

Thermodynamik Zusammenfassung

2010

Patrick Steinmüller

14. Oktober 2010

Dieses Script stellt eine inhaltliche Ergänzung meines Vortrages, welchen ich im Rahmen des Orpheus Seminars in Rostock (2010) hielt, dar und umfasst alle im Vortrag angesprochenen Themengebiete und noch vieles mehr. Ich erhebe keinerlei Anspruch auf Richtigkeit, Vollständigkeit und Verlässlichkeit der gegebenen Informationen und übernehme auch keine Haftung für etwaige Nachteile und Schäden, die aus der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen resultieren. Es steht unter der Lizenz der Creative Commons.  v3.0.

Inhaltsverzeichnis

1. Feste und flüssige Körper unter Einfluss von Temperaturänderung	2
2. Wärmeleitung und Strahlung	4
2.1. Wärmeleitung	4
2.2. Wärmestrahlung	7
3. Phänomenologie der idealen Gase	8
3.1. makroskopische Zustandsgrößen	8
3.2. Zustandsänderungen	9
3.2.1. Zustände und elementare Zustandsänderungen	9
3.2.2. Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik	11
4. Prozesse und Kreisprozesse	13
4.1. Isobarer Prozess, $p = const.$	13

4.2. Isochorer Prozess, $V = const.$	13
4.3. Isothermer Prozess, $T = const.$	14
4.4. Adiabatischer Prozess, $\delta Q = 0$	14
4.5. Polytrope Prozesse, $pV^\beta = const.$	15
4.6. Allgemeiner Kreisprozess und Thermodynamischer Wirkungsgrad . .	15
4.7. Carnot-Prozess und Carnot Wirkungsgrad	16
4.8. Stirling Motor und Stirling Prozess	18
5. kinetische Gastheorie	19
5.1. Anspruch und Axiome	19
5.2. statistische Begründung von Druck, Energie und Temperatur	20
5.3. Freiheitsgrade	22
5.4. Maxwell-Boltzmann-Verteilung	24
5.4.1. Wahrscheinlichkeitsdichten	24
5.4.2. Ableitung	24
5.4.3. Anwendungen und Grenzen der MBV mit äußerem Potential	28
6. Reversibilität und Irreversibilität	29
6.1. Reversibilität auf makroskopischer Skala	29
6.2. Wärmekraft- und Kältemaschinen	31
6.3. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik	31
6.4. Anmerkungen zu thermodynamischen Potentialen	32
6.5. Berechnung von Wärmen	34
A. Aufgaben	35
B. Danksagung	36

1. Feste und flüssige Körper unter Einfluss von Temperaturänderung

Um das thermische Verhalten fester und flüssiger Körper zu verstehen, betrachte man einen Körper zu einer bestimmten Anfangstemperatur T_0 . Durch einen Prozess erwärme sich dieser um δT . Das Ergebnis ist eine Längen-, Flächen- und Volumenänderung. Nun betrachten wir die Längenänderung. Angenommen der Körper ist eindimensional und hat die Ausgangslänge l_0 , dann lässt sich folgender Zusammenhang zeigen: $\delta L \propto L_0 \delta T$. Weshalb sich ein Längenänderungsgesetz aufstellen lässt:

$L' \approx L_0(1+\alpha\Delta T)$. Dieses Gesetz ist vorerst rein empirischer Natur. Die Bestimmung der Proportionalitätskonstanten α , wird sich als abhängig von der Ausgangstemperatur erweisen:

Denn erwärmt sich ein Körper in zwei Schritten jeweils um ΔT , so würde sich im ersten Schritt eine Längenänderung $\Delta L_1 = \alpha L_0 \Delta T$ ergeben und im zweiten Schritt: $\Delta L_2 = \alpha(L_0 + \Delta L_1)\Delta T$, woraus folgt: $\Delta L_{ges} = \alpha L_0 \Delta T + \alpha(L_0 + \alpha L_0 \Delta T)\Delta T = 2\alpha L_0 \Delta T + \alpha^2 L_0 \Delta T^2$. Eine einmalige Erwärmung um $2\Delta T$ würde also $\Delta L_{ges} = 2\alpha L_0 \Delta T$ bringen, was ein klarer Widerspruch ist. Das heißt α muss von der Ausgangstemperatur abhängen. Am besten wäre also die Kenntnis der Funktion $\alpha(T_0)$. Diese lässt sich aufstellen, wenn ein bestimmtes α zu einer bestimmten Ausgangstemperatur bekannt ist. Das heißt, wenn die Gesamtänderung der Temperatur gleich ist, so soll auch die Längenänderung gleich sein:

1 Lemma. *Es sei das Ausdehnungsgesetz: $\delta f \propto f_0 \delta T$ gegeben für $\frac{\delta f}{f_0} =: z \rightarrow 0$. Für die Proportionalitätskonstante gilt dann: $\xi(T_0 + \Delta T) = \frac{\xi(T_0)}{1 + \xi(T_0)(T_1 - T_0)}$.*

Beweis.

$$\begin{aligned} f_0 \xi(T_0)(\Delta T_1 + \Delta T_2) &= f_0 \xi(T_0) \Delta T_1 + (f_0 + f_0 \xi(T_0) \Delta T_1) \xi(T_0 + \Delta T_1) \Delta T_2 \\ \xi(T_0) &= (1 + \xi(T_0) \Delta T_1) \xi(T_0 + \Delta T_1) \\ \xi(T_0 + \Delta T) = \xi(T_1) &= \frac{\xi(T_0)}{1 + \xi(T_0)(T_1 - T_0)} \end{aligned} \quad (1)$$

□

Erscheint es nicht seltsam, dass Längen-, Flächen-, und Volumenausdehnungskoeffizienten recht getrennt voneinander betrachtet werden, obwohl sie ähnlichen Gesetzen gehorchen und zu den selben Körpern gehören? Als nächstes interessiert uns also ein Zusammenhang zwischen diesen drei stoffspezifischen Größen. In kartesischen Koordinaten können Körper als zusammengesetzt aus kleinen Quadern gedacht werden. Es soll nun sein:

$$\begin{aligned} F_0(\beta + 1)\delta T &= a_0 b_0 (1 + \alpha)^2 \delta T \\ V_0 = (\gamma + 1)\delta T &= a_0 b_0 c_0 (1 + \alpha)^3 \delta T \\ \Rightarrow \beta \approx 2\alpha &\quad \Rightarrow \gamma \approx 3\alpha \end{aligned} \quad (2)$$

Letzte Gleichung folgt aus der Bernoullischen Näherung (Bernoullische Ungleichung), da wir α mit recht als $\ll 1$ betrachten können.

Bei Flüssigkeiten gibt es auch Volumenausdehnungskoeffizienten die sich auch nach Gleichung 1 verhalten. Allerdings sind dort Längen-, und Flächenausdehnungs-

koeffizienten nicht sinnvoll zu definieren. Für Gase gibt es eine ganze Theorie über das Temperaturverhalten, die wir im folgenden besprechen wollen.

2. Wärmeleitung und Strahlung

2.1. Wärmeleitung

2 Definition. Der Wärmeinhalt eines Körpers ist direkt proportional zur Temperatur. Es gelte: $Q = mcT$, wobei c die auf die Masse bezogene spezifische Wärmekapazität ist.

Die Wärmeänderung eines Körpers, die er durch eine Temperaturänderung erfährt, ist $\delta Q = mc\delta T$. Da ein Körper im klassischen Sinne beim absoluten Temperaturnullpunkt (siehe unten) keinen Wärmeinhalt hat, ist der gesamte Wärmeinhalt $Q = mcT$. Diese Gleichung gilt allerdings nur für völlig homogene Körper. Für ein Volumenelement d^3V ist der totale Wärmeinhalt: $d^3Q = (\rho cT)(\mathbf{r}, t)d^3V$.

Wir können uns einen festen Körper zusammengesetzt aus vielen kleinen thermodynamischen Einzelsystemen¹ vorstellen und damit das Skalarfeld $T(\mathbf{r})$ definieren. Uns interessiert vor allem, wie sich das Temperaturfeld in Abhängigkeit von Stoffkonstanten und Geometrie des Körpers mit der Zeit entwickelt. Dazu führen wir folgende Größe ein.

3 Definition. Der Wärmestrom $\mathbf{e} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t)d^2A$ gibt an, welche Leistung von einem Punkt \mathbf{r} eines Materials, in Richtung des Einheitsvektors \mathbf{e} durch die Fläche d^2A strömt. \mathbf{j} heißt hierbei Wärmestromdichte.

Die Wärmestromdichte beschreibt also wie der Wärmeaustausch zwischen den kleinen Einzelsystemen des Körpers funktioniert. Für die Leistungsbilanz gilt folgendes Lemma:

4 Lemma. Die Leistungsbilanz eines Gebietes G ist:

$$-\dot{Q} = P = \oint_{\partial G} d^2\mathbf{A} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t). \quad (3)$$

Beweis. Ergibt sich sofort aus der Definition von \mathbf{j} und der Tatsache, dass eine positive Leistung P zur Folge hat, dass sich der Wärmeinhalt in G reduziert, also $\dot{Q} = -P$. □

¹Ein th. System ist ein Raumbereich in dem sich Prozesse abspielen können. Sein Zustand wird über makroskopische Parameter bestimmt (s.u.). Ein System ist offen, wenn es Masse- und Energieaustausch zulässt, geschlossen wenn es nur Energieaustausch zulässt und abgeschlossen, wenn es weder Masse- und Energieaustausch zulässt.

Das Integral ist so zu verstehen, dass man auf der Oberfläche des Gebietes G einen normierten Oberflächennormalenvektor \mathbf{n} einführt. Eine Oberfläche im dreidimensionalen Raum ist immer zweidimensional. Es reichen zwei Variablen aus, um eine Position auf dieser zu bestimmen. Beispiel: Die Kugeloberfläche hat ein durch Breitengrad und Längengrad gebildetes Koordinatensystem, welches sogar noch orthogonal ist. Das Oberflächenelement d^2A wird nun aus den Tangentialvektoren $\mathbf{g}_\varphi = \frac{\partial \mathbf{r}(\varphi, \vartheta)}{\partial \varphi}$ und $\frac{\partial \mathbf{r}(\varphi, \vartheta)}{\partial \vartheta} = \mathbf{g}_\vartheta$ gebildet. $\mathbf{r}(\varphi, \vartheta)$ beschreibt Vektoren, die am Koordinatenursprung angeheftet, auf die Menge der Punkte zeigen, die die Oberfläche bildet. Es ist $\mathbf{n}d^2A = \mathbf{g}_\varphi \times \mathbf{g}_\vartheta d\varphi d\vartheta = \mathbf{n}|\mathbf{g}_\varphi \times \mathbf{g}_\vartheta|d\varphi d\vartheta$.

Experimentell ist folgendes nachgewiesen: Sei ein homogener Quader mit den Abmessungen a, b, c gegeben. An zwei gegenüberliegenden Seitenflächen wird jeweils die Temperatur T_1 und T_2 erzeugt. O.B.d.A. sei dieser Temperaturunterschied über der Kante b zu finden. Desweiteren sei die Situation stationär, das heißt, dass Temperaturfeld ändert sich nicht mehr. Dann ist die durch den Körper fließende Leistung proportional zur Seitenfläche $A = ac$ und proportional zu $-\frac{T_2 - T_1}{b}$ mit $b \rightarrow 0$ folgt: $P \propto -A\partial T x$ wenn das Koordinatensystem mit der x -Achse parallel zur Kante b gelegt wird. Tatsächlich ist nachgewiesen, dass für konstantes λ gilt: $\mathbf{j} = -\lambda \nabla T$.

