621	$T_i > RT$
Luft	898	603	$T_i > RT$
H <sub>2</sub>	223	202	Vorkühlung mit fl. Luft ( $T \approx 80$ K)
He	35	40	Vorkühlung mit fl. H <sub>2</sub> ( $T \approx 20$ K)
CO <sub>2</sub>	2052	1500	

- Für kleine Volumina oder hohe Drücke überwiegt dagegen die Abstoßung. Es muß Kompressionsarbeit geleistet werden, um das Volumen zu verringern. Umgekehrt wird bei der Expansion Wärme frei.

## 5.6 Aufgaben und Lösungen

**Aufgabe 5.1** Bestimmen Sie  $c_V$  von Ethanol bei 25°C und 1 bar, wenn gegeben sind:

- $\rho = 0,798 \text{ g/cm}^3$ ,
- $\alpha_p = 1,12 \cdot 10^{-3}/\text{K}$ ,
- $\kappa_T = 7,58 \cdot 10^{-5}/\text{bar}$ ,
- $C_p = 2,44 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$ !

**Lösung.** Wir bestimmen als erstes die aufs Mol bezogene spezifische Wärme. Die molare Masse ist 46,07 g, das Molvolumen 58,4 cm<sup>3</sup>. Damit wird  $c_p = 112,4 \frac{\text{J}}{\text{MolK}}$ . Mit der Formel (5.33) wird dann  $c_V = 83,6 \frac{\text{J}}{\text{MolK}}$ . Die Differenz ist also  $28,8 \frac{\text{J}}{\text{MolK}}$ , fast 4 R.

**Aufgabe 5.2** Bestimmen Sie die Differenz  $c_p - c_V$  für Wasser, wenn gegeben sind:

- $\rho = 1,04 \text{ g/cm}^3$ ,
- $\alpha_p = 2,0 \cdot 10^{-4}/\text{K}$ ,
- $\kappa_T = 4,4 \cdot 10^{-5}/\text{bar}$ .

**Lösung.** Mit dem Molvolumen von 18 cm<sup>3</sup> ergibt sich mit Formel (5.33) ein Wert von  $0,5 \frac{\text{J}}{\text{MolK}}$  oder 0,06 R. Der Absolutwert von  $c_p$  liegt bei  $75 \frac{\text{J}}{\text{MolK}}$  oder 9,0 R.

**Aufgabe 5.3** Eine frisch gefüllte 50 l-Druckluftflasche enthält Druckluft von 200 bar, was insgesamt 12,03 kg oder 413 Mol bei Zimmertemperatur ausmacht. Um wieviel vermindert sich ihre Freie Energie bei der isothermen Entspannung (1 bar, 25 °)?

**Lösung.**

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (1)$$

Für einen isothermen Prozeß ist

$$\Delta U = 0. \quad (2)$$

Also wird  $\Delta F$  allein durch die Entropieänderung bestimmt:

$$\Delta S = n c_p \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) + n R \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (3)$$

woraus sich zunächst

$$\Delta S = 413 \cdot 8,314 \cdot \left( \ln \frac{200}{1} = 5.298 \right) = 18,19 \text{ kJ/Mol K} \quad (4)$$

und schließlich

$$\Delta F = 413 \cdot 8,31 \cdot T \ln \frac{200}{1} \frac{\text{J K}}{\text{Mol K}} = 5\,421 \text{ kJ} \quad (4)$$

ergibt.

**Aufgabe 5.4** Bestimmen Sie nach dem Theorem der Übereinstimmenden Zustände die Inversionstemperatur!

**Lösung.** Wir gehen aus von Gl.(1.29)

$$B = b - \frac{a}{RT} \quad (1.29)$$

und setzen  $B = 0$  für  $T = T_B$ . Einsetzen von (1.34.1) und (1.34.2) liefert

$$T_B = \frac{27}{8} T_k, \quad (2)$$

und damit

$$T_i = \frac{27}{4} T_k. \quad (3)$$

**Aufgabe 5.5** Erklären Sie mit der VAN-DER-WAALS-Gleichung den Effekt von JOULE und THOMSON! Wie groß ist  $\Delta U$ ? Um welchen Betrag unterscheidet sich die Arbeit eines VAN-DER-WAALS-Gases von der eines idealen Gases?

**Lösung.** Wir starten mit Gl. (5.45):

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_H = \mu = \frac{\frac{2a}{RT} - b}{c_p}, \quad (5.45)$$

außerdem wissen wir, daß bei der isenthalpischen Prozeßführung ( $\Delta H = 0$ ) sich  $\Delta U$  zu  $\Delta W$  ergibt. Dabei ist aber jetzt

$$\Delta W = -\Delta(pV) = -\Delta\left[RT\left(1 + \frac{b - \frac{a}{RT}}{V}\right)\right], \quad (1)$$

wobei wir im letzten Term  $\frac{RT}{V}$  durch  $p$  ersetzen:

$$\Delta W = -\Delta\left[RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)p\right] = -R\Delta T + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\Delta p. \quad (2)$$

Wir sehen also, daß der Betrag um den zweiten Summanden von der Arbeitsleistung eines idealen Gases abweicht. Wir können dies anschaulich verstehen, indem wir  $W$  als Funktion von  $p$  und  $T$  betrachten, also eine isotherme Druckerhöhung  $\Delta p$ . Die beiden Teile  $b$  und  $\frac{a}{RT}$  haben gegenläufige Effekte. Durch  $b$  wird die Arbeitsleistung gegenüber einem idealen Gas vergrößert, durch den zweiten Term vermindert.

**Aufgabe 5.6** Leiten Sie die Gl. (5.22) ab!

**Lösung.** Aus Gl. (5.6) folgt für  $dS$ :

$$dS = \frac{1}{T} (dU + pdV), \quad (1)$$

was durch Einsetzen des totalen Differentials für  $dU$

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad (2)$$

ergibt. Der erste Term ist also  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ , der zweite dagegen  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ . Für den zweiten Term schreiben wir mit der MAXWELLSchen Relation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (3)$$

und damit

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right], \quad (4)$$

aufgelöst nach  $\frac{\partial U}{\partial V}$  [Gl. (5.23)]:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (5)$$

**Aufgabe 5.7** Leiten Sie die Gl. (5.38) ab!

**Lösung.** Wir starten mit der Gleichung  $H = H(S, p)$ , Gl. (5.36), und lösen nach  $dS$  auf:

$$dS = \frac{1}{T} (dH - V dp), \quad (1)$$

was durch Einsetzen des totalen Differentials für  $dH$

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] dp \quad (2)$$

ergibt. Der erste Term ist also  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ , der zweite dagegen  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ . Für den zweiten Term schreiben wir mit der MAXWELLSchen Relation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (3)$$

und damit

$$- \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right], \quad (4)$$

aufgelöst nach  $\frac{\partial H}{\partial p}$  [Gl. (5.38)]:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V. \quad (5)$$

**Aufgabe 5.8** Zeigen Sie, daß der Binnendruck für ein VAN-DER-WAALS-Gas gleich  $a/V^2$  ist.

**Lösung.** Mit der Gl. (5.22) wird für ein VAN-DER-WAALS-Gas, für das

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (1)$$

also

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \quad (2)$$

ist,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V-b} - \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right) = \frac{a}{V^2}. \quad (3)$$

## 6 Das chemische Gleichgewicht

Mit den Gln. (5.5) – (5.12) haben wir uns die Werkzeuge verschafft, um chemische Gleichgewichte quantitativ behandeln zu können. Wie sich die abgeleiteten Größen verhalten, sahen wir in den Gln. (5.13) – (5.16). Arbeitet man isotherm, ist die DGL

$$dF = p dV \wedge dG = V dp. \quad (6.1)$$

Für die kondensierte Materie unterscheiden sich die beiden Größen kaum, da die Kompressibilitäten der Flüssigkeiten und Festkörper relativ klein sind (größenordnungsmäßig  $10^{-6}/\text{bar}$ ). und damit werden auch die Änderungen der Integrale, als die Volumina, klein. Bei Gasen ist das anders:

**Beispiel 6.1** Bestimmen Sie die Änderung der Freien Enthalpie bei der isothermen Entspannung von 1 Mol idealen Gases vom Druck  $p_1$  zum Druck  $p_2$ !

$\Delta H$  ist für einen isothermen Prozeß Null. Folglich ist  $W = -Q$ , und mit

$$\frac{dV}{V} = -\frac{dp}{p} \quad (6.2)$$

wird

$$W = -Q = \int_{p_1}^{p_2} V dp = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (6.3)$$

Also ist die Änderung der Entropie bei isothermer Prozeßführung

$$\Delta S = \int_0^Q \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_0^Q \delta Q = R \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (6.4)$$

Damit beträgt die Änderung der Freien Enthalpie

$$\Delta G = G_2 - G_1 = -T\Delta S = -RT \ln \frac{p_1}{p_2} = RT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (6.5)$$

Da nach Voraussetzung  $p_1 > p_2$ , ist  $\Delta G$  negativ. Die freie Enthalpie eines komprimierten (idealen) Gases ist größer als die eines entspannten, die Richtung der Reaktion ist damit vorgegeben; es kommt, wie erwartet, zur Entspannung.

Aus Gl. (6.5) ergibt sich für den Standardzustand von 1 atm (für ein ideales Gas):

$$\Delta G = G - G^\circ + RT(\ln p - \ln 1) \text{ [atm]}, \quad (6.6)$$

die entscheidende Gleichung zur Bestimmung des chemischen Gleichgewichts, das mit dem Massenwirkungsgesetz von GULDBERG und WAAGE beschrieben wird.

