

# Kapitel 6

## Thermodynamik und Wärmelehre

### 6.1 Definition und Freiheitsgrade

Im letzten Kapitel haben wir die Bewegung eines Starren Körpers betrachtet. Ein solcher starrer Körper bestand im Allgemeinen aus sehr vielen atomaren Teilchen. Durch die Zwangsbedingungen, dass der Abstand von jeweils zwei dieser Massenpunkte fest gegeben war, reduzierte sich jedoch die Zahl der Freiheitsgrade auf 6: 3 für den Ort und 3 für die Orientierung des Körpers.

In diesem Abschnitt wollen wir ein Vielteilchensystem betrachten, bei dem die Atome (Moleküle oder auch andere kleine Bestandteile) des Systems sich vollkommen unabhängig voneinander bewegen. Wir bezeichnen ein solches System als ein **Ideales Gas** und definieren dies durch:

*Ein Ideales Gas ist ein System aus  $N$  atomaren Teilchen, die elastisch aneinander stoßen und so miteinander Energie austauschen können. Darüber hinaus sollen sie aber keine Kräfte aufeinander ausüben.*

Das Problem besteht also nun darin, dass wir für eine große Anzahl von Teilchen, wenn wir also z.B. die Atome in einem Kubikzentimeter Luft betrachten, es praktisch unmöglich ist die Orte und Geschwindigkeiten so vieler Teilchen (von der Größenordnung der Loschmidt Zahl  $N \approx 6 \cdot 10^{23}$ ) zu registrieren, geschweige denn als Funktion der Zeit zu verfolgen. Wir müssen also nach anderen charakteristischen Kennzeichen oder Koordinaten für ein Ideales Gas suchen.

Dabei hilft uns, dass, wie wir im weiteren Verlauf dieses Abschnittes noch sehen werden, gerade für eine große Teilchenzahl  $N$  statistische Aussagen über Mittelwerte für die Observablen der einzelnen Atome sehr zuverlässige Ergebnisse liefern.

Als ein Beispiel für solch statistische Aussagen zur Frage wo sich ein Atom aufhält betrachten wir ein Volumen  $V$ , dass in zwei gleich große Teilvolumina  $V_1$  und  $V_2$  aufgeteilt sein soll. Die Beobachtungsgröße (Observable) ist die Teilchenzahldichte

$$\rho = \frac{N}{V}.$$

Nehmen wir nun mal an, dass  $N = 2$  Atome auf das Volumen verteilt werden sollen. Die Dichte ist dann

$$\rho = \frac{2}{V} = \frac{1}{V_1} = \frac{1}{V_2}.$$

Bei einer Verteilung der 2 Atome auf das Volumen  $V$  beziehungsweise die beiden Teilvolumina gibt es 4 Möglichkeiten

- 1) : 1 in  $V_1$ , 2 in  $V_1$
- 2) : 1 in  $V_1$ , 2 in  $V_2$
- 3) : 1 in  $V_2$ , 2 in  $V_1$
- 4) : 1 in  $V_2$ , 2 in  $V_2$

Von diesen 4 Möglichkeiten sind 2, nämlich Fall 2) und Fall 3), von der Art, dass beide Teilvolumina die gleiche mittlere Dichte aufweisen. Bei den beiden anderen Möglichkeiten haben wir aber Abweichungen von der mittleren Dichte und zwar Abweichungen von der Größe 100 Prozent des Mittelwertes. Wenn nun die Verteilung zufällig erfolgt, so sind alle 4 Realisierungsmöglichkeiten gleich wahrscheinlich. Wir beobachten also für den Fall  $N = 2$  mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 Prozent, dass die Abweichung der einzelnen Dichten vom statistischen Mittelwert 100 Prozent beträgt.

Wir wollen nun an diesem Beispiel zeigen dass der statistische Fehler bei einer solchen zufälligen Verteilung mit zunehmender Teilchenzahl geringer wird. Dazu betrachten wir den etwas allgemeineren Fall, dass das Volumen  $V$  in zwei Teilvolumina aufgeteilt ist von der Größe

$$V_1 = pV \quad \text{und} \quad V_2 = qV \quad \text{mit} \quad p + q = 1.$$

Bei einer zufälligen Aufteilung der Atome auf die Teilvolumina beträgt also die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom in  $V_1$  landet  $p$ , und die dass es in  $V_2$  landet  $q$ . Wie es sich für Wahrscheinlichkeiten gehört sind  $p$  und  $q$  positive Zahlen und kleiner gleich Eins.

Als nächstes beweisen wir nun den Satz über die **Binomialverteilung**:

*In einem bestimmten System sei die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen in einem Zustand zu finden gegeben durch  $p$  ( $p \leq 1$ ) und damit die Wahrscheinlichkeit diese Teilchen nicht in diesem Zustand zu finden durch  $q = 1 - p$ . In diesem Fall ist die Wahrscheinlichkeit genau  $n$  Teilchen aus einer Gesamtzahl von  $N$  Teilchen in diesem Zustand zu finden gegeben durch die Binomialverteilung:*

$$P(n) = \frac{N!}{n! (N - n)!} p^n q^{N-n}$$

Zum Beweis dieses Satzes stellen wir uns vor, dass alle  $N$  Teilchen durchnummeriert sind. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Teilchen 1 bis  $n$  in dem bewussten Zustand sind, gegeben durch  $p^n$ . Die Wahrscheinlichkeit ausserdem die Teilchen  $n + 1$  bis  $N$  nicht in diesem Zustand zu finden ist gegeben durch das Produkt  $p^n q^{N-n}$ . Nun soll natürlich die Wahrscheinlichkeit  $P(n)$  von (6.1) nicht nur den Fall erfassen, dass gerade die bestimmten Teilchen 1 bis  $n$  in dem Zustand sind. Vielmehr müssen alle Fälle berücksichtigt werden, bei denen eine beliebige Gruppe von  $n$  aus  $N$  Teilchen gerade diese Bedingung erfüllt. Damit ist  $P(n)$  gegeben also durch das Produkt von  $p^n q^{N-n}$  mal die Zahl der Möglichkeiten  $n$

Teilchen aus  $N$  herauszugreifen. Wenn wir also nun noch beweisen, dass diese Zahl gegeben ist durch den Binomialkoeffizienten

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

so ist die Behauptung (6.1) bewiesen.

Den letzteren Teilbeweis führen wir nun durch vollständige Induktion über  $N$ . Die Behauptung läßt sich leicht überprüfen für den Induktionsanfang „ $N=1$ “: In diesem Fall brauchen wir nur die Fälle  $n=0$  und  $n=1$  zu betrachten. Im Fall  $(N=1, n=0)$  gibt es natürlich nur eine Möglichkeit  $n=0$  Teilchen aus  $N=1$  herauszugreifen und auch der Binomialkoeffizient (6.1) ergibt die Zahl 1 (Beachte:  $0! = 1$ ). Die gleiche Übereinstimmung erzielt man auch für den Fall  $(N=1, n=1)$ . Für den Induktionsschluss  $((N-1) \rightarrow N)$  unterscheiden wir die möglichen Arten  $n$  aus  $N$  auszuwählen danach ob das Teilchen  $N$  in dem fraglichen Zustand ist oder nicht. Im ersten Fall (Teilchen  $N$  ist in dem Zustand) haben wir also  $(n-1)$  aus  $(N-1)$  Teilchen in den Zustand gebracht im zweiten Fall (Teilchen  $N$  ist nicht in dem Zustand)  $n$  aus  $(N-1)$ . Da aber für  $N-1$  Teilchen nach Induktionsvoraussetzung die Behauptung gilt, ist die Gesamtzahl der Möglichkeiten gegeben durch

$$\begin{aligned} \binom{N-1}{n-1} + \binom{N-1}{n} &= \frac{(N-1)!}{(n-1)!(N-1-(n-1))!} + (N-1)!n!(N-1-n)! \\ &= \frac{(N-1)!n + (N-1)!(N-n)}{n!(N-1-n+1)!} \\ &= \binom{N}{n} \end{aligned}$$

Damit ist der Beweis für die Binomialverteilung (6.1) erbracht.

Als Test können wir nun auch sofort überprüfen, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(n)$  richtig normiert ist. Summieren wir nämlich die  $P(n)$  über alle möglichen  $n$ , so muss insgesamt die Wahrscheinlichkeit 1 herauskommen, denn die Summe der Wahrscheinlichkeiten für all möglichen Realisierungen muss 1 sein, da wir ja das System immer in einem seiner möglichen Zustände vorfinden werden. Nun gilt aber auch

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^N P(n) &= \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \\ &= (p+q)^N = (p+1-p)^N = 1 \end{aligned}$$

Das heisst die Verteilung  $P(n)$  ist richtig normiert.

Mit Hilfe der Binomialverteilung können wir nun die Wahrscheinlichkeiten angeben, mit der wir bei unserem Beispiel der Verteilung von  $N$  Atomen auf die Teilvolumina  $n_1$  Teilchen im Teilvolumen  $V_1$  finden. Diese Wahrscheinlichkeitsverteilungen sind in Abbildung 6.1 für  $p=q=1/2$  angegeben für  $N=4, 10$  und  $40$ .

Man sieht an dieser Figur, dass  $P(n)$  mit wachsendem  $N$  ein immer ausgeprägteres Maximum bei  $\bar{n}_1 = N/2$  zeigt. Aus der Binomialformel (6.1) wird aber nun auch klar, woher dieses Maximum kommt. Der Faktor  $p^n q^{N-n}$  ist für  $p=q=1/2$  unabhängig von  $n$ . Das

Gauss-Verteilung und Binomial-Verteilung

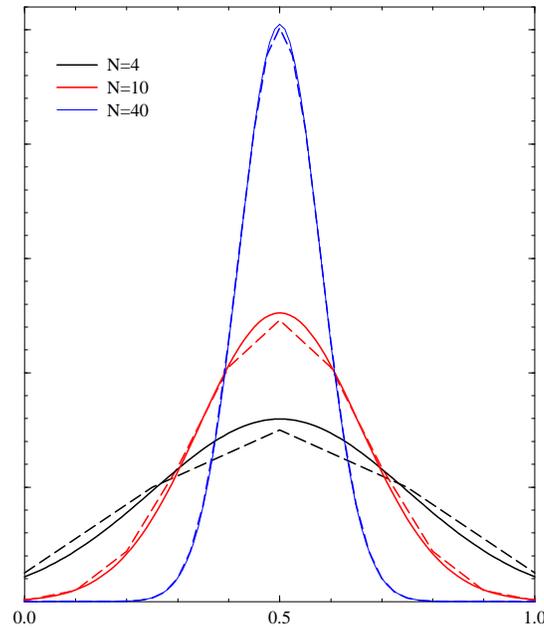


Abbildung 6.1: Die Binomialverteilung (6.1) für  $N = 4, 10$  und  $40$  ist aufgetragen als Funktion von  $n/N$  für den Fall  $p = q = 1/2$ . Diese Ergebnisse der Binomialverteilungen (Gestrichelte Linien) werden verglichen mit den entsprechenden Gauß-Verteilungen (durchgezogene Linien). Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, sind die Binomialverteilungen jeweils mit einem Faktor  $N$  versehen.

Maximum wird also durch den Binomialkoeffizienten bewirkt, d.h. dadurch, dass es eben sehr viel mehr Möglichkeiten gibt die Teilchen gleichmäßig zu verteilen als etwa die nur eine Möglichkeit alle Teilchen in das Teilvolumen  $V_1$  unterzubringen.

Um nun etwas genauer zu verstehen warum das Maximum der Wahrscheinlichkeitsverteilung mit zunehmendem  $N$  immer ausgeprägter wird, beweisen wir noch den Satz über die **Normal-** oder auch **Gauß-Verteilung**:

*Für große Teilchenzahlen  $N$  geht die Binomialverteilung*

$$P(n) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi pqN}} e^{-\frac{(n-n_0)^2}{2pqN}}$$

*über, die an der Stelle  $n_0 = pN$  den Maximalwert annimmt.*

Zum Beweis dieser Gauß-Verteilung führen wir zunächst einmal die Variable

$$x = \frac{n}{N} \quad , \quad x_0 = \frac{n_0}{N}$$

ein und betrachten eine Funktion  $w(x)$ , die an den diskreten Werten für  $x$ , die in (6.1) definiert sind, mit  $P(n)$  identisch ist und für Werte von  $x$  dazwischen kontinuierlich fortgesetzt ist. Für diese Funktion  $w(x)$  betrachten wir die Taylor - Entwicklung von  $\ln w(x)$

um die Stelle des Maximums  $x_0$

$$\ln w(x) = \ln w(x_0) + B_1(x - x_0) + \frac{1}{2}B_2(x - x_0)^2 + \dots$$

mit

$$B_k = \frac{d^k \ln w}{dx^k}(x_0)$$

An den durch (6.1) definierten Werten von  $x$  gilt:

$$\ln w(x) = \ln N! - \ln n! - \ln(N - n)! + n \ln p + (N - n) \ln q$$

Benutzt man nun die Näherung

$$\begin{aligned} \frac{d \ln n!}{dn} &\approx \frac{\ln n! - \ln(n-1)!}{n - (n-1)} \\ &= \ln \frac{n!}{(n-1)!} = \ln n \end{aligned}$$

so ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{d \ln w(n(x))}{dx} &= \frac{d \ln w}{dn} \frac{dn}{dx} \\ &= (-\ln n + \ln(N - n) + \ln p - \ln q) N \end{aligned} \quad (6.1)$$

Damit berechnet sich der Koeffizient  $B_1$  gemäß der Definition (6.1) zu

$$B_1 = N \ln \frac{(N - n_0)p}{n_0q} = N \ln \frac{N(1-p)p}{Npq} = 0$$

wobei berücksichtigt wurde, daß  $n_0 = Np$  und  $(1-p) = q$ . Diese Gleichung bestätigt also, daß die Funktion  $w(x)$  und damit auch  $\ln w(x)$  ein Extremum an der Stelle  $x = x_0$  besitzt. Die zweite Ableitung von  $\ln w(x)$  nach  $x$  ergibt sich durch die erneute Ableitung von (6.1) zu

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \ln w}{dx^2} &= N^2 \frac{d}{dn} (-\ln n + \ln(N - n) + \ln p - \ln q) \\ &= N^2 \left( -\frac{1}{n} - \frac{1}{(N - n)} \right) \end{aligned}$$

so, daß

$$B_2 = -\frac{N^2}{Np} - \frac{N^2}{N(1-p)} = -\frac{N}{pq}$$

Dies bestätigt, dass die Funktion  $\ln w(x)$  an der Stelle  $x_0$  ein Maximum hat und erlaubt uns durch Einsetzen von  $B_1$  aus (6.1) und  $B_2$  aus (6.1) in (6.1)  $\ln w$  anzunähern durch

$$\ln w(x) \approx \ln w(x_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{-N}{pq} \right) (x - x_0)^2$$

Damit gilt also

$$w(x) = w_0 e^{-\frac{N(x-x_0)^2}{2pq}} = w_0 e^{-\frac{(n-n_0)^2}{2pqN}}$$

Den Wert für  $w_0$  gewinnen wir nun aus der Normierungsbedingung für eine Wahrscheinlichkeitsverteilung  $w(x)$ , nämlich

$$\begin{aligned} 1 &= w_0 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\eta^2}{2pqN}} d\eta \\ &= w_0 \sqrt{2\pi pqN} \end{aligned}$$

Löst man diese Gleichung nach  $w_0$  auf, setzt das Ergebnis in (6.1) ein, so erhält man die Gauß-Verteilung in (6.1).

Die Approximation der Binomialverteilung durch die Gauß-Verteilung von (6.1) sollte für große Werte von  $N$  gut funktionieren. Denn der Abbruch der Taylorentwicklung (6.1) ist nur für kleine Werte  $x - x_0$  gerechtfertigt. Für große  $N$  benötigen wir aber die Verteilung nur bei kleinen Werten von  $x - x_0$ , da bei großen Abweichungen  $x - x_0$  die Verteilung auf Null absinkt. In Figur 6.1 vergleichen wir die Binomialverteilungen (gestrichelte Linien) für  $N = 4, 10$  und  $40$  mit den entsprechenden Gauß-Verteilungen (durchgezogene). Dabei stellt man fest, daß die Näherung aber bereits recht brauchbare Ergebnisse für  $N = 4$  beziehungsweise  $N = 10$  liefert und für  $N = 40$  der Unterschied nicht mehr darstellbar ist.

Die Breite der Gauß-Verteilung, das heißt der Wert für  $(x - x_0)$  bei dem die Wahrscheinlichkeit auf den Wert  $w_0/e$  abgefallen ist, ist gegeben durch

$$(x - x_0)^2 = \frac{2pq}{N} \quad \text{also} \quad (x - x_0) = \sqrt{\frac{2pq}{N}}.$$

Damit fällt also die relative Breite mit zunehmendem  $N$  ab. Genau genommen ist dieser Abfall proportional  $1/\sqrt{N}$ . Dies erklärt noch einmal, dass die Maxima der betrachteten Gauß-Verteilungen mit zunehmender Teilchenzahl immer ausgeprägter werden und somit die Vorhersagen für solche statistischen Beobachtungsgrößen, wie wir sie hier diskutiert haben, mit wachsendem  $N$  immer präziser werden. Dies gilt für Teilchenzahlen aber auch für andere Beobachtungsgrößen, wie z.B. die mittlere Energie eines makroskopischen Systems, die sich bei bekannter Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(i)$  für die verschiedenen Zustände  $i$  aus den Energien  $\epsilon_i$  dieser Zustände ausrechnen lässt zu

$$\bar{\epsilon} = \sum_i \epsilon_i P(i)$$

Wir wollen nun die Situation betrachten, dass die  $N$  Atome eines Idealen Gases sich zum Beginn unseres Gedankenexperimentes alle im Teilvolumen  $V_1$  aufhalten, das durch einen Schieber vom Teilvolumen  $V_2$  getrennt sein soll. Zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t_0$  soll nun dieser Schieber geöffnet werden, so dass sich alle Teilchen auf die beiden Volumina verteilen können (siehe Abb. 6.2).

Nach einer gewissen Zeit werden sich die Atome gleichmässig auf die beiden Teilvolumina verteilen. Das bedeutet, dass wir mit großer Wahrscheinlichkeit eine Verteilung der Atome auf die beiden Volumina erhalten, bei der der Anteil der Atome in  $V_1$  sehr nahe an dem statistischen Anteil  $n_1 = pN$  ist. Dies gilt insbesondere, wenn die Gesamtzahl der Atome  $N$  sehr groß ist. Wir sagen, das System befindet sich im **Statistischen Gleichgewicht**. Man bezeichnet diese Situation auch häufig als **Thermisches Gleichgewicht**.

Wir wollen dieses Gedankenexperiment heranziehen um einige allgemeine Eigenschaften des Statistischen Gleichgewichtes zu erläutern:

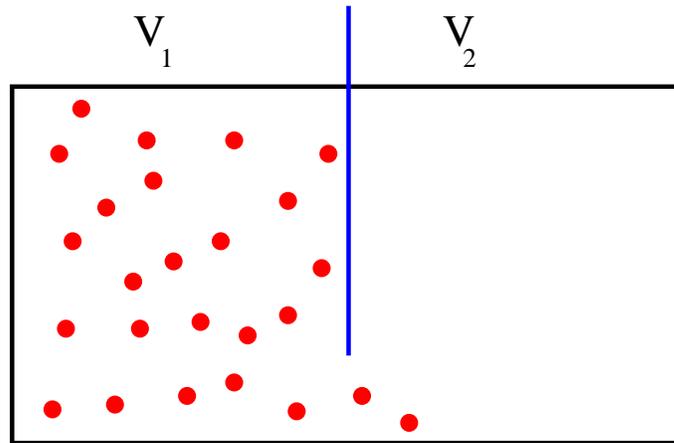


Abbildung 6.2: Ein System bestehend aus  $N$  Teilchen in einem Volumen  $V$ . Durch einen beweglichen Schieber kann das Volumen in zwei Teile  $V_1$  und  $V_2$  unterteilt werden. Zur Zeit  $t = 0$  befinden sich alle Teilchen im Teilvolumen  $V_1$ .