5 Lemma. *Es gilt das Fouriersche Gesetz: $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -\lambda(\mathbf{r}, t)\nabla T(\mathbf{r}, t)^2$ beziehungsweise für konstante λ : $\mathbf{j} = -\lambda \nabla T$.*

Beweis. $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ gibt die Durchleitung von Wärmestrom durch den Punkt \mathbf{r} zur Zeit t an und ist direkt proportional zum äußeren Temperaturgradienten mit der lokalen Wärmeleitfähigkeit als Proportionalitätsfaktor. \square

6 Satz. *Es gilt die Wärmeleitungsgleichung:*

$$\frac{\partial(\rho c T)(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \lambda(\mathbf{r}, t)\nabla T(\mathbf{r}, t) + \eta(\mathbf{r}, t) \quad (4)$$

Beweis. Die Leistung die ein Gebiet G eines Materials verliert ist:

$$\iiint_G d^3V \frac{\partial(\rho c T)(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \eta(\mathbf{r}, t) = P = - \oint_{\partial G} d^2\mathbf{A} \cdot \mathbf{j} = \iiint_G d^3V \nabla \cdot \lambda(\mathbf{r}, t)\nabla T(\mathbf{r}, t)$$

²Das Symbol ∇ bezeichnet den Gradienten. Der Gradient bezeichnet die Ableitung einer Funktion mehrerer Veränderlicher (ungenau). Man kann ihn über die Richtungsableitung $D_{\mathbf{e}}f = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{f(\mathbf{r}+t\mathbf{e})-f(\mathbf{r})}{t} =: \mathbf{e} \cdot \nabla f$; $f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ einführen, wobei \mathbf{e} ein beliebiger Einheitsvektor ist. Es wird also eine Gerade von \mathbf{r} entlang \mathbf{e} durch den Definitionsraum von f gelegt und geschaut wie groß der Anstieg von f entlang dieser Geraden ist. Wird $D_{\mathbf{e}}f$ maximal, dann muss $\mathbf{e} \parallel \nabla f$ gelten (sonst könnte die Ableitung noch größer werden). Hieraus folgt für kartesische Koordinaten: $\nabla f = \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial z}$.

Was mittels des Satz von Gaus folgt. Es folgt:

$$\frac{\partial(\rho c T)(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \eta(\mathbf{r}, t) = \nabla \cdot \lambda(\mathbf{r}, t) \nabla T(\mathbf{r}, t)$$

□

7 Korollar. Für konstantes λ, c, ρ gilt vereinfacht sich die Wärmeleitungsgleichung zu:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T(\mathbf{r}, t) + \frac{\eta(\mathbf{r}, t)}{\rho c}; \Delta = \nabla \cdot \nabla \quad (5)$$

Liegen keine Wärmequellen innerhalb des Körpers vor, ist also $\eta \equiv 0$ und ist weiter ein stationärer Zustand erreicht, also $\frac{\partial T}{\partial t} \equiv 0$, dann ist:

$$0 = \Delta T.$$

Dies ist das was im Auswahlverfahren wirklich oft vorkommt. Stationäre Fälle betrachten. Wir wollen das nun ausgewählt tun. Oftmals hat man Zylindersymmetrische Probleme aus denen dann folgt, dass für das Temperaturfeld in Zylinderkoordinaten gilt: $\frac{\partial T}{\partial \phi} = 0$. Der Laplace-Operator hat in Zylinderkoordinaten die Form:

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

Angewandt auf unser Problem ergibt das:

$$0 = \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right)$$

Meist ist noch eine zusätzliche Bedingung gegeben, die $\frac{\partial T}{\partial z} = 0$ oder $\frac{\partial T}{\partial r} = 0$ impliziert. Wenn nicht so versuche man einen Separationsansatz: $T = \Phi(r)\Psi(z)$:

$$\Phi(r) \frac{\partial^2 \Psi(z)}{\partial z^2} = -k^2 = -\Psi(z) \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \Phi(r)}{\partial \rho} \right)$$

Bei Kugelsymmetrie wird sofort $\frac{\partial T}{\partial \varphi} = \frac{\partial T}{\partial \theta} = 0$ impliziert und die zu lösende Differentialgleichung wird zu:

$$0 = \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right)$$

Dies ist elementar durchführbar und zeigt einem an, dass es meistens ausreichend ist, im Fouriersgesetz zu Kugelkoordinaten überzugehen:

$$\mathbf{j}(r) = j(r) \mathbf{e}_r = -\lambda \frac{\partial T(r)}{\partial \mathbf{e}_r} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \mathbf{e}_r$$

Wobei die Wärmebilanz des Gebietes von 0 bis R durch:

$$P = 4\pi R^2 j(R) = -\lambda \frac{\partial T}{\partial R} 4\pi R^2$$

gegeben ist.

2.2. Wärmestrahlung

Dieses Gebiet kann nur qualitativ und quantitativ ohne Herleitungen und Beweise behandelt werden. Anfang des 19. Jahrhunderts hat Plank sein berühmtes Strahlungsgesetz aufgestellt, mit dem erstmals die beobachteten Abstrahlungsspektren von Körpern erklärt werden konnten. Dabei benutzte er die zur damaligen Zeit revolutionäre Quantenhypothese. Das Plancksche Strahlungsgesetz lautet (spektrale Strahlungsdichte):

$$\rho(f, T)df = \frac{8\pi hf^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{hf}{kT}\right) - 1} df \quad (6)$$

Die gesamte abgestrahlte Leistung, die ein schwarzer Körper je Quadratmeter seiner Oberfläche abgibt:

$$\begin{aligned} j &= \frac{\Delta s}{\Delta t} \left[\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\theta \sin\theta d\theta \right] \int_0^{\infty} \rho(f, T) df \\ j &= \frac{c}{4} \int_0^{\infty} \rho(f, T) df \\ j &= \underbrace{\frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3}}_{=: \sigma} T^4 \Rightarrow P = \sigma AT^4 \end{aligned} \quad (7)$$

Dies ist das Stefan-Boltzmann-Gesetz mit der Stefan-Boltzmann Konstante $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{K}^4 \text{m}^2}$. Mit dem Begriff schwarzer Körper werden diejenigen Körper bezeichnet, die jede elektromagnetische Strahlung absorbieren und diese dann auch wieder entsenden. Das heißt ein freier schwarzer Körper befindet sich in einem Strahlungsgleichgewicht mit seiner Umgebung:

$$P_{\text{erreicht}} = \sigma AT^4$$

Hierbei ist zu sagen, dass man oft annimmt, dass ein Körper seine Strahlung gleichmäßig über die Oberfläche verteilt abgibt. Dabei geht man aber schon von einer gleichmäßigen Form des Körpers aus. Bei kugelförmigen Körpern ist dies natürlich sofort gegeben. Bei unregelmäßigen Oberflächen, z.B. bei tiefen Einkerbungen, strahlen sich Oberflächenanteile gegenseitig an und verändern dadurch Ihre Temperatur.

Eine Beispielrechnung zur Anwendung des T^4 Gesetzes möchte ich geben. Die Strahlung, die uns von der Sonne je Quadratmeter erreicht, wird mit der Solarkonstante S bezeichnet. Nach dem Energieerhaltungssatz und dem Gausschen Hüllensatz, ist erstens die Leistung die von der Sonne isotrop abgestrahlt wird und die durch die Kugeloberfläche $4\pi r^2$ geht immer gleich und zweitens, gilt für die Intensität,

dass diese isotrop auf der ganzen Oberfläche verteilt ist. Somit wird die Solarkonstante definiert:

$$S = \frac{P}{4\pi r_{SE}^2}$$

wobei r_{SE} der mittlere Abstand Erde Sonne ist. Mithilfe des Sonnenradius lässt sich nun die Oberflächentemperatur bestimmen:

$$4\pi r_{SE} S = \sigma 4\pi r_s^2 T_s^4 \Rightarrow T_s = \sqrt[4]{\frac{S r_{SE}^2}{\sigma r_s^2}}$$

Da ein Schwarzer Körper über seine Oberfläche alle Strahlung emittiert und absorbiert, kann er Strahlung also auch nur über seine Oberfläche aufnehmen³. Das heißt ein im Weltall befindlicher schwarzer Körper nimmt von der Hintergrundstrahlung auch nur das auf was durch seine Oberfläche emittiert werden könnte, hätte er die Temperatur des interstellaren Raumes: $P_{\text{auf}} = \sigma A T_{\text{Hintergrund}}^4$. In einem System in dem eine Kugel konzentrisch im inneren einer größeren Kugel ist, wobei die größere Kugel die Leistung $P_A = \sigma 4\pi R^2 T_R^4$ aussendet, nimmt die kleinere Kugel lediglich $P_E = \sigma 4\pi r^2 T_r^4$ auf.

3. Phänomenologie der idealen Gase

3.1. makroskopische Zustandsgrößen

Bei der Untersuchung von Gasen treten vor allem drei Zustandsgrößen auf, die deren Verhalten auf makroskopischer Ebene stark beeinflussen, gar bestimmen. Das ist das Volumen V , der statische Druck p und die Temperatur T . Hierbei ist die makroskopische Definition von Druck und Temperatur sehr vage und wenig aussagekräftig. Die Bedeutung von Druck und Temperatur konnte erst im Nachhinein, bei der Entwicklung der kinetischen Gastheorie verstanden und weiter erklärt werden. Der statische Druck gibt an, welche Kraft das Gas auf einen bestimmten Bereich der Gefäßwand ausübt. Hierbei muss der statische Druck auf große Skalen nicht überall im Gas gleich sein. Wir beschränken uns hier allerdings auf kleine Gasgefäße, bei denen $p(\mathbf{r}) = \text{const.}$ gilt. Die Temperatur, gibt an wie heiß oder wie kalt ein Körper ist. Der Wert der Temperatur wurde an verschiedenen Skalen geeicht, bis Lord Kelvin eine geeignete Skala und den absoluten Temperaturnullpunkt fand. Bei der empirischen Untersuchung der Gase stellt man über einen großen Temperaturbereich folgende Zusammenhänge fest: $p \propto T$, wenn $V = \text{const.}$ und $V \propto T$, wenn $p = \text{const.}$ und $p \propto V^{-1}$, wenn $T = \text{const.}$. Hierbei stellte Kelvin fest, dass bei

³Das klingt trivial, wird aber von vielen bei manchen Aufgaben vergessen!

$\vartheta = -273,15^\circ\text{C}$ sowohl p , als auch V beinahe Null werden. (Dies hat er bei der rückwertigen Verlängerung seiner Graphen festgestellt, damals hat er in einer anderen Skala gearbeitet, was dazu geführt hatte, dass er nur auf lineare Zusammenhänge kam.) Dies führte die Kelvin Skala und den Absoluten Nullpunkt ein, dient aber auch als Definition der idealen Gase:

8 Definition. Ein Gas ist genau dann ideal, wenn es kein Eigenvolumen und keinen Eigendruck besitzt, das heißt, wenn sowohl Druck als auch Volumen beim absoluten Temperaturnullpunkt verschwinden.

3.2. Zustandsänderungen

3.2.1. Zustände und elementare Zustandsänderungen

Wir haben schon zwei Arten von Zustandsänderungen kennengelernt. Einmal eine Temperaturerhöhung bei konstanten Volumen, einer isochoren Zustandsänderung und einmal eine Temperaturänderung bei konstantem Druck, einer isobaren Zustandsänderung. Für eine isochore Zustandsänderung wurde $\frac{p}{T} = \text{const.}$ gefunden. Für eine isobare Zustandsänderung $\frac{V}{T} = \text{const.}$ Für konstante Temperatur ergibt sich durch langsames komprimieren, dass $pV = \text{const.}$ gilt. Letztere Zustandsänderung heißt isotherm. Zustandsänderungen lassen sich sehr bequem durch ein p - V -Diagramm⁴ erfassen.

9 Satz. *Der makroskopische Zustand eines Gases ist durch das Tripel (p, V, T) vollständig bestimmt. Es ist weiterhin möglich auf beliebige Art und Weise von einem Punkt (p_0, V_0) nach (p_1, V_1) zu gelangen. Dafür gilt:*

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_n V_n}{T_n} = \text{const.} \quad (8)$$

Beweis. Wir beweisen zuerst die letzte Aussage. Wir können jederzeit vom Zustand (p_0, V_0, T_0) in einen Zustand (p_1, V_0, T') wechseln, indem wir einen isochoren Prozess durchführen. Für diesen galt: $\frac{p}{T} = \text{const} = \frac{p_0}{T_0} = \frac{p_1}{T'}$. Von dort aus ist es nun auch möglich in den Zustand (p_1, V_1, T_1) zu wechseln, in dem ein isobarer Prozess durchgeführt wird. Für diesen gilt $\frac{V_0}{T'} = \frac{V_1}{T_1}$. Dabei hätten diese Prozessschritte auch in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen werden können. Aus der letzten Gleichung folgt $T_1 = \frac{V_1 T'}{V_0}$, für T' setzen wir die isobare Gleichung ein: $T_1 = \frac{V_1 p_1 T_0}{p_0 V_0}$. Umgeschrieben ergibt das Gleichung (8).