## 6.1 Das Massenwirkungsgesetz

Danach ist die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion



bei konstantem Druck gegeben durch

$$K_p = \frac{p_C^{\nu_C} p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B}} = \frac{\prod_{i=1}^n p_i^{\nu_i}}{\prod_{i=j}^n p_j^{\nu_j}}, \quad (6.8)$$

wenn die  $\nu_i$  die stöchiometrischen Gewichtskoeffizienten der Reaktionsprodukte und die  $\nu_j$  die der Reaktanten sind. Nach dem idealen Gasgesetz ist der Partialdruck proportional der Teilchenzahldichte, also der Konzentration,

$$p_i = RT \frac{n_i}{V} = RT c_i \quad (6.9)$$

und damit ist

$$K_p = \frac{c_C^{\nu_C} c_D^{\nu_D} (RT)^{\nu_C + \nu_D}}{c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B} (RT)^{\nu_A + \nu_B}} = \frac{\prod_{i=1}^n c_i^{\nu_i} (RT)^{\nu_i}}{\prod_{i=j}^n c_j^{\nu_j} (RT)^{\nu_j}} = K_c \frac{(RT)^{\nu_i}}{(RT)^{\nu_j}}. \quad (6.10)$$

Andererseits ist die Differenz der Freien Enthalpien der Reaktion (6.7)

$$\begin{aligned} \Delta G &= (\nu_C G_C^\circ + \nu_C RT \ln p_C + \nu_D G_D^\circ + \nu_D RT \ln p_D) - \\ &- (\nu_A G_A^\circ + \nu_A RT \ln p_A + \nu_B G_B^\circ + \nu_B RT \ln p_B), \end{aligned} \quad (6.11)$$

allgemein also

$$\Delta G = \sum_{i=1}^n \nu_i G_i^\circ - \sum_{j=1}^n \nu_j G_j^\circ + RT \ln \frac{\prod_{i=1}^n p_i^{\nu_i}}{\prod_{i=j}^n p_j^{\nu_j}} \quad (6.12.1)$$

oder

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{\prod_{i=1}^n p_i^{\nu_i}}{\prod_{i=j}^n p_j^{\nu_j}}, \quad (6.12.2)$$

was mit der Definitionsgleichung der Gleichgewichtskonstanten (6.8) die Gleichung

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_p \quad (6.12.3)$$

ergibt. Im Gleichgewicht ist  $\Delta G = 0$  (Energiminimum), also wird die VAN'T HOFF'sche Reaktionsisotherme

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p. \quad (6.13)$$

Ist  $K > 1$ , wird das Gleichgewicht (6.7) rechts liegen, damit wird der Logarithmus positiv und  $\Delta G$  ist negativ: die Reaktion läuft von links nach rechts.

Mit diesen Gleichungen haben wir die Gleichgewichtskonstanten mit den Änderungen der Freien Energie bzw. der Freien Enthalpie verknüpft — jedenfalls für ideale Gase und, mit minimalen Modifikationen, auch für ideale Lösungen.

## 6.2 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

Dazu gehen wir aus von Gln. (5.16) und ersetzen  $F$  und  $G$  durch  $\Delta F$  und  $\Delta G$ ; hier die Ableitung für  $\Delta G$ :

$$\Delta S = - \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p. \quad (6.14)$$

Mit der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung ersetzen wir  $\Delta S$  nach

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}, \quad (6.15)$$

womit wir

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \quad (6.16.1)$$

oder

$$-\frac{\Delta H}{T} = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p - \frac{\Delta G}{T} \quad (6.16.2)$$

erhalten. Die rechte Seite ist aber

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p - \frac{\Delta G}{T} = T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right)_p, \quad (6.17)$$

woraus wir mit (6.16.2) für die Temperaturabhängigkeit der Freien Reaktionswärme

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p - \frac{\Delta G}{T} = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (6.18.1)$$

oder

$$T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T} \quad (6.18.2)$$

eine andere Form der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung erhalten, und mit (6.13) die VAN'T HOFF'sche Reaktionsisobare:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}. \quad (6.19)$$

Entsprechend ergibt sich mit  $\Delta F$  die VAN'T HOFFSche Reaktionsisochore zu

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2}. \quad (6.20)$$

Für kleine Temperaturintervalle kann man  $\Delta H$  als temperaturunabhängig approximieren und erhält

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \text{const} \wedge \ln K_c = -\frac{\Delta U^\circ}{RT} + \text{const} : \quad (6.21)$$

Trägt man  $\ln K_p$  gegen  $1/T$  auf, erwartet man eine Gerade mit der Steigung  $-\Delta H^\circ/RT$ , für  $\ln K_c$  entsprechend eine Steigung mit  $-\Delta U^\circ/RT$ .

# 7 Das thermische Gleichgewicht

In diesem Kapitel beschäftigen wir uns mit Phasenumwandlungen, also diskontinuierlichen Prozesse wie Verdampfen und Erstarren einer Flüssigkeit, am Anfang einer reinen Substanz, am Ende mit Mischungen aus zwei Komponenten.

## 7.1 Phasen

Zustände einer Substanz, zwischen denen Phasenumwandlungen vor sich gehen können, werden als Phasen bezeichnet. In einem abgeschlossenen System hat im Gleichgewicht eine Phase an jeder Stelle zu jeder Zeit die gleichen intensiven Eigenschaften ( $p, T = \text{const}$ , s. Abschn. 2.4).

Auf jeden Fall sind also die drei klassischen Aggregatzustände Phasen. Es kann jedoch auch innerhalb eines Aggregatzustandes verschiedene Phasen geben.

### 7.1.1 Der amorphe Zustand

Glas ist die bekannteste amorphe Substanz. Unter dem Einfluß von Wärme verwandelt sich der feste Zustand ohne Phasenumwandlung, d. h. ohne jede Diskontinuität, allmählich, also ohne den für Phasenumwandlungen charakteristischen scharfen Schmelzpunkt, in eine Flüssigkeit. Festes und flüssiges Glas sind daher keine unterschiedlichen Phasen.

## 7.2 Latente Wärme

Bei vorgegebenem Druck erfolgt eine Phasenumwandlung immer bei einer ganz bestimmten Temperatur, während der beide Phasen im Gleichgewicht stehen. Insbesondere führt Wärmezufuhr nicht zu weiterer Erhöhung der Temperatur, sondern zu einer Verschiebung des Anteils der bei höherer Temperatur stabilen Phase. Die Abhängigkeit der Temperatur der Phasenumwandlung vom Druck bezeichnet man als Schmelzdruck- oder Dampfdruckkurve.

Wird bei einer bestimmten Phasenumwandlung, z. B. beim Sieden, Wärme verbraucht, wird sie beim entgegengesetzten Prozeß, hier also der Kondensation, aus

Gründen der Energieerhaltung wieder frei. Diese Wärme heißt Umwandlungswärme: Verdampfungswärme oder Schmelzwärme. Da sie im System bei einer Abkühlung vorhanden ist bzw. bei einer Erwärmung zusätzlich aufgewendet werden muß, ist sie latent, also versteckt, vorhanden.

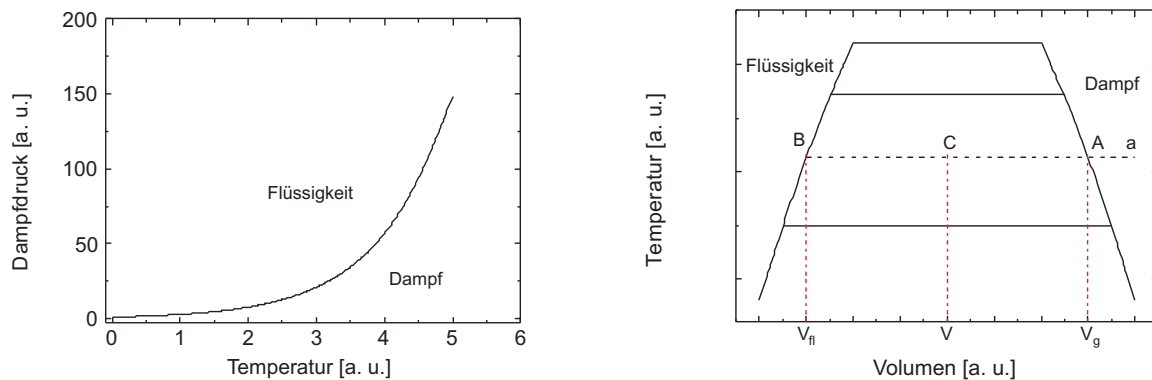
Bei einer unter Erwärmung stattfindenden Phasenumwandlung wird immer Wärme verbraucht, da das System dem äußeren Zwang in dieser Weise auszuweichen versucht (Prinzip von LE CHATELIER).

### 7.3 Zustandsdiagramm

Den Zusammenhang zwischen Druck, Volumen und Temperatur trägt man in einem  $pVT$ -Diagramm auf. Da es sich um ein vierdimensionales Gebirge (eine sog. *Hyperfläche*) handelt, zeichnet man dadurch Schnitte. Möglich sind

- $p, T$ -Diagramm,
- $V, p$ -Diagramm und
- $V, T$ -Diagramm.

Wie wir wissen, sind die bei der Verdampfung koexistierenden Phasen Dampf und Flüssigkeit durch ein stark unterschiedliches Volumen ausgezeichnet, während Druck und Temperatur gleich sein müssen. Daher sind die Zustandsdiagramme prinzipiell unterschiedlicher Natur (Abbn. 7.1).



**Abb. 7.1.** Zustandsdiagramme für den Phasenübergang flüssig  $\rightarrow$  gasförmig zeigen unterschiedlichen Habitus.

Das der Zerlegung in zwei Phasen entsprechende Gebiet kann im  $p, T$ -Diagramm nur eine Linie sein, im  $V, p$ - und  $V, T$ -Diagramm sind dagegen Flächen möglich.

Bei Betrachtung des  $V, T$ -Diagramms fallen die horizontalen Linien auf, die sog. MAXWELLSchen Geraden, die Dampf- und Flüssigkeitsvolumina gleicher Temperatur

miteinander verbinden. Wird das Gas, vom Punkt  $a$  kommend, isotherm komprimiert, trifft es irgendwann, z. B. bei Punkt  $A$ , auf die Grenzkurve des Zweiphasengebietes, an dem es das Volumen  $V_g$  hat. Die Kondensation beginnt. Bei weiterer isothermer Komprimierung nimmt die Menge des Kondensats auf Kosten des Dampfes zu, bis der Punkt  $B$  erreicht ist, bei dem das Gas restlos in eine Flüssigkeit mit dem Volumen  $V_{fl}$  überführt worden ist.

Die spezifischen Volumina  $V_{fl}$  und  $V_g$  sind eindeutige Funktionen der Temperatur. Sie begrenzen das Zweiphasengebiet, in dem die Ableitung unbestimmt ist: beliebig kleine Kompressionen führen zu großen Volumenänderungen.

Die auf der Strecke  $\overline{AB}$  liegenden Punkte stellen Gleichgewichtszustände von Dampf und Flüssigkeit dar und sind eigentlich Marken für das jeweilige Mengenverhältnis. So ist am Punkt  $A$  100 % Dampf und am Punkt  $B$  100 % Flüssigkeit vorhanden. Am Punkt  $C$  aber ist der Anteil Dampf  $x$  und der Anteil Flüssigkeit  $1 - x$ :

$$V = xV_g + (1 - x)V_{fl}, \quad (7.1)$$

woraus die *Hebelregel der Thermodynamik* folgt:

$$x = \frac{V - V_{fl}}{V_g - V_{fl}} \wedge 1 - x = \frac{V_g - V}{V_g - V_{fl}}, \quad (7.2)$$

woraus sich das Verhältnis dieser beiden Größen als umgekehrt proportional zum Abstand  $\overline{AC}$  bzw.  $\overline{BC}$  ergibt:

$$\frac{x}{1 - x} = \frac{V - V_{fl}}{V_g - V} = \frac{\overline{BC}}{\overline{AC}}. \quad (7.3)$$

Wir sehen uns nun speziell das  $T, p$ -Diagramm und das  $V, P$ -Diagramm an.