- In unserem Beispiel aus Abb. 6.2 benötigten die Atome eine gewisse Zeit, bis sie sich gleichmäßig auf die beiden Volumina verteilen. Entsprechendes gilt auch für andere Systeme: In der Regel dauert es eine gewisse Zeit bis sich das Statistische Gleichgewicht einstellt.
- Der Einstellen des Thermischen Gleichgewichtes ist ein irreversibler Vorgang: Für eine große Anzahl von Atomen ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Ausgangssituation (im Beispiel der Abb. 6.2: alle Teilchen im linken Teilvolumen) wieder erreicht wird so gering, dass dieser praktisch (während der Lebensdauer unseres Universums) nicht passieren wird. Man muss von außen in das System eingreifen um den Anfangszustand wieder herzustellen (in dem man etwa unter Aufwendung von Energie alle Atome zurückschiebt).
- Beim Einstellen des Statistischen Gleichgewichtes wird eine Verteilung realisiert für die die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten (also im Beispiel die Zahl der Möglichkeiten die Atome auf die beiden Volumina zu verteilen) größer ist als im Ausgangszustand (bei dem es ja nur die eine Möglichkeit gibt: alle Teilchen in einem Volumen). Beim Übergang zum Statistischen Gleichgewicht wächst also die Unordnung. Man kann auch sagen, dass wir weniger Information haben: Wir wissen nicht, welcher der möglichen Realisierungen umgesetzt wird. Wir werden später diese Unordnung bzw. die Unkenntnis mit dem Begriff **Entropie** verknüpfen.
- Das Einstellen des Statistischen Gleichgewichtes ist ein Kennzeichen für die Zeitentwicklung. Auf der mikroskopischen Ebene gilt die Zeitumkehrsymmetrie: wenn wir einen Film über den Stoß zweier Atome sehen würden können wir nicht sagen, ob dieser Film richtig abgespielt wird oder im Rücklauf. Bei der Einstellung des Gleichgewichtes (wie im Beispiel der Abb. 6.2) wissen wir aber sehr wohl ob ein Film von diesem Vorgang in der richtigen Zeitfolge abgespielt wird.

## 6.2 Temperatur und Boltzmann Verteilung

Im letzten Abschnitt haben wir gesehen, dass eine statistische Verteilung von Atomen eines idealen Gases in einem Volumen  $V$  dazu führen wird, dass sich die Teilchen gleichmäßig in dem Volumen verteilen und die Dichte konstant wird. Zur Charakterisierung des Zustandes von Teilchen oder Massenpunkten reicht es jedoch nicht den Ort dieses Teilchens zu kennen. Wir müssen auch seine Geschwindigkeit wissen, um die Position im Phasenraum festzulegen, was ja eine eindeutige Vorhersage der Bewegung dieses Teilchens in einem Kraftfeld erlaubt. Deshalb steht in diesem Abschnitt die Frage nach der statistischen Verteilung der Geschwindigkeiten der Atome eines Idealen Gases im Zentrum des Interesses.

Natürlich könnte man meinen, dass die Geschwindigkeiten genau so gleichmäßig verteilt sind wie die Verteilung der Aufenthaltsorte. Dabei würden wir aber ignorieren, dass mit der Geschwindigkeit  $v$  eines Teilchens auch eine Energie verknüpft ist: die kinetische Energie

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2.$$

Könnten also die Geschwindigkeiten statistisch beliebig verteilte Werte annehmen, so gälte das auch für die zugehörigen kinetischen Energien. Dies würde aber zu Konflikten mit der Energieerhaltung bzw. der Bergrenztheit der zur Verfügung stehenden Energie geraten.

Wir wollen deshalb eine Wahrscheinlichkeit definieren, dass wir ein Atom unseres Idealen Gases mit einer Geschwindigkeit aus dem Intervall  $[v, v + dv]$  vorfinden

$$w(v) = f(v) dv.$$

Bei dieser Darstellung wurde berücksichtigt, dass natürlich diese Wahrscheinlichkeit  $w(v)$  proportional zur Länge des Intervalls  $dv$  sein wird. Die physikalisch interessante Größe ist die in dieser Gleichung definierte Wahrscheinlichkeitsdichte  $f(v)$ . Eine solche Wahrscheinlichkeitsdichte muss so normiert sein, dass die Summe über alle Wahrscheinlichkeiten gerade den Wert 1 ergibt

$$\sum_i f(v_i)\Delta v = 1.$$

Dabei haben wir angenommen, dass wir eine abzählbare Menge von Geschwindigkeitsintervallen bei den Geschwindigkeiten  $v_i$  haben, die alle die Intervalllänge  $\Delta v$  besitzen. Im Grenzfall, dass diese Intervalllänge infinitesimal klein wird ( $\Delta v \rightarrow dv$ ) geht diese Summe über in ein Integral und wir normieren

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v) dv = 1.$$

Nach der Definition eines idealen Gases führen die Atome dieses Gases elastische Stöße aus etwa in der Form

$$v_1 + v_2 \rightarrow v'_1 + v'_2,$$

was bedeuten soll, dass zwei Atome mit den Geschwindigkeiten  $v_1$  und  $v_2$  so aneinander stoßen, dass sie anschliessend die Geschwindigkeiten  $v'_1$  und  $v'_2$  haben. Bei einem solchen Stoß sollte natürlich die Energie erhalten bleiben, es muss also gelten

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon'_1 + \varepsilon'_2,$$

wobei sich die Energie  $\varepsilon_1$  auf das Atom mit der Geschwindigkeit  $v_1$  bezieht und für die anderen Energien entsprechendes gilt. Die Zahl der Stöße vom Typ (6.2) ist proportional zur Zahl der Atompaaire, die die Geschwindigkeiten  $v_1$  beziehungsweise  $v_2$  besitzen, also proportional zum Produkt der Wahrscheinlichkeitsdichten  $f(v_1)$  und  $f(v_2)$ . Wenn das System im thermischen Gleichgewicht ist muss es genau so viele Stöße vom Typ (6.2) wie solche in umgekehrter Richtung

$$v'_1 + v'_2 \rightarrow v_1 + v_2$$

geben. Damit das der Fall ist muss also gelten

$$f(v_1)f(v_2) = f(v'_1)f(v'_2).$$

Da die Wahrscheinlichkeitsdichte offensichtlich mit der Energie der Teilchen verknüpft ist, können wir auch schreiben, dass gilt

$$f(\varepsilon_1)f(\varepsilon_2) = f(\varepsilon'_1)f(\varepsilon'_2).$$

Diese Bedingung wird für allgemeine Prozesse, bei denen die Energieerhaltung (6.2) gewährleistet ist gerade erfüllt durch die Verteilung

$$f(\varepsilon) = f_0 e^{-\beta\varepsilon}.$$

Damit gilt nämlich

$$f(\varepsilon_1)f(\varepsilon_2) = f_0 e^{-\beta\varepsilon_1} f_0 e^{-\beta\varepsilon_2} = f_0^2 e^{-\beta(\varepsilon_1+\varepsilon_2)} = f(\varepsilon'_1)f(\varepsilon'_2)$$

Dabei können wir annehmen, dass  $\beta$  eine positive Zahl ist. Natürlich ist aus mathematischer Sicht auch die Funktion in (6.2) mit negativem Wert von  $\beta$  eine Lösung. In diesem Fall würde aber die Wahrscheinlichkeitsdichte für hohe Energien divergieren. Dies scheint nicht sehr vernünftig, da das ja bedeutet, dass die Zahl der Atome exponentiell mit ihrer Energie anwächst. Darüber hinaus würde ein solches Verhalten aber auch die Normierung entsprechend (6.2) unmöglich machen. Mit

$$f(v) = f_0 e^{-\beta\frac{m}{2}v^2},$$

ist also die Form der Wahrscheinlichkeitsverteilung bestimmt. Wir müssen aber noch die Parameter  $f_0$  und  $\beta$  in dieser Verteilung bestimmen, beziehungsweise verstehen. Die Konstante  $f_0$  wird durch die Normierungsbedingung (6.2) festgelegt. Dazu berechnen wir

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} f_0 e^{-\beta\frac{m}{2}v^2} dv = f_0 \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}},$$

was bedeutet, dass

$$f_0 = \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi}}$$

und

$$f(v) = \sqrt{\frac{\beta m}{2\pi}} e^{-\beta\frac{m}{2}v^2}.$$

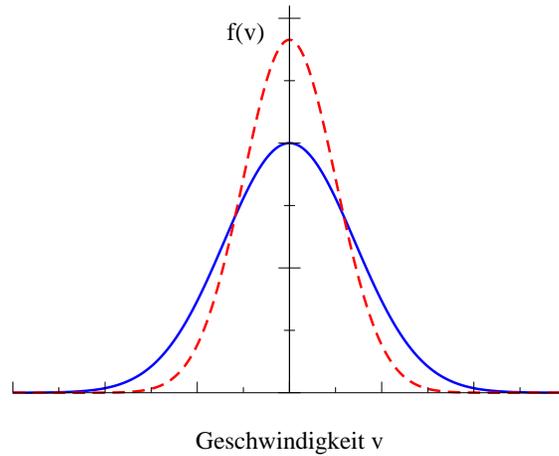


Abbildung 6.3: Verteilungsdichte für Geschwindigkeiten bei zwei verschiedenen Temperaturen, beziehungsweise Faktoren  $\beta$  in (6.2).

Es verbleibt also noch die Bestimmung des Parameters  $\beta$  in dieser Wahrscheinlichkeitsverteilung. Dazu betrachten wir den statistischen Mittelwert für die kinetische Energie

$$\bar{\varepsilon} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{m}{2} v^2 f(v) dv.$$

Dieser Mittelwert berechnet sich dadurch, dass man alle möglichen Geschwindigkeiten betrachtet, dafür jeweils die kinetische Energie berechnet, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeitsdichte  $f(v)$  ein Atom dieser Geschwindigkeit vorzufinden und dann dieses Produkt über alle Geschwindigkeiten integriert.

Setzt man also in diese Gleichung (6.2) die Wahrscheinlichkeitsdichte aus (6.2) ein, so ergibt sich

$$\bar{\varepsilon} = f_0 \frac{m}{2} \int_{-\infty}^{\infty} v^2 e^{-\beta \frac{m}{2} v^2} dv = \frac{1}{2\beta}.$$

Anders ausgedrückt der Parameter  $1/\beta$  entspricht der doppelten mittleren Energie  $\bar{\varepsilon}$  der statistischen Bewegung. Diese mittlere kinetische Energie wird durch einen Parameter, die Temperatur  $T$  charakterisiert. Temperaturen werden allerdings im Allgemeinen in anderen Einheiten (Grad Celsius oder Kelvin) angegeben als die Energie (in Joule). Wir benötigen daher noch einen Umrechnungsfaktor zwischen diesen verschiedenen Skalen und definieren

$$k_B T = \frac{1}{\beta} = 2\bar{\varepsilon}.$$

Der Umrechnungsfaktor  $k_B$ , die sogenannte **Boltzmann Konstante** dient zur Umrechnung von Temperaturskalen in Energieskalen und hat den Wert

$$k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \frac{\text{Joule}}{\text{Kelvin}}.$$

Er erlaubt also die Umrechnung einer Temperatur, die in Kelvin gemessen wird (Definition siehe unten), in eine Energie, gemessen in Joule. Erhöht sich die Temperatur um ein Kelvin, das entspricht einem Grad Celsius, so erhöht sich nach (6.2) die mittlere kinetische

Energie der Teilchen um 2 mal  $1.381 \cdot 10^{-23}$  Joule. Dies ist eine Aussage über die mittlere kinetische Energie, insgesamt liegt jedoch eine Energieverteilung oder Geschwindigkeitsverteilung (6.2) vor, die wir nun umschreiben können in

$$f(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}.$$

Beispiele für eine solche Geschwindigkeitsverteilung sind in Abb. 6.3 für zwei unterschiedliche Temperaturen dargestellt. Die rote, gestrichelte Kurve bezieht sich auf eine Temperatur, die halb so groß ist wie die der anderen Kurve.

Wir haben hier die Temperatur eingeführt als ein charakteristisches Maß für die mittlere kinetische Energie der zufälligen (stochastischen) ungeordneten Molekülbewegung. Es gibt insbesondere auch den Grenzfall der Temperatur  $T = 0$ , bei dem diese kinetische Energie vollständig eingefroren ist. Dieser Zustand des Systems entspricht dem absoluten Nullpunkt der Temperatur und definiert den Nullpunkt der Kelvin Skala der Temperatur. Diese Temperatur von 0 Kelvin entspricht  $-273,2$  Grad Celsius. Selbstverständlich gibt es auf dieser Kelvinskala keine negativen Temperaturen genau so wie es keine negativen kinetischen Energien gibt.

Die Diskussion haben wir bisher auf die Bewegung von Atomen in einer Raumrichtung angewandt. Betrachten wir nun ein System von Atomen, die sich in 3 Raumrichtungen bewegen können, so ist die Wahrscheinlichkeit ein Atom mit den Geschwindigkeitskoordinaten  $v_x$ ,  $v_y$  und  $v_z$  zu finden gegeben durch das Produkt von 3 Wahrscheinlichkeiten in einer Raumrichtung, also gemäß (6.2) durch

$$\begin{aligned} w(\vec{v}) &= f_1(v_x)f_1(v_y)f_1(v_z) dv_x dv_y dv_z \\ &= f_3(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z, \end{aligned} \quad (6.2)$$

wobei sich die Wahrscheinlichkeitsdichten  $f_1$  auf den bisher diskutierten eindimensionalen Fall beziehen, während die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Fall der Bewegung in 3 Dimensionen gegeben ist durch

$$f_3(\vec{v}) = f_1(v_x)f_1(v_y)f_1(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2k_B T}}.$$

Die mittlere kinetische Energie eines Atoms für diese Bewegung in 3 Dimensionen ist dann auch gegeben durch

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} k_B T.$$

Allgemein können wir dann die mittlere Energie eines idealen Gases aus  $N$  Atomen oder Molekülen mit Bewegungsenergien in  $\tilde{f}$  Freiheitsgraden bestimmen zu

$$E = \frac{\tilde{f}}{2} N k_B T.$$

Führen wir also einem solchen System eine bestimmte Energiemenge  $\Delta Q$  zu in Form von Wärmeenergie, d.h. in der Form, dass Energie der ungeordneten stochastischen Bewegung erhöht wird, so ist das mit einer Temperaturerhöhung  $\Delta T$  verknüpft in der Form

$$\Delta Q = \frac{\tilde{f}}{2} N k_B \Delta T.$$

Dieses Ergebnis können wir nun experimentell überprüfen und definieren dazu die **Wärmekapazität des Systems**

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT}.$$

In einfachen Worten ausgedrückt misst man die Wärmekapazität eines Systems dadurch, dass man die Wärmemenge  $\Delta Q$  bestimmt, die man benötigt, um die Temperatur um  $\Delta T$  gleich 1 Kelvin oder um 1 Grad Celsius zu erhöhen. Sie wird angegeben in Einheiten Joule/Kelvin. Nach den oben angestellten Überlegungen (6.2) sollte die Wärmekapazität gegeben sein durch

$$C = \frac{\tilde{f}}{2} N k_B.$$

Dies kann man relativ einfach überprüfen, beziehungsweise durch die experimentellen Daten bestimmen, wie viele Freiheitsgrade  $\tilde{f}$  für die einzelnen Atome oder Moleküle vorliegen. Handelt es sich nämlich um ein Gas von Atomen, bei denen die einzelnen Atome wirklich als Punktteilchen anzusehen sind, dann sollte  $\tilde{f}$  gleich 3 also der Zahl der Translationsfreiheitsgrade sein. Kann man andererseits die Moleküle eines Gases als einen kleinen starren Körper ansehen, so sollten neben den 3 Freiheitsgraden der Translation für jedes Molekül auch noch 3 Freiheitsgrade der Rotation möglich sein.  $\tilde{f}$  wäre also in diesem Fall 6.

Für den Vergleich der Theorie in (6.2) mit dem Experiment muss aber noch die Zahl der Atome  $N$  des Systems bestimmt werden. Dies ist natürlich nicht so einfach. Man definiert deshalb zunächst einmal für jedes Material die **spezifische Wärmekapazität**  $c$ , das ist die Wärmekapazität pro Kilogramm des Materials

$$c = \frac{C}{\text{Masse } M \text{ in kg}} \quad \text{in Einheiten Joule/(Kelvin * kg)}.$$

Diese Größe ist experimentell sehr einfach zu bestimmen, sagt aber für den Vergleich mit der Theorie in (6.2) nicht sehr viel aus, da ja z.B. in einem Kilogramm Blei sehr viel weniger Atome sind als in einem Kilogramm Wasserstoff. Ein Atomkern des Bleis (genauer des Isotops  $^{208}\text{Pb}$ ) besteht aus 208 Nucleonen und ist damit etwa 208 mal so schwer wie der Atomkern eines Wasserstoffatoms, das ja nur ein Proton enthält. Deshalb definiert man die **molare Wärmekapazität** als die Wärmekapazität eines Mols.

$$C = \frac{C}{\text{Anzahl der Mole}} \quad \text{in Einheiten Joule/(Kelvin * Mol)}.$$

Ein Mol ist dabei die Menge des Materials, das gerade  $n$  Gramm wiegt, wobei  $n$  das Atomgewicht bezogen auf Wasserstoff ist, also praktisch die Zahl der Nucleonen im entsprechenden Atomkern. Genauer genommen ist dieses Atomgewicht  $n$  natürlich ein Mittelwert, der berücksichtigt, dass die meisten Elemente in verschiedenen Isotopen vorliegen, und ausserdem die Masseneffekte durch die Bindungsenergie. Es ist also 2 Gramm Wasserstoff ein Mol des Molekülgases  $H_2$ , bei dem jedes Molekül ja aus 2 H Atomen besteht. Andererseits liegt z.B. das Edelgas Argon als atomares Gas vor mit einem Atomgewicht von etwa 40; damit ist also 1 Mol Argon gerade durch 40 Gramm realisiert.

Die Zahl der Atome oder Moleküle in einem Mol ist also identisch für alle Materialien. Diese Zahl, die sogenannte **Loschmidt Zahl** oder **Avogadro Konstante** ist gegeben

durch das Verhältnis

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{1}{\text{Masse des H in Gramm}} \\ &= \frac{1}{1.67 \cdot 10^{-24}} = 6 \cdot 10^{23}. \end{aligned} \tag{6.3}$$

Damit sollte also nach (6.2) für die molare Wärme gelten

$$C = \frac{\tilde{f}}{2} N_A k_B = \frac{\tilde{f}}{2} 8.3 \left[ \frac{J}{\text{mol K}} \right].$$



## 6.3 Thermische Bewegung, Temperatur und Wärme

Im Theorieteil haben Sie die ersten Begriffe der statistischen Mechanik wie Boltzmann-Verteilung, Temperatur oder Wärme kennengelernt. Wir wollen nun einige experimentelle Aspekte ansprechen.

### 6.3.1 Anmerkungen zur Geschwindigkeitsverteilung von Gasmolekülen

Zunächst betrachten wir ein **mechanisches Modell** zur Bewegung von Gasmolekülen. Hierbei sind in einen rüttelnden Kasten kleine Kugeln eingebracht. Die Kugeln bewegen sich in zufälliger Weise im Kasten hin- und her, wobei klar zu erkennen ist, dass sie sehr unterschiedliche Geschwindigkeiten haben. Die Kugeln ändern ihre Richtung und ihre Geschwindigkeit nach jedem Stoß mit entweder der Wand oder mit anderen Kugeln.