Gibt es zwei Zustände (p_1, V_1, T_1) und (p_2, V_2, T_2) . So ist einfach zu überlegen, dass wir auf einer Geraden im p - V -Diagramm vom Zustand 1 zu Zustand 2 gelangen

⁴Oftmals, korrekterweise als V - p -Diagramm bezeichnet. V ist die Abszisse und p die Ordinate.

können. Bei einem isochoren Prozess wird nur Wärme zugeführt (Bei einem isobaren Prozess stehen zugeführte Wärme und wie wir unten sehen werden, verrichtete Arbeit in einem speziellen Verhältnis). Es ist einfach möglich zu jeder Ausdehnung des Gasvolumens genügend Wärme hinzuzuführen, sodass wir eine Gerade im p - V -Diagramm erzeugen. Wie das abzulaufen hat, kann mit den Mitteln im nächsten Abschnitt berechnet werden. Offenbar können wir ganz viele Zwischenstationen an Zuständen (p_i, V_i, T_i) einbauen und erreichen doch unseren gewünschten Endzustand. Hierbei ist zu beachten, dass wir den Prozess aus ganz vielen Geraden zusammensetzen, die in Extremfällen isochor und isobar sind. Für $n \rightarrow \infty$, wird unser Prozess immer besser angenähert und das Gas kann über beliebige Kurven von einem Zustand zu einem anderen gelangen⁵.

Diese Erläuterungen gelten allerdings nur für ideale Gase. Für reale Gase sieht das anders aus, da sie sowohl Eigenvolumen, als auch Eigendruck besitzen. Wir können aber reale Gase über große Temperaturbereiche als ideale Gase nähern. Dann macht es sogar keinen Unterschied welche Sorte Gas behandelt wird, denn $\frac{pV}{T} = \text{const.}$ für alle idealen Gase und somit auch für alle genäherten reellen Gase. Da wir mit der „Allgemeinen Zustandsgleichung“, wie Gleichung 8 auch genannt wird, aus Kenntnis zweier Größen die Dritte des Zustandstripels berechnen können, ist ein Gas im wesentlichen charakterisiert. Deshalb können wir auch sagen, dass das Tripel (p, V, T) unseren Zustand vollständig wiedergibt. \square

In einem Gas in dem die Größen p und T festgelegt sind, gilt ja $m \propto V$. Die Dichte bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ist aber immer noch stoffspezifisch und somit ist es die Masse, wenn das Tripel (p, V, T) festgelegt ist. Da aber $\text{const.} \propto V$ gilt, führen wir die Größe der Stoffmenge n ein in dem wir sagen: $\frac{T}{p}nR = V$ mit der Proportionalitätskonstanten $\frac{T}{p}$. Da aber in einer geschlossenen Gasmenge⁶ für $\frac{pV}{T}$ immer derselbe Wert herauskommt, gilt $\frac{pV}{T} = nR$. Im Moment kann man den Faktor R noch beliebig wählen. Mit einer anderen Definition der Stoffmenge, die wir erst unter statistischen Gesichtspunkten kennenlernen werden, lässt sich R experimentell bestimmen. Die Einheit der Stoffmenge, sei bis auf weiteres 1mol . Sie gibt also die Menge eines Gases an und ist nicht stoffspezifisch, weshalb die konstante R als universelle Gaskonstante bezeichnet wird und die Zustandsgleichung wie folgt definiert wird:

⁵Bezüglich der Größen p, V, T . Der Zustand der Umgebung hängt maßgeblich von der Prozessführung ab.

⁶Kein Austausch von Masse mit der Umgebung.

10 Definition.

$$pV = nRT, R = 8,314472 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}} \quad (9)$$

3.2.2. Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

11 Lemma. *Die Arbeit, die von einem Gas verrichtet wird ist:*

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} dV p \quad (10)$$

Beweis. Aus der klassischen Mechanik her ist die Arbeit die an einem Massepunkt verrichtet wird:

$$W = \int_{P_1}^{P_2} ds \cdot \mathbf{F}(s).$$

Wir können das für ein Flächenelement $d^2\mathbf{A}$ formulieren. Es gelte dann $d^2\mathbf{F} = pd^2\mathbf{A}$ und $d^3W = pd^2\mathbf{A} \cdot d\mathbf{s}$. Nur wenn sich das Gas in Richtung der Oberflächennormalen ausdehnt, wird Arbeit verrichtet. Wir erhalten also: $dW = \int_{\partial V} d\mathbf{A} \cdot p d\mathbf{s}$. Es lässt sich zeigen, dass eine Verschiebung parallel zum Normalenvektor nicht in einer Volumenänderung resultiert, weshalb geschrieben werden kann: $dW = pAd\mathbf{s} = pdV$. Wenn das Gas Arbeit verrichtet, verringert sich seine Gesamtenergie, somit führen wir noch ein Minus ein, weil wir die verrichtete Arbeit zukünftig aus Sicht des Gases betrachten und wir erhalten obige Formel. \square

Anmerkung: Hier muss noch dazu gesagt werden, dass sogenannte quasistationäre Zustände betrachtet werden, dass heißt die Ausdehnung findet so langsam statt, dass der Druck und die Temperatur überall im Gasvolumen diesselben sind und die Veränderung der Schwerpunktsgeschwindigkeit der Gasmenge in den meisten Fällen vernachlässigbar klein ist. Im Wesentlichen sollen Schallwellen bei nachfolgenden Betrachtungen keine Rolle spielen und alle Teile der Gasmenge befinden sich untereinander im thermischen Gleichgewicht.

12 Lemma. *Der gesamte Energieinhalt eines idealen Gases im Zustand (p, V, T) ist:*

$$Q = \rho V c_V T. \quad (11)$$

Wobei c_V , die auf die Masse bezogene Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist.

Beweis. Wenn wir das Volumen eines Gases konstant halten, und es erwärmen, so expandiert es nicht und verrichtet somit keine Arbeit. Das heißt, wir können den totalen Wärmeinhalt eines Gases, ähnlich dem eines Festkörpers mit $Q = \rho V c_V T$ definieren. Da bei einem isochoren Prozess das Volumen nicht geändert wird, bleibt

die Dichte konstant. So gilt mit $V = nR\frac{T}{p}$, da $\frac{p}{T}$ für isochore Prozesse ebenfalls konstant ist: $Q = \rho R \underbrace{\frac{T}{p} c_V}_{=: C_V} nT$. Wobei C_V die auf molare Größen bezogene spezifische

Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist. Wir können also die gesamte Energie die ein Gas enthält, die innere Energie, als diese Wärme Q auffassen. Das heißt $U = nC_V T = \frac{C_V}{R} nRT$. \square

13 Satz. *Es gilt nun:*

$$dU = dW + dQ. \quad (12)$$

Gleichung 12 heißt auch Erster Hauptsatz der Thermodynamik⁷.

Beweis. Da eine Änderung der inneren Energie immer zu einer Temperaturänderung führen muss, aber auch Arbeit verrichtet werden kann, diese beiden Teilschritte aber relativ unabhängig voneinander stattfinden können (beispielsweise ist es möglich Arbeit zu verrichten ohne Wärmeaustausch zu haben, oder eben die isochore Prozessführung), besteht eine Änderung der inneren Energie im wesentlichen aus zwei Bestandteilen: Einer Änderung des Wärmeinhalts, über Wärmeaustausch, und das Verrichten von Arbeit. \square

Es ist auch möglich die Änderung des Wärmeinhaltes bei einem isobaren Prozess anzugeben. Hier ist es aber so, dass durch eine Änderung der Wärme, vom Gas Arbeit verrichtet wird und sich somit wesentlich mehr Energie aufgebracht werden muss um die gleiche Temperaturänderung zu erreichen: $\delta Q = nC_p \delta T$ mit $C_p > C_V$ (Es ist auch hier wieder möglich von den auf die Masse bezogenen Wärmekapazitäten c_p auf molare Größen überzugehen, zum Beispiel, die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p). Folgende Betrachtung des ersten Hauptsatzes an einem isobaren Prozess möge das erhellen:

14 Lemma. *Es gilt: $R = C_p - C_V$.*

Beweis.

$$\begin{aligned} dU &= nC_V dT = -pdV + nC_p dT = dW + dQ \\ nC_V dT &= -nRT \frac{dV}{V} + nC_p dT \\ (C_p - C_V) \frac{dT}{T} &= R \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

⁷Die Details über vollständige und nichtvollständige Differentiale und Wegunabhängigkeiten, werden an dieser Stelle verschwiegen. Mehr Informationen enthält die Literatur, die im Anhang aufgeführt wurde.[3]

Nun integrieren wir von (p, V_0, T_0) bis (p, V_1, T_1) und denken daran, dass es sich um einen isobaren Prozess handelt mit $\frac{V_0}{T_0} = \frac{V_1}{T_1} = \text{const} \Rightarrow \ln\left(\frac{V_0}{V_1}\right) = \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right)$:

$$(C_p - C_V) \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right) = R \ln\left(\frac{V_0}{V_1}\right)$$

$$R = C_p - C_V$$

□

Mit der Definition $\kappa := \frac{C_p}{C_V}$, lässt sich die Innere Energie wie folgt aufschreiben:

$$U = \frac{1}{\kappa - 1} nRT \quad (13)$$

Der Grund warum das gemacht wird ist der, dass Gase im Wesentlichen drei verschiedene Werte für κ aufweisen und daher in drei Klassen unterteilt werden können.

4. Prozesse und Kreisprozesse

Die Diskussion der Grundlegenden fünf Prozesse ist nun recht einfach (Die Herleitungen kann man auch selbst zur Übung machen):

4.1. Isobarer Prozess, $p = \text{const.}$

Dieser wurde schon ausführlich behandelt:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} dV p(V) = -p_1(V_2 - V_1) \quad (14)$$

$$\delta Q = nC_p(T_2 - T_1) \quad (15)$$

$$\delta U = \frac{1}{\kappa - 1} nR(T_2 - T_1) = -p_1(V_2 - V_1) + nC_p(T_2 - T_1) \quad (16)$$

Diese Formeln stellen vor allem „Richtlinien“, mit der allgemeinen Zustandsgleichung 8 lassen diese sich in viele andere Formen überführen. Man muss selbst sehen, welche Form dem Problem gerade angemessen erscheint.

4.2. Isochorer Prozess, $V = \text{const.}$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2=V_1} dV p(V) = 0 \quad (17)$$

$$\delta Q = nC_V(T_2 - T_1) \quad (18)$$

$$\delta U = \frac{1}{\kappa - 1} nR(T_2 - T_1) = nC_V(T_2 - T_1) \quad (19)$$

4.3. Isothermer Prozess, $T = const.$

$$\delta U = \frac{1}{\kappa - 1} nR(T_2 - T_1) = 0 \quad (20)$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} dV p(V) = -p_1 V_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (21)$$

$$\delta Q = p_1 V_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (22)$$

4.4. Adiabatischer Prozess, $\delta Q = 0$

Dieser Prozess erfordert eine tiefgehendere Behandlung. Aus dem ersten Hauptsatz ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\kappa - 1} nR dT &= -pdV = -nR \frac{T}{V} dV \\ -\frac{1}{\kappa - 1} \frac{dT}{T} &= \frac{dV}{V} \\ \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{-\left(\frac{1}{\kappa-1}\right)} &= \frac{V_2}{V_1} \\ \frac{V}{\left(\frac{pV}{nR}\right)^{-\left(\frac{1}{\kappa-1}\right)}} &= const. \\ p^{\left(\frac{1}{\kappa-1}\right)} V^{1+\left(\frac{1}{\kappa-1}\right)} &= const. \\ pV^{\kappa-1+1} = pV^\kappa = pV \frac{C_p}{C_v} &= const. \end{aligned} \quad (23)$$

Ebenso gilt $VT^{\frac{1}{\kappa-1}} = const.$ und $pT^{-\frac{\kappa}{\kappa-1}} = const.$ Nun ist es eine reine Integrationsaufgabe die entsprechenden Gleichungen für die Arbeit zu finden:

$$\delta Q = 0 \quad (24)$$

$$W = -p_1 V_1^\kappa \int_{V_1}^{V_2} dV \frac{1}{V^\kappa} = \frac{p_1 V_1^\kappa}{\kappa - 1} (V_2^{1-\kappa} - V_1^{1-\kappa}) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\kappa - 1} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} W &= \frac{nR(T_2 - T_1)}{\kappa - 1} \\ \delta U &= \frac{nR(T_2 - T_1)}{\kappa - 1} \end{aligned} \quad (26)$$

8

⁸Diese Rechnung für die Arbeit hätte man sich sparen können, in dem man angesetzt hätte $\delta U = W = \frac{nR}{\kappa-1} (T_2 - T_1) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\kappa-1}$. Dies folgt aus Gleichung 13. Allerdings brauche gerade diese ich die Herleitung um im folgenden ungestört κ gegen β ersetzen zu können.