### 7.3.1 Clausius-Clapeyron-Gleichung

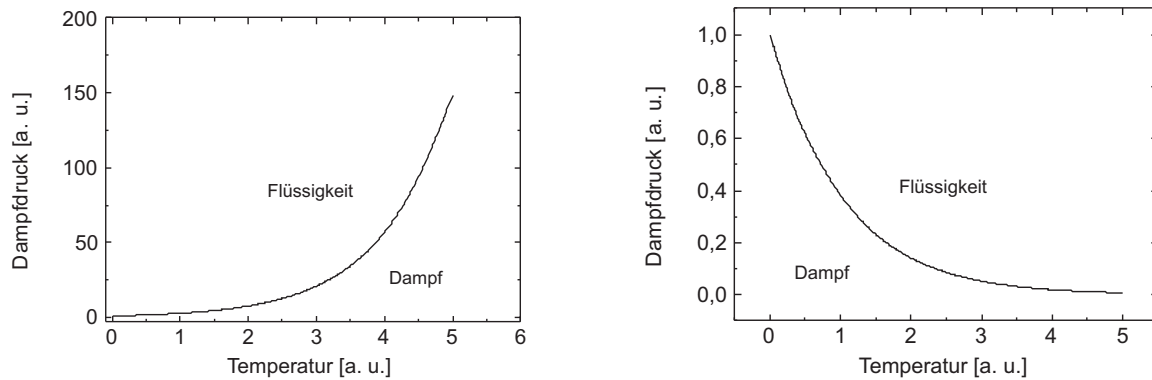
Ein System, in dem Dampf und Flüssigkeit im Gleichgewicht stehen, werde einer Kompression unterworfen. Nach LE CHATELIER müssen nun Prozesse ausgelöst werden, die sein Volumen verkleinern. Es wird also eine Kondensation stattfinden (Abbn. 7.2).

Daher befindet sich das Gebiet der kondensierten Phase oberhalb der Dampfdruckkurve, die flüssige Phase existiert ja auch bei niedrigerer Temperatur als die Dampfphase. Für eine Dampfdruckkurve scheidet dagegen die rechte Kurve aus, da bei steigender Temperatur der Dampfdruck zunehmen muß.

Dies ist nur eine Möglichkeit für anomale Phasenübergänge, bei denen beim Schmelzen das Volumen abnimmt (z. B. Eis oder Wismut).

Der quantitative Zusammenhang erschließt sich aus der Bedingung, daß am Siedepunkt die freien Energien von Dampf und Flüssigkeit gleich sein müssen, also

$$G_{\text{Dampf}} = G_{\text{Fl}}. \quad (7.4)$$



**Abb. 7.2.** Zur Dampfdruckkurve (lks.) und anomalen Schmelzdruckkurve (re.).

Nach Gln. (5.11) und (5.12) wird dann für die beiden Phasen:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp = -S_1 dT + V_1 dp = 0, \quad (7.5.1)$$

zusammen also

$$-\Delta S dT + \Delta V dp = 0 \Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (7.5.2)$$

Da am Siedepunkt  $\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ , vereinfacht sich diese Gleichung zunächst zu

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}. \quad (7.6)$$

Vernachlässigt man das flüssige gegenüber dem gasförmigen Volumen und wendet für das Gasvolumen das ideale Gasgesetz an, was direkt am Siedepunkt natürlich keine gute Näherung ist, also  $\Delta V = V_g - v_{fl} \approx V_g \approx V_g = \frac{RT}{p}$ , ergibt sich in 1. Näherung schließlich

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \Rightarrow \ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const} : \quad (7.7)$$

Der Logarithmus des Dampfdrucks, aufgetragen gegen die reziproke absolute Temperatur, sollte eine fallende Gerade ergeben, aus deren Steigung man die Verdampfungswärme bestimmen kann.

### 7.3.2 Kritischer Punkt

Mit zunehmender Temperatur steigt die Dampfspannung exponentiell an, wobei gleichzeitig die Dampfdichte zunimmt, während die Flüssigkeitsdichte abnimmt. Bei



Kristalline Festkörper unterscheiden sich von Fluiden durch ihre Fernordnung (Anisotropie). Daher können sich Festkörper und Flüssigkeit prinzipiell nicht kontinuierlich ineinander umwandeln, und es kann daher keinen kritischen Punkt beim Schmelzvorgang existieren.

**Tabelle 7.1.** Kritische Daten einiger Gase.

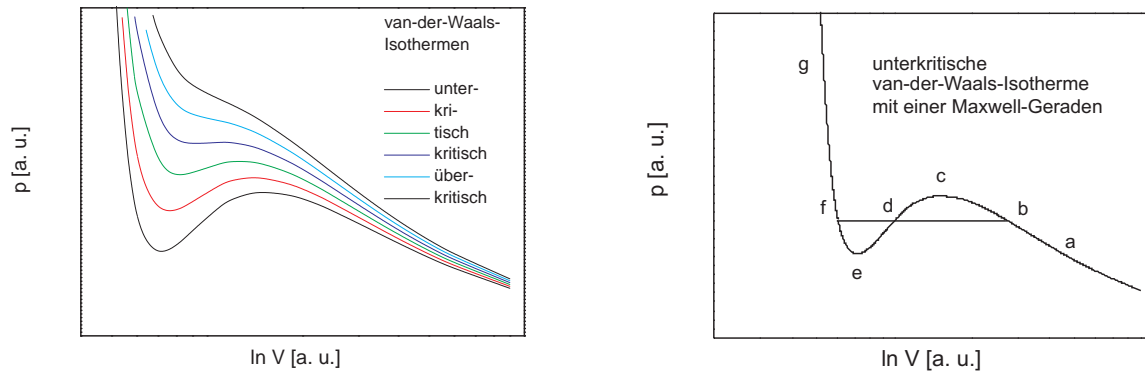
<i>Substanz</i>	<i>Kritischer Druck</i> [bar]	<i>Kritische Temperatur</i>		<i>Siedetemperatur</i>	
		[K]	°C	[K]	°C
Wasser	217,5	647,4	374,3	373,2	100
Ethanol	63,1	516,6	243,4	351,9	78,9
CO <sub>2</sub>	72,9	304,2	31	194,7	-78,5
O <sub>2</sub>	50,8	154,4	-119	90,2	-183
N <sub>2</sub>	35	126,1	-147,1	77,4	-195,8
H <sub>2</sub>	13	33,3	-240	20,4	-252,8
<sup>4</sup> He	2,26	5,3	-267,9	4,2	-268,9
<sup>3</sup> He	1,15	3,33	-269,8		

### 7.3.3 van der Waals-Gleichung II

Mit zunehmender Dichte unterscheidet sich ein Gas immer mehr vom idealen Gas, bis es schließlich kondensiert. Dafür sind Kräfte zwischen den Molekeln verantwortlich, die wir bisher negiert haben. Es war das Verdienst VAN DER WAALS', eine Näherungsformel für die Abweichungen von der Idealität aufgestellt zu haben.

- Auf Grund der Tatsache, daß beim Kondensieren eine Flüssigkeit entsteht, deren Molekeln sich gegenseitig berühren, und wegen der um Größenordnungen kleineren Kompressibilität folgerte er, daß das Eigenvolumen vom dem Gas zur Verfügung stehenden Volumen abgezogen werden muß:  $V \longrightarrow V - b$ .
- Da sich die Gasmolekeln anziehen, folgt, daß der insgesamt vom Gas ausgeübte Druck kleiner als der eines idealen Gases sein muß, da die Richtung dieser Kraft nach innen zeigt. Diese Kraft ist proportional der Gasdichte, andererseits ist der Druck selbst der Gasdichte proportional (DALTONSches Partialdruckgesetz). Folglich ist dieser Korrekturterm  $\propto 1/V^2$  und muß dem gemessenen Druck zugeschlagen werden, um an der algebraischen Form der Gasgleichung festzuhalten (Abb. 5.4):

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \Rightarrow \left( p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT. \quad (7.8)$$



**Abb. 7.4.** Das nichtideale Verhalten eines Gases unterhalb des kritischen Punktes wird durch die VAN DER WAALS-Gleichung beschrieben. Im Zweiphasengebiet findet Zerlegung in zwei Phasen statt, die beiden Volumina  $V_{fl}$  und  $V_g$  werden durch die MAXWELL-Gerade miteinander verbunden.

Diese Gleichung ist dritten Grades in  $V$ , deren Wurzeln entweder alle drei reell sind oder nur eine (und die beiden anderen konjugiert-komplex). In einem real existierenden System entsprechen bei vorgegebenen  $p$  und  $T$  der VAN DER WAALSSchen Gleichung entweder ein Wert des Volumens oder deren drei. Bei hohen Temperaturen sind die beiden Korrekturen klein, und wir können mit dem idealen Gasgesetz rechnen, bei tiefen Temperaturen dagegen erhalten wir drei Volumina (Abb. 7.4 re.).

**7.3.3.1 Metastabilität und Maxwell-Gerade.** In den Bereichen zwischen  $e$  und  $g$  auf der Hochdichteseite und zwischen  $a$  und  $c$  auf der Niedrigdichteseite nimmt das Volumen bei Druckzunahme ab. Im Bereich zwischen  $c$  und  $e$  dagegen müßte das Volumen bei Druckerhöhung zunehmen. Dies ist kein stabiler Zustand, sondern ein eklatanter Verstoß gegen die thermodynamischen Stabilitätskriterien (in Wirklichkeit der Fall der Explosion). Daher kann eine Substanz, deren Volumen allmählich geändert wird, ihre Homogenität nicht behalten, sondern muß in zwei Phasen zerfallen. Die tatsächliche Isotherme ist folglich die Line  $abdfg$ , und MAXWELL zeigte, daß die Flächen, die die beiden Kurvenstücke mit der MAXWELL-Geraden einschließen, gleich sein müssen.

Die Abschnitte  $bc$  und  $ef$  sind dagegen *metastabil* und entsprechen den Zuständen unterkühlter Dampf und überhitzte Flüssigkeit.

Im kritischen Punkt fallen die Schnittpunkte der MAXWELL-Geraden mit der VAN DER WAALS-Isotherme zusammen. Folglich ist die Neigung der Tangente an der Isotherme horizontal:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \Rightarrow \kappa_T = \infty : \quad (7.9)$$

Im kritischen Punkt ist die Kompressibilität unendlich groß. Das Gleiche gilt für den isobaren Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_T$ :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \infty. \quad (7.10)$$

Ihr Quotient, der Spannungskoeffizient  $\beta_V$ , ist dagegen immer endlich.