Legen wir zusätzlich größere und schwerere Partikel (Klötzchen) in den Kasten, so werden diese von den "Molekülen" bzw. der Wand angestoßen und bewegen sich ihrerseits nach kurzer Zeit im Kasten umher. Die (mittlere) Geschwindigkeit ist aber erkennbar langsamer als die der kleinen Kugeln. Dies soll auch so sein, da ja die Kugeln wie die Klötzchen die gleiche "**Temperatur**" und damit **mittlere kinetische Energie** haben sollten:

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = 3 \cdot \frac{1}{2} k_B T \quad (6.4)$$

Hierbei ist  $k_B = 1.381 \cdot 10^{-23}$  J/K die **Boltzmann-Konstante**. Jede Geschwindigkeitskomponente  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  trägt  $k_B T/2$  zur mittleren kinetischen Energie bei, so dass man insgesamt  $m \langle v^2 \rangle / 2 = 3k_B T/2$  erhält.

Man nennt  $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$  auch die **mittlere thermische Geschwindigkeit**  $v_{th}$ :

$$v_{th} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}. \quad (6.5)$$

Die Masse der Klötzchen ist deutlich größer als die der Kugeln und damit ist ihre mittlere "thermische" Geschwindigkeit deutlich kleiner (Die "Temperatur" des rüttelnden Kasten ist natürlich keineswegs gleich der Zimmertemperatur).

Wir wollen nun mittels Gleichung 6.4 berechnen, wie groß  $v_{th}$  für reale Moleküle ist. Wir schreiben die Masse eines beliebigen Moleküls zunächst als  $\mu m_H$ , wobei  $m_H = 1.67 \cdot 10^{-27}$  kg die Masse eines Wasserstoffatoms ist. Luft besteht zu ca. 20% aus  $O_2$  und zu 80% aus  $N_2$ . Der mittlere Wert für  $\mu$  ist für Luft daher  $\mu \approx 29$  [=  $(0.8 \cdot 14 + 0.2 \cdot 16) \cdot 2$ ]. Man erhält dann für eine Temperatur von 20°C (=293 K) einen Wert  $v_{th} \approx 500$  m/s, was ungefähr das Doppelte der Schallgeschwindigkeit ist.

Für  $T = 3000$  °C ergibt sich für Luft  $v_{th} \approx 1600$  m/s. Analog ergeben sich für Wasserstoffmoleküle Werte von 1900 m/s bei 20 °C und von 6000 m/s bei 3000 °C. Wir haben die Werte für eine Temperatur von 3000 °C deshalb angegeben, weil sie nicht unwesentlich für die **Raketenphysik** sind. Die Endgeschwindigkeit, die eine Rakete erreichen kann, war ja proportional zur Geschwindigkeit des ausgestoßenen Gases, und diese ist letztlich

durch die Geschwindigkeit der Moleküle in der Brennkammer limitiert (vgl Gleichung (3.27). Man benötigt als ein möglichst **leichtes Gas**, das **bei möglichst hohen Temperaturen** verbrennt. Deswegen wird die Haupttrakete des "Space shuttle" mit **Knallgas** ( $O_2 + 2H_2$ ) betrieben.

Kehren wir zurück zum Schüttelapparat. Hier wurden die Klötzchen durch die kleinen Kugeln in eine Zitterbewegung versetzt. Einen ganz analogen Effekt beobachtete 1828 der Botaniker Robert Brown, als er Pollen einer Pflanzenart unter dem Mikroskop untersuchte. Er fand, dass die Pollen eine ständige Zitterbewegung durchführten. Heute wissen wir, dass diese Bewegung dadurch verursacht wird, dass die Pollen ständig durch die Moleküle der Luft angestoßen werden ("**Brown'sche Molekularbewegung**"). Man kann den Effekt z. B. dadurch vorführen, dass man eine Emulsion sehr kleiner Partikel (1-2  $\mu\text{m}$  Durchmesser), oder auch einen Tropfen homogenisierter Milch, unter dem Mikroskop betrachtet. Wenn wir annehmen, das Teilchen habe eine Masse von  $10^{-11}$  kg, so erreicht diese immerhin eine mittlere thermische Geschwindigkeit um 30  $\mu\text{m/s}$ , was sich unter dem Mikroskop gut beobachten lässt.

Es sei ferner angemerkt, dass die Brown'sche Molekularbewegung das Auflösungsvermögen eines Messinstruments begrenzen kann. Beispielsweise haben wir beim Cavendish-Experiment die Drehung der Massen durch einen Laserstrahl abgebildet, der an einem am Faden angebrachten Spiegel abgelenkt wurde. Auf Grund der Brown'schen Bewegung zittert der Spiegel leicht, was die Auflösung begrenzt. In unserem Experiment war der Effekt zwar gegenüber allen anderen Fehlerquellen völlig vernachlässigbar; er ist aber wesentlich bei vielen hochauflösenden Geräten. Auch bei elektronischen Geräten gibt es einen ähnlichen Effekt. Dort bewegen sich die Elektronen statistisch hin und her. Das daraus resultierende "Rauschen" einer Größe wie der elektrischen Spannung heisst "**Nyquist-Rauschen**" oder "**weißes Rauschen**".

### 6.3.2 Messung von Temperaturen; Temperaturskalen

Um Temperaturen zu messen, benützt man im allgemeinen indirekte Verfahren, wobei zumindest im Prinzip jeder Effekt verwendet werden kann, der in eindeutiger Weise von der Temperatur abhängt. Nur in wenigen Fällen (z. B. manchmal in der Astrophysik) wird direkt die Geschwindigkeitsverteilung von Molekülen und daraus die Temperatur bestimmt.

Bevor wir einige real verwendete Thermometer vorstellen, wollen wir aber zunächst einige in der Praxis verwendete **Temperaturskalen** vorstellen.

Bereits mehrfach verwendet haben wir die Celsius-Skala und die Kelvin-Skala. Zur Festlegung einer Temperaturskala werden zunächst **zwei reproduzierbare Fixpunkte** benötigt.

Bei der **Celsius-Skala**, die von dem schwedischen Astronomen und Physiker Anders Celsius 1742 eingeführt wurde, ist der Nullpunkt durch bei einem Druck von  $p = 1$  bar gefrierendes Wasser festgelegt. Der Wert von 100 °C ist durch bei  $p = 1$  bar siedendes Wasser festgelegt.

Bei der **Kelvin-Skala** (dies ist die **SI-Einheit**) ist, wie im Theorieteil erläutert wurde, der Nullpunkt durch das Verschwinden der mittleren thermischen Energie der Gasmoleküle

gegeben. Dieser Nullpunkt ist nicht vollständig erreichbar oder gar unterschreitbar. Man kann sich ihm aber sehr weit annähern. Die Unterteilung der Kelvin-Skala ist die gleiche wie bei der Celsius-Skala, d. h. eine Temperaturdifferenz von 1 K ist identisch mit der Temperaturdifferenz von 1 °C. In Einheiten der Celsius-Skala liegt  $T = 0$  K bei  $T = -273$  °C. Die Kelvin-Skala wurde von Lord Kelvin (ehem. William Thomson) 1848 eingeführt.

Bei der vor allem in den USA wird noch immer die **Fahrenheit-Skala** benutzt. (durch D. G. Fahrenheit, seit 1714). Ihr Nullpunkt ist durch die Temperatur einer Eis-Wasser-Salmiak-Mischung bestimmt und liegt bei  $-17.78$  °C. Die Temperatur des menschlichen Blutes (definiert als  $37.7$ °C) wurde als  $100$  °F festgelegt. Die Umrechnung von Celsius nach Fahrenheit ist:

$$x \text{ °F} = \frac{5}{9} \cdot (x - 32) \text{ °C}. \quad (6.6)$$

Die **Réaumur-Skala** (R. A. Réaumur, seit 1730) - sie wird heute praktisch nicht mehr verwendet - legt bei 1 bar gefrierendes Wasser als  $0$  °R und bei 1 bar siedendes Wasser als  $80$  °R fest. Damit gilt die Umrechnung:

$$x \text{ °R} = \frac{5}{4} \cdot x \text{ °C}. \quad (6.7)$$

Für **reale Thermometer** werden wesentlich mehr als zwei Fixpunkte zur **Eichung** benötigt, da im allgemeinen die zur Temperaturmessung herangezogene Größe nicht oder zumindest nicht völlig linear mit der Temperatur zusammenhängt.

Man verwendet als Fixpunkte beispielsweise die Siede- oder Schmelzpunkte unterschiedlicher Materialien bei einem genau spezifizierten Druck. Beispiele sind in Tab. 6.1 angegeben.

Art der Phasenumwandlung ( $p = 1.013$ bar)	Material	T[°C]
Siedepunkt	He	-268.94
Siedepunkt	H <sub>2</sub>	-252.78
Siedepunkt	N <sub>2</sub>	196.20
Siedepunkt	O <sub>2</sub>	-182.97
Siedepunkt	CO <sub>2</sub>	-78.52
Schmelzpunkt	Hg	-38.87
Schmelzpunkt	Ag	960.50
Schmelzpunkt	Au	1063
Schmelzpunkt	Pt	1773
Schmelzpunkt	W	$3380 \pm 20$

Tabelle 6.1: *Schmelzpunkte und Siedepunkte einiger Materialien bei einem Druck von 1.013 bar. Diese Werte werden als Fixpunkte zur Eichung von Thermometern herangezogen.*

Insbesondere die Siedepunkte der obigen Materialien sind z. T. stark druckabhängig. Die Eichung des Thermometers setzt also eine genaue Kenntnis des Drucks voraus<sup>1</sup>. Eleganter,

<sup>1</sup>Umgekehrt kann bei geeichtem Thermometer die Bestimmung des Siedepunkts zur Druckmessung dienen.

allerdings technisch oft schwerer zu realisieren, sind **”Tripelpunkte”**, bei denen die drei Phasen fest-flüssig-gasförmig miteinander koexistieren. Hier sind Druck und Temperatur eindeutig. Für Wasser liegt der Tripelpunkt bei  $p = 6.1$  mbar,  $T = 0.0075$  °C. Für  $\text{CO}_2$  liegt er bei  $p = 5.1$  bar,  $T = -56$  °C.

### Beispiele für Thermometer

Wie bereits erwähnt, kann im Prinzip jede physikalische Größe  $X$  zur Temperaturmessung ausgenutzt werden, die eindeutig mit der Temperatur verknüpft ist. In der Praxis wird man für einen gegebenen Temperaturbereich, in dem man messen will, ein möglichst einfaches bzw. einfach zu handhabendes Thermometer heranziehen. Ein Beispiel für die Temperaturmessung im Bereich der Raumtemperatur sind Flüssigkeitsthermometer. Ihr Gültigkeitsbereich ist offensichtlich auf die Temperaturen beschränkt, bei denen der verwendete Stoff (z. B. Alkohol) auch tatsächlich flüssig ist. In ähnlicher Form existiert auch für jedes andere Thermometer nur ein endliches Temperaturintervall, in dem dieses funktioniert.

Es ist ebenfalls hilfreich, wenn der Zusammenhang zwischen der verwendeten Messgröße und der Temperatur möglichst linear ist. Dies ist zwar keine notwendige Voraussetzung, erleichtert aber das Ablesen bzw. die Eichung des Thermometers.

Der erste Thermometertyp, den wir besprechen wollen, basiert auf der **thermischen Ausdehnung** von Gasen, Flüssigkeiten oder Festkörpern.

Betrachten wir hierzu zunächst einen **Stab**, der bei der Temperatur  $T_0$  die Länge  $l_0$  hat. Wenn sich die Temperatur um  $\Delta T$  auf den Wert  $T = T_0 + \Delta T$  ändert, dann ändert sich die Länge des Stabes um eine Länge  $\Delta l \approx \left. \frac{dl(T)}{dT} \right|_{T_0} \cdot \Delta T$ . Es gilt also für nicht allzu große Änderungen  $\Delta T$ :

$$l_T = l_0(1 + \alpha \Delta T). \quad (6.8)$$

Hierbei ist  $\alpha = \left. \frac{dl(T)}{dT} \right|_{T_0}$  der **”lineare thermische Ausdehnungskoeffizient”**. Im allgemeinen ist  $\alpha$  selbst eine Funktion der Temperatur. Anstelle der linearen Ausdehnung eines Stabes können wir ebenfalls die **Volumenausdehnung** eines Stoffes betrachten. Nehmen wir hierzu bei der Temperatur  $T_0$  einen Würfel der Kantenlänge  $l_0$  (Volumen:  $V_0$ ). Bei der Temperatur  $T = T_0 + \Delta T$  gilt dann:

$$V_T = l_T^3 = l_0^3 \cdot (1 + \alpha \Delta T)^3 \approx l_0^3 \cdot (1 + 3\alpha \Delta T) = V_0^3(1 + \gamma \Delta T). \quad (6.9)$$

Hierbei haben wir angenommen, dass die Längenänderung  $\Delta l$  wesentlich kleiner ist als  $l_0$ . Wir haben ebenfalls den **”Volumen-Ausdehnungskoeffizienten”**  $\gamma = 3\alpha$  eingeführt.

In Tab. 6.2 sind Zahlenwerte für  $\alpha$  für einige Festkörper aufgeführt. Die genauen Zahlen gelten in der Nähe der Zimmertemperatur. Typischerweise erhält man aber Werte von einigen  $10^{-6}$  pro °C. Ein 1 m langer Stab ändert sich für  $\Delta T = 100$  °C also um 0.1 - 1 mm.

Diese Änderung scheint auf den ersten Blick zu klein zu sein, um ihn zur Thermometrie zu nutzen. Der Trick besteht darin, zwei unterschiedliche Materialien (i. allg. zwei Metalle) miteinander zu verbinden wie in Abb. 6.4 dargestellt (**”Bimetallstreifen”**). Bei einer Temperaturänderung  $\Delta T$  dehnt sich das Metall 1 um  $\Delta l_1 = \alpha_1 \Delta T$ , das Metall 2 um  $\Delta l_2 = \alpha_2 \Delta T$  aus. Waren die Streifen bei der Temperatur  $T_0$  gleich lang, so unterscheidet

sich ihre Länge bei der Temperatur  $T = T_0 + \Delta T$  um  $\Delta l_1 - \Delta l_2 = (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot \Delta T$ . Der Streifen muss sich biegen. Er beschreibt dann annähernd einen Kreisbogen mit Öffnungswinkel  $\varphi$ .

Es sei  $l_{T,1}$  bzw.  $l_{T,2}$  die Länge der beiden Metalle, wenn sie nicht miteinander verbunden wären. Da die beiden Metalle an der Kontaktfläche gleich lang sein müssen, wird Metall 1 zur Kontaktfläche hin gegenüber  $l_{T,1}$  gedehnt, Metall 2 gegenüber  $l_{T,2}$  gestaucht. In der Mitte der beiden Streifen betragen die Längen  $l_{T,1}$  bzw.  $l_{T,2}$  ("neutrale Fasern").

Der Abstand vom Kreismittelpunkt zur neutralen Faser des Metalls 1 sei  $r$ , der Abstand zur neutralen Faser des Metalls 2 sei  $r + d$ . Es gilt dann:

$$l_{T,1} = r\varphi \quad \text{und} \quad l_{T,2} = (r + d)\varphi \quad (6.10)$$

Die Differenz ergibt:

$$l_{T,2} - l_{T,1} = (\alpha_2 - \alpha_1)\Delta T = d\varphi \quad \text{bzw.} \quad \varphi = \frac{(\alpha_2 - \alpha_1)\Delta T}{d} \quad (6.11)$$

Wenn die beiden Metalle dünn sind, d. h.  $d$  sehr klein ist, ist diese Biegung ist groß genug, um leicht nachgewiesen werden zu können.

Material	$\alpha$ [ $10^{-6}/^\circ\text{C}$ ]
Quarzglas	8.0
Jenaer Glas	0.5
Kupfer	16.7
Aluminium	23.8
Eisen	12.0

Tabelle 6.2: *Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient für einige Festkörper*

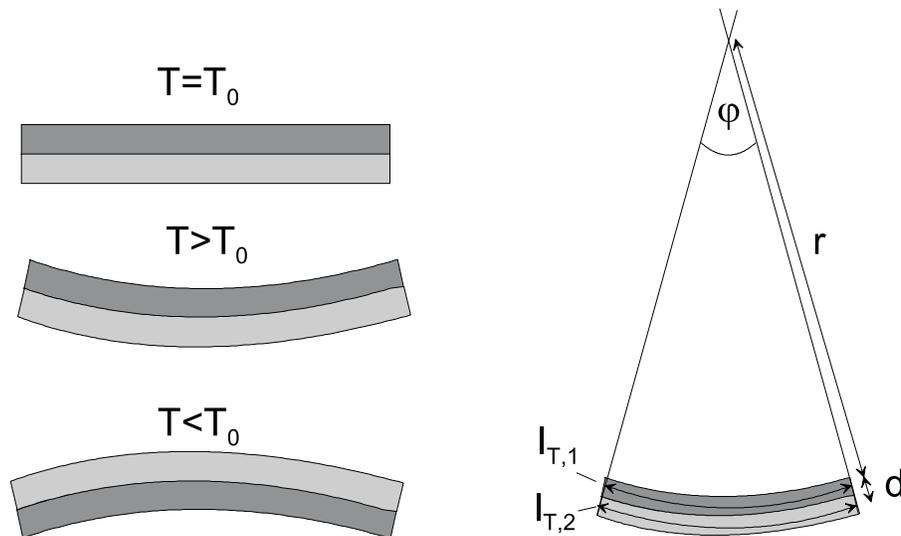


Abbildung 6.4: *Bimetallstreifen*

Zur thermischen Ausdehnung von Festkörpern ist noch anzumerken, dass sie grundsätzlich dadurch zustande kommt, dass die regelmäßig angeordneten Gitterbausteine mit einer mit zunehmender Temperatur wachsenden Amplitude um ihre Ruhelage herumschwingen. Man muss hier allerdings die *Anharmonizität* dieser Schwingung berücksichtigen. Ein harmonischer Oszillator würde unabhängig von seiner Auslenkung immer um die gleiche

Ruhelage herum schwingen. Die schwingenden Atome des Kristallgitters wären dann im Mittel immer gleich weit voneinander entfernt. Im realen Festkörper nimmt die abstoßende Kraft zwischen zwei Atomen aber überproportional zu, wenn diese sich gegenüber ihrer Ruhelage aufeinander zu bewegen. Die anziehende Kraft nimmt überproportional ab, wenn sich die Atome voneinander wegbewegen. Als Resultat bleiben die Atome etwas länger bei großen Abständen als bei kleinen. Der zeitliche Mittelwert des Abstands (die Ruhelage) vergrößert sich mit wachsender Schwingungsamplitude, und der Festkörper dehnt sich aus.

Wir können dies gut in einem Energiediagramm darstellen, das die potentielle Energie eines Atoms gegenüber einem zweiten darstellt. Der Nullpunkt des Koordinatensystems sei bei Atom 1. Würde die Kraft zwischen beiden Atomen dem Hooke'schen Gesetz folgen, wäre die potentielle Energie die einer Feder,  $U = \frac{1}{2}C(x - x_0)^2$ . Atom 2 würde harmonisch um die Ruhelage  $x_0$  schwingen (Abb. 6.5(a)). Die reale potentielle Energie ist in Abb. 6.5(b) aufgetragen. Sie durchläuft bei  $x_0$  ein Minimum und wächst für kleine Abstände sehr stark an. Für Abstände wesentlich größer als  $x_0$  geht  $U$  gegen null. Entwickelt man  $U(x)$  um  $x_0$ , so erhält man

$$U(x) = U(x_0) + \left. \frac{dU}{dx} \right|_{x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2U}{dx^2} \right|_{x_0} (x - x_0)^2 + \frac{1}{6} \left. \frac{d^3U}{dx^3} \right|_{x_0} (x - x_0)^3 + \dots \quad (6.12)$$

Der lineare Koeffizient  $\left. \frac{dU}{dx} \right|_{x_0}$  verschwindet bei  $x_0$ , wie aus Abb. 6.5(b) ersichtlich. Der quadratische Term liefert gerade das Hooke'sche Gesetz. Entscheidend ist der kubische Term. Er ist das erste Glied der Taylorreihe, das zur thermischen Ausdehnung führt.