4.5. Polytrope Prozesse, $pV^\beta = \text{const.}$

Polytrope Prozesse sind Prozesse, bei denen eine Prozessgleichung $pV^\beta = \text{const.}$ angenommen wird mit $\beta \neq 1, \kappa$. Es gelten folgende Gleichungen:

$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\beta - 1} = \frac{nR}{\beta - 1} (T_2 - T_1) \quad (27)$$

$$\delta U = \frac{nR}{\kappa - 1} (T_2 - T_1) \quad (28)$$

$$\delta Q = nR(T_2 - T_1) \left(\frac{1}{\kappa - 1} - \frac{1}{\beta - 1} \right) \quad (29)$$

4.6. Allgemeiner Kreisprozess und Thermodynamischer Wirkungsgrad

15 Definition. Ein Kreisprozess ist ein Prozess, der durch eine geschlossene stetige Krume im p - V -Diagramm beschrieben wird.

16 Lemma. *Es gilt:*

$$\delta U = 0; -\delta Q = \delta W = -\frac{1}{2} \oint ds (p\dot{V} - V\dot{p}) \quad (30)$$

Beweis. Die Behauptung für die innere Energie ist trivial, da aus $p_1 = p_2, V_1 = V_2$ sofort $T_1 = T_2$ folgt und somit ist $\delta Q = -W$. Stellen wir uns vor, dass dieser Prozess durch einen Parameter s parametrisiert wird, d.h. es gibt die Funktionen $p(s), V(s)$, sodass für $s_1 \leq s \leq s_2$ mit $(p(s_1), V(s_1)) = (p(s_2), V(s_2))$. Es gilt:

$$W = - \oint dV(s) p(s) = - \oint ds p(s) \dot{V}(s) = \oint dp(s) V(s) = \oint ds V(s) \dot{p}(s)$$

□

17 Definition. Der Wirkungsgrad ist allgemein definiert als $\eta = \frac{E_{\text{nutz}}}{E_{\text{zu}}}$.

18 Satz. *Im Thermodynamischen Sinne ist der Wirkungsgrad $\eta_{\text{Th}} = \frac{|W|}{Q_{\text{investiert}}}$.*

Beweis. Wir haben nun gesehen, dass es möglich ist, mit solch einem Prozess, Arbeit zu verrichten. Der Wirkungsgrad ist allgemein definiert als $\eta = \frac{E_{\text{nutz}}}{E_{\text{zu}}}$. E_{nutz} ist bei uns die Arbeit und E_{zu} ist die investierte Wärme. Um sich letzteres klar zu machen, bedenke jeder für sich, dass ein Gas, das in einem Kreisprozess benutzt wird, immer zwischen einer minimalen und einer maximalen Temperatur hin und her pendelt. In den meisten Prozessen nimmt das Gas aus der Umgebung Wärme auf und gibt diese wieder ab. Die Arbeit die wir verrichten ist in der Arbeit die vom Gas verrichtet wurde schon berücksichtigt. Übrig bleibt die Differenz von Arbeit, die das Gas von

alleine verrichtet mit der Arbeit die am Gas verrichtet wird. Die selbst aufgebrauchte Arbeit bekommt man also wieder. Die einzige zusätzlich investierte Energiequelle, die beachtet werden muss, ist die äußere Wärme, die zugeführt wird. Das ist also die investierte Wärme. Diese stimmt aber im Allgemeinen nicht mit der ausgetauschten Gesamtwärme überein. Wir erhalten für den Wirkungsgrad $\eta = \frac{|W|}{Q_{\text{investiert}}}$. \square

Die investierte Wärme zu bestimmen ist im Allgemeinen nicht so einfach aus dem p - V -Diagramm möglich. Was man machen kann, ist sich die Adiabaten anzusehen. Also diejenigen Linien zu betrachten, auf denen ein Prozess keine Wärme abgibt. Wir können nun ganze Adiabatenfamilien $p(V) = aV^{-\kappa}$ einzeichnen. Wir sehen, dass die Kurve von den Adiabaten in sehr viele Teile zerlegt wird. Wärme wird nur ausgetauscht, wenn der Prozess zwischen zwei Adiabaten wechselt. Nach dem ersten Hauptsatz ist $dQ = \frac{nR(T_{n+1}-T_n)}{\kappa-1} - pdV$. Hierbei seien T_{n+1} und T_n die Schnittpunkte von zwei Adiabaten mit unserer Prozesskurve. Wenn $\delta Q > 0$ ist, dann wird Wärme zugeführt. Im allgemeinen Kreisprozess kann es viele Stellen geben an denen Wärme zugeführt wird, weshalb eine dediziertere Betrachtung (noch) nicht lohnt.

Je nach Umlaufssinn handelt es sich bei einem Kreisprozess um einen Prozess einer Wärmekraftmaschine, oder um einen Prozess einer Kältemaschine. Bei Kältemaschinen gibt man statt dem thermodynamischen Wirkungsgrad die Leistungszahl $\eta = \frac{Q_{\text{abgefuehrt}}}{|W|}$ an (man beachte, dass es mehrere Varianten der Definition einer Leistungszahl gibt), da sich die Rollen von Arbeit und Wärme vertauschen.

4.7. Carnot-Prozess und Carnot Wirkungsgrad

Der Carnot-Prozess besteht aus vier Teilprozessen: zwei adiabatischen und zwei isothermen Prozessen, die abwechselnd durchgeführt werden. Dieser Prozess ist hochidealisiert und es handelt sich auch um den effizientesten Prozess. Im folgenden soll der thermodynamische Wirkungsgrad berechnet werden und eine Anwendung des Carnotprozesses besprochen werden.

Prozess	W	δQ	δU
1 – 2 isotherme Expan.	$-nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$	$nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0$	0
2 – 3 adiabatische Abkühl.	$\frac{nR(T_3-T_2)}{\kappa-1}$	0	$\frac{nR(T_3-T_2)}{\kappa-1}$
3 – 4 isotherme Kompress.	$-nRT_3 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$	$nRT_3 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) < 0$	0
4 – 1 adiabatische Erwärm.	$\frac{nR(T_1-T_4)}{\kappa-1}$	0	$\frac{nR(T_1-T_4)}{\kappa-1}$
Σ	?	-?	0

Die letzte Zeile bitte nicht als Scherz verstehen. Dass tatsächlich für δU insgesamt 0 herauskommt muss erst gezeigt werden. Dazu machen wir noch folgende Angaben:

durch die isothermen Prozesse gilt: $T_1 = T_2$ und $T_3 = T_4$. Nun errechnen wir die Summe für U und stellen fest: $U = \frac{nR}{\kappa-1}(T_1 - T_2 + T_3 - T_4) = 0$. Das heißt aber auch, dass sich die entsprechenden Arbeitsanteile der adiabatischen Prozesse gegenseitig wegheben, da diese wegen $\delta Q = 0$ für adiabatische Prozesse gleich der Änderung der inneren Energie sind. Nun verbleibt für den Wirkungsgrad noch: $\eta = \frac{|-nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - nRT_3 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)|}{nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}$ und da für adiabatische Prozesse: $\kappa \ln \frac{V_2}{V_3} = \ln \frac{p_3}{p_2}$, wegen $p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2}$ und $p_3 = \frac{p_4 V_4}{V_3}$ folgt: $\kappa \ln \frac{V_2}{V_3} = \ln \frac{p_4 V_4 V_2}{p_1 V_1 V_3}$ und aus $\ln \frac{p_4}{p_1} = \kappa \ln \frac{V_1}{V_4}$ folgt $\ln \frac{V_2}{V_3} = \ln \frac{V_1}{V_4}$. Mit den Logarithmengesetzen ergibt sich: $\ln \frac{V_2}{V_1} = -\ln \frac{V_4}{V_3}$. Dies eingesetzt ergibt⁹:

$$\eta = 1 + \frac{T_3 \ln \frac{V_4}{V_3}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_3}{T_1}$$

Da T_3 die Minimaltemperatur ist und T_1 die Maximaltemperatur, folgt:

$$\eta_{\text{carnot}} = 1 - \frac{T_{\text{min}}}{T_{\text{max}}} \quad (31)$$

η_{carnot} wird also mit steigender Temperaturdifferenz maximal und strebt gegen 1. Es lässt sich zeigen, dass wenn ein Gas in einem beliebigen Kreisprozess zwischen den Temperaturen T_{min} und T_{max} arbeitet, dieser Kreisprozess einen maximalen Wirkungsgrad haben kann, der immer kleiner als der Carnot Wirkungsgrad ist. Ohne Beweis:

19 Satz. *Der Wirkungsgrad jedes real ablaufenden Prozesses ist kleiner Gleich dem Carnot Wirkungsgrad.*

$$\eta_{\text{real}} \leq \eta_{\text{carnot}} \quad (32)$$

Der Carnot-Prozess ist zur Behandlung beliebiger Kreisprozesse wichtig, da die p - V -Fläche eines beliebigen realen Kreisprozesses mit isothermen und Adiabaten ausgelegt werden kann. Wenn man unendlich viele von beiden in die Ebene legt, dann hat man in der Fläche, wo der eigentliche Reale Kreisprozess stattfand, lauter kleiner Carnot-Prozesse, die alle in dem gleichen Umlaufsinn durchlaufen werden sollen. Summiert man die Arbeiten und Wärmen aller Teilabschnitte auf, so fallen alle Weg, bis auf diejenigen, die am Rand unseres Kreisprozesses liegen. Das heißt man kann den realen Prozess durch unendlich viele infinitesimale Carnot-Prozesse annähern. Übrig bleibt nur der durch isothermen und Adiabaten angenäherter Rand unseres Kreisprozesses, welche alle infinitesimal sind und abwechselnd durchlaufen werden.

⁹Da $V_4 < V_3$ ist wegen der isothermen Kompression, ist der Logarithmus negativ, weswegen durch das Auflösen des Betrages eine Differenz, statt einer Summe dasteht.

4.8. Stirling Motor und Stirling Prozess

Das Herzstück des Stirling Motors sind der Verdränger- und der Arbeitskolben. Diese beiden schließen eine Gasmenge ein. Der Arbeitskolben überträgt seine Bewegung direkt auf den Antrieb oder was auch immer danach kommen soll. Der Verdrängerkolben und der Arbeitskolben sind an der selben Winde festgemacht und zwar, so dass sie sich im Zylinder um $\frac{\pi}{2}$ phasenverschoben zueinander bewegen. In dem Gas, welches sich zwischen den beiden Kolben befindet, gibt es verschiedene Zustände. Zweimal bewegen sich die Kolben kaum zueinander, sodass diese Prozesse als isochor betrachtet werden können und zweimal bewegen sich die Kolben sehr stark gegeneinander, so dass man adiabatische Prozesse hat.

Um die Funktionsweise zu verstehen, überlegen wir uns folgendes. Der untere Bereich unter dem Arbeitskolben sei an einer ständigen Wärmezufuhr angeschlossen. Dann kommt der Verdrängerkolben, danach der Bereich mit dem Arbeitsgas und darüber ist der Arbeitskolben und darüber ist das Restgas. Der Verdrängerkolben sei leicht angehoben. Durch die Wärmezufuhr erhitzt sich die Gasmenge unter ihm und er bewegt sich nach oben. Wenn sich der Verdrängerkolben am schnellsten nach oben bewegt, dann befindet sich der Arbeitskolben, durch die Phasenverschiebung, gerade um den Umkehrpunkt und bewegt sich näherungsweise nicht. Das Arbeitsgas wird also komprimiert und zwar adiabatisch. Im ersten Teilbereich wo sich der Arbeitskolben nach unten bewegt (bis kurz nach dem Erreichen der höchsten Geschwindigkeit) befindet sich der Verdrängerkolben gerade um seinen Umkehrpunkt. Hier hat das Gas fast seine höchste Temperatur.

Wenn sich nun der Verdrängerkolben nach unten bewegt, gleicht er die noch andauernde, sich verlangsamende Bewegung des Verdrängerkolbens aus und das Volumen des Gases bleibt (für kurze Zeit) ungefähr gleich. Da von unten neue warme Luft durch die Heizanlage einströmt, handelt es sich um eine isochore Erwärmung. Man bemerke, dass ständig ein Gasaustausch stattfindet.

Bewegt sich nun der Verdrängerkolben mit höchster Geschwindigkeit nach unten bis er seinen Umkehrpunkt erreicht und etwas darüber hinaus. Kehrt der Arbeitskolben um und bewegt sich langsam nach oben. Hier dehnt sich das Gas sehr schnell aus und da von oben kalte und von unten warme Luft gleichermaßen nachströmen, kann man diesen Schritt als adiabatische Expansion nähern.

Schließlich, wenn sich der Verdrängerkolben nun nach oben bewegt und die langsamer werdende Bewegung des Arbeitskolbens nach oben ausgleicht, strömt von oben kühleres Gas stark zu und man hat eine isochore Abkühlung.