## 7.4 Systeme aus zwei Komponenten

### 7.4.1 Raoult'sches Gesetz

Wir haben in den Kap. I und II das DALTONSche Partialdruckgesetz behandelt. Danach setzt sich der Gesamtdruck einer Mischung von Gasen aus den Partialdrücken der einzelnen Gase zusammen:

$$p = n_1 \frac{RT}{V} + n_2 \frac{RT}{V} + \dots + n_k \frac{RT}{V} = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^k n_i = \frac{RT}{V} n, \quad (1.9)$$

und das Verhältnis  $\frac{n_i}{n}$  wurde Molenbruch genannt. Da  $\sum_i n_i = n$ , ist der Wert von  $\frac{\sum_i n_i}{n}$  Eins. In einer idealen Mischung gilt Gleiches für den Dampfdruck der Dämpfe über der Mischphase. Danach ist also

$$p_{\text{ges}} = p_A + p_B, \quad (7.11)$$

und

$$p_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} p_A^\circ \wedge p_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} p_B^\circ \quad (7.12)$$

mit  $p_i^\circ$  den Dampfdrücken der reinen Komponente  $i$ . Dieser Zusammenhang ist als **RAOULTSches Gesetz** bekannt und gilt für ideale Mischungen, bei denen die Wechselwirkung zwischen den Konstituenten vernachlässigbar ist.

### 7.4.2 Das chemische Potential

In den vorangegangenen Kapiteln haben wir die Freie Energie  $F$  und deren Pendant, die Freie Enthalpie  $G$ , zur Bestimmung des chemischen Gleichgewichts verwendet und auch die Dampfspannungskurve beschreiben können. Diese Funktionen hängen für eine reine Substanz entweder von  $T$  und  $V$  bzw. von  $T$  und  $p$  ab. Haben wir eine Mischung von wenigstens zwei reinen Substanzen, ist offensichtlich, daß  $F$  oder  $G$  auch vom jeweiligen Anteilsverhältnis abhängen, und wir schreiben dafür

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, p, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, p, n_1} dn_2. \quad (7.13)$$

Die von der Molzahl abhängigen partiellen Differentiale werden als *chemisches Potential*  $\mu$  bezeichnet:

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2, \quad (7.14)$$

und bei konstanten  $T$  und  $p$  ist die Änderung von  $G$  einer Mischphase

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2. \quad (7.15)$$

Nach Gln. (7.13/14) ist Voraussetzung, daß die Zusammensetzung unverändert bleibt; unter dieser Bedingung können wir Gl. (7.15) integrieren und erhalten für die Freie Enthalpie selbst

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2. \quad (7.16)$$

In einer idealen Mischung existiert keinerlei Wechselwirkung zwischen den Konstituenten derselben, und wir schreiben mit Gl. (6.6) (zunächst für Gase)

$$G = G^\circ + RT \ln p \wedge \mu = \mu^\circ + RT \ln p_i \quad (7.17)$$

### 7.4.3 Chemische Reaktionen

Interessieren wir uns für die Reaktion



mit den chemischen Potentialen  $\mu_i$  und den  $\nu_i$  den stöchiometrischen Gewichtskoeffizienten der Reaktionsprodukte und den  $\nu_j$  denen der Reaktanten, dann ist die Freie Enthalpie

$$G = \sum_{i=1} \mu_i \nu_i + \sum_{j=1} \mu_j \nu_j. \quad (7.19)$$

Zu Beginn der Reaktion ist die erste Summe Null. Infinitesimale Änderungen von  $G$  ergeben sich zu

$$dG = \sum_{i=1} \mu_i d\nu_i + \sum_{i=1} \nu_i d\mu_i + \sum_{j=1} \mu_j d\nu_j + \sum_{j=1} \nu_j d\mu_j. \quad (7.20)$$

Durch Vergleich mit Gl. (7.15) folgt sofort, daß

$$\sum_{i=1} \nu_i d\mu_i + \sum_{j=1} \nu_j d\mu_j = 0 \quad (7.21)$$

sein muß. Dieser Zusammensetzung ist eine harte Bedingung und unter dem Namen GIBBS-DUHEM-Gleichung bekannt. Sie ist von überragender Bedeutung zur Behandlung von mehrkomponentigen Systemen aus mehreren Phasen. Also verbleibt

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2. \quad (7.22)$$

Die Änderungen der Molzahlen  $n_i$  aus Gl. (7.18) hängen mit den stöchiometrischen Gewichtungskoeffizienten wie folgt zusammen:

$$\frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} = -\frac{dn_A}{\nu_A} = -\frac{dn_B}{\nu_B}. \quad (7.23)$$

Beziehen wir das auf die Änderung von A, ist auch

$$dn_C = -\frac{\nu_C}{\nu_A} dn_A \wedge dn_D = -\frac{\nu_D}{\nu_A} dn_A \wedge dn_B = \frac{\nu_B}{\nu_A} dn_A \wedge dn_A = \frac{\nu_A}{\nu_A} dn_A. \quad (7.24)$$

Also wird aus Gl. (7.20)

$$dG = \frac{1}{\nu_A} \left( \sum_{i=1} \nu_i \mu_i - \sum_{j=1} \mu_j \nu_j \right) dn_A. \quad (7.25)$$

Da  $dn_A$  und  $\nu_A$  verschieden von Null sind, ist im Gleichgewicht

$$dG = 0 = \sum_{i=1} \nu_i \mu_i - \sum_{j=1} \mu_j \nu_j, \quad (7.26)$$

und die Änderung der Freien Enthalpie ist die Differenz der chemischen Potentiale zwischen Produkten und Reaktanten.

#### 7.4.4 Phasengleichgewichte

Dazu stellen wir uns vor, daß wir ein aus zwei Komponenten bestehendes System haben, das zusätzlich in zwei Phasen vorliegt, zwischen denen thermodynamisches Gleichgewicht herrsche. Dann ist erstens nach Gl. (7.15)

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = 0. \quad (7.27)$$

Wenn  $dn_1$  Mole aus der Phase ' in die Phase '' übergehen, muß nach GIBBS-DUHEM zweitens

$$dn'_1 = -dn''_1 \quad (7.28)$$

sein oder

$$dn'_1 + dn''_1 = 0. \quad (7.29)$$

Weiters ist zur Voraussetzung gemacht, daß die Zusammensetzung der Mischphase unverändert bleibt, insbesondere bleibt die Komponente 2 unverändert. Also ist für  $dG$ :

$$dG = \mu'_1 dn'_1 - \mu''_1 dn'_1 \quad (7.30)$$

bzw.

$$\mu'_1 = \mu''_1 : \quad (7.31)$$

Im Phasengleichgewicht ist das chemische Potential einer jeden Komponente in jeder Phase gleich groß.

**7.4.4.1 Phasenübergang Flüssigkeit/Dampf.** Das chemische Potential in der Dampfphase '' bestimmt sich nach Gl. (7.17) zu

$$\mu'' = \mu^{\circ, ''} + RT \ln p_i. \quad (7.32)$$

Nach Gl. (7.31) folgt damit für das chemische Potential der flüssigen Phase

$$\mu' = \mu^{\circ, ''} + RT \ln p_i, \quad (7.33)$$

wobei der Dampfdruck nach dem RAOULTSchen Gesetz geschrieben werden kann als [Gl. (7.12)]

$$p_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} p_i^{\circ}, \quad (7.34)$$

was, in (7.33) eingesetzt,

$$\mu'_i = \mu^{\circ, ''} + RT \ln p_i^{\circ} + RT \ln x_i \quad (7.35)$$

ergibt. Fassen wir die ersten beiden Terme auf der rechten Seite zu einem Standardpotential bei *STP* zusammen, dann folgt für das chemische Potential der *i*-ten Komponente in der flüssigen Phase

$$\mu'_i = \underbrace{\mu_i^{\circ, ''} + RT \ln p_i^{\circ}}_{\mu_i^{\circ, '}} + RT \ln x_i \quad (7.36)$$

Diese Gleichung für die flüssige Phase ist das Gegenstück zu Gl. (7.32), in dem das RAOULTSche Gesetz verborgen ist.

**Beispiel 7.1** Bestimmen Sie die Änderungen der Freien Enthalpie und der Entropie beim Mischen von zwei halben Mol von zwei unterschiedlichen Substanzen!

Die Freie Enthalpie vorher ist die Summe der chemischen Potentiale vorher:

$$G_1 = \sum_{i=1}^2 \mu_i^{\circ} n_i, \quad (7.37)$$

auf 1 Mol bezogen ( $n_1 + n_2 = 1$  Mol):

$$G_1 = \sum_{i=1}^2 \mu_i^{\circ} x_i. \quad (7.38)$$

Nach der Mischung ist die Freie Enthalpie

$$G = \sum_{i=1}^2 \mu_i n_i = \sum_{i=1}^2 \mu_i^\circ n_i + RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i, \quad (7.39)$$

damit deren Differenz

$$\Delta G = RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i, \quad (7.40)$$

was in Zahlen

$$\Delta G = 8,314 \cdot 298 \left( \frac{1}{2} \ln 2 + \frac{1}{2} \ln 2 \right) = -1725 \text{ J} \quad (7.41)$$

ausmacht. *da die Molenbrüche immer kleiner als Eins sind, sind die Freien Mischungsenthalpien immer negativ, und die Reaktion verläuft spontan.*

Sie ist ausschließlich getrieben durch den Gewinn an Mischungsentropie, die sich zu

$$\Delta S = -\frac{1}{T} (\Delta G - \Delta H) = R \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i \quad (7.42)$$

erweist, da  $\Delta H$  nach Voraussetzung (keine Wechselwirkung) verschwindet, was auch aus Gl. (7.40) hervorgeht.

## 7.5 Aufgaben und Lösungen

**Aufgabe 7.1** In Kuwait City ( $30^\circ$  nördl. Breite) ist die Solarkonstante am Mittag  $1,2 \text{ kW/m}^2$ . Wieviel Wasser verdunstet jede Sekunde von einem  $100 \text{ m}^2$  großen Pool? Rechnen Sie mit einer Verdampfungsenthalpie von  $43 \text{ kJ/Mol}$ !

**Lösung.**

$$P = P_s \cdot 100 \text{ m}^2 = 120 \text{ kW}. \quad (1)$$

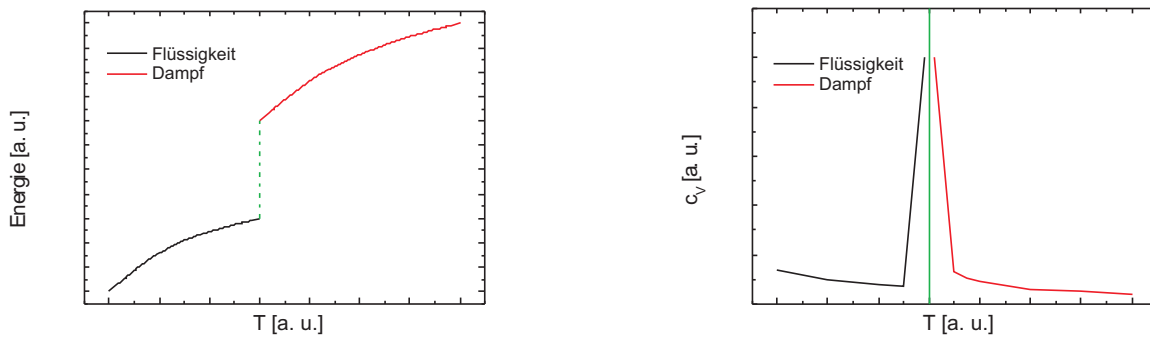
$$m = \frac{P}{\Delta H_{\text{Verd.}}} = 2,8 \text{ Mol} = 50 \text{ g}. \quad (2)$$

**Aufgabe 7.2** Zeigen Sie graphisch den Verlauf der Energie und der spezifischen Wärme am Siedepunkt und erklären Sie den Verlauf!