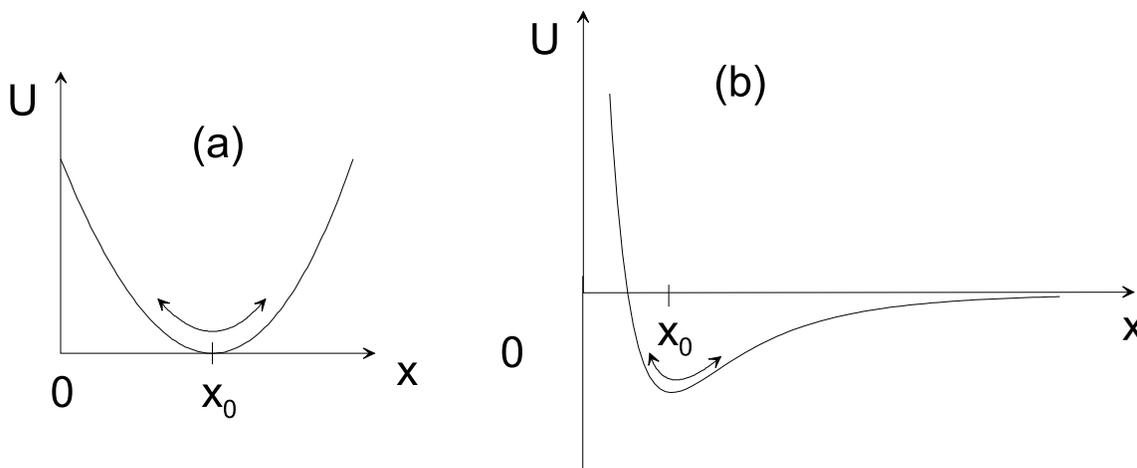


Abbildung 6.5: Zur thermischen Ausdehnung von Festkörpern: Potentielle Energie eines Atoms 2 beim Abstand  $x$  gegenüber einem Atom 1 im Ursprung. (a) Harmonische Näherung, (b) realistische Darstellung.

Gehen wir nun zur thermischen Ausdehnung von Flüssigkeiten und Gasen über. In Tab. 6.3 sind Zahlenwerte für den Volumen-Ausdehnungskoeffizienten  $\gamma$  für einige Flüssigkeiten angegeben, in Tab. 6.4 die Volumen-Ausdehnungskoeffizienten einiger Gase.

Es fällt im Vergleich zu Tab. 6.2 auf, dass die Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeiten um ca. eine Größenordnung höher sind als die der Festkörper. Bei Gasen sind die entsprechenden Werte zum einen nochmals um eine Größenordnung höher, zum anderen für

Material	$\gamma$ [ $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ]
Quecksilber	181
Benzol	1060
Wasser	230

Tabelle 6.3: *Volumen-Ausdehnungskoeffizient  $\gamma$  für einige Flüssigkeiten ( $T=20-25^{\circ}\text{C}$ )*

Gas	$\gamma$ [ $1/^{\circ}\text{C}$ ]
Luft	0.0033675
H <sub>2</sub>	0.003662
He	0.00366
Ar	0.003676
CO <sub>2</sub>	0.003726

Tabelle 6.4: *Volumen-Ausdehnungskoeffizient  $\gamma$  für einige Gase ( $T = 0^{\circ}\text{C}$ )*

alle Gase nahezu identisch. Sie werden in Kürze die Eigenschaften des "idealen Gases" kennenlernen, in dem die Gasmoleküle als punktförmige Teilchen angesehen werden, die lediglich über elastische Stöße miteinander wechselwirken.

Für dieses ideale Gas ergibt sich bei festem Druck für die Volumenausdehnung:

$$V = V_0 \cdot \left( 1 + \frac{T[^{\circ}\text{C}]}{273.2} \right). \quad (6.13)$$

Man hat also, bezogen auf  $T_0 = 0^{\circ}\text{C}$  ein Volumenausdehnungskoeffizient  $\gamma = 1/273.2^{\circ}\text{C}^{-1} = 0.00366^{\circ}\text{C}^{-1}$ . Insbesondere He und H<sub>2</sub> kommen diesem Wert sehr nahe.

In gebräuchlichen **Flüssigkeitsthermometern** werden oft Quecksilber oder Weingeist (90°Alkohol) verwendet. Diese Materialien bleiben über einen relativ großen Temperaturbereich flüssig. So beträgt der Gefrierpunkt von Quecksilber (bei 1.013 bar)  $-38.87^{\circ}\text{C}$ , der Siedepunkt liegt bei  $356.7^{\circ}\text{C}$ . Weingeist erstarrt bei  $-117^{\circ}\text{C}$  und siedet bei  $78.17^{\circ}\text{C}$ . Besonders erwähnenswert ist hier das Fieberthermometer. Es repräsentiert den Typ eines "**Maximumthermometers**", bei dem bei steigender Temperatur die Flüssigkeit aus dem Vorratsvolumen herausgedrückt wird, bei fallender Temperatur aber nicht zurückläuft. Dieses Zurücklaufen verhindert eine Engstelle in der Glaskapillare kurz nach dem Vorratsvolumen.

Über erheblich größere Temperaturbereiche sind **Gasthermometer** einsetzbar. Insbesondere Helium kann im Prinzip bis herab zum Siedepunkt von 4.2 K (bei 1 bar) eingesetzt werden. Zu hohen Temperaturen hin wird das Gasthermometer spätestens durch die Ionisation der Gasatome begrenzt. Die kinetische Energie der Gasmoleküle wird dann so groß, dass diese bei Stößen ionisieren. Man hat dann kein Gas aus elektrisch neutralen Atomen mehr vorliegen. Dieser Effekt wird oberhalb einiger  $1000^{\circ}\text{C}$  relevant (Bereits vorher dürfte allerdings die Gefäßwand schmelzen!).

Weitere im Laborbetrieb relevante Thermometer sind Thermolemente, Pyrometer oder Rauschthermometer.

Das **Thermoelement** nützt aus, dass die Dichte frei beweglicher Elektronen in unterschiedlichen Metallen unterschiedlich ist. Bringt man zwei unterschiedliche Metalle in Kontakt, treten Elektronen aus dem Metall mit der höheren Konzentration in das andere Metall über, was zu einer Aufladung bzw. einer elektrischen Spannung ("Thermospannung") führt (Abb. 6.6(a)).

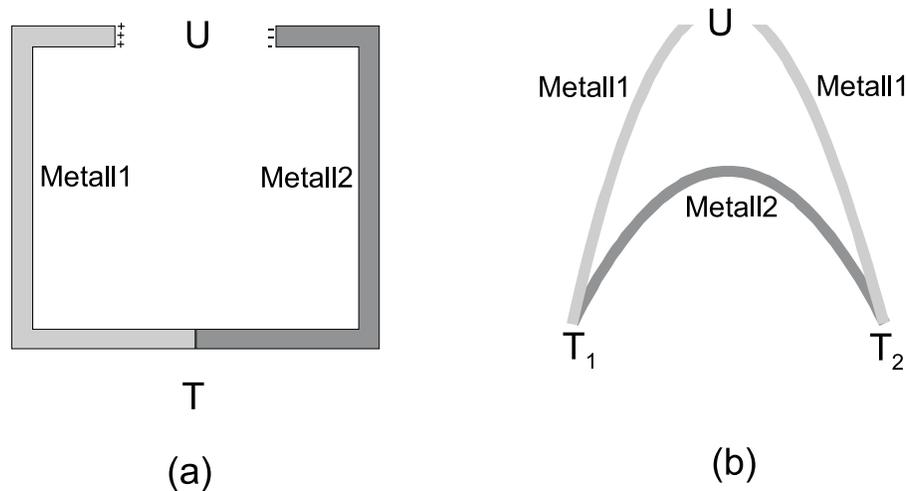


Abbildung 6.6: Thermospannung und Thermoelement. Zwei Metalle mit unterschiedlichen Elektronenkonzentrationen befinden sich im elektrischen Kontakt. Es treten dann Elektronen von Metall 1 in Metall 2 über, Metall 1 ist dann positiv, Metall 2 negativ aufgeladen. In Anordnung (a) wird eine Spannung gemessen, die Abhängig von der Temperatur  $T$  der Kontaktstelle ist. In (b) sind beide Metalle 1 positiv geladen. Eine Spannungsdifferenz  $U$  tritt erst auf, wenn sich  $T_1$  und  $T_2$  unterscheiden, d. h. wenn die Aufladung der beiden Metalle unterschiedlich ist.

Der Effekt ist temperaturabhängig. Typischerweise hat man Spannungsänderungen im Bereich von einigen bis einigen  $100 \mu\text{V}/\text{K}$ . Beim eigentlichen Thermoelement verwendet man die Anordnung der Abb. 6.6(b). Hier ist Metall 2 an beiden Enden mit zwei Drähten aus Metall 1 kontaktiert. Für  $T_1 = T_2$  sind die beiden Metalle 1 gleich stark aufgeladen, die Spannung  $U$  ist 0. Eine Spannung wird erst für  $T_1 \neq T_2$  gemessen. Dann ist  $U$  proportional zur Differenz  $(T_2 - T_1)$ . Bei der Messung von  $T_2$  bringt man die Kontaktstelle 1 auf eine bekannte Temperatur (z. B. Eintauchen in Eiswasser,  $T_1 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und kann dann die Temperatur  $T_2$  ermitteln.

Bezieht man die Thermospannung auf ein Referenzelement (i. allg. Pb), so kann man allen Metallen eine "Thermokraft" zuordnen (die Thermospannung bei Kontakt mit Pb). Beispielsweise hat dann Kupfer bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Thermokraft von  $+2.8 \mu\text{V}/\text{K}$ , Nickel  $-19 \mu\text{V}/\text{K}$ . Bei einem Kontakt zwischen Cu und Ni misst man die Differenz dieser Thermokräfte,  $+2.8 \mu\text{V}/\text{K} - (-19 \mu\text{V}/\text{K}) = 21.8 \mu\text{V}/\text{K}$ .

Beim **Pyrometer** wird die "Farbe", genauer: das Spektrum der abgestrahlten elektromagnetischen Wellen) glühender Körper genutzt. Diese Wärmestrahlung hängt nur von der Temperatur aber nicht von der Art des Körpers (Material, Form etc.) ab. Üblicherweise betrachtet man den Körper, dessen Temperatur bestimmt werden soll, vor einem glühenden

den Hintergrund bekannter Temperatur. Sobald der Probekörper "verschwindet", hat der die gleiche Temperatur wie der Hintergrund.

Beim **Rauschthermometer** schließlich wird das Nyquist-Rauschen der Elektronen in Metallen beobachtet, das wir schon bei der Brown'schen Bewegung kurz angesprochen haben. Durch das Nyquist-Rauschen fluktuiert die über einem Draht abgegriffene elektrische Spannung  $U$ . Die Rauschleistung ( $\propto U^2$ ) ist dabei proportional zur absoluten Temperatur (Kelvin Skala). Rauschthermometer kommen damit der kinetischen Definition der absoluten Temperatur sehr nahe.

### 6.3.3 Physikalische Vorgänge bei verschiedenen Temperaturen; Heiz- und Kühlverfahren

In Abb. 6.7 ist eine Auswahl von Phänomenen zusammengestellt, die bei verschiedenen Temperaturen beobachtet werden. Die logarithmische Temperaturskala reicht von  $10^{-8}$  K bis  $10^8$  K. Tatsächlich ist der in der Physik untersuchte Temperaturbereich noch größer.

Eckpunkte, die wir eingetragen haben, sind die Temperatur der Sonnenoberfläche, die bei ca.  $6000\text{ }^\circ\text{C}$  liegt, die Temperatur im Sonneninneren von ca.  $10^8$  K, sowie die "kosmische Hintergrundstrahlung" bei  $2.735$  K. Diese elektromagnetische Strahlung, die aus allen Richtungen auf die Erde trifft, stellt gewissermaßen das "Nachglühen" des Urknalls dar. Diese  $2.735$  K sind letztlich die Temperatur des Universums. In irdischen Labors kann man allerdings wesentlich tiefere Temperaturen bis herab zu wenigen nK realisieren.

Der Bereich des organischen Lebens umfasst auf der aufgetragenen Skala nur einen sehr kleinen Bereich. Phasenübergänge fest-flüssig-gasförmig nehmen bereits einen breiteren Bereich zwischen  $10^4$  K und einigen K ein. Bei höheren Temperaturen beobachtet man zunächst den Auf- und Abbau der Atomhülle. Die energiereichsten Moleküle im Gas sind dann schnell genug, um sich gegenseitig zu ionisieren. Ist das Gas größtenteils ionisiert, spricht man von Plasmen. Bei noch höheren Temperaturen führen Stöße zwischen Atomen zum Auf- und Abbau der Kerne. Typische Energien, die man für die Fusion zweier Kerne benötigt, liegen im Bereich einiger MeV, was Temperaturen von einigen  $10^{10}$  K entspricht<sup>2</sup>. Man beachte, dass dieser Wert deutlich über der Temperatur des Sonneninneren liegt, wo ja Fusionsprozesse die Energie der Sonne liefern. Hier sind es nur die besonders schnellen Ionen aus der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung, die fusionieren können.

In den Temperaturbereich einige  $100\text{ }^\circ\text{C}$  bis herab zu einigen mK fallen viele Problemstellungen der Festkörperphysik. Hier stehen Kräfte zwischen den Leitungselektronen im Vordergrund. Ordnungsphänomene, die hier auftreten, sind beispielsweise die Supraleitung oder die magnetische Ordnung der Elektronen (Ferromagnetismus, Antiferromagnetismus,...). Zu noch tieferen Temperaturen hin beobachtet man beispielsweise Ordnungsphänomene zwischen den Atomkernen in einem Festkörper oder, bei Temperaturen unterhalb von  $1\text{ }\mu\text{K}$  die "Bose-Einstein-Kondensation" von Gasen. Diese Kondensation wurde von Bose und Einstein Anfang des 20. Jh. vorhergesagt, konnte aber erst in den 1990er Jahren experimentell realisiert werden. Die Gasatome kondensieren hierbei in einen sehr eigenartigen Zustand, in dem sich alle Gasatome identisch verhalten. Das Phänomen hat Ähnlichkeiten mit dem Licht eines Lasers (Photonen im gleichen Zustand)

---

<sup>2</sup> $(1\text{MeV})/k_B \approx 1.16 \cdot 10^{10}$  K

## Physik bei verschiedenen Teperaturen

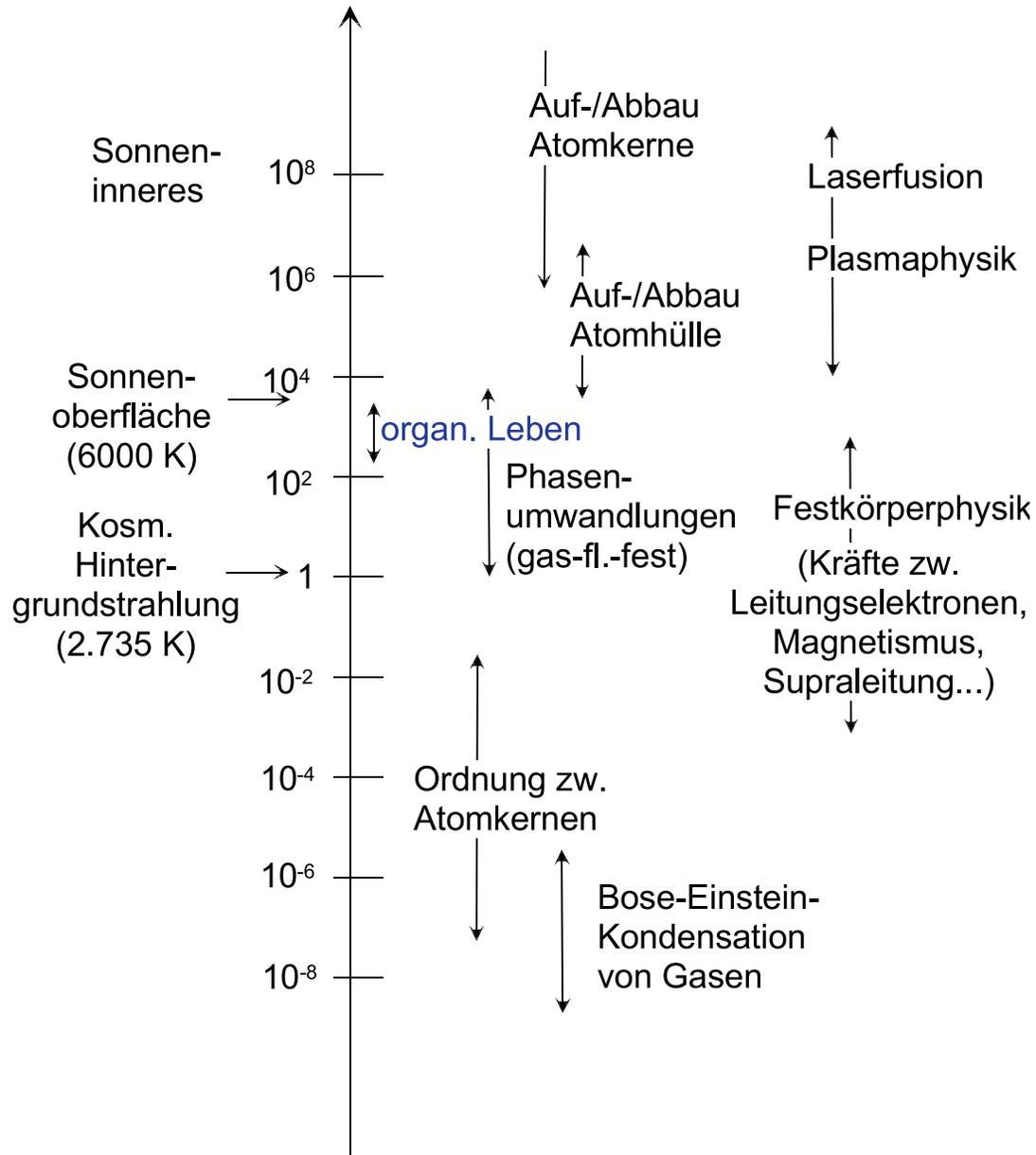


Abbildung 6.7: Physik bei verschiedenen Temperaturen.

oder dem Stromfluss im Supraleiter (Paare von Elektronen im gleichen Zustand). Viele dieser Phänomene werden Sie im Verlauf des Studiums noch detailliert kennenlernen.

In Abb. 6.8 sind schließlich einige **Methoden** zusammengestellt, wie besonders **hohe** oder auch **tiefe Temperaturen** im Labor realisiert werden können.

Sehr hohe Temperaturen im Bereich  $10^8$  K und darüber werden beispielsweise bei Stoßprozessen etwa zwischen Schwerionen erreicht (vorausgesetzt, es stellt sich ein thermodynamisches Gleichgewicht ein, bevor die Streuprodukte auseinanderfliegen!). In der Fusionsforschung erreicht man die notwendigen hohen Temperaturen entweder dadurch, dass man sehr intensive Laserstrahlen auf eine Probe fokussiert, die dann implodiert, oder dadurch, dass man Plasmen durch sehr große elektrische Ströme aufheizt.