Wir berechnen nun den thermodynamischen Wirkungsgrad:

Prozess	W	δQ	δU
1 – 2 adiabatische Erwärm.	$\frac{nR}{\kappa-1}(T_2-T_1)$	0	$\frac{nR}{\kappa-1}(T_2-T_1)$
2 – 3 isochore Erwärm.	0	$nC_V(T_3 - T_2) >$	$\frac{nR}{\kappa-1}(T_3-T_2)$
		0	
3 – 4 adiabatische Abkühl.	$\frac{nR}{\kappa-1}(T_4-T_3)$	0	$\frac{nR}{\kappa-1}(T_4-T_3)$
4 – 1 isochore Abkühl.	0	$nC_V(T_1 - T_4)$	$\frac{nR}{\kappa-1}(T_1-T_4)$
\sum	?	-?	0

Um den Wirkungsgrad zu errechnen, benutzen wir die Bedingungen $V_3 = V_2$ und $V_4 = V_1$. Nun sei $|W| = \frac{nR}{\kappa-1}(T_1 - T_4 + T_3 - T_2)$. Außerdem verwenden wir:

$$\begin{aligned} \frac{p_1}{p_2} &= \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\kappa & \frac{p_3}{p_4} &= \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^\kappa \\ \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) &= -\kappa \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = -\ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) & \ln\left(\frac{p_3}{p_4}\right) &= -\kappa \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \\ \Rightarrow \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) &= \ln\left(\frac{p_4}{p_3}\right) \Rightarrow \frac{p_1}{p_2} = \frac{p_4}{p_3} \\ & & 1 - \frac{p_1}{p_4} &= 1 - \frac{p_2}{p_3} \end{aligned}$$

Damit folgt, mit der Verdichtungszahl $\epsilon := \frac{V_{\min}}{V_{\max}}$:

$$\begin{aligned} \eta &= 1 + \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{p_4 V_4 - p_1 V_1}{p_3 V_3 - p_2 V_2} = 1 - \frac{p_4 V_4 (1 - \frac{p_1}{p_4})}{p_3 V_3 (1 - \frac{p_2}{p_3})} \\ &= 1 - \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\kappa-1} = 1 - \left(\frac{V_{\min}}{V_{\max}}\right)^{\kappa-1} = 1 - \epsilon^{\kappa-1} \end{aligned} \quad (33)$$

Der letzte Schritt erfolgte durch das Anwenden der oben berechneten Gleichung.

5. kinetische Gastheorie

5.1. Anspruch und Axiome

Die kinetische Gastheorie ist insofern ein Teilbereich der Thermodynamik, indem sie die phänomenologischen Ergebnisse, zum Beispiel die Werte von κ aus unsere Anschauung der Mikrostruktur der Gase erklärt. Sie trifft einige Annahmen. Da es sich hier um ein N -Körper Problem handelt, sowie um ein System, welches fast keinen Einschränkung von Freiheitsgraden unterliegt, außerdem N in Größenordnungen größer 16, meistens um die 23 (oder noch viel größer), liegt, sind diese Prozesse nicht mehr durch die klassische Newtonsche Theorie behandelbar. Hier wird die statistische Methode angewendet, welche sich durch das Gesetz der großen Zahlen legitimiert.

Es gibt vier Axiome, auf denen unsere nachfolgenden Betrachtungen aufbauen:

- 20 Axiom(e).**
1. Die Teilchengröße ist viel kleiner als die mittlere freie Weglänge, also derjenigen Weglänge, die ein Teilchen ohne Kollision mit einem anderen Teilchen, zurücklegt. Insofern ist die Anwendung des Massepunktmodells gerechtfertigt. Wobei ein Teilchen aus mehreren Massepunkten zusammengesetzt sein kann.
 2. Teilchen wechselwirken nur im Moment des Zusammenstoßes miteinander.
 3. Die Bewegung der Teilchen ist vollkommen ungeordnet. Weshalb die statistische Methode anwendbar ist.
 4. Kollisionen der Teilchen miteinander und der Gefäßwand sind vollkommen elastisch.

5.2. statistische Begründung von Druck, Energie und Temperatur

In der kinetischen Gastheorie, wird der Druck auf die ständige Impulsübertragung der Teilchen untereinander zurückgeführt. Es gilt ja $\mathbf{F} = \dot{\mathbf{p}}$. Diese Kraft übt zum Beispiel auf die Fläche der Gefäßwand einen Druck aus. Wir betrachten nun die Teilchen in einem Volumenelement $d^3\tau = dx dy dz$, wobei dx, dy und dz parallel zu den gleichnamigen Koordinateachsen liegen. Die Teilchen seien alle ein und die selben, über ihren Aufbau machen wir nur insofern Annahmen, als dass sie aus $N \in \mathbb{N} - \{0\}$ Massepunkten aufgebaut sein sollen, aber jedes gleich ist und alle dieselbe Masse besitzen.

Es gibt ein mittleres Impulsquadrat $\langle p_g^2 \rangle$, sowie ein mittleres Drehimpulsquadrat: $\langle L_g^2 \rangle$, für die nun gilt: $\langle p_g^2 \rangle = \langle p_x^2 \rangle + \langle p_y^2 \rangle + \langle p_z^2 \rangle =: 3 \langle p^2 \rangle$, genauso gilt: $\langle L_g^2 \rangle = 3 \langle L^2 \rangle$. Dies ist der Fall, da bei einer sehr großen Anzahl von Teilchen jeder Geschwindigkeitsrichtung gleichermaßen vertreten ist und somit die mittleren Geschwindigkeitsquadrate jeder Geschwindigkeitskomponente gleich stark vertreten sind. Da nun jedes Teilchen gleich aufgebaut ist und die gleiche Masse und Geometrie besitzt, folgen obige Zusammenhänge¹⁰.

21 Satz. *Für ein Gas im thermodynamischen Gleichgewicht gilt:*

$$pV = \frac{2}{3}N \langle E_{trans} \rangle \quad (34)$$

Beweis. Für die Herleitung des Druckes interessieren lediglich die Impulse. Im betrachteten Volumenelement, bewegen sich die Hälfte der Teilchen von der Wand

¹⁰Sonst hätten die Teilchen eine Vorzugsrichtung.

weg und die andere Hälfte zu der Wand hin. Nun gilt, da die Teilchendichte überall gleich sein soll ($\frac{dN}{d^3V} = \frac{N}{V}$):

$$p = \frac{F}{A} = \left\langle \frac{dp}{dt dx dy} \right\rangle = \left\langle \frac{2p_z dN}{2 dx dy dt} \right\rangle = \left\langle \frac{p_z^2 dN}{m d^3 V} \right\rangle = \frac{N}{V} \frac{\langle p^2 \rangle}{3m} = \frac{2N}{3V} \langle E_{\text{trans}} \rangle$$

$$\Rightarrow pV = \frac{2}{3} N \langle E_{\text{trans}} \rangle$$

□

Gleichung 34 heißt Grundgleichung der kinetischen Gastheorie und stellt einen Zusammenhang zwischen der mittleren Translationsenergie eines Teilchens mit den Größen Druck und Volumen auf und erklärt ihn eben somit. Nun ist es möglich durch Vergleich mit 9 die Temperatur zu definieren. Dazu ist noch etwas Arbeit nötig. Wir haben die Stoffmenge vorher als dem Volumen proportionale Größe mit einer experimentell bestimmten Proportionalitätskonstante R eingeführt und dies ist nun nicht mehr so haltbar. Wir wissen, dass die Stoffmenge aus der absoluten Teilchenanzahl eines Gases definiert ist: $N = N_a n$, wobei N_a die Avogadrokonstante mit dem Wert $6,02214179(30)10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$ ist. Diese absolute Teilchenanzahl N ist natürlich dem Volumen proportional und auch für unterschiedliche Gase gleich. Wir können also die Gleichung 9 wie folgt umformen: $pV = N \frac{R}{N_a} T = N k_B T$ mit $k = \frac{R}{N_a}$, welches die Boltzmann Konstante ist. Mit der Definition der molaren Masse gelingt auch die folgende Umformung $pV = m \frac{R}{M} T = m R_s T$, wobei $R_s = \frac{R}{M}$ ist und somit die spezifische Gaskonstante ist, welche, wie der Name schon sagt, stoffspezifisch ist.

Setzen wir 9 in 34 ein, so ergibt sich:

22 Definition. Die Temperatur wird wie folgt definiert:

$$\langle E_{\text{trans}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (35)$$

Diese Gleichung kann sowohl als Definition der Temperatur, als auch zur Berechnung der Translationsenergie genutzt werden. Hinter der Temperatur steckt also ein statischer Gedanke. Dazu folgendes Beispiel: Ein Massepunkt bewegt sich geradlinig gleichförmig. Man kann mithilfe der Galilei Transformation in ein Bezugssystem transformieren, wo dieser ruht, somit wäre in diesem Ein-Teilchen System die Temperatur nicht festgelegt und je nach Bezugssystem unterschiedlich. Die Impulse die bei der Definition der Temperatur eine Rolle spielen, sind die die Impulse aus dem Schwerpunktsystem heraus. Somit macht es keinen Sinn den Begriff der Temperatur auf Ein-Teilchen-Systeme anzuwenden.

5.3. Freiheitsgrade

23 Definition. Ein Freiheitsgrad ist eine unabhängige (verallgemeinerte) Koordinate eines Systems. Die Gesamtheit der Freiheitsgrade bestimmt einen augenblicklichen Zustand des Systems.

Als Beispiel sei hier daran erinnert, dass die Position eines Teilchens durch die kartesischen Koordinaten (x, y, z) , die Polarkoordinaten (r, φ, z) und zum Beispiel auch durch Kugelkoordinaten (r, φ, ϑ) beschrieben werden kann. Dies sind 3 Freiheitsgrade. Ein System mit N Massepunkten, welches keinerlei Beschränkungen unterworfen ist besitzt demzufolge $3N$ Freiheitsgrade. Ein linearer Federschwinger besitzt hingegen nur einen Freiheitsgrad. Ein Molekül besteht aus N Atomen, die untereinander gebunden sind. Dann gibt es Schwingungsfreiheitsgrade, Rotationsfreiheitsgrade und Translationsfreiheitsgrade in diesem Molekül. Ein Translationsfreiheitsgrad wird durch die möglichen Schwerpunktsbewegungen definiert. Ein Rotationsfreiheitsgrad bezeichnet die von anderen Rotationsrichtungen unterscheidbare mögliche Rotation des Moleküls um den Schwerpunkt. Ein Schwingungsfreiheitsgrad bezeichnet die relative Bewegung zwischen zwei Atomen des Moleküls zueinander. So lässt sich leicht folgender Satz beweisen:

24 Satz. Für n -atomige Gasmoleküle gilt folgendes:

- Ist das Molekül linear, so gibt es 3 Translationsfreiheitsgrade, 2 Rotationsfreiheitsgrade und $3n - 5$ Schwingungsfreiheitsgrade.
- Ist das Molekül nichtlinear, so gibt es 3 Translationsfreiheitsgrade, 3 Rotationsfreiheitsgrade und $3n - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade.