**Lösung.**

Bei konstanter Wärmezufuhr ist die Entropieänderung bei niedrigerer Temperatur größer als bei höherer:

$$\Delta S = \frac{\delta Q}{T}, \text{ für } T_1 > T_2 \text{ folgt } \Delta S_1 < \Delta S_2. \quad (1)$$



**Abb. 7.5.** Energie und spezifische Wärme am Phasenübergang erster Ordnung.

**Aufgabe 7.3** Bestimmen Sie die Zunahme der Entropie beim Schmelzen eines Körpers der Masse  $m$  mit der spezifischen (d. h. auf die Masse bezogenen) Schmelzenthalpie  $\Delta H_{\text{Schmelz}}$ , Schmelztemperatur  $T_{\text{Schmelz}}$ . Der Vorgang selbst erfolge langsam (reversibel und adiabatisch) bei Atmosphärendruck. Daten:

1. Wassereis: Schmelztemperatur: 273 K, Schmelzwärme:  $3,35 \cdot 10^5$  J/kg.
2. Quecksilber: Schmelztemperatur: 234,1 K, Schmelzwärme:  $11,8 \cdot 10^3$  J/kg.

**Lösung.**

1. Wassereis

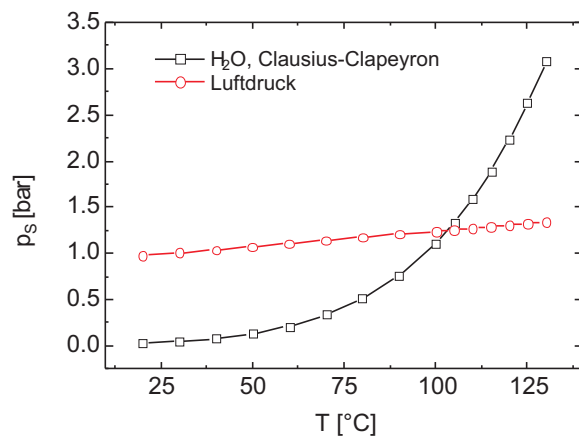
$$\frac{\Delta S}{m} = 1,23 \cdot 10^3 \text{ J/kg K} = 2,2 \cdot 10^4 \text{ J/kMol K} = 2,64R. \quad (1)$$

2. Quecksilber

$$\frac{\Delta S}{m} = 10^4 \text{ J/kMol K} = 1,20R. \quad (2)$$

**Aufgabe 7.4**

- Zeichnen Sie das  $pV$ -Diagramm im Zweiphasengebiet! Kommentieren Sie kurz die Steilheit der Kurven im Gebiet der Flüssigkeit, des Dampfes und im Zweiphasengebiet!
- Wie heißen die eingezeichneten Kurven (welcher Parameter ist konstant)?
- Geben Sie eine Definition des kritischen Punktes!



**Abb. 7.6.** Der Dampfdruck des Wassers erreicht im Dampfdrucktopf bei etwa 105 °C den Luftdruck.

- Was verstehen Sie unter der Hebelregel im Zweiphasengebiet?
- Wie hoch ist die Kompressibilität im Zweiphasengebiet?

**Aufgabe 7.5** Ein Dampfdrucktopf wird zur Hälfte bei 20 °C mit Wasser gefüllt und bei einem Gesamtdruck von 1 bar verschlossen. Der Topf wird erwärmt. Bei welcher Temperatur siedet das Wasser ( $p_{S,H_2O}$  bei 20 °C: 26,3 mbar,  $\Delta H_{\text{Verd.}} \approx 42,5$  kJ/Mol)?

**Lösung.** Das Wasser siedet, wenn sein Dampfdruck dem Dampfdruck der darüberliegenden Atmosphäre gleich ist, also

$$p_{H_2O} = p_{\text{Luft}}. \quad (1)$$

$$p_{H_2O} = p_0 \exp \left\{ \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right\}. \quad (2)$$

$$p_{\text{Luft}} = p_0 \frac{T_1}{T_2}. \quad (3)$$

Die transzendente Gleichung wird am besten graphisch gelöst.

**Aufgabe 7.6** Schätzen Sie mit der CLAUSIUS-CLAPEYRONSchen Gleichung ab, wie hoch die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers beim Schlittschuhlaufen ist. Die Masse des Läufers betrage 75 kg, die Lauffläche sei 20 mm<sup>2</sup> groß. Die Schmelzwärme des Eises ist  $\Delta H = 3,35 \cdot 10^5$  J/kg,  $V_{\text{fl}} = 1,000$  cm<sup>3</sup>/g,  $V_s = 1,091$  cm<sup>3</sup>/g ( $s$  für solid),  $T_{\text{Schmelz}} \approx 273$  K.

**Lösung.** Wir lösen die CLAUSIUS-CLAPEYRONSche Gleichung nach  $dT$  auf:

$$dT = \left( \frac{\Delta H}{T_{\text{Schmelz}}(V_{\text{fl}} - V_{\text{s}})} \right)^{-1} dp. \quad (1)$$

Der Schweredruck, der zum Atmosphärendruck hinzukommt, ist

$$p = \frac{75 \cdot 9,81}{20 \cdot 10^{-6}} = 368 \text{ bar}. \quad (2)$$

$$\frac{\Delta H}{T_{\text{Schmelz}}(V_{\text{fl}} - V_{\text{s}})} = -\frac{3,35 \cdot 10^8}{273 \cdot 0,091} \text{ Nm}^{-2}\text{K}. \quad (3)$$

$$\Delta T = \frac{368 \cdot 10^5}{13,5 \cdot 10^6} \text{ K} = -2,75 \text{ K}. \quad (4)$$

**Aufgabe 7.7** An einem frostklaren Morgen beträgt die Temperatur  $-5^\circ\text{C}$ , und der Wasserdampfpartialdruck ist auf 2,7 mbar gefallen. Wird der Reif sublimieren oder alternativ weiterer Reif gebildet? ( $p_{\text{s}}$  am Tripelpunkt ( $0,01^\circ\text{C}$ ): 6,1 mbar; Verdampfungswärme: 45,05 kJ/Mol)?

**Lösung.** Reif wird dann gebildet, wenn der Wasserdampfpartialdruck höher als die Dampfspannung, berechnet nach CLAUSIUS-CLAPEYRON, ist:

$$p = p_{\text{s},273,16} \cdot \exp \left\{ \frac{-\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T = 273,16 \text{ K}} \right) \right\}. \quad (1)$$

$$p = 6,1 \cdot \exp \left\{ \frac{-45050}{8,314} \left( \frac{1}{268} - \frac{1}{273} \right) \right\}. \quad (2)$$

$$p = 6,1 \cdot e^{-0,363} = 4,25 \text{ mbar} : \quad (3)$$

Der Reif wird sublimieren.

**Aufgabe 7.8** Bestimmen Sie die Verdampfungsenthalpie von Wasser bei  $T = 99,63^\circ\text{C}$ , wenn folgende Daten gegeben sind:

- $\rho_{\text{s,v}} = 0,5902 \text{ g/l}$ ,
- $\rho_{\text{s,l}} = 0,9586 \text{ g/cm}^3$ ,
- $p_{\text{s}}$  bei  $99^\circ\text{C}$ : 0,9776 bar,
- $p_{\text{s}}$  bei  $100^\circ\text{C}$ : 1,013 bar.

**Lösung.** Aus den letzten beiden Daten folgt eine Steigung von 0,0356 bar/K, Einsetzen in die Gl. (5.7) liefert einen Wert von

$$\Delta H_{\text{Verd.}} = 2,2576 \text{ MJ/kg}, \quad (1)$$

ein guter Wert, verglichen mit dem Literaturwert von  $\Delta H_{\text{Verd.}} = 2,2478 \text{ MJ/kg}$ .

**Aufgabe 7.9** Bestimmen Sie die Zunahme der Entropie beim schlagartigen Gefrieren von 1 Mol unterkühlten Wassers bei  $-10^\circ\text{C}$ ! Daten:

$c_p(\text{Eis}) = 37,7 \text{ J/Mol K}$ ,  $c_p(\text{H}_2\text{O, fl.}) = 75,3 \text{ J/Mol K}$ , Schmelzwärme  $-6017 \text{ J/Mol K}$  bei  $273,2^\circ\text{C}$ .

**Lösung.** Es handelt sich um einen irreversiblen Vorgang, der zunächst reversibel rückgängig gemacht werden muß. Dieser Prozeß besteht aus drei Schritten:

1. Erwärmen des Eises von  $-10^\circ\text{C}$  auf  $0^\circ\text{C}$ :

$$\Delta S_p = c_p(\text{Eis}) \int_{263,2}^{273,2} \frac{dT}{T} = 1,38 \text{ J/Mol K}; \quad (1)$$

2. Schmelzen des Eises bei  $0^\circ\text{C}$ :

$$\Delta S_p = \frac{\Delta H}{T} = 22,05 \text{ J/Mol K}; \quad (2)$$

3. Abkühlen von  $273,2 \text{ K}$  auf  $263,2 \text{ K}$ :

$$\Delta S_p = c_p(\text{H}_2\text{O, fl.}) \int_{273,2}^{263,2} \frac{dT}{T} = -2,79 \text{ J/Mol K}; \quad (3)$$

woraus sich durch Addition

$$\Delta S_p = 20,64 \text{ J/Mol K} \quad (4)$$

ergibt. Beim umgekehrten Vorgang nimmt die Entropie entsprechend ab, da der Ordnungszustand des Wassers zugenommen hat:

$$\Delta S_p = -20,64 \text{ J/Mol K}. \quad (5)$$

Bei irreversiblen Prozessen sollte die Entropie aber zunehmen. Dies gilt aber nur für das Gesamtsystem. Wie hat sich die Entropie der Umgebung verändert? Diese hat die Schmelzwärme bei  $-10^\circ\text{C}$  aufgenommen, wozu wir die KIRCHHOFFSche Gl. (3.73) verwenden:

$$\Delta H_p(263,2 \text{ K}) = \Delta H_p(273,2 \text{ K}) + \int_{273,2}^{263,2} \Delta c_p dT, \quad (6.1)$$

$$\Delta H_p(263,2 \text{ K}) = 6017 + (75,3 - 37,7)(263,2 - 273,2) = -6393 \text{ J/Mol K}. \quad (6.2)$$

Damit wird ihre Entropieänderung

$$\Delta S_p(\text{Umgebung}) = \frac{+6\,393}{263,2} = +24,3 \text{ J/Mol K.} \quad (7)$$

Die Änderung der Gesamtentropie ist:

$$\sum_{\text{irrev.}} \Delta S_p = +3,66 \text{ J/Mol K.} \quad (8)$$



# 8 Oberflächenerscheinungen

## 8.1 Oberflächenspannung

Der Unterschied zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas besteht in der Ausbildung einer Oberfläche, mit der sich die Flüssigkeit gegenüber einem anderen Medium, z. B. der Atmosphäre, abgrenzt. Weil die Zahl der Molekeln, die an der Oberfläche liegen, relativ klein zur Gesamtzahl ist, spielen diese Effekte normalerweise keine Rolle. Je kleiner aber die unter Betrachtung stehenden Systeme sind, um so bedeutender verschiebt sich das Verhältnis Gesamtzahl der Molekeln zu Anzahl der Oberflächenmolekeln (s. Tab. 8.1 für Wassertropfen verschiedener Größe), denn die Oberfläche nimmt bei fallendem Radius langsamer ab als das Volumen.