Im Bereich tiefer Temperaturen können bis herab zu etwa 20 K zyklische Kältemaschinen verwendet werden (Details: 6.8). Mit speziellen mehrstufigen Kryokühlern erreicht man Temperaturen um 1 K.

Ein sehr häufig angewandtes Kühlverfahren ist die **Kühlung durch siedende Gase**<sup>3</sup> (Wie man Gase verflüssigt, beschreiben wir in 6.11 ). Bis 77 K verwendet man flüssigen Stickstoff, bis 4.2 K (bei  $p = 1$  bar) flüssiges  $^4\text{He}$ . Erniedrigt man den Druck über der siedenden Flüssigkeit (abpumpen), so sinkt der Siedepunkt der Flüssigkeit weiter ab. Man kann mit  $^4\text{He}$  ca. 1.3 K erreichen, mit dem Isotop  $^3\text{He}$ , das nicht frei in der Natur vorkommt, sondern an Reaktoren hergestellt werden muss, ca. 0.2 K. Bis ca. 10 mK verwendet man  $^3\text{He}/^4\text{He}$  Mischungskryostaten, in denen aus einer  $^3\text{He}/^4\text{He}$   $^3\text{He}$  "verdampft" wird.

Festkörper lassen sich durch die "**adiabatische Entmagnetisierung**" weiter abkühlen (vgl. 6.11). Hierbei legt man an paramagnetische Materialien zunächst ein hohes Magnetfeld an. Die magnetischen Momente, der Elektronen, die proportional zu deren Eigen Drehimpuls (=Spin) sind, werden dann parallel zum Feld geordnet). Man hält in dieser Phase die Temperatur der Probe durch Ankoppelung an ein Wärmebad konstant. Das Feld wird dann wieder erniedrigt, wobei die Probe vom Wärmebad abgekoppelt ist. Bei der Felderniedrigung werden die Elektronenspins wieder ungeordnet. Dieser Prozess kühlt das Kristallgitter ab. Die erreichbaren Endtemperaturen betragen ca. 30 mK.

Die adiabatische Entmagnetisierung von Elektronen wird meist benutzt, um eine zweite Kühlstufe vorzukühlen, in der dann bei einem ähnlichen Prozess die magnetischen Momente der Atomkerne erst bei konstanter Temperatur magnetisiert und dann nach Abkoppelung vom Wärmebad entmagnetisiert werden. Man erreicht ca. 1  $\mu\text{K}$ .

Um Ensembles sehr weniger (einige  $10^3$  bis  $10^6$ ) Atome zu kühlen, verwendet man die "**Laserkühlung**". Hier werden in allen drei Raumrichtungen je zwei Laserstrahlen gegeneinandergerichtet. Deren Wellenlänge ist so eingerichtet, dass Atome, die sich etwas zu schnell bewegen, dieses Licht absorbieren können, langsame dagegen nicht. Durch die Absorption eines Photons erhält das Atom einen Rückstoß und hat nach der Absorption eine geringere kinetische Energie. Mit dem Verfahren lassen sich ca. 30 mK erreichen. Um die kalten Atome weiterzukühlen, werden sie in einer "magnetischen Falle" gefangen. Aus dieser Falle können aber die schnellsten Atome entweichen ("verdampfen"), so

---

<sup>3</sup>Man taucht die Probe in die Flüssigkeit, lässt die Probe von abdampfendem  $\text{N}_2$ -Gas umströmen oder kühlt ein Zwischenelement, das thermisch an die Probe angekoppelt ist.

## Erzeugung hoher/tiefer Temperaturen

sehr hohe T:	Schwerionenreaktionen, Stöße, Implosionen, Stromheizung in Plasmen (.....)
tiefe T:	> 20 K zyklische Kältemaschinen (Kühlschrank, Wärmepumpe, Kryokühler)
	> 0.2 K Kühlung durch siedende Gase
	> 77 K: N <sub>2</sub> (p=1 bar)
	> 4.2 K: <sup>4</sup> He (p=1 bar)
	> 1.3 K: fl. <sup>4</sup> He abpumpen
	> 0.3 K: fl. <sup>3</sup> He abpumpen
	> 10 mK <sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He-Entmischungskryostaten ("Verdampfen" von <sup>3</sup> He aus <sup>4</sup> He)
	> 10 mK "adiabatische Entmagnetisierung" von Elektronenspins
	> 1 μK "adiabatische Entmagnetisierung" von Kernspins
	> 30 mK Laserkühlung von Atomen
	> 1 nK "Verdampfung" aus magnetischen Fallen

Abbildung 6.8: Kühlverfahren

dass die mittlere Energie des Ensembles und damit die weiter absinkt. Diese **Verdampfungskühlung**, das die Kühlung weniger Atome unter 1 nK erlaubt, erlaubt die bereits erwähnte Herstellung von Bose-Einstein-Kondensaten.

### 6.3.4 Wärmekapazität und spezifische Wärme

Die Wärmekapazität  $C$  (in J/K) war definiert als  $C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$ , wobei  $\Delta Q$  die der Probe (Gas, Flüssigkeit oder Festkörper) zugeführte Wärme und  $\Delta T$  die dadurch hervorgerufene Temperaturänderung ist. Bezogen auf die Masse  $M$  der Probe ergibt sich die spezifische Wärme  $c = \frac{C}{M}$ , bezogen auf die Stoffmenge die molare Wärme,  $C_{mol} = \frac{C}{(\text{Stoffmenge})}$ , in J/(Mol·K). Bei Gasen wird weiter unterschieden, ob die Wärmekapazität bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen gemessen wird. Man fügt entsprechend einen Index "v" bzw "p" an. Wir werden uns hier zunächst nur mit der bei konstantem Volumen gemessenen Wärmekapazität beschäftigen. Tab. 6.5 gibt die spezifischen Wärmen und die molaren Wärmen einiger Gase für konstantes Volumen an, Tab. 6.6 die spezifischen Wärmen und molaren Wärmen einiger Festkörper.

Gas	$c_v$ [J/kgK]	$C_{v,mol}$ [J/molK]
He	3151	12.6
Ar	314	12.4
Luft	715	20.7
N <sub>2</sub>	740	20.7
H <sub>2</sub>	10078	20.2
CO <sub>2</sub>	627	25.1
N <sub>2</sub> O	660	26.5

Tabelle 6.5: *Spezifische Wärme einiger Gase (20 °C).*

Material	b [J/kgK]	$\mu$ (=m/m <sub>H</sub> )	$C_{mol}$
Li	3386	6.94	23.4
Diamant	502	12.01	15.9
Si	710	28.06	20.1
Fe	460	55.85	25.5
Pb	130	207.21	26.8

Tabelle 6.6: *Spezifische Wärme einiger Festkörper (20 °C)*

Es fällt auf, dass alle **einatomigen Gase** molare Wärmen um 12.5 J/(mol·K) haben, zweiatomige um 20.5 J/(mol·K) und dreiatomige um 26 J/(mol·K).

Betrachten wir zunächst die einatomigen Gase. Jedes Atom kann sich in (x,y,z) Richtung bewegen. Diese  $\tilde{f} = 3$  **Freiheitsgrade** tragen je  $k_B/2$  zur Wärmekapazität bei. Man erhält

$$C_{V,mol} = N_A \cdot \tilde{f} \cdot \frac{k_B}{2} = 6 \cdot 10^{23} (\text{mol})^{-1} \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 10.4 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (6.14)$$

was sehr nahe an den experimentell beobachteten Werten liegt.

Klassisch sollten auch Rotationen der Atome zur Energie des Gases und damit zur Wärmekapazität beitragen. Man hat prinzipiell 3 Freiheitsgrade der Rotation um die drei Raumachsen. Es stellt sich jedoch heraus, dass diese Freiheitsgrade thermisch nicht angeregt werden und daher keinen Beitrag liefern.

Dies ändert sich allerdings bei **zweiatomigen Gasen**. Hier tragen die 3 Freiheitsgrade der Translation je  $k_B/2$  zur Wärmekapazität bei. Stellt man sich das zweiatomige Molekül als Hantel vor, so kann diese in zwei Raumrichtungen senkrecht um ihre Symmetrieachse rotieren, sowie um ihre Symmetrieachse. Die letztgenannte Rotation kann wiederum nicht angeregt werden. Die beiden Rotationen senkrecht zur Symmetrieachse tragen wiederum je  $k_B T/2$  zur inneren Energie, bzw.  $k_B/2$  zur Wärmekapazität bei. Ein weiterer Freiheitsgrad ist die Schwingung der beiden Atome des Moleküls gegeneinander. Es stellt sich aber heraus, dass dieser Beitrag zumindest bei Zimmertemperatur vernachlässigbar klein ist<sup>4</sup>. Damit hat man  $f = 5$  und  $C_{V,mol} = 20.8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ .

Bei **dreiatomigen Gasen** ist, solange diese nicht entlang einer Linie angeordnet sind, keine Symmetrieachse mehr vorhanden. Alle 3 Rotationsfreiheitsgrade tragen je  $k_B/2$  zur spezifischen Wärme bei. Man hat außerdem 3 Schwingungsfreiheitsgrade, deren Beitrag aber wiederum bei 300 K vernachlässigbar ist. Damit ist  $f = 6$ , was  $C_{V,mol} = 25 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt.

Grundsätzlich können bei vielatomigen Systemen (mit  $N$  Atomen) bis zu 6 Freiheitsgrade pro Atom angeregt sein, die den 6 klassischen Freiheitsgraden ( $3 \times$  Translation,  $3 \times$  Rotation) des einzelnen Atoms entsprechen. Drei dieser Freiheitsgrade entsprechen der Translation des Systems als ganzem, 3 der Rotation als Ganzem. Die anderen  $3N - 6$  Freiheitsgrade treten als Schwingungen der Bausteine gegeneinander auf.

Im Fall des **H<sub>2</sub>O-Moleküls** sind in der Tat alle Freiheitsgrade angeregt, man erhält  $3 \cdot 6 = 18$  Freiheitsgrade pro Molekül und damit  $C_{V,mol} = 74.5 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ . 1 Mol Wasser wiegt  $1.8 \cdot 10^{-2} \text{ kg}$ , woraus  $c \approx 4130 \text{ J}/(\text{kgK})$  folgt. Man misst für **Wasser**  $c = 4185 \text{ J}/(\text{kgK})$ , was auch als 1 cal (**1 "Kalorie"**) definiert ist.

Bei **Festkörpern** ist  $N$  von der Größenordnung  $10^{23}$ . Man kann die 6 Freiheitsgrade der Rotation bzw. Translation des gesamten Festkörpers gegen die  $10^{23}$  Schwingungsfreiheitsgrade vernachlässigen und erhält 6 Schwingungsfreiheitsgrade pro Atom. Falls diese alle angeregt sind - bei Festkörpern ist dies im Gegensatz zu den mehratomigen Gasen bei 300 K meist der Fall - erhält man  $C_{mol} \approx 24.9 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ . ("**Regel von Dulong-Petit**").

Tab. 6.6 zeigt, dass mit Ausnahme von Diamant die molaren Wärmekapazitäten aller aufgelisteten Materialien nahe an diesem Wert liegen. Abb. 6.9 zeigt für Pb, Cu und Diamant die Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität. man erkennt, dass für Pb und Cu  $C_{mol}$  zu tiefen Temperaturen hin in einem charakteristischen Temperaturintervall stark abnimmt. Diese charakteristische Temperatur ist die "**Debye-Temperatur**", die in der Festkörperphysik eine wichtige Rolle spielt. Der starke Abfall von  $C_{mol}$  bei der Debye-Temperatur wird auch als das "Einfrieren" der Schwingungsfreiheitsgrade bezeichnet.

Auch  $C_{mol}$  von Diamant nähert sich für hohe Temperaturen dem Wert von  $24.9 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  an. Dies passiert allerdings erst weit oberhalb der Zimmertemperatur.

<sup>4</sup>Die Energie, die mit dieser Schwingung verbunden ist, ist von der Größenordnung eV. Die thermische Energie  $k_B T$  bei 300 K ist ca. 25 meV. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül mit dieser Energie schwingt, ist proportional zum Boltzmann-Faktor  $\exp(-E/k_B T) \approx \exp(-40) \approx 4 \cdot 10^{-18}$ , was vernachlässigbar wenig ist.

Wir kommen schließlich zur **Messung der Wärmekapazität**. Ein direktes und oft angewendetes Verfahren besteht darin, einer thermisch gut von der Außenwelt isolierten Probe eine definierte Wärmemenge  $\Delta Q$  zuzuführen und die Temperaturerhöhung  $\Delta T$  zu messen. Man beobachtet dann ein Anwachsen dieser Temperatur mit der Zeit, da sich das thermische Gleichgewicht erst allmählich einstellt. Nach Erreichen eines Maximalwertes - dieser wird zur Bestimmung von  $\Delta T$  verwendet fällt die Probentemperatur langsam ab, da durch die üblicherweise nicht vollständige Abkopplung von der Außenwelt allmählich Energie an diese abgegeben wird.

Ein zweites, sehr einfaches Verfahren benutzt das **Mischungskalorimeter**. Man benutzt ein Wasserbad (Wassermasse:  $m_1$ ) bei der Temperatur  $T_1$ , in das die Probe (Temperatur  $T_2$ , Masse  $m_2$ ) eingebracht wird. Die Wärmekapazität des Gefäßes bei der Anfangstemperatur  $T_1$  sei  $C_g$ . Das Gefäß sollte gut von der Außenwelt isoliert sein, so dass Energieverluste an die Umgebung vernachlässigt werden können. Nach einiger Zeit stellt sich thermisches Gleichgewicht zwischen Probe und Bad ein, die für Gefäß, Bad und Probe gleiche Temperatur ist die Mischtemperatur  $T_m$ . Bei Vernachlässigung von Energieverlusten muss die von der Probe abgegebene Wärmemenge  $\Delta Q_2 = cm_2(T_2 - T_m)$  gleich der vom Bad aufgenommenen Wärmemenge  $\Delta Q_1 = (c_0m_1 + C_g)(T_2 - T_m)$  sein. Man erhält hieraus

$$c = \frac{c_0m_1 + C_g}{m_2} \cdot \frac{T_m - T_1}{T_2 - T_m}. \quad (6.15)$$

Wir demonstrieren dies experimentell für eine Messing-Kugel, die aus einem kochenden Wasserbad heraus in ein mit Wasser gefülltes Styroporgefäß geworfen wird. Der nach obiger Formel ermittelte Wert  $c$  liegt knapp unterhalb des Literaturwertes von ca. 370 J/(kgK) für Messing.

In einem zweiten Versuch legen wir drei gleichgroße heiße Kugeln aus Messing, Al und Pb auf eine Wachsunterlage. Die Kugel schmelzen das Wachs auf, wobei die Messingkugel am weitesten einsinkt, gefolgt von der Al-Kugel. Die Pb-Kugel sinkt nur wenig ein.

Die spezifischen Wärmen dieser Materialien sind:

Pb: 0.134 J/(kgK); Al: 0.92 J/(kgK); Messing: 0.37 J/(kgK).

Die Massen betragen:

Pb: 0.698 kg; Al: 0.183 kg; Messing: 552.5 kg.

Hieraus folgen die Wärmekapazitäten:

Pb: 93.5 J/K ; Al: 169.2 J/K; Messing: 205 J/K (Messing).

Die Kugeln sanken in der Tat umso weiter ein, je größer deren Wärmekapazität war.

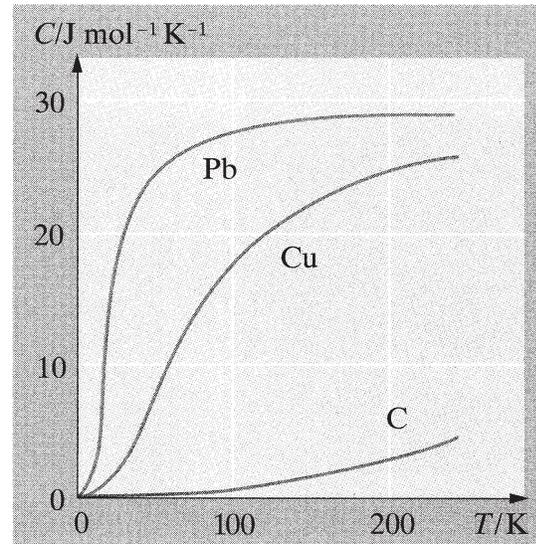


Abbildung 6.9: Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität von Pb, Cu und Diamant (aus: Gerthsen, 2002, Abb. 5.5)

## 6.4 Ideales Gas

### 6.4.1 Zustandsgleichung des idealen Gases

Das ideale Gas hatten wir definiert als ein System von Atomen, die sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten in einem begrenzten Volumen  $V$  aufhalten. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit stoßen diese Atome dabei gegen eine der begrenzenden Wandflächen und werden von dieser reflektiert. Dabei ändert sich der Impuls des Atoms: die Komponente des Impulses,  $mv$ , die senkrecht zur Wandfläche steht, ändert ihr Vorzeichen,  $mv \rightarrow -mv$ . Wegen der Erhaltung des Gesamtimpulses ist diese Impulsänderung des Atoms verknüpft mit einem Impulsübertrag auf die Wand. Summieren wir diese Impulsüberträge über einen gewissen Zeitraum  $\Delta t$ , so ergibt sich im statistischen Mittel ein gesamter Impulsübertrag auf eine gewisse Fläche  $\Delta F$  der Wand. Dieser Impulsübertrag dividiert durch die Zeit  $\Delta t$  entspricht dann einer Kraft, die auf diese Fläche  $\Delta F$  ausgeübt wird. Diese Kraft entsteht also dadurch, dass ständig Atom des Gases auf die Wand prallen und von dieser reflektiert werden. Damit die Wand an ihrem Ort bleibt muss von aussen eine Gegenkraft auf die Wand wirken, die diese Kraft gerade ausgleicht. Wir definieren als den **Druck** des Gases gerade den Betrag dieser Kraft der Gasatome (beziehungsweise der gleichstarken kompensierenden Kraft) pro Flächeneinheit

$$\text{Druck} = \frac{\text{auf } \Delta F \text{ übertragener Impuls in } \Delta t}{\Delta F \Delta t}.$$

Zur Bestimmung des Impulsübertrages, der in  $\Delta t$  im statistischen Mittel auf  $\Delta F$  übertragen wird, bestimmen wir zunächst einmal die Anzahl der Atome mit einer Geschwindigkeit  $v$ , die in der Zeit  $\Delta t$  auf die Wand auftreffen werden. Diese Atome oder Moleküle dürfen höchstens den Abstand  $\Delta x = v\Delta t$  von der Wand haben, sonst haben sie ja keine Chance mit ihrer Geschwindigkeit  $v$  in der Zeit  $\Delta t$  die Wand zu erreichen. Insgesamt müssen sie sich also in einem Volumen  $\Delta V = v\Delta t\Delta F$  befinden. Bei der vorgegebenen Teilchendichte  $\rho$  ist die Zahl der Atome also gerade

$$\tilde{Z} = \rho v \Delta t \Delta F.$$

Von diesen  $\tilde{Z}$  Atomen wird sich aber im Mittel nur jedes sechste auf die Wand zubewegen, da ja im 3-dimensionalen Raum insgesamt 6 Bewegungsrichtungen zur Verfügung stehen. Die Zahl der Atome, die auftreffen werden ist also gleich

$$Z = \frac{1}{6} \rho v \Delta t \Delta F.$$

Jedes dieser auftreffenden Atome der Masse  $m$  überträgt dabei den Impuls  $2mv$ , womit sich nach (6.4.1) insgesamt ein Druck  $p$  ergibt der Größe

$$p = \frac{2mv \rho v \Delta F \Delta t}{6 \Delta F \Delta t} = \frac{1}{3} \rho m v^2.$$