Beweis. Die Schwerpunktsbewegung lässt sich in jedem freien Molekül abseparieren und erfordert 3 Freiheitsgrade, die Translationsfreiheitsgrade. Ist $n = 1$ so haben wir nur ein Atom, was nun schon vollständig bestimmt ist. Sei $n = 2$. So gibt es nur den linearen Fall. Da die Rotation um die eigene Achse nicht durch Translationen beider Atome darstellbar ist gibt es nur 2 Rotationsfreiheitsgrade. Diese Argumentation gilt für alle linearen Moleküle. Für nichtlineare Moleküle folgt hieraus sofort, dass es 3 Rotationsfreiheitsgrade gibt. Sei nun $n \geq 2$ und wir betrachten allgemein den Fall des linearen Moleküls. Die Achse des Moleküls wird durch eine Ausgleichsgerade definiert, welche so gelegt ist, dass für alle Moleküle, der Abstand zu dieser Achse, der Abstand zu den linken Nachbarmolekül und die Winkelposition angegeben sind. Die Atome werden jetzt von links nach rechts durchnummeriert. Durch

Angabe der neuen Positionsvariablen der Atome 3 bis n ist es einfach möglich unter Zuhilfenahme der Schwerpunktsbewegung und der Rotationsbewegung auch die Position von des ersten Atoms genau anzugeben. Für das zweite Atom bleibt noch eine Winkelvariable offen, welche wir zusätzlich angeben müssen. Im nichtlinearen Molekül ist es doch etwas einfacher bei den Schwingungsfreiheitsgraden. Bei n Molekülen welche nichtlinear angeordnet sind, kann man 3 Atome auswählen. Deren Abstände zueinander bilden 3 Schwingungsfreiheitsgrade. Die Position jedes weiteren Atoms ist genau durch die Angabe dreier weiterer Abstände eindeutig bestimmt, sofern die Bezugsatome nicht kollinear sind. Insofern ergeben sich genau $3n - 3$ Schwingungsfreiheitsgrade.¹¹ \square

Für die innere Energie sind für uns lediglich die Energien in den Translations und Rotationsfreiheitsgraden entscheidend. Die Zahl der äußeren Freiheitsgrade wie wir sie nennen wollen sei f . Nun gilt der Gleichverteilungssatz, dass sich die Gesamtenergie gleichmäßig über alle Freiheitsgrade verteilt. Dies lässt sich sowohl für Rotation als auch für Translation unabhängig von einander leicht einsehen¹². Es ist so, dass ein nichtzentraler Stoß zwischen zwei Teilchen einen Impuls in Drehimpuls umwandeln kann, genauso gut wie Drehimpuls wieder in Impuls. Somit gilt, dass $\langle E_{\text{ges}} \rangle = f \langle E \rangle$ ist, wobei E die Energie eines Freiheitsgrades bezeichnet. Nach 35 gilt nun:

$$3 \langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T \rightarrow \langle E \rangle = \frac{1}{2} k_B T \Rightarrow \langle E_{\text{ges}} \rangle = \frac{f}{2} k_B T \quad (36)$$

Anhand dieser Überlegungen können wir mit Gleichung 36 drei Gassorten unterscheiden. Und dies können wir noch anders, wie folgende Überlegung zeigen wird:

Die innere Energie eines Gases, die als Gesamtenergie definiert ist wird also

25 Korollar.

$$U = fN \langle E \rangle \quad (37)$$

Und aus der allgemeinen Gasgleichung in der Form mit der Boltzmann-Konstante folgt auch noch: $U = \frac{Nk_B T}{\kappa - 1} = fN \langle E \rangle = \frac{f}{2} Nk_B T$, woraus folgt:

26 Korollar.

$$\frac{C_p}{C_V} = \kappa = \frac{f + 2}{f}, \Rightarrow \frac{R + C_V}{C_V} = \frac{f + 2}{f} \rightarrow C_V = \frac{f}{2} R \Rightarrow C_p = \frac{2 + f}{2} R \quad (38)$$

Durch Gleichung 38 war es möglich vermeintlich stoffspezifische Konstanten auf die Anzahl der Freiheitsgrade und die Konstante R zurückzuführen.

¹¹Die Beschreibung der Freiheitsgrade in linearen Atomen ist sehr künstlich.

¹²Aber ohne mehr oder weniger strengen Beweis.

5.4. Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Es lässt sich mithilfe der Hamiltonschen Mechanik und den statistischen Methoden eine Geschwindigkeitsverteilung herleiten, die sowohl für ideale als auch für reale Gase zutrifft.

5.4.1. Wahrscheinlichkeitsdichten

Zu Verteilungen noch allgemein ein paar Worte. Beim Übergang von diskreten zu stetigen Wahrscheinlichkeiten, kann man an dem diskreten Wahrscheinlichkeitsbegriff nicht mehr festhalten. Ich möchte dies an einem Beispiel deutlich machen. Wenn N Personen im Raum sind und man genau eine kennt, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass man zufällig mit geschlossenen Augen auf dies zeigt $\frac{1}{N}$. Wenn nun N sehr groß wird, geht diese Wahrscheinlichkeit gegen 0. Allerdings geht die Wahrscheinlichkeit nicht gegen 0, wenn man immer auf einen bestimmten Anteil der anwesenden Leute zeigen darf.

So oder so ähnlich kann man sich den Übergang zu stetigen „Wahrscheinlichkeiten“ vorstellen. Die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül im Gas mit einer Geschwindigkeit in einem bestimmten Geschwindigkeitsintervall anzutreffen, geht also nicht gegen 0. Dabei ist $P = p(v)dv$ und P ist die Wahrscheinlichkeit das Teilchen im Intervall $[v, v + dv[$ anzutreffen. Nun muss noch gelten, dass die Wahrscheinlichkeit des sicheren Ereignisses 1 ist und dies ist die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen im Intervall $[0; \infty[$ anzutreffen, also $1 = \int_0^{\infty} p(v)dv$.

p ist dann die sogenannte Wahrscheinlichkeitsdichte. Diese ist die interessanteste Größe. Wenn wir beispielsweise wissen wollen, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, dass wir ein Teilchen im Intervall $[v_1, v_2[$ antreffen, dann berechnen wir $P([v_1, v_2]) = \int_{v_1}^{v_2} p(v)dv$. p gibt also die Wahrscheinlichkeit je Geschwindigkeitseinheit an. Man könnte analog eine Wahrscheinlichkeitsdichte angeben, die angibt wie groß die Wahrscheinlichkeit je Kubikzentimeter ist. Dies wird zum Beispiel in der Quantenmechanik gemacht.

5.4.2. Ableitung

Wir betrachten nun ein Gas mit N Teilchen im sogenannten μ -Raum. Dieser Raum ist sechsdimensional. In diesem Tragen wird die Raumkoordinaten (x_1, x_2, x_3) und die Geschwindigkeitskoordinaten (v_1, v_2, v_3) ein. Das System ist nun vollständig durch die Angabe von Anfangsorten, -geschwindigkeiten und der Massen (die wir aber im folgenden als gleich für alle Teilchen annehmen werden) seiner N Teilchen

bestimmt und somit durch die Punktwolke im μ -Raum bestimmt. Nun betrachten wir eine infinitesimale μ -Raumzelle: $dx_1 dx_2 dx_3 dv_1 dv_2 dv_3 = d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{v} = d^6 \Omega$ die aus den Orts und Geschwindigkeitsdifferenzialen bestehe.

Eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Gasteilchen würde hier nun angeben, was der Erwartungswert der hier anzutreffenden Teilchen ist. Insbesondere heißt das, wie groß ist der Erwartungswert Teilchen im Raumbereich $[x_1 + dx_1[, [x_2 + dx_2[, [x_3 + dx_3[$, sowie im Geschwindigkeitsbereich $[v_1 + dv_1, v_2 + dv_2, v_3 + dv_3[$ anzutreffen. Im ersten Punkt stimmt die Vorstellung des μ -Raums mit unserem anschaulichen kartesischen Raum überein. Er ist nur um die Geschwindigkeitsachsen erweitert.

27 Satz. *Im Raum $G \subseteq \mathbb{R}^3$ sei ein Gas, das aus N Massepunkten mit Masse m_t bestehe und dass sich in einem Potential $V(\mathbf{x}) = V(x_1, x_2, x_3)$ (potentielle Energie) befindet. Es gibt dann eine eindeutig bestimmte zeitunabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte $f(\mathbf{x}, \mathbf{v})$, die angibt ob sich ein Teilchen im Intervall $[\Omega, \Omega + d\Omega[$ befindet und folgende Eigenschaften erfüllt:*

- *Das Gas befinde sich im thermodynamischen Gleichgewicht. Das heißt, es gibt keine Wärmeströme zwischen zwei beliebigen Punkten aus G . f ist insbesondere Zeitunabhängig.*
- *Geschwindigkeit und Ort der Teilchen sind statistisch unabhängig voneinander.*
- *$p(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ hängt nur vom Betrag von \mathbf{v} und nicht von der Richtung von \mathbf{v} ab:
 $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}) = f(\mathbf{x}, |\mathbf{v}|)$.*

p hat die Form:

$$p(\mathbf{v}, \mathbf{x}) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right); \beta = \frac{m_t}{2k_B T}, H = T + V(\mathbf{x}), T = \frac{1}{2} m_t v^2 \quad (39)$$

Außerdem entspricht die mittlere quadratische Geschwindigkeit der thermodynamischen Geschwindigkeit.

Beweis. 1. Der Beweis folgt grob, dem Beweis, welcher in [2] angegeben ist. Wir zeigen zuerst die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit: Seien $T_1(v_1), T_2(v_2), T_3(v_3)$ die Wahrscheinlichkeitsdichten für die Geschwindigkeitskomponenten. Nun wird durch den letzten Punkt gefordert: $K := T_1 \equiv T_2 \equiv T_3$. Außerdem heißt statistische Unabhängigkeit: $P(A) \cdot P(B) = P(A \wedge B)$. Und für Wahrscheinlichkeitsdichten heißt das: $p(|v|^2, x) dv^1 dv^2 dv^3 d^3 \mathbf{x} = T_1(v_1) T_2(v_2) T_3(v_3) O(\mathbf{x}) dv^1 dv^2 dv^3 d^3 \mathbf{x}$. Wir betrachten $g(v^2) := T_1(v_1) T_2(v_2) T_3(v_3) = K(v_i); i = 1, 2, 3$. Es gilt: $g(v_i^2) = K(v_i) K^2(0)$

und $g(v_1^2 + v_2^2) = K(0)K(v_1^2)K(v_2^2) = K^{-3}(0)K(v_1^2)K^{-3}(0)K(v_2^2)$, was eine Funktionalgleichung des Typs $a(x + y) = a(x)a(y)$ darstellt, welche durch: $\exp(\gamma x)$ gelöst wird. Wir wählen hier $\beta = -\gamma$ und es ergibt sich summa summarum: $g(v^2) = g(0) \exp(-\beta v^2)$.

$$p(v, \mathbf{x}) d^6\Omega = p_0 \exp(-\beta v^2) O(v) d^6\Omega$$

wobei wir nachher mit $\beta := \frac{m_t}{2k_B T}$ die Temperatur definieren.

2. Nun kommt die funktionale Abhängigkeit von Ort. Da wir eine stationäre Verteilung betrachten, ergibt sich, dass in alle Punkten der Erwartungswert die Teilchen in $U \subseteq G$ anzutreffen zeitlich konstant bleibt. Somit müssen die Teilchenströme zwischen zwei Punkten Null werden. Betrachten wir zwei benachbarte lokale Gebiete um die Punkte A und B . Wir drehen unser Koordinatensystem, sodass die Gerade AB mit der x -Achse zusammenfällt. Die Teilchenströme von A nach B sind proportional zu:

$$j_{A \rightarrow B}(A) \propto \int_0^\infty dv_x \int_{\mathbb{R}} dv_y \int_{\mathbb{R}} dv_z p_0 \exp(-\beta v^2) O(A)$$

$$j_{B \rightarrow A}(A) \propto - \int_{-\infty}^{-|v_{\min}|} dv_x \int_{\mathbb{R}} dv_y \int_{\mathbb{R}} dv_z p_0 \exp(-\beta v^2) O(B)$$

wobei $\beta v^2 = T(v)$. Nehmen wir $V(A) > V(B)$ an, so bekommt auch v_{\min} seine Bedeutung. Es können zwar alle Teilchen mit einem $x < 0$ in Richtung A aus B hinauskommen. Aber dort gelangen sie erst ab einer Mindestgeschwindigkeit an $v_{\min} = \sqrt{\frac{2}{m_t}(V(A) - V(B))}$. Somit gilt:

$$0 = j_{A \rightarrow B}(A) + j_{B \rightarrow A}(A) =$$

$$= \int_0^\infty dv_x \int_{\mathbb{R}} dv_y \int_{\mathbb{R}} dv_z p_0 \exp(-\beta v^2) O(A) -$$

$$- \int_{-\infty}^0 d\tilde{v}_x \int_{\mathbb{R}} d\tilde{v}_y \int_{\mathbb{R}} d\tilde{v}_z p_0 \exp(-\beta(\tilde{v})^2 - (V(B) - V(A))) O(B)$$

woraus man $O(B) \propto \exp(-\frac{V(B)}{kT})$ folgert.