**Tabelle 8.1.** Verschiebung des Verhältnisses der Gesamtzahl von Molekeln zu den Molekeln, die die Oberfläche eines Tropfens bilden, am Beispiel von Wasser,  $n = 0,0335 \cdot 10^{24}$  Molekeln/cm<sup>3</sup>.

<i>Tropfengröße</i>	<i>Gesamtzahl</i>	<i>Oberflächenzahl</i>	<i>Verhältnis</i>
1 cm <sup>3</sup>	$3,35 \cdot 10^{22}$	$1,04 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^7$
1 mm <sup>3</sup>	$3,35 \cdot 10^{19}$	$1,04 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^6$
1 $\mu^3$	$3,35 \cdot 10^{10}$	$1,04 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^3$

Dies ist deswegen von Bedeutung, als die Kräfte, die eine Oberflächenmolekel erfährt, einseitig sind (im Gegensatz zur isotropen Beeinflussung inmitten eines Tropfens). Damit ist auch seine Energie verschieden, und die Differenz bezeichnet man als *Oberflächenenergie*; sie ist proportional der Oberfläche  $A$ ,

$$U_O = \sigma A, \tag{8.1}$$

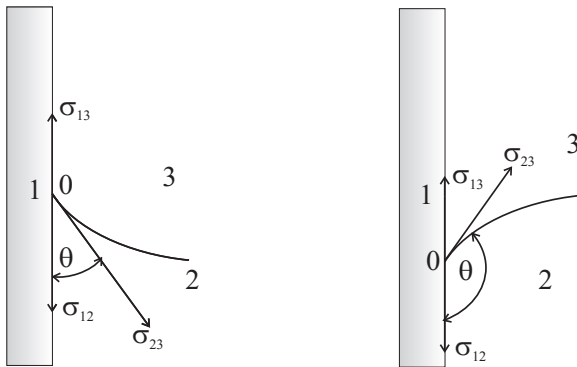
wobei der Koeffizient  $\sigma$  die Oberflächenspannung ist und immer für die beiden einander berührenden Medien angegeben werden muß.  $U_O$  versucht, immer ein Minimum zu erreichen. Daher muß  $\sigma$  immer positiv sein, sonst hätte die Trennungsfläche zweier berührender Medien die Tendenz, unbegrenzt zuzunehmen. So nimmt sie dagegen ab: Flüssigkeitströpfchen oder Gasblasen zeigen die Tendenz, Kugelform anzunehmen, denn unter allen Körpern gleichen Volumens hat die Kugel die kleinste Oberfläche

(dieser Kraft, die senkrecht auf der Oberfläche steht, entgegengesetzt gerichtet wirkt die Schwerkraft).

## 8.2 Randwinkel

Befinde sich eine Flüssigkeit in einem Gefäß, so berühren sich an seiner Wand drei Medien (Abb. 8.1):

- Gefäßwand (1),
- die Flüssigkeit (2),
- ihr Dampf + Luft (3).



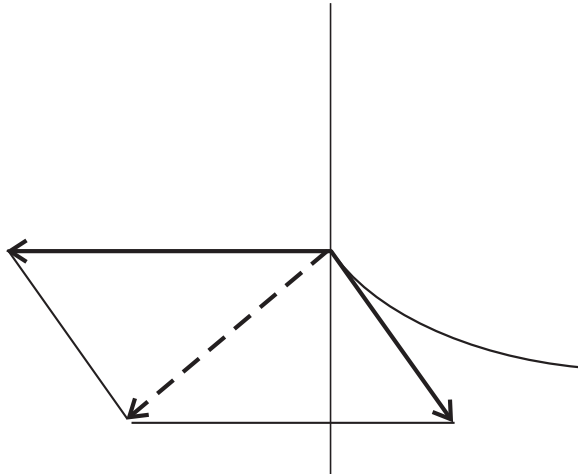
**Abb. 8.1.** An der Berührungsstelle aller drei Medien (Stelle 0) greifen drei Oberflächenkräfte an, die jeweils tangential ins Innere der Grenzflächen zwischen den beiden Medien zeigen:  $\sigma_{13}$ ,  $\sigma_{23}$  und  $\sigma_{12}$ .  $\Theta$  ist der Randwinkel zwischen der Oberfläche der Flüssigkeit und der Wand.

Gleichgewicht herrscht dann, wenn die Resultierende der drei Kräfte keine Komponente mehr längs der Gefäßwand aufweist, oder, was dasselbe ist, wenn die Resultierende der Oberflächenkräfte senkrecht auf der Oberfläche steht (Abb. 8.2), d. h. wenn

$$\sigma_{13} = \sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \Theta \vee \sigma_{23} \cos \Theta = \sigma_{13} - \sigma_{12} \Rightarrow \cos \Theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}}, \quad (8.2)$$

woraus für den Randwinkel  $\Theta$  selbst folgt, daß er nur von der Natur der sich berührenden Medien abhängt, aber nicht von der Form des Gefäßes oder der am Körper angreifenden Schwerkraft, und daß

1. im Falle  $\sigma_{13} - \sigma_{12} > \sigma_{23}$  es keinen Winkel gibt, für den Gl. (8.2) erfüllt ist, und die Flüssigkeit dann ganz an der Wand hochkriecht, und



**Abb. 8.2.** An der Darstellung des positiven Randwinkels wird ersichtlich, daß die Resultierende der Grenzflächenspannungen senkrecht zur Oberfläche steht.

2. beginnend vom ersten definierten Wert (bei Gleichheit von Dividend und Divisor  $\sigma_{23} = \sigma_{13} - \sigma_{12}$ ), bei dem Winkel eben Null ist, im Falle  $\sigma_{23} > \sigma_{13} - \sigma_{12}$  dieser Randwinkel allmählich sehr große Werte (bis  $90^\circ$ ) annimmt, m. a. W.: der Tropfen wird zu einer sehr flachen Schicht ausgezogen, und es wird kein Meniskus beobachtet (das kann bis einer monomolekularen Schicht gehen).
3. Im Falle  $\sigma_{13} > \sigma_{12}$  der Cosinus negativ, der Randwinkel  $\Theta$  muß also größer als  $90^\circ$  werden (z. B. für Hg  $138^\circ$ ).

### 8.2.1 Benetzung

Ist  $\sigma_{13}$  also größer als  $\sigma_{12}$ , wird  $\cos \Theta > 0$ , und der Winkel wird spitz. Der Flüssigkeitsrand wird angehoben, der *Meniskus* ist konkav, die Oberfläche wird benetzt (Fall Wasser auf Glas).

Ist  $\sigma_{13}$  dagegen kleiner als  $\sigma_{12}$ , wird  $\cos \Theta < 0$ , und der Winkel wird stumpf. Der Flüssigkeitsrand wird abgesenkt, der *Meniskus* ist konvex, die Oberfläche wird nicht benetzt (Fall Quecksilber auf Glas).

## 8.3 Kapillarkräfte

### 8.3.1 Kräfte auf einer Kugeloberfläche

Die allgemeingültige Aussage über das thermodynamische Gleichgewicht muß dann modifiziert werden, wenn der Einfluß von Oberflächenerscheinungen berücksichtigt werden muß. Wie wir eben gesehen haben, ist das dann der Fall, wenn der Anteil der die Oberfläche konstituierenden Molekeln einen wesentlichen Teil der Gesamtzahl der Molekeln ausmacht.

Wenn also eine Kraft wirkt, die die Oberfläche zu verkleinern versucht, dann wirkt also von außen ein Druck, der *Oberflächendruck*  $p_O$ ; und der Druck im Innern ist größer als außen, was mit der differentiellen Form der Gl. (8.1)

$$dU_O = \sigma dA = p_O dV, \quad (8.3)$$

ergibt. Im Idealfall der Abwesenheit der Schwerkraft ist  $O = 4\pi r^2$  und  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ , also  $dO = 8\pi r dr$  und  $dV = 4\pi r^2 dr$  und

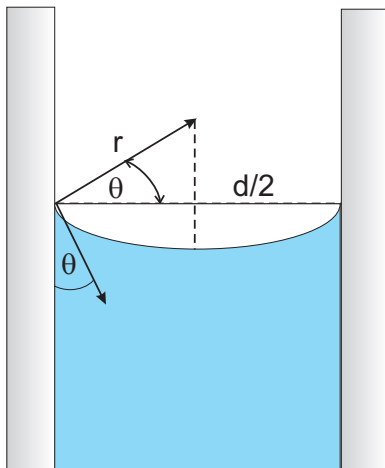
$$p_O = \frac{2\sigma}{r} \quad (6.4)$$

(diese Gleichung wird oft als LAPLACE-Gleichung bezeichnet), dabei ist der Oberflächendruck dort positiv, wo eine konvexe Oberfläche vorliegt (Fall der Seifenblase, Fall der Hg-Kapillare).  $p_O$  geht für  $r \rightarrow \infty$  gegen Null und ist andererseits um so größer, je kleiner der Krümmungsradius ist: in kleinen Seifenblasen (auch Luftballons) herrscht ein größerer Überdruck als in großen. Dementsprechend benötigt man mehr Kraft am Anfang des Ballonaufblasens, und bei zwei kommunizierenden Ballons bläst der kleinere den größeren auf.