Die Atome haben aber nicht alle die Geschwindigkeit  $v$ , es gibt ja eine Geschwindigkeitsverteilung und wir haben im vorhergehenden Abschnitt ausgerechnet, dass bei einem idealen Gas für den Mittelwert der kinetischen Energie und damit dem Mittelwert des Quadrates der Geschwindigkeit  $\bar{v}^2$  gilt

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k_B T.$$

Im statistischen Mittel sollten wir also gerade  $v^2$  in (6.4.1) durch diesen Mittelwert ersetzen und erhalten

$$p = \frac{1}{3} \rho m \bar{v}^2 = \rho k_B T = \frac{N}{V} k_B T,$$

wobei wir ausgenutzt haben, dass die Teilchendichte sich aus der Teilchenzahl  $N$  und dem Volumen  $V$  ergibt zu  $\rho = N/V$ . Multipliziert man diese Gleichung mit dem Volumen  $V$ , so ergibt sich die **Zustandsgleichung des Idealen Gases** in der Form

$$pV = Nk_B T.$$

Betrachtet man nun ein Gas mit  $\nu$  Molen, so ist die Zahl der Atome gerade  $N = \nu N_A$  mit  $N_A$  der Avogadro Konstanten. Damit können wir die Zustandsgleichung (6.4.1) auch umschreiben auf die Form

$$pV = \nu N_A k_B T = \nu RT,$$

wobei wir die Gaskonstante definiert haben mit

$$R = N_A k_B = 8.3 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}.$$

Die Zustandsgleichung des idealen Gases (6.4.1) definiert, bei festgehaltener Anzahl der Atome  $N$ , einen Zusammenhang zwischen der Temperatur  $T$ , dem Volumen  $V$  und dem Druck des Gases  $p$ . Wenn man nun Änderungen des Systems betrachtet, bei denen jeweils eine dieser Zustandsgrößen festgehalten wird, ergeben sich also aus (6.4.1) die folgenden Beziehungen:

- Wird die Temperatur  $T$  konstant gehalten, so spricht man von einer **isothermen Änderung** des Systems. In diesem Fall gilt das **Gesetz von Boyle und Mariotte**

$$pV = \text{konst.} \quad \text{bzw.} \quad p \sim V^{-1}.$$

- Bleibt der Druck  $p$  konstant, so nennt man diesen eine **isobare Änderung** des Systems. In diesem Fall gilt das **1. Gesetz von Gay und Lussac**, das manchmal auch das **Gesetz von Charles** genannt wird:

$$V \sim T.$$

- Im Falle, dass das Volumen konstant gehalten wird, nennt man dies eine **isochore Änderung** des Systems. Hier gilt das **2. Gesetz von Gay und Lussac** oder auch **Gesetz von Amontons**

$$p \sim T.$$

## 6.4.2 Barometrische Höhenformel

Der Druck, den wir auf der Erdoberfläche spüren, von etwa  $p = 1$  bar, wird erzeugt durch das Gewicht Luftsäule, die auf der betrachteten Fläche  $F$  lastet. Wenn man annimmt, dass die Dichte dieser Luftsäule in allen Höhen identisch ist mit der an der Erdoberfläche, so müsste diese Luftsäule, unter der Annahme, dass bei den Bedingungen auf der Erdoberfläche 1 Liter Luft etwa 1 Gramm wiegt, eine Höhe von etwa 10 km haben. Diese Annahme

ist aber natürlich falsch: diese Massendichte von 1 Gramm pro Liter erreicht die Luft bei dem Druck von etwa 1 bar, den wir etwa auf Meereshöhe vorfinden. In großer Höhe, also z.B. auf hohen Bergen ist die Höhe der Luftsäule niedriger, dementsprechend auch der Druck, der dadurch entsteht, und entsprechend dem Gesetz von Boyle und Mariotte (6.4.1) das Volumen für eine vorgegebene Anzahl von Atomen größer. Dies bedeutet aber, dass die Teilchendichte  $\rho$  und damit auch die Massendichte  $\tilde{\rho}$  entsprechend kleiner sind. Wir können also einen bestimmten Wert für die Massendichte  $\tilde{\rho}$  nur in einer bestimmten Höhe annehmen.

Deshalb betrachten wir (siehe Abb. 6.10) den Druck über einer Fläche  $F$  in einer Höhe  $h + \Delta h$  und stellen fest, dass dies dem Druck  $p(h)$  in der Höhe  $h$  entspricht minus der Gewichtskraft pro Fläche, die durch die Luft in dem Volumen  $F\Delta h$  erzeugt wird (gekennzeichnetes Volumen in Abb. 6.10). Damit ergibt sich

$$\Delta p = p(h + \Delta h) - p(h) = -\frac{\tilde{\rho} F \Delta h g}{F}.$$

Dabei bezeichnet  $g$  wie üblich die Beschleunigungskonstante durch die Erdanziehung. Die Massendichte entspricht der Volumendichte  $\rho$  multipliziert mit der Masse  $m$  der einzelnen Luftmoleküle

$$\tilde{\rho} = m \frac{N}{V} = m \frac{p}{k_B T}$$

wobei wir die Zustandsgleichung des idealen Gases (6.4.1) benutzt haben. Damit kann man (6.4.2) umschreiben in

$$\Delta p = -\frac{mg}{k_B T} \Delta h p.$$

Dividiert man diese Gleichung durch  $\Delta h$  und vollzieht den Grenzübergang  $\Delta h \rightarrow 0$ , so ergibt sich daraus die Differenzialgleichung

$$\frac{dp}{dh} = -\frac{mg}{k_B T} p,$$

zur Bestimmung der unbekanntenen Funktion Druck als Funktion der Höhe,  $p(h)$ . Man kann sich nun leicht davon überzeugen, dass die Funktion

$$p(h) = p_0 e^{-\frac{mgh}{k_B T}},$$

die Lösung der Differenzialgleichung (6.4.2) ist. Dabei entspricht die Konstante  $p_0$  dem Druck bei der Höhe  $h = 0$ . Diesen Ausdruck (6.4.2) bezeichnet man als **barometrische Höhenformel**. Sie gilt natürlich nur, wenn die Annahme, dass die Temperatur  $T$  konstant, also unabhängig von der Höhe  $h$  ist.

Mit der Beziehung

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T},$$

kann man die barometrische Höhenformel natürlich auch umschreiben in einen Ausdruck, der die Dichte als Funktion der Höhe angibt:

$$\rho(h) = \rho_0 e^{-\frac{mgh}{k_B T}}.$$

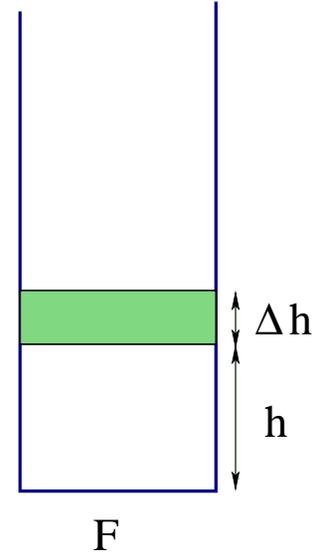


Abbildung 6.10:

Interessant ist natürlich auch die Frage, welche Höhe  $h_1$  muss man erreichen, bis der Druck auf den Wert  $p_0 e^{-1}$  bzw.  $p_0/2.718$  abgefallen ist? Dazu muss also gelten:

$$\frac{mgh_1}{k_B T} = 1,$$

bzw.:

$$h_1 = \frac{k_B T}{mg} = \frac{k_B T N}{mgN} = \frac{pV}{mgN} = \frac{p}{\tilde{\rho}g}.$$

Beachten Sie, dass bei der zweiten Gleichung die Zustandsgleichung des idealen Gases (6.4.1) benutzt wurde und  $\tilde{\rho}$  wie zuvor die Massendichte bezeichnet. Setzen wir in diese Gleichung typische Zahlenwerte für Luft unter Normalbedingungen ein wie z.B.:

$$\begin{aligned} p &= 1 \text{ at} = 0.981 \cdot 10^5 \text{ Pascal} = 0.981 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \\ \tilde{\rho} &= 1.2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \end{aligned}$$

so ergibt sich für  $h_1$  ein Wert von 8500 Meter. Auf dem Mount Everest ist also nach dieser Abschätzung der Druck um den Faktor  $1/e$  kleiner als in Meereshöhe.



## 6.5 Gasgesetze, Druck und Vakuum

### 6.5.1 Gasgesetze und Gasthermometer

Im Rahmen der kinetischen Gastheorie ergab sich der Druck als Kraft/Wandfläche = (Impulsübertrag an die Wand)/(Wandfläche·Zeit).

Die **SI-Einheit des Drucks** ist  $1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ Pa}$  (**Pascal**).

Daneben sind allerdings eine Vielzahl von Einheiten gebräuchlich, z. B.:

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ at} = 1 \text{ kp/cm}^2 = 0.981 \text{ bar (} \text{''Atmosphäre''});$$

$$1 \text{ Torr} = 133 \text{ Pa} = 1.3 \text{ mbar}$$

1 Torr ist der Druck, den eine Hg-Säule von  $h=1 \text{ mm}$  Höhe auf eine Oberfläche erzeugt:  $p = m \cdot g / (\text{Fläche}) = r \cdot g \cdot h = 13.546 \text{ kg} \cdot 9.81 \text{ m/s}^2 \cdot 10^{-3} \text{ m} \approx 133 \text{ Pa}$ .

Druck von 1 m Wassersäule = 0.098 bar.

PSI = "pounds per square inch" (gebräuchlich in USA)

u. v. a.

Für ein **ideales Gas** gilt:  $p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T = \nu \cdot N_A \cdot k_B \cdot T = \nu \cdot R \cdot T$  mit der Gaskonstanten  $R = 8.31 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ .

Hält man die Temperatur konstant, so ergibt sich hieraus  $p \propto \frac{1}{V}$ . Dies ist das **Gesetz von Boyle-Mariotte**. Wir demonstrieren dies dadurch, dass wir auf ein Gasvolumen den Druck von 5 m Wassersäule ( $\approx 0.5 \text{ bar}$ ) ausüben (Hochziehen eines Wassereimers, der durch einen Schlauch mit dem Gasvolumen verbunden ist). Der Gesamtdruck auf das Gasvolumen steigt von 1 bar auf 1.5 bar. Das Gasvolumen verringert sich auf  $\frac{2}{3}$  des Ausgangswerts.

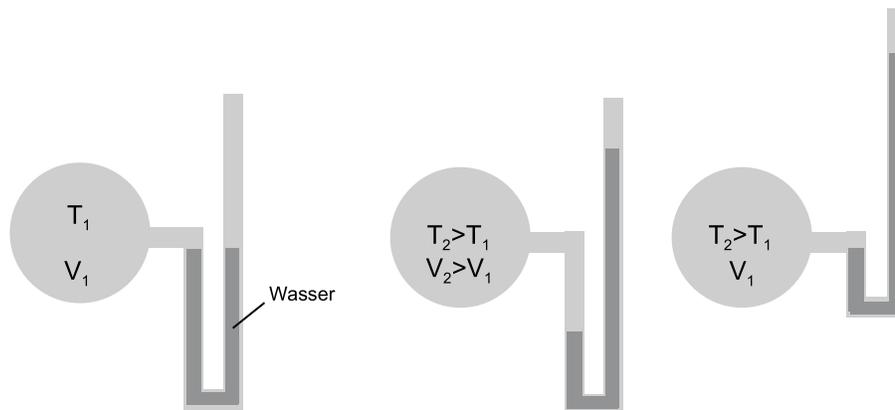


Abbildung 6.11: Messung der Gay-Lussac'schen Beziehung.

Ändert man die Temperatur eines Gases bei konstantem Volumen, ergibt sich das **Gesetz von Gay-Lussac**<sup>5</sup>:  $p \propto T$ . Wir demonstrieren dies mit der in Abb. 6.11 gezeigten Anordnung. An eine mit Luft gefüllte Glaskugel ist ein Schlauch angebracht, der z. T. mit Wasser gefüllt ist. Für  $T = T_1$  seien die beiden Schenkel der Wassersäule gleich hoch.

<sup>5</sup>Die Abhängigkeit  $V \propto T$  für  $p = \text{const.}$ , die wir hier nicht näher untersuchen, wird auch das **Gesetz von Charles** genannt.

Erwärmt man die Glaskugel im Wasserbad, so dehnt sich das Gas aus und drückt das Wasser im linken Schenkel herunter. Dies wird durch Anheben des Wasserschlauchs ausgeglichen, bis sich das anfängliche Gasvolumen wieder eingestellt hat. Zwischen beiden Oberflächen der Wassersäule ist eine Höhendifferenz  $h$ , entsprechend der Druckzunahme im Gas. Für eine Temperaturänderung von  $20\text{ °C}$  auf  $40\text{ °C}$  ( $293\text{ K}$  auf  $313\text{ K}$ ) ergibt sich:  $T_1/T_2 = 1.068$ . Wir erwarten nach Gay-Lussac eine Druckerhöhung von  $1\text{ bar}$  auf  $1.068\text{ bar}$ , was  $68\text{ cm}$  Wassersäule entspricht (in etwa dieser Wert wird auch gemessen).

Auf diese Weise funktioniert im Prinzip auch das Gasthermometer, wobei i. allg. an Stelle von Wasser Quecksilber verwendet wird, das über ein U-Rohr ein Gasvolumen abschließt. Das Anfangsvolumen wird durch einen zweiten Schlauch wiederhergestellt, der mit dem U-Rohr verbunden ist (Abb. 6.12).

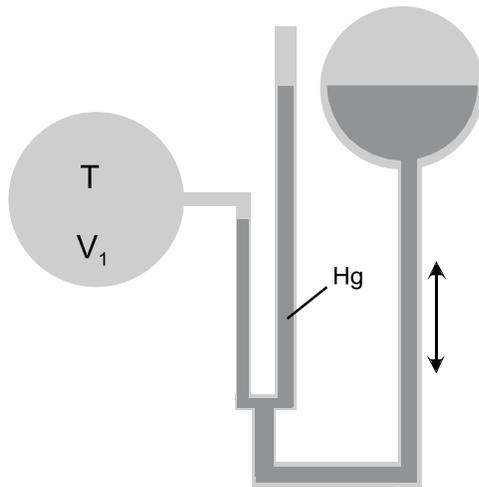


Abbildung 6.12: *Gasthermometer.*

### 6.5.2 Vakuum

Im folgenden wollen wir uns mit für die Physik interessanten Druckbereichen beschäftigen. Wir beginnen mit dem "Vakuum" und besprechen im Anschluss kurz einige Phänomene, die bei sehr hohen Drücken auftreten.

Historisch wurde das **Vakuum** bzw. die enorme Kraft, die die Atmosphäre auf eine evakuierte Kugel ausübt, 1654 von Otto von Guericke (Jurist, Bürgermeister von Magdeburg) auf dem Regensburger Reichstag demonstriert ("Magdeburger Halbkugeln", Abb. 6.13). Er evakuierte zwei zusammengepresste Halbkugeln (Durchmesser:  $33.5\text{ cm}$ ) und benötigte Pferdegespanne, um die evakuierten Halbkugeln zu trennen. Bei der Demonstration im Hörsaal hängen wir zwei  $25\text{ kg}$ -Gewichte an die Halbkugeln (Durchmesser:  $75\text{ cm}$ ). Bei einem Innendruck von  $0.68\text{ bar}$  werden die Halbkugeln getrennt.

In einem zweiten Versuch evakuieren wir einen Glaskolben und messen dabei sein Gewicht. Wir finden, dass **1 l Luft bei  $20\text{ °C}$  und  $p = 1\text{ bar}$  ca.  $1.2\text{ g}$  wiegt** (ca.  $10^{-3}$  des Gewichts von Wasser). Mit  $\mu = 29$  für Luft entspricht dies  $2.4 \cdot 10^{22}$  "Luftmolekülen".  $N_A = 6 \cdot 10^{23}$  Moleküle ( $1\text{ mol}$ ) nehmen entsprechend ein Volumen von  $25\text{ Litern}$  ein. (Für  **$p = 1\text{ bar}$ ,  $T = 273\text{ K}$**  ergibt sich der Wert von  **$22.4\text{ l/mol}$** ).



Abbildung 6.13: *Magdeburger Halbkugeln (Original)*. Quelle: <http://www.deutsches-museum.de/ausstell/dauer/physik/physik1.htm>

Bezeichnung	Druck [mbar]
Großvakuum	1000-1
Feinvakuum (Vorvakuum)	$1 \cdot 10^{-3}$
Hochvakuum (HV)	$10^{-3} - 10^{-7}$
Ultrahochvakuum (UHV)	$< 10^{-7}$ (bis ca. $10^{-11}$ )

Tabelle 6.7: *Bezeichnungen unterschiedlicher Vakua.*

Man unterscheidet heute je nach Druckbereich unterschiedliche Vakua, die in Tab. 6.7 aufgelistet sind.

Bei Drücken unterhalb des Feinvakuums sinkt die mittlere freie Weglänge  $l$ , die die Gasmoleküle zwischen zwei Stößen zurücklegen können, auf Werte über 10 cm ( $H_2$  bei  $10^{-4}$  mbar: ca. 3 m). Hierbei ist  $l$  umgekehrt proportional zum Druck.

In Vakuumkammern, wie sie etwa zum Aufdampfen dünner Filme<sup>6</sup> auf ein Substrat verwendet werden, stoßen dann die Moleküle praktisch nur noch mit den Wänden. Insbesondere bewegen sich abdampfende Moleküle geradlinig zum Substrat, wo sie den Dünnschicht bilden. In Aufdampfanlagen will man aber in der Regel noch erheblich bessere Drücke im UHV-Bereich, um Verunreinigungen der aufwachsenden Filme durch die Restgase zu vermeiden. Drücke im HV - Bereich sind ebenfalls nötig, um etwa in magnetischen Fallen einzelne Atome zu isolieren, oder um in der Fernrohröhre einen Elektronenstrahl auf einen Leuchtschirm zu lenken. Auch bei Thermoskannen oder Kryostaten ist ein Innenbehälter

<sup>6</sup>Dünnschichten oder auch vielfach geschichtete unterschiedliche Materialien (Multilagenn) sind sehr wichtig in der modernen Forschung und Technik. Mikroelektronische Bauelemente aller Art werden in Dünnschichttechnik hergestellt.

durch Vakuum von einem Außenbehälter getrennt. Damit wird der Wärmetransport<sup>7</sup> zwischen den beiden Behältern stark vermindert.

### 6.5.3 Vakuumpumpen

Zur Erzeugung der verschiedenen Druckbereiche werden unterschiedliche Typen von Vakuumpumpen eingesetzt.

Im Bereich des **Vor- und Feinvakuums** verwendet man rotierende **Verdrängerpumpen** (z. B. **”Drehschieberpumpen”** oder **”Wälzkolbenpumpen”** (= **”Rootspumpen”**)), die in Abb. 6.14 dargestellt sind.