3. Wir haben nun die prinzipielle obige Form bewiesen. Es ist noch die Normierung durchzuführen. Dabei sei aber bemerkt, dass diese nicht allgemein für die Ortsvariablen durchgeführt werden kann, da $V(\mathbf{x})$ verschiedene Formen annehmen kann, sondern nur allgemein für die Geschwindigkeitskomponenten:

$$\begin{aligned}
1 &= \int_0^\infty dv \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \, p_0 \sin \theta v^2 \exp\left(-\beta v^2 - \frac{V}{kT}\right) = \\
&= 4\pi p_0 \int_0^\infty dv \, -\frac{d}{d\beta} \exp\left(-\beta v^2 - \frac{V}{kT}\right) = \\
&= -4\pi p_0 \frac{d}{d\beta} \int_0^\infty dv \exp\left(-\beta v^2 - \frac{V}{kT}\right) = -4\pi \frac{d}{d\beta} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} = \\
&= \pi^{\frac{3}{2}} \beta^{-\frac{3}{2}} p_0 \\
\Rightarrow p_0 &= \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}
\end{aligned}$$

Dann muss die mittlere quadratische Geschwindigkeit der thermodynamischen Geschwindigkeit entsprechen, die sich aus der mittleren translatorischen Energie, Gleichung 35 mit Teilchenenergie $\frac{m_t}{2} \langle v^2 \rangle$, eines Teilchens ergibt:

$$\begin{aligned}
\frac{3k_B T}{m_t} = \langle v^2 \rangle &= \int_0^\infty dv \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \, p_0 \sin \theta v^4 \exp\left(-\beta v^2 - \frac{V}{kT}\right) = \\
&= 4\pi p_0 \int_0^\infty dv \, \frac{d^2}{d\beta^2} \exp\left(-\beta v^2 - \frac{V}{kT}\right) = \\
&= 4\pi p_0 \frac{d^2}{d\beta^2} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} = 2\pi \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\pi} \frac{3}{4} \beta^{-\frac{5}{2}} = \\
&= \frac{3}{2} \pi^{1-\frac{3}{2}+\frac{1}{2}} \beta^{\frac{3}{2}-\frac{5}{2}} = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \\
\Rightarrow \beta &= \frac{m_t}{2k_B T}
\end{aligned}$$

Die MBV lautet nun mit diesen Ergebnissen also:

$$\begin{aligned}
P([v; v + dv]) = p(v)dv &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \, \sin \theta v^2 p_0 \exp(-\beta v^2) dv = \\
&= 4\pi \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \\
P = p(v)dv &= \sqrt{\frac{16}{\pi}} \left(\frac{m_t}{2k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\left(\frac{m_t}{2k_B T}\right) v^2\right) dv; V(\mathbf{x}) \equiv 0
\end{aligned}$$

□

Was diese Verteilung das erstmal qualitativ erklären kann sind Erscheinungen wie die Verdunstung. Desweiteren lassen sich mithilfe dieser Verteilung alle Mittelwerte berechnen. Folgende sind die wichtigsten Mittelwerte:

Mittlere Geschwindigkeit: $\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v p(v) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_t}}$

Mittlere quadratische Geschwindigkeit: $\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 p(v) dv = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_t}}$

Harmonisches Mittel: $\langle \frac{1}{v} \rangle = \int_0^{\infty} \frac{1}{v} p(v) dv = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{2m_t}}$

Genauso wichtig ist die Wahrscheinlichste Geschwindigkeit, die man durch Lösung der Gleichung $\frac{d}{dv} p(v) = 0$ erhält: $v_w = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_t}}$. Außerdem ist es möglich die mittlere freie Weglänge (also derjenige mittlere Weg, der für die Teilchen zwischen zwei Stößen vergeht) abzuschätzen. Weiterhin kann der Wärmeleitungskoeffizient aus der MBV abgeschätzt werden (recht gut). Da die MBV nicht nur Wärmeverteilungen sondern auch Teilchenverteilungen beschreibt, eignet sie sich auch um die Viskosität als Parameter, der in laminaren Strömungsprozessen eine Rolle spielt, abzuschätzen.

All diese Rechnungen sind aufwändig und haben deshalb hier keinen Platz. Der Leser kann es sich als Aufgabe (und teilweise Herausforderung) stellen diese selbst durchzuführen.

5.4.3. Anwendungen und Grenzen der MBV mit äußerem Potential

Hier wollen wir ein paar Anwendungen der MBV mit äußerem Potential kennenlernen. Dazu betrachten wir die isotherme Atmosphäre in der Nähe des Erdbodens. Dort ist $V(\mathbf{x}) \approx mgz$. Wir wollen hier nur die räumliche Wahrscheinlichkeitsdichte:

28 Korollar. *In der Nähe des Erdbodens gilt: $\rho(z) = \rho(0) \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$, was die barometrische Höhendruckformel ist.*

Beweis. Die makroskopisch gemessene Dichte gibt an wie viele Teilchen mit ihrer jeweiligen Masse sich im Mittel in einem einfach zusammenhängenden Volumen befinden. Es ist daher $\rho \propto f(\mathbf{x})$, da f den Erwartungswert und somit nach der Hypothese zu den großen Zahlen auch den Mittelwert angibt. Daher:

$$\rho(z) \propto f(z) = p_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{kin}}}{kT} - \frac{mgz}{kT}\right) = p' \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right)$$

□

Wichtig ist, dass sich die Atmosphäre nur in der Nähe des Erdbodens näherungsweise im thermischen Gleichgewicht befindet. Da wird aber von großen Tief- und Hochdruckgebieten, Temperaturschwankungen und dem Wind abgesehen. Diese Probleme verschärfen sich durch die geringe Wärmeleitung in den oberen Atmosphärenschichten noch mehr. Deshalb ist die MBV dort nicht anwendbar, wie

folgendes Beispiel zeigt. Das Potential der Erde sei im folgenden bei $V(R_{\text{Erde}}) = 0$ normiert und hat daher die Form: $V(r) = \frac{GMm}{R_{\text{Erde}}} \left(1 - \frac{R_{\text{Erde}}}{r}\right)$.

Es ist daher: $\rho(r \rightarrow \infty) \propto p' \exp\left(-\frac{GMm}{kTR_{\text{Erde}}}\right) \geq 0$. Was aber nicht stimmen kann, was nämlich heißt, dass sich die Atmosphäre bis ins unendliche ausdehnt. Allerdings wäre dies beim globalen thermodynamischen Gleichgewicht der Fall. Effekte die unberücksichtigt bleiben und zu einer endlichen Ausdehnung führen müssen, sind die Eigenschwerkraft der Atmosphäre (wäre die Ausdehnung unendlich, so wäre diese Eigenschwerkraft ebenfalls unendlich) und die Aufheizung durch die Sonne die zu einem Temperaturgradienten in der Atmosphäre führt.

Es ist so, dass es immer Teilchen gibt die eine Geschwindigkeit größer der Fluchtgeschwindigkeit haben und somit den Planeten verlassen. Dieser Verlust wird gegenwärtig bei Wasserstoff auf $3 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$ und bei Helium auf ca. $50 \frac{\text{g}}{\text{s}}$ beziffert. Dies ist im Vergleich zur Gesamtmasse gering, aber über geologische Zeiträume bedeutend. So wird geschätzt, dass vor ca. 3 Milliarden Jahren die Atmosphäre doppelt so viel Masse besessen haben könnte[1]. Dieser Effekt führt neben der stetigen Erwärmung der Sonne in den nächsten 1 Milliarde Jahre dazu dass die Erde vermutlich nur noch 500 Millionen Jahre habitabel ist.

6. Reversibilität und Irreversibilität

6.1. Reversibilität auf makroskopischer Skala

Betrachten wir ein Massepunkt in einem Potential $V(r)$. Es lässt sich zeigen, dass hier der Energieerhaltungssatz gilt. Wir können also den Massepunkt in diesem Feld bewegen wie wir wollen, wenn wir den Massepunkt an den Ausgangsort zurückbringen, dann ist der selbe Zustand erreicht wie am Anfang. Das heißt, der Prozess ist reversibel.

Auf makroskopischer Skala können wir nicht jedes Molekül, jedes Atom kontrollieren. Das heißt es gibt Teilsysteme, die sich selbst überlassen sind. Auf thermodynamischer Ebene können wir gerade mal den Kolben und die Heizwendel kontrollieren. Mehr geht nicht. Da aber alles aus Molekülen aufgebaut ist, könnten wir nach der obigen Argumentation durch die Kontrolle aller Moleküle den Ausgangszustand wiederherstellen. Allerdings nur wenn wir jedes Molekül einzeln verschieben können. Aus makroskopischer Sicht gilt die Erfahrung, dass sich alle makroskopischen Größen in einem System an jedem Ort ihrem Mittelwert angleichen. Zum Beispiel kann die Temperatur in einem Körper am Anfang unterschiedlich verteilt sein, allerdings

gleichet sich das mit der Zeit durch die Wärmeleitung aus und der Körper hat nach einer langen Zeit überall dieselbe Temperatur. Es ist nicht möglich dass sich dieser Prozess spontan umkehrt. Durch Reibung wird zum Beispiel kinetische Energie in Wärme umgewandelt. Der umgekehrte Fall wurde noch nicht beobachtet.

29 Definition. Thermodynamische Prozesse, welche die Umgebung eines Systems unverändert lassen und nicht zu einem neuen thermischen Gleichgewicht streben heißen reversibel. Prozesse die ihre Umgebung ändern und somit auf ein neues thermisches Gleichgewicht hinzusteuern heißen irreversibel.

Wir wissen, dass Wärme auf mikroskopischer Ebene kinetische Energie ist, die vollkommen ungeordnet ist. Das heißt, die Teilchen bewegen sich vollkommen ungeordnet. Wenn wir an einem Kolben einen adiabatischen Prozess durchführen, dann ist δQ gleich Null. Es gab keinen Wärmeaustausch und auch sonst haben wir an der Gleichgewichtssituation innerhalb des Systems und außerhalb des Systems nichts geändert.

Ist während eines Prozesses die ausgetauschte Wärme ungleich Null, so stellt sich die Frage, ob dieser Prozess auch so umgekehrt ablaufen kann. Dies ist der Fall, wenn man sich innerhalb eines thermodynamischen Gleichgewichtes bewegt, also bei isothermen Zustandsänderungen zum Beispiel. Bei isochoren Zustandsänderungen, wird von Außen beheizt etc. Dieser Zustand lässt die Umgebung nicht unverändert und ist nur mittels eines Potentialunterschiedes der von außen kommt zu erreichen.

Wenn wir ein Gasvolumen hoher Temperatur adiabatisch komprimieren, eine Zeit lang warten, bis die Wärme δQ übertragen ist, das danach Gas auf das Ausgangsvolumen expandieren lassen, merken wir, dass der Endzustand kaum vom Ausgangszustand abweicht. Machen wir das mit einem Gas, dessen Temperatur fast den absoluten Nullpunkt erreicht hat, dann wirkt sich derselbe Wärmeübergang von δQ viel stärker auf die Parameter p und T aus. Es ist also sinnvoll eine Größe zu definieren, die sozusagen die irreversible Qualität dieses Wärmeübergangs charakterisiert. Diese Größe heißt Entropie:

30 Definition.

$$\delta S = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \delta Q = T \delta S \quad (40)$$

Diese Definition spiegelt unsere Forderungen wieder¹³. Mit dieser Gleichung können wir nun unseren ersten Hauptsatz der Thermodynamik vervollständigen:

¹³Wir hätten an diesem Punkt diese Größe als $\frac{\delta Q}{T^\alpha}$ definieren können, aber der Einfachheit halber beschränken wir uns auf $\alpha = 1$.

31 Korollar.

$$dU = TdS - pdV \quad (41)$$

6.2. Wärmekraft- und Kältemaschinen

Wenn wir einen einfachen Wärmeaustausch haben (z.B. zwischen einem Eiswürfel und Wasser), dann beschränkt sich der Energieerhaltungssatz auf $Q_{\text{inv}} + Q_{\text{ab}} = 0$. Um mit einer Wärmekraftmaschine, die einen Kreisprozess zwischen den Temperaturen T_{max} und T_{min} durchläuft und einen Wirkungsgrad $0 < \eta < \eta_{\text{carnot}}$ hat, muss nach $\eta = \frac{|W|}{Q_{\text{inv}}}$ Wärme investiert werden um Arbeit zu schöpfen. Somit ergibt sich unser Energieerhaltungssatz zu $Q_{\text{inv}} - |W| + Q_{\text{ab}} = 0 \Rightarrow Q_{\text{inv}}(1 - \eta) + Q_{\text{ab}} = 0$. Kältemaschinen arbeiten auch zwischen zwei Temperaturen. Dort wird aber Arbeit investiert um einem Reservoir niedrigerer Temperatur Wärme zu entziehen und einem Reservoir höherer Temperatur zuzuführen: $|W|_{\text{inv}} + Q_{\text{zu}} + Q_{\text{ab}} = 0$. Die Leistungszahl wurde bei uns dann als Verhältnis von Wärme die aus dem kälteren Reservoir stammt zu zugeführter Arbeit definiert (Das Reziproke wäre ein Mas für den Wirkungsgrad) $\epsilon = \frac{Q_{\text{zu}}}{|W|}$. Somit ergibt sich $Q_{\text{zu}}(1 + \frac{1}{\epsilon}) + Q_{\text{ab}} = 0$. Da der Prozess einer Kältemaschine einfach ein Prozess einer Wärmekraftmaschine ist, der umgekehrt wird, ergibt sich die Optimale Leistungszahl aus der Umkehrung des Carnot-Prozesses und man erhält (Es vertauschen sich von allen Wärmen und Arbeiten das Vorzeichen):

$$\epsilon = \frac{-NkT_3 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)}{\left|NkT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + NkT_3 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)\right|} = \frac{-T_3 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)}{T_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + T_3 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)}$$