### 8.3.2 Kräfte in einer Kapillare

Der Randwinkel ist für Wasser in Glas (oder in Pflanzenkapillaren) spitz, also ist der Druck in der Flüssigkeit um die Größe  $p_O$  niedriger als in der umgebenden Luft. Folglich wird die unter dem Einfluß des auf die Oberfläche wirkenden Luftdrucks der Pegel in der Kapillare solange ansteigen, bis (Abb. 8.3)

$$p_O = \rho gh. \quad (8.5)$$



**Abb. 8.3.** Der Meniskus in einer Kapillare kann als Teil der Oberfläche einer Kugel betrachtet werden, der über  $\frac{1}{2}d = r \cos \Theta$  mit dem Durchmesser der Kapillare zusammenhängt.

Mit Gl. (8.5) wird damit für die Steighöhe

$$p_O = \rho gh = \frac{2\sigma}{r} = \frac{4\sigma \cos \Theta}{d} \Rightarrow h = \frac{4\sigma \cos \Theta}{\rho gd}. \quad (8.6)$$

### 8.3.3 Kräfte zwischen zwei Glasplatten

In einem Hohlzylinder der Querschnittsfläche  $\pi r^2$  und der Höhe  $h$  ist die Oberfläche  $O = 2\pi rh$  und das Volumen  $V = \pi r^2 h$ ; damit wird aus Gl. (8.2)

$$p_O = \frac{\sigma}{r}. \quad (8.7)$$

Analog der eben angestellten Betrachtung ziehen sich auch zwei parallele Glasplatten an, zwischen denen sich ein Flüssigkeitsfilm befindet, dessen Seitenflächen mit der Luft in Berührung stehen, wenn der Randwinkel spitz ist. Bei genügend kleinem Zwischenraum kann nämlich jeder kleine Teil des Meniskus als Teil der Oberfläche eines Zylinders mit dem Radius  $r$  aufgefaßt werden. Nach Abb. 8.2 ist der Zusammenhang zwischen Radius und Abstand auch für dieses Problem gegeben durch  $\frac{1}{2}d = r \cos \Theta$ , folglich ist der Unterdruck in der Flüssigkeit

$$p_O = \frac{\sigma}{r} = \frac{2\sigma \cos \Theta}{d}, \quad (8.8)$$

und die Kraft, mit der sich die Platten anziehen, ist damit ihrer Fläche direkt und ihrem Abstand umgekehrt proportional:

$$F = \frac{2\sigma \cos \Theta A}{d}. \quad (8.9)$$

Glasplatten, die durch eine Wasserschicht von  $1 \mu\text{m}$  Dicke voneinander getrennt sind, üben z. B. einen Druck von  $1 \frac{1}{2}$  bar aufeinander aus.

### 8.3.4 Dampfspannung über einer gekrümmten Oberfläche

Bei ebenen Oberflächen einer Flüssigkeit ist die Dampfspannung oder der Dampfdruck ausschließlich eine Funktion der Temperatur. Dies gilt nicht für stark gekrümmte Oberflächen. Nach Gl. (8.6) gilt für die Steighöhe in einer Kapillare ( $\rho_{\text{fl}}$ : Flüssigkeitsdichte,  $r$ : Radius der Kugel, deren Oberfläche den Meniskus enthält)

$$h = \frac{2\sigma}{\rho_{\text{fl}} r g}, \quad (8.10)$$

andererseits wissen wir aus der Mechanik, daß der Druck eines Dampfes nach

$$\Delta p = \rho_{\text{D}} g h \quad (8.11)$$

abnimmt. Folglich ist die Druckzunahme über einer konvexen Kugel

$$\Delta p = \frac{2\sigma \rho_{\text{D}}}{r \rho_{\text{fl}}}. \quad (8.12)$$

Natur der Überhitzung und Unterkühlung, Nebelkammer.

## 8.4 Aufgaben und Lösungen

**Aufgabe 8.1** Bei einer Oberflächenspannung  $\sigma$  von für reines Wasser: welches Volumen kann ein Tropfen haben, der aus einer Leitung mit 2 mm Durchmesser tropft?

**Lösung.** Der Tropfen hängt am Rohr mit der Kraft

$$F = \sigma \cdot U = 2\pi r \sigma = mg = \rho V g. \quad (1)$$

Damit ergibt sich ein Volumen von etwa 0,045 ml.

# 9 Ausgleichsprozesse

## 9.1 Diffusion

In einer Lösung, deren Konzentration sich von Ort zu Ort ändert, finden Durchmischungsprozesse statt, da die Molekeln der gelösten Substanz durch die chaotische Wärmebewegung sich von Orten höherer Konzentration nach Orten niedrigerer Konzentration bewegen, bis die Lösung überall dieselbe Zusammensetzung aufweist. Dieser Prozeß wird *Diffusion* genannt, und wir schreiben für die Dichte des Diffusionsstroms:

$$j = -D\nabla c, \quad (9.1)$$

mit  $D$  dem Diffusionskoeffizienten, der die Dimension

$$[D] = \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \quad (9.2)$$

aufweist und damit die gleiche Dimension wie die kinematische Zähigkeit, mit der wir die Diffusion der Geschwindigkeit durch eine Flüssigkeit beschrieben haben. Die Flüssigkeit bleibt dabei insgesamt in Ruhe.

## 9.2 Wärmeleitung und Wärmeleitfähigkeit

Mit der Diffusion verwandt ist der Prozeß der Wärmeleitung. Nach dem thermodynamischen Stabilitätskriterium werden in einem System Temperaturunterschiede durch einen Wärmefluß ausgeglichen. Dabei stoßen Moleküle der stärker erwärmten Bereiche mit denen der benachbarten schwächer erwärmten zusammen und übertragen ihnen einen Teil ihrer Energie. Das Medium (System, Körper) bleibt auch hierbei selbst in Ruhe, wenn keine Druckunterschiede vorliegen, und wir definieren die Wärmestromdichte  $Q$ , die mit dem Temperaturgradienten über

$$Q = -\kappa \frac{dT}{dx} \quad (9.3)$$

zusammenhängt: der Wärmestrom ist der Richtung zunehmender Temperatur entgegengesetzt gerichtet, und die *Wärme fließt in der Richtung der abnehmenden Temperatur, und zwar so lange, bis sich die Temperaturen der verschiedenen Bereiche*

ausgeglichen haben.  $\kappa$  ist dabei die Wärmeleitfähigkeit. Wird die Wärmestromdichte in  $\text{J}/\text{m}^2\text{sec}$  gemessen, ergibt sich die Dimension von  $\kappa$  zu

$$[\kappa] = \frac{\text{J}}{\text{m sec K}}. \quad (9.4)$$

Weil die Temperaturänderung eines Körpers aber gleich der aufgenommenen (abgegebenen) Wärmemenge, dividiert durch seine Wärmekapazität, ist, wird die Geschwindigkeit des Temperatureausgleichs durch die Größe

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho C_p} \quad (9.5)$$

bestimmt ( $\rho$  die Dichte und  $C_p$  der Wärmekapazität pro Masseneinheit), die hier nach unserer Voraussetzung für konstanten Druck verwendet wird. Daher bezeichnen wir die Größe  $\chi$  als Temperaturleitfähigkeit. Sie hat die Dimension

$$[\chi] = \frac{\text{J}}{\text{m sec K}} \cdot \frac{\text{m}^3 \text{kg K}}{\text{kg J}} = \frac{\text{m}^2}{\text{sec}} \quad (9.6)$$

und stimmt mit derjenigen des Diffusionskoeffizienten überein.  $\chi$  hat also die Bedeutung eines Diffusionskoeffizienten der Temperatur.

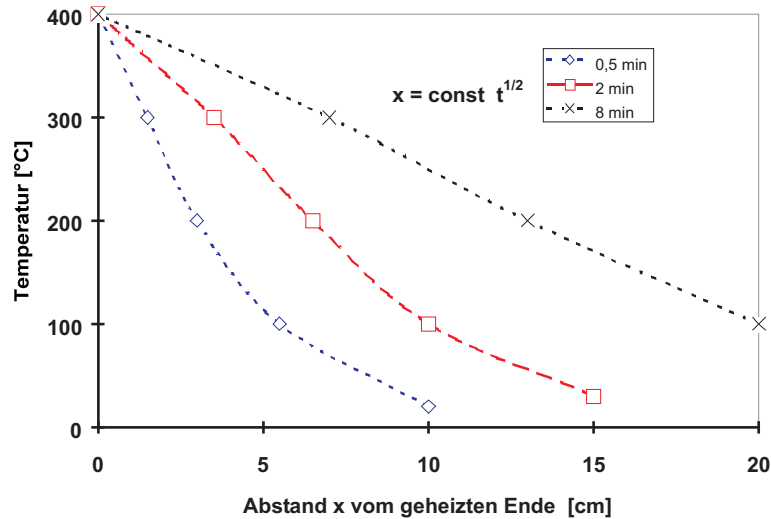
**Tabelle 9.1.** Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  für einige Substanzen bei Zimmertemperatur.

<i>Substanz</i>	$\kappa$ [J/m sec K]	<i>Substanz</i>	$\kappa$ [J/m sec K]
Wasser	0,6	Blei	35
Benzol	0,15	Eisen	75
Glas	0,4 – 0,8	Kupfer	380
		Silber	420

Man kann die Metalle deutlich von anderen Stoffen (Isolatoren) abgrenzen. Dies liegt an der großen Geschwindigkeit der „freien“ Elektronen in Metallen (etwa 1% der Lichtgeschwindigkeit), die die thermischen Geschwindigkeiten der Molekeln (Sammelbegriff für Atome und Moleküle), die zwischen 100 und 1000 m/sec liegen, bei weitem übertreffen.

### 9.3 Konvektion

Eine Durchmischung kann auch durch die Wirkung des Schwerfeldes erreicht werden. So hat eine Lösung von Kupfersulfat eine höhere Dichte als Wasser. Schichtet man auf eine derartige blaue Lösung vorsichtig Wasser, findet durch Diffusion ein langsamer Konzentrationsausgleich statt. Gießt man dagegen eine Lösung von Kupfersulfat vorsichtig auf Wasser, sinkt die blaue Lösung wesentlich schneller nach unten, während



**Abb. 9.1.** Nichtstationäre Wärmeleitung in einem runden Eisenstab (8 mm Durchmesser, 1 m Länge): Wie schnell kommt eine bestimmte Temperatur im Stab voran? Es braucht größenordnungsmäßig Minuten, bis sich ein stationäres Gleichgewicht einstellt.

Wasser aufsteigt (*Konvektion*). Bedingt ist dies durch schlechte Wärmeleitfähigkeiten, so daß auf- und absteigende Massen nur wenig Wärme mit der dann neuen Umgebung austauschen können. Dies ist insbesondere für Gase der Fall (Schornstein, (adiabatische) Schichtungen der Erdatmosphäre).

## 9.4 Ausgleichszeit und Random Walk

In einer Flüssigkeit mit Konzentrationsgradienten finden also auf Grund der Diffusion Ausgleichsprozesse statt. Was ist deren zeitliche Größenordnung, oder von welchen Größen hängt diese Ausgleichszeit ab? Mögliche Einflußgrößen sind die

1. Konzentration  $c$ , der
2. Diffusionskoeffizient  $D$  und
3. Abmessungen des Gebiets mit Konzentrationsschwankungen, linear also  $L$ .