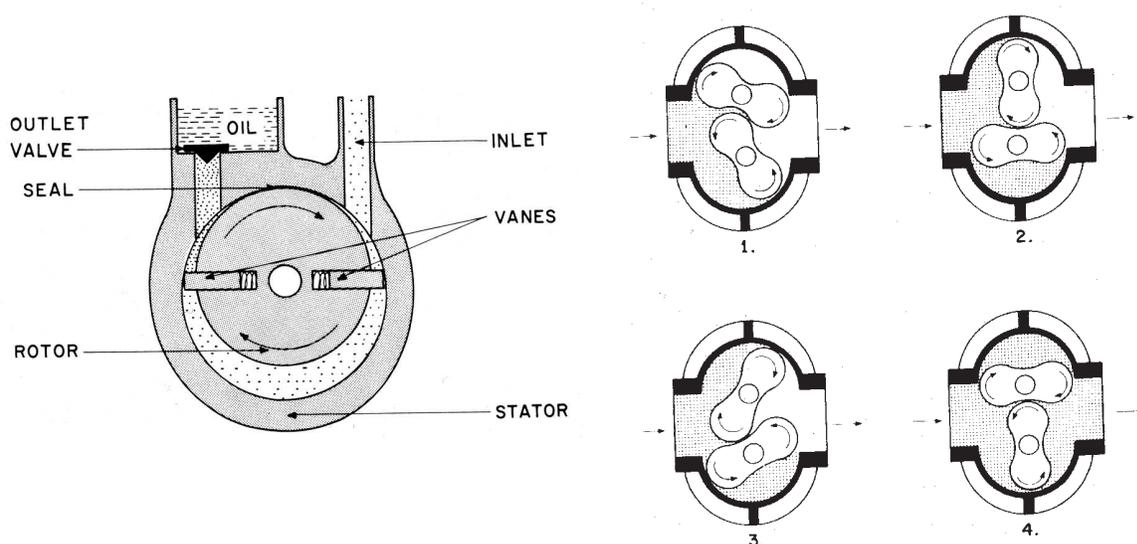


Abbildung 6.14: Drehschieberpumpe (links) und Wälzkolbenpumpe (rechts). Arbeitsbereich: Grob- und Vorvakuum. Aus: Maissel & Clang, Handbook of thin film technology

Drücke im **HV-** und **UHV-**Bereich können durch die Kombination **kinetischer und gasbindender Pumpen** erreicht werden. Sie benötigen bereits Drücke im Feinvakuumbereich, um Arbeiten zu können. Kinetische Pumpen sind beispielsweise die Diffusionspumpe, die Turbomolekularpumpe oder die Ionen-Getterpumpe. Bei der **Turbomolekularpumpe** (Abb. 6.15) dreht sich ein ventilatorartiger Rotor mit hoher Drehzahl und stößt Gasmoleküle, deren freie Weglänge bereits sehr groß gegen die Pumpendimensionen ist, in Förderrichtung. Bei den **Diffusionspumpen** (Abb. 6.16) wird zunächst ein hochvakuumgeeignetes Treibmittel (spezielle Öle) erhitzt und durch den Vakuumbereich geströmt. Das kondensierende Öl reißt dabei die Moleküle im Restgas mit sich. Bei **Ionen-Getterpumpen** (Abb. 6.17) werden die Luftmoleküle erst ionisiert und dann mittels angelegter Spannungen **”abgesaugt”**.

**Gasbindende Pumpen (Kühlfallen, Sorptionspumpen)** schließlich nutzen aus, dass Moleküle bevorzugt an kalten Oberflächen adsorbieren (ähnlich der Kondensation von

<sup>7</sup>Wärme wird ebenfalls ganz erheblich durch Wärmestrahlung transportiert. Dieser Mechanismus des Wärmetransport kann durch Verspiegeln der Behälter oder durch Anbringen metallischer Blenden stark verringert werden.

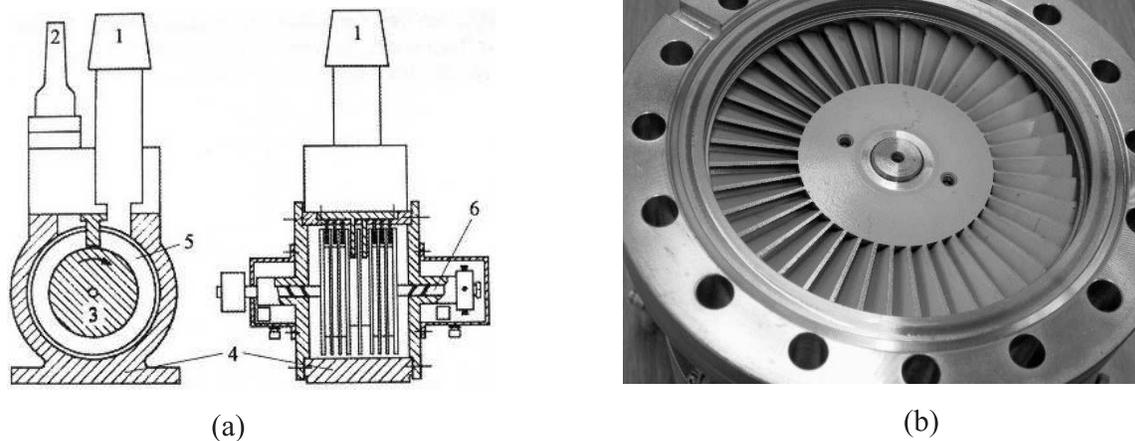


Abbildung 6.15: Links: Molekularpumpe nach Gaede (1: Ansaugstutzen, 2: Vorvakuumstutzen, 3: Rotor, 4: Gehäuse mit Statorstutzen, 5: Trennwand zwischen links- und rechtsseitigem Strömungsweg, 6: Antriebswelle). Rechts: Turbomolekularpumpe (hier: Pfeiffer TPU 170). Arbeitsbereich: HV, UHV Quelle: [http://www.pe.tu-clausthal.de/agbalck/vorlesung/server/mess2001/ms-vor05/imh\\_3543.htm](http://www.pe.tu-clausthal.de/agbalck/vorlesung/server/mess2001/ms-vor05/imh_3543.htm)

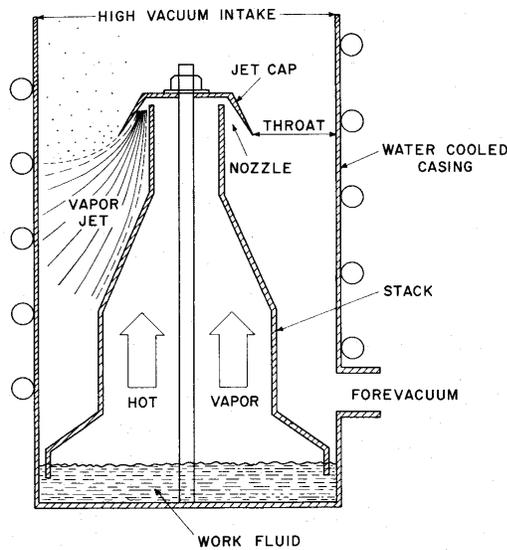


Fig. 6 Basic elements of a diffusion pump.

Abbildung 6.16: Diffusionspumpe. Arbeitsbereich: HV. Aus: Maissel&Clang, Handbook of thin film technology

Wasserdampf an einer kalten Fensterscheibe). Diese Pumpen behalten das Restgas im System. Sie müssen daher von Zeit zu Zeit ausgeheizt werden.

Ein gasbindender Pumpeffekt tritt auch "von selbst" in Kryostaten auf. Man hat dort beispielsweise einen inneren Behälter, der auf Temperaturen des flüssigen Heliums gekühlt wird. Um diesen Behälter ist oft ein zweiter Behälter angebracht, der durch flüssigen Stickstoff gekühlt wird. Der Raum zwischen den beiden Behältern ist evakuiert und enthält z. T. Luft oder  $N_2$  als Restgas. Sobald die Temperatur der Innenwandung unter die Siedetemperatur von  $N_2$  gefallen ist, kondensiert dieses an der Wand aus (Restliche He-Atome im evakuierten Bereich kondensieren dagegen nicht; man muss daher selbst kleine Lecks zum He-Behälter nach Möglichkeit vermeiden).

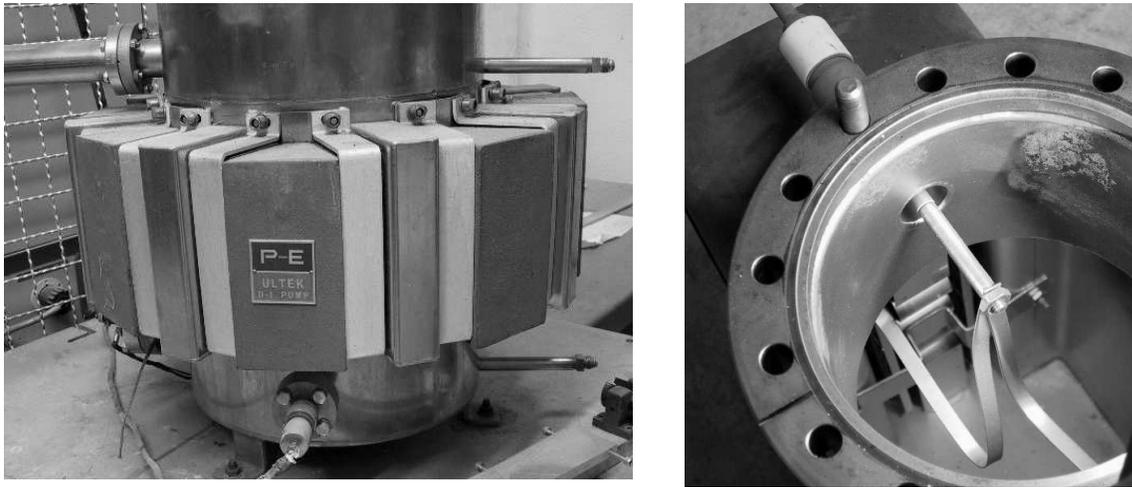


Abbildung 6.17: Ionen-Getterpumpe (HV-Bereich) Quelle: [http://www.pe.tu-claus-thal.de/agbalck/vorlesung/server/mess2001/ms-vor05/imh\\_3543.htm](http://www.pe.tu-claus-thal.de/agbalck/vorlesung/server/mess2001/ms-vor05/imh_3543.htm)

Es sei hier außerdem angemerkt, dass das maximal erreichbare Endvakuum durch die Balance (Saugvermögen der Pumpe)  $\leftrightarrow$  (durch Lecks einströmendes Gas) gegeben ist. Bei sinkendem Druck sinkt auch das Saugvermögen der Pumpe, so dass der Enddruck einen gewissen Endwert nicht unterschreiten kann. Auch von den Oberflächen der Vakuumkammern dampfen dort adsorbierte Restgase ab. Bei "groben" Verschmutzungen (Feuchtigkeit, Fingerabdrücke) können kaum Enddrücke unter  $10^{-3}$  mbar erreicht werden. Im Bereich des UHV ist selbst bei sehr sauberen Oberflächen das Ausgasen der Oberflächen sehr problematisch.

#### 6.5.4 Druckmessung

Zur Druckmessung werden eine Reihe von Methoden herangezogen, die z. T. direkter Art und z. T. indirekter Art sind.

Das **Quecksilberbarometer** (Abb. 6.18) realisiert die Definition des Torr. Der Aufbau ist ganz ähnlich wie die Anordnung der Abb. 6.11. Die Höhe  $h$  gibt ist proportional zum Überdruck in dem Gefäß, also proportional zu  $p_2 - p_1$ . Man kann den rechten Schenkel des U-Rohrs auch bei  $p_2 \approx 0$  geschlossen halten (**Quecksilbermanometer**). Die Höhe  $h$  ist dann direkt proportional zu  $p_1$ . Um den geschlossenen rechten Schenkel zu evakuieren, füllt man ihn vollständig mit Hg und dreht dann die Anordnung um. Das Quecksilber sinkt dann ab und hinterlässt einen evakuierten Bereich ("Toricelli-Vakuum"), in dem sich lediglich Quecksilberdämpfe befinden.

Beim **Aneroidbarometer** wird eine evakuierte, wellige Dose durch den Außendruck deformiert und diese Deformation auf die Druckanzeige weitergegeben (Abb. 6.19). Beim Röhrenbarometer (Abb. 6.20) sorgt die Differenz zwischen den verschiedenen großen Innen- und Außenflächen des Rohres zu einer mechanischen Verformung.

Beim **Pirani-Vakuum-Meter** dient die **Wärmeleitfähigkeit** von Gasen zur Druckmessung bei geringen Drücken. Hier wird ein elektrischer Widerstand oder ein Thermoelement

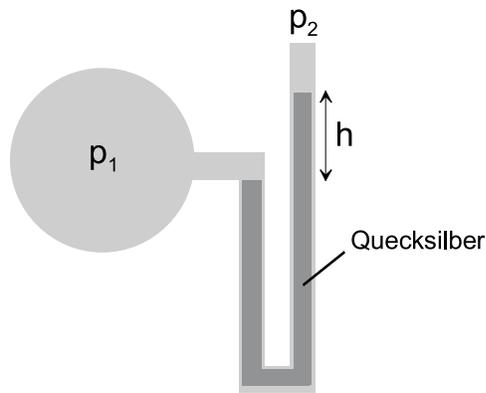


Abbildung 6.18: *Prinzip des Quecksilberthermometers*

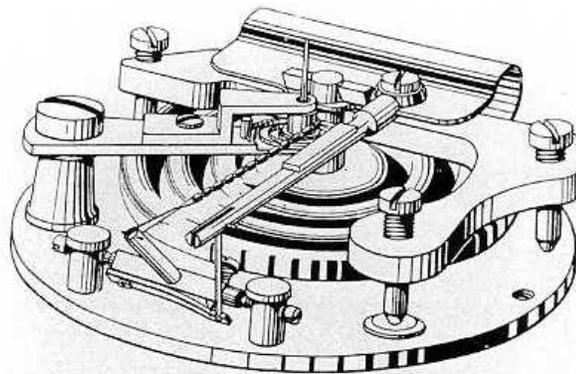
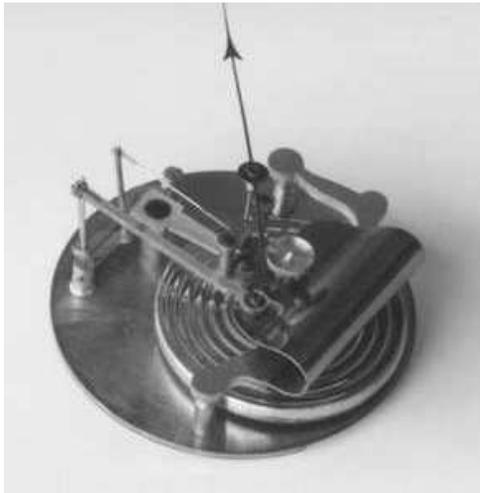


Abbildung 6.19: *Aneroidbarometer ("Vidiedose") nach Lucien Vidie (1805-1866). Quelle: <http://www.freunde-alter-wetterinstrumente.de/12barges.htm>*

durch das Gas gekühlt. Sinkt der Gasdruck, heizt sich der Sensor auf. Aus dessen Temperaturänderung lässt sich dann der Druck bestimmen. Bei der **Penning-Röhre** und bei **Ionisationsröhren** wird das zunächst elektrisch neutrale Gas durch Stöße mit Elektronen z. T. ionisiert und dann die elektrische **Leitfähigkeit** der Ionen gemessen. Aus dieser Leitfähigkeit wird der Druck des Gases bestimmt.

Einen interessanten Effekt beobachtet man bei den **Lichtmühlen** (sie werden allerdings nicht mehr zur Druckmessung eingesetzt). Die Lichtmühlen bestehen aus frei rotierbaren Schaufelrädern, die eine reflektierende und eine absorbierende Seite haben. Bei Gasdrücken zwischen ca.  $10^{-2}$  und  $10^{-7}$  mbar rotieren die Lichtmühlen, sobald sie von einer Lichtquelle angestrahlt werden. Dabei erfolgt die Rotation in Richtung der reflektierenden Flächen. Dieser **Radiometereffekt** kommt dadurch zustande, dass das einfallende Licht die absorbierenden Flächen stärker erwärmt als die reflektierenden. Moleküle, die auf die absorbierenden Flächen treffen, werden im Mittel mit etwas höherer kinetischer Energie zurückgestreut als Moleküle, die auf die spiegelnden Flächen auftreffen. Die resultierende Kraft und damit auch die Rotationsgeschwindigkeit ist proportional zur Fläche der Schaufelräder, dem Druck in der Vakuumkammer und der Temperaturdifferenz zwischen der reflektierenden und der absorbierenden Fläche. Damit sich das Rad drehen kann, muss

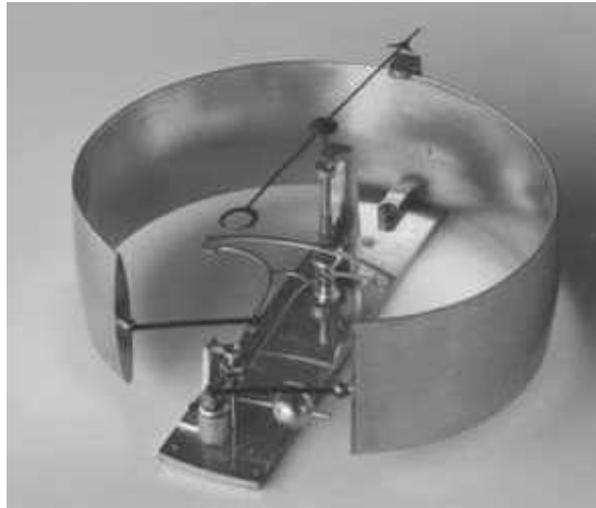


Abbildung 6.20: Röhrenbarometer Quelle: <http://www.freunde-alter-wetterinstrumente.de/12barges.htm>

die mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle größer werden als der Abstand zwischen den Schaufelrädern, was typisch bei Drücken unter  $10^{-2}$  mbar der Fall ist. Bei sehr niedrigen Drücken sind stoßen dagegen zu wenig Moleküle gegen die Räder, um sie gegen die Reibungskräfte anzutreiben.

### 6.5.5 Physik bei sehr hohen Drücken

Bisher hatten wir uns im wesentlichen mit Drücken zwischen 1 bar und  $10^{-10}$  bar auseinandergesetzt. Umgekehrt treten bei sehr hohen Drücken sehr häufig interessante Hochdruckphasen auf. So bildet sich beispielsweise Diamant erst oberhalb von ca. 10 kbar. Solche Drücke kann man relativ leicht mit großen Druckstempeln erzeugen. Derzeit sind Maximaldrücke über 3 Mbar erreichbar, die man mit speziellen Diamantdruckzellen erreicht. Abb. 6.21 zeigt eine solche Zelle. Derart hohe Drücke - sie entsprechen z. B. dem Druck bei einem Meteoriteneinschlag - kann man nur noch mit speziell geschliffenen Diamanten erzeugen, da sich jedes andere Material bereit lange vorher verformen würde. Einer der Gründe, warum sich Physiker für so hohe Drücke interessieren, ist die Suche nach metallischem Wasserstoff. Wasserstoff ist als einziges Element der ersten Gruppe des Periodensystems unter Normalbedingungen kein Metall. Unter Druck bilden die  $H_2$ -Moleküle eine isolierende Kristallstruktur mit sehr komplexem Aufbau. Könnte man separate H-Atome zu einem Kristall zusammenfügen, so hätte dieser zahlreiche interessante Eigenschaften, auf die wir hier nicht im Detail eingehen können. Es sei aber angemerkt, dass die theoretischen Vorhersagen, bei welchem Druck ein solcher Kristall entstehen würde, mit den experimentellen Möglichkeiten "mitwachsen" und immer etwas höher als der jeweilige experimentelle Stand der Technik waren.