Aufgrund der selben Argumente, wie bei der Diskussion des Carnot Prozesses (weil es sich eben um den gleichen Prozess handelt) gilt: $\ln \frac{V_1}{V_2} = -\ln \frac{V_3}{V_4}$. Es folgt:

$$\epsilon = \frac{-T_3 \left(-\ln \frac{V_2}{V_1}\right)}{T_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) - T_3 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_3}{T_1 - T_3} = \frac{T_{\text{min}}}{T_{\text{max}} - T_{\text{min}}} \quad (42)$$

6.3. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Betrachten wir zwei Körper, die einfach im Wärmeaustausch stehen. Einen kälteren und einen Wärmeren. Die Wärmemenge die beide abgeben ist gleich. Da die Wärme des heißeren Körpers bei höherer Temperatur abgegeben wird ist, die Entropieänderung negativ, aber betragsmäßig kleiner als die positive Entropieänderung des Warmen Körpers. Anderes gilt bei Kreisprozessen. Diese rechnen wir jetzt Exem-

plarisch aus:

$$\Delta S_w = \int_0^{Q_{ab}} dQ \frac{1}{T_{\max}} = \int_{V_1}^{V_2} dV \frac{p}{T_{\max}} = \frac{1}{T_{\max}} NkT_{\max} \ln \frac{V_2}{V_1} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1}, V_1 < V_2$$

$$\Delta S_k = Nk \ln \frac{V_4}{V_3}, V_4 < V_3$$

Da gilt $\ln \frac{V_2}{V_1} = -\ln \frac{V_4}{V_3}$. Somit ist die gesamte Entropiedifferenz beim durchlaufen des Carnotprozesses 0. Dies begründet uns, dass sowohl adiabatische, als auch isotherme Prozesse reversibler Natur sind, da die Temperatur im isothermen Fall konstant ist, also kein neues Gleichgewicht angestrebt wird. Da aber Wärmekraftmaschinen keine isolierten Systeme sind, folgt:

$$\Delta S = \oint dQ \frac{1}{T} \leq 0 \quad (43)$$

Diese Gleichung ist schon bemerkenswert. Bei isolierten Systemen gilt sie aber nicht. Ein isoliertes System wäre in dem Fall, der Kreisprozess und die Umgebenden Wärmereservoirs, die Wärme austauschen. Dort gilt dann wieder, wie bei dem Beispiel mit den Eiswürfeln, dass die Entropie mindestens zunimmt. Diese Tatsache, die im Rahmen der Thermodynamik nicht weiter begründet und bewiesen wird¹⁴, wird im Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik zusammengefasst:

32 Satz. *In jedem abgeschlossenen (thermodynamischen) System gilt:*

$$dS \geq 0; d^2S = \begin{cases} 0; & \text{im globalen thermischen Gleichgewicht} \\ > 0; & \text{sonst} \end{cases} \quad (44)$$

6.4. Anmerkungen zu thermodynamischen Potentialen

Zur Präzisierung nochmals folgende Definition:

33 Definition. Größen, die nur von den Zuständen eines thermodynamischen Systems, nicht jedoch von den Prozesswegen zwischen diesen Zuständen abhängen, heißen Zustandsgrößen. Größen die hingegen vom betrachteten Prozess abhängen heißen Prozessgrößen.

Demnach sind die Energie, Entropie, Volumen, Masse, Temperatur, Druck, Dichte, Polarisation und Magnetisierung eines thermodynamischen Systems Zustandsgrößen. Jedoch sind Größen wie Wärme und Arbeit sind Prozessgrößen. Wir wollen nun Zustandsgrößen nochmals unterteilen:

¹⁴Jedenfalls nicht über weitere weitreichende Annahmen das thermodynamische Gleichgewicht betreffend

34 Definition. Zustandsgrößen die sich mit der Größe des betrachteten Systems ändern, heißen extensive Zustandsgrößen, Größen die dies nicht tun heißen intensiv.

Deman sind Energie, Entropie, Volumen, Masse die extensiven Größen und Temperatur, Druck und Dichte intensive Größen.

35 Lemma. Die innere Energie ist eine Funktion der Entropie, des Volumens und der Stoffmenge.

Beweis. Dies folgt für V und S sofort aus dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik: Gleichung 41. Bezeichnen wir noch die Energie, die in jedem Molekül steckt mit μ , so gilt bei variabler Stoffmenge: $dU = pdV - TdS + \mu dN$ und damit folgt sofort: $U = U(S, V, N)$. \square

Ist also die innere Energie die Zustandsgröße aller extensiven Größen in einem thermodynamischen System, wenn wir mal davon ausgehen, dass $m \propto V$ ist. Wir definieren nun eine spezielle Transformation die auch interessanterweise in der theoretischen Mechanik eine herausragende Rolle spielt:

36 Definition. Sei $f : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}, (x_1, \dots, x_m) \mapsto f(x_1, \dots, x_m)$ eine differenzierbare Funktion, dann heißt $g : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}, g(x_1, \dots, q, \dots, x_m) = x_i q - f(x_1, \dots, x_m)$ mit $q := \frac{\partial f}{\partial x_i}$. Legendre-Transformierte. Und die Transformation $f \mapsto g$ Legendre-Transformation.

37 Satz. Es gilt, dass $\frac{\partial g}{\partial x_i} = 0$.

Beweis. $\frac{\partial g}{\partial x_i} = q - \frac{\partial f}{\partial x_i} = q - q = 0$. Es muss darauf hingewiesen werden, dass $q := \frac{\partial f}{\partial x_i}$ nicht mehr als Funktion von x_1, \dots, x_m aufgefasst wird, sondern als unabhängige Variable. \square

Man kann nun in der inneren Energie jeweils zwei Zustandsgrößen festhalten und nach der dritten Größe Legendre Transformieren. Auf diese Weise erhält man sukzessive 2^3 verschiedene sogenannte thermodynamische Potentiale. Als Indices an den partiellen Ableitungen treten die Variablen auf, die konstant gelassen werden.

$$\begin{aligned}
 F(T, V, N) &:= U(S, V, N) - \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S} \Big|_{V;N} S = U - TS && \text{Freie Energie} \\
 H(S, p, N) &:= U(S, V, N) - \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial V} \Big|_{S;N} V = U + pV && \text{Enthalpie} \\
 G(T, p, N) &:= H(S, p, N) - \frac{\partial H(S, p, N)}{\partial S} \Big|_{p;N} S = H - ST && \text{Freie-, Gibbs-Energie} \\
 \Omega(T, V, \mu) &:= F(T, V, N) - \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} \Big|_{T;V} N = F - \mu N && \text{Großkanon. Potential} \\
 R(S, V, \mu) &:= U(S, V, N) - \frac{\partial U(S, V, N)}{\partial N} \Big|_{S;V} N = U - \mu N
 \end{aligned}$$

$$J(S, p, \mu) := R(S, V, \mu) - \frac{\partial R(S, V, \mu)}{\partial V} \Big|_{S, \mu} V = R + pV$$

$$K(T, p, \mu) := G(T, p, N) - \frac{\partial G(T, p, N)}{\partial N} \Big|_{T, p} N = G - \mu N$$

Tatsächlich sind viele Varianten der Transformationen möglich. Beispielsweise kann man $K(T, p, \mu)$ erhalten in dem man aus $J(S, p, \mu)$ transformiert. Dann gilt $\frac{\partial J}{\partial S} = \frac{\partial R + pV}{\partial S} = \frac{\partial U - \mu N + pV}{\partial S} = \frac{\partial U}{\partial S} = T$. Dann ist $K = J - TS = R + pV - TS = U - \mu N + pV - TS = U + pV - TS - \mu N = H - TS - \mu N = G - TS = K$.

Was bringt uns das nun? Seien beispielsweise die Entropie, das Volumen und die Teilchenzahl N die veränderlichen Variablen und alle anderen Variablen wie μ, T, p seien festgelegt. Dann liefert die innere Energie $U = U(S, V, N)$ die vollständige Beschreibung des Systems und sie strebt einem Extremum entgegen, das falls es erreicht ist, den Gleichgewichtszustand des Systems beschreibt. Jedem thermodynamischen Potential entspricht daher ein Extremalprinzip. Als Beispiel kann hierfür das Vereinigen zweier Gasreservoirs unterschiedlicher Entropie dienen. Ist z.B. bei chemischen Reaktionen das System über den Druck, die Temperatur und die Teilchenzahl bestimmt, so liefert die Freie Enthalpie $G = G(T, p, N)$ die korrekte Beschreibung.¹⁵

6.5. Berechnung von Wärmen

Das vorher angesprochene Problem, Wärmen zu berechnen, löst sich in einem T - S Diagramm fast von selbst. Dort wird die Temperatur über die Entropie dargestellt und aus der Entropiedefinition, für reversibel geführte Prozesse, ergibt sich: $dQ = TdS$. Die Fläche unter dem T - S -Graphen des Prozesses ist dann die Wärme. Durch geeignete Parametrisierung ergibt sich für die Wärme, wie vorhin schon:

$$Q = \frac{1}{2} \oint ds (T\dot{S} - S\dot{T}) \quad (45)$$

Auch die Bestimmung der investierten Wärmen erleichtert sich: Es muss nur so integriert werden, dass die Entropie größer wird, gegebenenfalls muss die Integration in mehrere Teilschritte unterteilt werden.

Der Carnot-Prozess nimmt in einem T - S -Diagramm eine rechteckige Form an und hat eine ähnliche Bedeutung für das T - S -Diagramm wie der aus isobaren und isochoren zusammengesetzte Prozess im p - V -Diagramm.

¹⁵Deswegen braucht man die spezifischen freien Enthalpien im Chemieunterricht.

Literatur

- [1] David C. Catling and Kevin J. Zahnle. Wenn die Atmosphäre ins All entweicht. *Spektrum der Wissenschaft*, 1:24–31, 2010.
- [2] Eckhard Rebhan. *Theoretische Physik: Thermodynamik und Statistische Physik*. Spektrum Akademischer Verlag, 2010.
- [3] Frederick Reif. *Statistische Physik und Theorie der Wärme*. de Gruyter, 3 edition, 1987.

A. Aufgaben

1. Eine Robbe (Länge 1,5m, Umfang 1,5m) befindet sich im Wasser bei 0 Grad Celsius. Die Robbe besitzt eine Wärmeleistung von 100W und eine Körpertemperatur von 37 Grad Celsius. Sie ist mit einer Fettschicht mit dem Wärmeleitkoeffizienten $\lambda = 0,14 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ umgeben. Schätzen Sie die Dicke der Fettschicht ab, und geben Sie dabei alle gemachten Näherungen an.
2. Eine Wärmemaschine arbeitet zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 . Berechnen Sie den Wirkungsgrad und geben Sie die maximale mechanische Arbeit an, die man aus dem System herausziehen kann, wenn die Wärmereservoirs beide dieselbe Masse und Wärmekapazität besitzen.
3. Man schätze die Temperatur im inneren der Sonne ab. Nehmen Sie dazu an, dass die Sonne eine konstante Dichte hat und dass die Ortsbeschleunigung an der Oberfläche bekannt sei. Leiten Sie eine Formel für die Temperatur im Mittelpunkt ab und setzen die Daten für die Sonne ein.
4. Ab welcher Temperatur kann in der Sonne Kernfusion beginnen? Betrachten Sie dazu zwei Wasserstoffionen (H^+), wenn der minimale Abstand der Ionen ungefähr 10^{-15}m betragen muss um die Fusion zu starten. Vergleichen Sie diese Temperatur mit der in der vorherigen Aufgabe abgeleiteten Temperatur.
5. Im Weltall sei ein Zylinder mit m Kilogramm Gas, welches den Zustand $(p; V; T)$ besetzt. Der Zylinder ist so aufgebaut, dass sich ein reibungsfrei gleitender Kolben der Masse m direkt in der Mitte des Zylinders befindet. Zwischen dem Kolben und dem Zylinderdeckel ist das Gas eingeschlossen. Auf der anderen Seite des Kolbens beginnt schon das Weltall. Bestimmen

Sie die Geschwindigkeit des Zylinders nachdem alles Gas aus dem Zylinder entwichen ist!

B. Danksagung

Ich danke folgenden Personen:

Name	Grund
Stephan Kanter	Für unermüdliches Lektorieren und die viele Motivation.
Lukas Hensel	Für das Lektorieren des Scriptes