Die erste Variable, die Konzentration selbst, kann das nicht sein, denn je höher die Unterschiede der Konzentration, je steiler also der Gradient, umso größer die Dichte des Diffusionsstroms. Als einzige Größen bleiben also  $D$  und  $L$ , und die einzige Kombination dieser Größen, um die Dimension der Zeit zu erhalten ist

$$t \propto \frac{L^2}{D} \Rightarrow L \propto \sqrt{Dt}. \quad (9.7)$$

Das ist die Gleichung für den *Random Walk*. Obwohl die Bewegung der Molekeln innerhalb der Flüssigkeit vollständig chaotisch ist, erreichen also nach einer gewissen Zeit  $t$  bei gegebenem  $D$  im Mittel das Ziel  $L$ , das also als der mittlere Abstand anzusehen ist, um den sich *jede* Molekel in der Zeit  $t$  von der Anfangslage entfernt hat.

## 9.5 Aufgaben und Lösungen

**Aufgabe 9.1** Bestimmen Sie die Gleichung für den *Random Walk* unter der Annahme, daß jeder Stoß eine Umlenkung um  $90^\circ$  zur Folge hat. Zeigen Sie das für 2, 3 und 4 Stöße und schließen Sie dann auf  $n$ !

**Lösung.** Zwei Weglängen bringen nach PYTHAGORAS

$$\Delta x = \lambda\sqrt{2}, \quad (1)$$

drei Weglängen

$$\Delta x = \lambda\sqrt{3}, \quad (2)$$

was die Raumdiagonale in einem Kubus ist, folglich  $n$  Stöße

$$\Delta x = \lambda\sqrt{n}. \quad (3)$$

Die Zeitdauer dafür ist

$$t = n\frac{\lambda}{v} \Rightarrow n = \frac{tv}{\lambda}, \quad (4)$$

woraus sich eine Wegstrecke von

$$\Delta x = \sqrt{tv\lambda} \quad (5)$$

ergibt.

## 10 Vermischte Aufgaben

**Aufgabe 10.1** Die VAN-DER-WAALS-Gleichung berücksichtigt die zwischenmolekularen Kräfte durch den Binnendruck. Was hat das für Konsequenzen für die Energiebilanz?

**Lösung.** Ein ideales Gas verrichtet die Arbeit  $-pdV$ ; ein reales Gas noch zusätzlich gegen den Binnendruck

$$E_{\text{pot}} = \int_{V_1}^{\infty} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = - \int_{V_1}^{\infty} \frac{a}{V^2} dV = -\frac{a}{V_1}. \quad (1)$$

Damit führt eine Vergrößerung des Volumens zu einer Erhöhung der Inneren Energie des Systems. Daher muß ein reales Gas bei einer Expansion nicht nur gegen den äußeren Druck Arbeit leisten, sondern auch gegen den Binnendruck.

**Aufgabe 10.2** Zeigen Sie, wie sich die für isotherme Schichtung abgeleitete Barometerformel verändert, wenn eine adiabatische Schichtung angenommen wird! Weisen Sie insbesondere nach, daß eine Temperaturabnahme mit steigender Höhe zwangsläufig ist!

**Lösung.** Der Ansatz für die Barometerformel lautet bei isothermer Schichtung

$$dp = -\rho g dh \quad (1)$$

bzw. mit Gl. (1.8/9) aus dem Skript  $[\nu = \frac{m}{M} \wedge \rho = \frac{pM}{RT}]$

$$dp = -\frac{pM}{RT} g dh \quad (2)$$

oder

$$\frac{dp}{p} = d \ln p = -\frac{Mg}{RT} dh. \quad (3)$$

Für einen adiabatischen Prozeß ist mit der Gl. (3.37)  $[c_V dT + p dV = 0]$  für  $\nu = 1$  Mol

$$c_V \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}. \quad (4)$$

Beachten wir

$$V = \frac{RT}{p} \Rightarrow dV = -\frac{RT}{p^2} dp, \quad (5)$$

wird daraus

$$c_V \frac{dT}{T} = R \frac{dp}{p} \quad (6)$$

und wir können diese Gleichung umschreiben zu ( $R = c_p - c_V$ )

$$\frac{dT}{T} = (\gamma - 1) \frac{dp}{p}. \quad (7)$$

Gleichsetzen mit Gl. (3) liefert

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{Mg}{RT} dh \quad (8)$$

bzw.

$$dT = -(\gamma - 1) \frac{Mg}{R} dh : \quad (9)$$

Die Temperatur nimmt linear mit der Höhe ab. Für einen linearen Temperaturgradienten

$$T - T_0 = a(h - h_0) \quad (9)$$

wird damit aus der rechten Seite der Gl. (3)

$$\frac{Mg}{R} \int_{h_0}^h \frac{dh}{T_0 - a(h - h_0)}. \quad (10)$$

Die Lösung des Integrals ist elementar und liefert

$$-\frac{1}{a} \ln \left( \frac{T_0 - a(h - h_0)}{T_0} \right) \quad (11)$$

insgesamt also

$$\ln \frac{p(h)}{p(h_0)} = \frac{Mg}{R} \frac{1}{a} \ln \frac{T_0 - a(h - h_0)}{T_0} \quad (12)$$

oder

$$p(h) = p(h_0) \left( 1 - \frac{a(h - h_0)}{T_0} \right)^{\frac{Mg}{Ra}}. \quad (13)$$

**Aufgabe 10.3** Untersuchen Sie die Vorgänge bei der adiabatischen Entspannung von Wasserdampf (Aufstieg in der Atmosphäre)! Daten:

1.  $p_1 = 1,96 \text{ MPa}$ ,  $T_1 = 333 \text{ K}$ ,  $\Delta H_{\text{Verd}} = 2,61 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$ ;
2.  $p_2 = 0,196 \text{ MPa}$ ,  $T_2 = 290 \text{ K}$ ,  $\Delta H_{\text{Verd}} = 2,53 \cdot 10^5 \text{ J/kg}$ ;
3.  $\Delta H_{\text{Verd}} = 2,45 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$  bei  $290 \text{ K}$ .

Bestimmen Sie die prozentuale Menge, die sich als Nebel unter Wolkenbildung abscheidet!

**Lösung.** Beim Aufstieg wird ein Teil  $x$  des Wasserdampfes in Nebel umgewandelt. Folglich reduziert sich die Dampfmenge von  $m$  auf  $m(1-x)$ . Die Entropie des Wasserdampfes bei der Temperatur  $T_2$  ist folglich nur noch  $S_2' = (1-x)S_2$ . Dazu ist Wasser mit der Masse  $mx$  gebildet worden, die bei der Temperatur  $T_2$  die Entropie  $xS_2''$ . Wegen Adiabasie besteht kein Wärmeaustausch, folglich sind die Entropien vorher und nachher gleich:

$$S_1 = (1-x)S_2 + xS_2'' \quad (1)$$

$$S_2(\text{Dampf}) = S_2'(\text{Wasser}) + \frac{\Delta H_{\text{Verd}}}{T_2}m \quad (2)$$

$$x = \frac{S_2 - S_1}{m} \left( \frac{\Delta H_{\text{Verd}}}{T_2} \right)^{-1} \quad (3)$$

Wir bestimmen als nächstes die Entropie des Wasserdampfes bei den beiden Temperaturen:

$$\frac{S_1}{m} = 7,91 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kgK}}, \quad (4)$$

$$\frac{S_2}{m} = 8,71 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kgK}}, \quad (5)$$

woraus für  $x$  folgt:

$$x = 0,095 : \quad (6)$$

Etwa 10 % sind als Nebel ausgefallen!

**Aufgabe 10.4** Beschreiben Sie das Verhalten eines idealen und eines realen Gases bei einer irreversiblen, adiabatischen Entspannung vom Druck  $p_1$  nach  $p_2$ . In Ihrer Argumentation sollten enthalten sein: Innere Energie  $U$ , potentielle Energie  $V$ , kinetische Energie  $T$ , und die beiden Fälle Abkühlung und Erwärmung. Beschreiben Sie den Unterschied zum Joule-Thomson-Effekt! Ist das System adiabatisch isoliert, oder wird isotherm verfahren?

**Lösung.** Bei einem adiabatischen Vorgang wird mit der Umgebung keine Wärme ausgetauscht, d. h.  $\delta Q = 0$ . Bei einem irreversiblen Vorgang wird an der Umgebung

keine Arbeit verrichtet, und umgekehrt verrichtet die Umgebung auch keine Arbeit am System  $\Rightarrow \delta W = 0$ . Daraus folgt  $dU = 0$ . Die Innere Energie eines idealen Gases hängt nur von der Temperatur ab, also bleibt bei konstanter Innerer Energie die Temperatur konstant. Dieser Vorgang ist diskontinuierlich, er beginnt und hat ein Ende.

Im realen Gas nimmt die potentielle Energie der Molekeln bei Entspannung auf den Druck  $p_2 < p_1$  zu, da sich deren Abstand vergrößert. Wir wandern auf einer Potentialkurve (LJ- oder Morsepotential) rechts vom Minimum nach oben. Da die Innere Energie konstant bleibt, muß sich die kinetische Energie verringern. Das ist gleichbedeutend mit einer Abnahme der Temperatur.

Bei sehr hohen Ausgangsdrücken befinden wir uns weit links vom Potentialminimum. Also wird bei Vergrößerung des Abstands zwischen den Molekeln die innere Energie abnehmen, die kinetische Energie folglich zunehmen  $\Rightarrow$  Erhöhung der Temperatur.

Beim Joule-Thomson-Versuch wird bei konstanter Enthalpie in einem adiabatisch isolierten System ( $\delta Q = 0$ ) gearbeitet ( $dH = 0$ ), in dem dauernd eine konstante Druckdifferenz aufrechterhalten wird, um eine konstante Strömung zu gewährleisten. Dieser Prozeß läuft kontinuierlich, dafür ist die Temperaturdifferenz einfacher meßbar als bei der diskontinuierlichen Entspannung, bei der  $U$  konstant bleibt, aber der experimentelle Aufwand ist höher.

# Literaturverzeichnis

- [1] G.M. Barrow: *Physikalische Chemie*, Teil 1, Bohmann-Vieweg, Braunschweig, 1966, S. 23
- [2] Bergmann/Schäfer: *Lehrbuch der Experimentalphysik: Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, S. 16
- [3] C.E. Mortimer: *Das Basiswissen der Chemie*, 6. Auflage, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1996, S. 160
- [4] G. Waddington *et al.*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 22 (1947)
- [5] A. Sommerfeld: *Vorlesungen über Theoretische Physik V*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1965, §29, S. 181
- [6] A. Sommerfeld: *ibid*, §, S.21