Man hat allerdings metallischen Wasserstoff bereits in Form einer metallischen Flüssigkeiten bei Drücken oberhalb 1.4 Mbar bei Temperaturen von 2200 K bis 4400 K gesehen [Physics Today, Mai 1996, S. 17]. Bei solchen Experimente werden bis über 7 km/s schnell-



## 6.6 Energieerhaltung: Erster Hauptsatz

Die Energie eines idealen Gases ist mit der Temperatur in eindeutiger Weise verknüpft durch die Beziehung

$$E = \frac{\tilde{f}}{2} N k_B T,$$

wobei  $N$  die Zahl der Atome (bzw. Moleküle) und  $\tilde{f}$  die Zahl der Freiheitsgrade für die einzelnen Atome definiert. Wir nehmen weiter an, dass das Gas unter einem bestimmten Druck  $p$  steht. Dies ist in Abb. 6.22 dadurch dargestellt, dass auf dem Gasvolumen ein Gewicht  $m$  angebracht ist, das auf die Fläche  $F$  einen Druck

$$p = \frac{mg}{F},$$

erzeugt. Wir können uns vorstellen, dass diesem Gas nun weitere Energie zugeführt wird, etwa dadurch dass versucht wird das Gas durch "Aufheizen" weiter zu erwärmen. Diese Energiezufuhr in der Form von Wärmenergie  $\Delta Q$  wird zu einer Erhöhung der Temperatur des Gases führen und damit auch wegen (6.6) zu einer Erhöhung der inneren Energie des Gases  $E$ . Durch diese Temperaturerhöhung wird bei dem konstant gehaltenen Druck wegen der Zustandsgleichung des Idealen Gases, bzw. des Gesetzes von Gay und Lussac, auch das Volumen vergrößert. Dies bedeutet aber, dass das Gewicht  $m$  in Abb. 6.22 ein Stück  $\Delta h$  angehoben wird. Ein Teil der zugeführten Wärme  $\Delta Q$  kann also bei diesem Aufbau nicht zur Erhöhung der inneren Energie des Gases genutzt werden sondern muss in Form von mechanischer Arbeit  $\Delta A$  an das Gewicht, das für die Aufrechterhaltung des Druckes sorgt, "weitergereicht" werden. Es gilt also

$$\Delta Q = \Delta E + \Delta A,$$

wobei die Energie, die an das Gewicht abgegeben wird bezeichnet wird durch

$$\Delta A = mg\Delta h = \frac{mgF\Delta h}{F} = p\Delta V,$$

mit der Volumenänderung  $\Delta V$  des Gases bei dieser Energiezufuhr. Bezeichnen wir die Änderung der Energie des Gases durch mechanische Arbeit mit  $\Delta W = -\Delta A$ , so nimmt also die Bilanz der inneren Energie des Gases die folgende Gestalt an

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta Q + \Delta W \\ &= \Delta Q - p\Delta V. \end{aligned} \tag{6.16}$$

In dieser Summe spiegelt sich das Gesetz von der Erhaltung der Energie: Dem Gas kann Energie in Form von Wärme  $\Delta Q$  oder mechanischer Arbeit  $\Delta W = -p\Delta V$  zugeführt (bzw. abgeführt) werden. Wäre das Gas also thermisch isoliert ( $\Delta Q = 0$ ), so könnte dem Gas durch eine Verringerung des Volumens,  $\Delta V < 0$ , innere Energie zugeführt werden, was sich ja in einer Erhöhung der Temperatur (siehe (6.6)) niederschlägt. Für infinitesimale Änderungen wird dieses Gesetz der Energieerhaltung geschrieben

$$\begin{aligned} dE &= \delta Q + \delta W \\ &= \delta Q - p dV. \end{aligned} \tag{6.17}$$

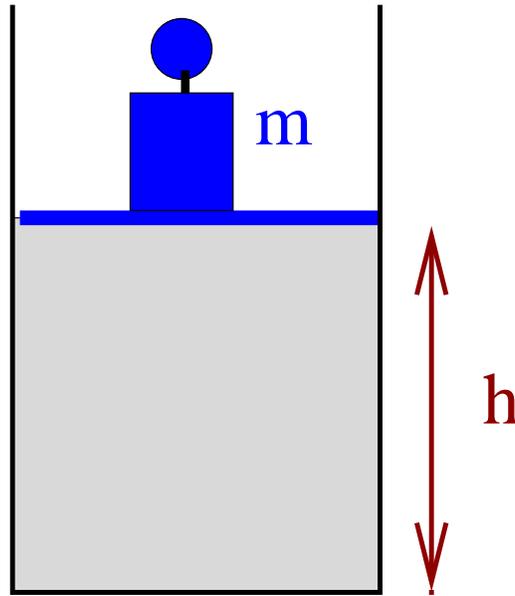


Abbildung 6.22: Ein ideales Gas bei konstantem Druck

Diese Darstellung der Energieerhaltung, die wir in der ersten Zeile allgemein formuliert haben und in der zweiten Zeile in der speziellen Form für ein Ideales Gas, bezeichnet man als den **1. Hauptsatz der Thermodynamik**. Dabei wird ganz bewusst unterschieden zwischen differenziellen Formen, wie  $dE$  und  $dV$ , die sich auf Änderungen von Zustandsgrößen beziehen und infinitesimal kleinen Größen wie  $\delta Q$  und  $\delta W$ , die infinitesimal kleinen Änderungen von Größen bezeichnen, die für einen bestimmten Prozess definiert sind. Während man definieren kann was der Energieinhalt eines Systems ist oder wie groß sein Volumen ist, deshalb Zustandsgröße, kann man dem System nicht ansehen, ob diese Energie in Form von Wärme oder mechanischer Arbeit zugeführt wurde. Diese Unterscheidung kann man nur für einen bestimmten Prozess machen, die Frage Wärmezufuhr oder Zufuhr von Energie in Form von mechanischer Arbeit hängt vom Weg ab, auf dem diese Energiezufuhr erfolgt.

Wir wollen im folgenden solche verschiedenen Prozesse oder Wege diskutieren.

- Als erstes betrachten wir die Energiezufuhr bei **isochoren Prozessen**, also solchen bei denen  $V$  konstant bleibt und damit  $dV = 0$  ist. Daraus ergibt sich

$$dW = -p dV = 0$$

und

$$dE = \delta Q = \frac{\tilde{f}}{2} N k_B dT,$$

woraus wir wieder ablesen können, dass die Wärmekapazität bei konstantem Volumen durch

$$C_V = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{\tilde{f}}{2} N k_B,$$

gegeben ist.

- Als nächstes betrachten wir Prozesse, bei denen der Druck konstant gehalten wird, also **isobare Prozesse**. Nach dem ersten Hauptsatz (6.17) ergibt sich für die auf das Gas übertragene Wärme:

$$\delta Q = dE + p dV = C_V dT + p dV.$$

Da der Druck konstant bleiben soll können wir diese Beziehung für infinitesimale Änderung auch direkt umschreiben auf größere Änderungen der Temperatur und des Volumens

$$\Delta Q = C_V \Delta T + p \Delta V.$$

Dabei soll  $\Delta V = V_2 - V_1$  die Änderung des Volumens vom Startwert  $V_1$  zum Endwert  $V_2$  bezeichnen und  $\Delta T = T_2 - T_1$  die entsprechende Änderung der Temperatur. Sowohl für den Anfangs- als auch den Endzustand gilt die Zustandsgleichung des Idealen Gases

$$p V_i = N k_B T_i \quad \text{für } i = 1 \text{ und } 2,$$

und somit

$$p \Delta V = N k_B \Delta T.$$

Setzt man diese Beziehung in (6.6) ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta Q &= C_V \Delta T + N k_B \Delta T \\ &= N k_B \left( \frac{\tilde{f}}{2} + 1 \right) \Delta T = C_P \Delta T. \end{aligned} \quad (6.18)$$

Daraus ergibt sich also eine Wärmekapazität des Idealen Gases für Prozesse, bei denen der Druck konstant gehalten wird von:

$$C_P = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = C_V + N k_B = N k_B \left( \frac{\tilde{f}}{2} + 1 \right).$$

Ausserdem sei angemerkt, das natürlich im Fall eines solchen isobaren Prozesses, die auf das Gas übertragene mechanische Arbeit gegeben ist durch

$$\Delta W = -p \Delta V = -N k_B \Delta T.$$

- Wir wenden uns nun den **isothermen Prozessen** zu, also solchen bei denen die Temperatur konstant bleibt. Wegen der konstanten Temperatur ändert sich bei einem solchen isothermen Prozess die innere Energie des Gases nicht. Es gilt also

$$dE = 0 = \delta Q - p dV.$$

Die auf das Gas übertragene mechanische Arbeit ist also bis auf das Vorzeichen identisch mit der übertragenen Wärme und berechnet sich zu

$$\begin{aligned} \Delta W = -\Delta Q &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV \\ &= -N k_B T \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV \\ &= -N k_B T (\ln V_2 - \ln V_1) \\ &= -N k_B T \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right). \end{aligned} \quad (6.19)$$

(Bei dem Übergang zu zweiten Zeile wurde der Druck  $p$  entsprechend der Zustandsgleichung des Idealen Gases ersetzt.) Wird das Volumen also vergrößert, so ist  $V_2 > V_1$  und der Logarithmus des Quotienten aus diesen Volumina positiv, die am Gas geleistete Arbeit also negativ. Da die Temperatur konstant bleibt, muss das Gas also Wärme aufnehmen ( $\Delta Q > 0$ ).

- Schliesslich betrachten wir noch **adiabatische Prozesse**. Das sind Prozesse, bei denen sich Temperatur, Druck und Volumen des Gase ändern können. Diese Änderung soll aber so ablaufen, dass keine Wärmeenergie mit der Umgebung ausgetauscht werden kann. Dies gilt zum Beispiel für Prozesse, die so schnell ablaufen, dass kein Wärmeaustausch mit der Umgebung möglich ist. Es gilt also

$$\Delta W = \Delta E = C_V \Delta T.$$

In der differentiellen Darstellung ist ein adiabatischer Prozess auch charakterisiert durch

$$dE = C_V dT = -p dV.$$

Ersetzen wir in dieser Gleichung den Druck  $p$  entsprechend der Zustandsgleichung des Idealen Gases und  $C_V$  durch  $Nk_B \tilde{f}/2$  so ergibt sich

$$N \frac{\tilde{f}}{2} k_B dT = -N k_B T \frac{dV}{V}$$

beziehungsweise

$$\frac{\tilde{f}}{2} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V}.$$

Integriert man die beiden Seiten dieser Gleichung jeweils vom Anfangszustand zum Endzustand, so ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{f}}{2} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} &= - \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \\ \frac{\tilde{f}}{2} \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) &= \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\tilde{f}}{2}} = - \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right). \end{aligned} \quad (6.20)$$

Daraus entnehmen wir, dass

$$\frac{V_1}{V_2} = \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{\tilde{f}}{2}} = \left( \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} \right)^{\frac{\tilde{f}}{2}},$$

(bei der Umformung der zweiten Gleichung wurde wieder die Zustandsgleichung des Idealen Gases herangezogen). Daraus ergibt sich

$$p_1 V_1^{\frac{\tilde{f}+2}{\tilde{f}}} = p_2 V_2^{\frac{\tilde{f}+2}{\tilde{f}}}.$$

Benutzt man nun, dass wegen (6.6)

$$\frac{\tilde{f}+2}{\tilde{f}} = \frac{C_p}{C_V} = \kappa,$$

so besagt (6.6), dass bei einem adiabatischen Prozess das Produkt

$$p V^\kappa = \text{konst},$$

also unverändert bleibt.

## 6.7 Die Entropie und der Zweite Hauptsatz

### 6.7.1 Definition der Entropie

Im vorhergehenden Abschnitt haben wir im ersten Hauptsatz der Thermodynamik die Änderung der inneren Energie eines Systems in die Zufuhr oder auch Abfuhr von mechanischer Energie und Wärmeenergie aufgeteilt. Bei infinitesimalen Änderungen ergab sich die Änderung der Energie zu

$$dE = \delta Q + \delta W.$$

Im Fall des Idealen Gases ergab sich die Änderung der Energie in Form von mechanischer Arbeit  $\delta W$  durch eine Volumenänderung und konnte geschrieben werden in der Form

$$\delta W = -p dV$$

als ein Produkt von der Zustandsgröße Druck  $p$  und einer infinitesimalen Änderung der Zustandsgröße Volumen  $dV$ . Ganz analog soll nun die Zufuhr von Wärmeenergie ebenfalls als ein Produkt der Form

$$\delta Q = T dS$$

beschrieben werden, wobei wir neben der Zustandsgröße Temperatur  $T$  eine neue Variable  $S$  die Entropie eingeführt haben. Aus dieser Gleichung ergibt sich also die differenzielle Änderung der Entropie zu

$$dS = \frac{1}{T} \delta Q.$$

Wir können diese Gleichung als die thermodynamische Definition der **Entropie** verstehen. Bei einer isothermen Zufuhr von Wärmeenergie würde sich also die Entropie ändern um

$$\Delta S = \frac{1}{T} \Delta Q.$$

Dies bedeutet, dass eine Zufuhr von Energie in der Form, dass die Energie in der statistisch fluktuierenden Bewegungsenergie der Atome erhöht wird, das ist ja gerade die Zufuhr von Wärmeenergie, verbunden ist mit einer Erhöhung der Entropie (Beachte, dass die Temperatur auf der absoluten Skala stets positiv ist).

Neben dieser thermodynamischen Definition (6.7.1) wollen wir noch eine statistische Definition der Entropie einführen durch die Gleichung

$$S = k_B \ln \omega.$$

Dabei bezeichnet  $\omega$  die Wahrscheinlichkeit, dass das System in seinem Zustand realisiert ist. Nun stellt sich natürlich die Frage, wie diese Wahrscheinlichkeit definiert ist. Welche Alternativen muss ich berücksichtigen, so dass die Summe aller Wahrscheinlichkeiten den Wert eins ergibt? Dies ist die Frage nach der absoluten Definition der Entropie. Wir werden aber weiter unten sehen, dass diese Frage nach der absoluten Definition der Entropie sich nicht stellt. Was von Bedeutung ist, ist die Frage nach der Änderung der Entropie, wenn ich das System vom Zustand 1, mit der Entropie  $S_1$ , in den Zustand 2, mit der Entropie  $S_2$  bringe. In diesem Fall ergibt sich die Änderung der Entropie zu

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k_B \ln \left( \frac{\omega_2}{\omega_1} \right).$$

Dabei bezeichnet  $\omega_i$  die Wahrscheinlichkeit, dass das System im Zustand  $i$  realisiert ist. Das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten lässt sich aber in der Regel bestimmen, ohne dass eine absolute Normierung der Wahrscheinlichkeit gegeben sein muss. Durch die thermodynamische Definition (6.7.1) wurde ja auch nur die Änderung der Entropie bestimmt. Wir werden weiter unten zeigen, dass diese so unterschiedlichen Definitionen der Entropie (6.7.1) und (6.7.1) in der Tat identisch sind. Zunächst sei aber angemerkt, dass die Einheiten, in denen die Entropie angegeben ist nach der thermodynamischen Definition (6.7.1) in Einheiten Energie durch Temperatur, also z.B. Joule durch Kelvin, anzugeben sind. Dies sind aber auch die Einheiten der Boltzmann Konstanten  $k_B$  und damit auch der Entropie gemäß der statistischen Definition (6.7.1).

Die thermodynamische Definition zeigt, dass die Entropie eine extensive Größe ist, also eine Größe, die wie die Energie, die Teilchenzahl oder das Volumen eines Systems addiert wird, wenn zwei Untersysteme zusammengefügt werden. Als Quotient einer extensiven Größe, die Wärmeenergie, und einer intensiven Größe, die Temperatur  $T$ , ist die Entropie nach der Definition (6.7.1) selbst extensiv. Das gleiche gilt auch für die statistische Definition. Bringt man nämlich zwei Teilsysteme  $a$  und  $b$  zusammen, die jeweils in einem Zustand mit der Wahrscheinlichkeit  $\omega_a$  und  $\omega_b$  realisiert sind, so ergibt sich die Gesamtwahrscheinlichkeit als das Produkt

$$\omega = \omega_a \omega_b .$$

Damit ergibt sich die Entropie des zusammengeführten Systems zu

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \omega = k_B \ln (\omega_a \omega_b) \\ &= k_B \ln \omega_a + k_B \ln \omega_b = S_a + S_b , \end{aligned}$$

ist also auch nach der statistischen Definition (6.7.1) extensiv.

Wir wollen nun zeigen, dass die statistische Definition der Entropie (6.7.1) das gleiche Ergebnis liefert wie die thermodynamische Definition (6.7.1) und betrachten dazu ein Ideales Gas, das sich in einem Volumen  $V$  befindet und keine Energie mit der Umgebung austauschen kann. Da die Energie konstant ist, muss auch die Temperatur konstant bleiben, wir betrachten also isotherme Prozesse.

Wir stellen uns nun vor, dass das Volumen des Gases auf die Hälfte reduziert wird. Die statistische Wahrscheinlichkeit, dass sich alle  $N$  Atome in einer Hälfte des Volumens befinden beträgt gerade  $\omega = (1/2)^N$ . Damit ergibt sich also für die statistische Definition der Entropie eine Änderung der Entropie bei Halbierung des Volumens von

$$\Delta S = k_B \ln \left( \frac{1}{2} \right)^N = -k_B N \ln 2 .$$

Die Änderung der Entropie  $\Delta S$  ist negativ, d.h. die Entropie des Endzustandes ist kleiner als die des Anfangszustandes, da der Endzustand besser geordnet ist.

Um diesen Endzustand zu erreichen, müssen wir von aussen mechanische Arbeit zuführen die zu der Kompression des Volumens dient. Dies bedeutet, dass das Gas eine Zufuhr von mechanischer Energie erfährt im Umfang von (siehe Berechnung der Arbeit bei isothermen Prozessen in (6.19) im vorhergehenden Abschnitt)

$$\Delta W = - \int_V^{V/2} p dV = -N k_B T \ln \left( \frac{1}{2} \right) = N k_B T \ln 2 .$$

Ausserdem gilt aber bei isothermen Prozessen, dass

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta W = 0$$

wodurch sich für

$$\Delta Q = -N k_B T \ln 2,$$

ergibt. Zur Berechnung der Entropieänderung  $\Delta S$  nach der thermodynamischen Definition (6.7.1) müssen wir diese Änderung der Wärme noch durch die Temperatur  $T$  dividieren und erhalten das selbe Ergebnis wie in (6.7.1).

Mit diesem Ergebnis können wir nun sehr einfach den **zweiten Hauptsatz der Thermodynamik** verstehen. Aus der Sicht der statistischen Mechanik ist es klar, dass ein System nie in einen unwahrscheinlicheren Zustand übergehen wird. Wegen der statistischen Definition der Entropie ist dies aber gleichbedeutend mit der Formulierung dieses zweiten Hauptsatzes:

**Ein abgeschlossenes System vollzieht nur solche Prozesse, bei denen die Entropie des Systems konstant bleibt oder anwächst.**

Da der wahrscheinlichere Zustand aber auch der Zustand mit der niedrigeren Ordnung ist (Verteilung der Atome auf das Gesamtvolumen bedeutet ja größere Unordnung, als die Konzentration der Atome auf einen Teilbereich), können wir diesen Satz auch so formulieren, dass die Unordnung stets anwächst.

Wir unterscheiden dabei zwischen reversiblen Prozessen mit  $\Delta S = 0$  und irreversiblen Prozessen mit  $\Delta S > 0$ .

## 6.7.2 Wärmekraftmaschinen

Dieser zweite Hauptsatz der Thermodynamik wird auch häufig übersetzt in die Möglichkeit, Wärmeenergie in mechanische Arbeit umzuwandeln. Es ist relativ einfach, mechanische Energie oder Arbeit in Wärme umzuwandeln. Eine solche Anordnung ist sehr schematisch in Abb. 6.23 dargestellt. Die mechanische Energie liegt in der Form der potentiellen Energie der Masse  $M$  in einer Höhe  $h$  vor. Im Anziehungsfeld der Erde (Erdbeschleunigung  $g$ ) haben wir also eine potentielle Energie,  $A = Mgh$ , vorliegen. Das aus der Höhe  $h$  fallende Gewicht  $M$  überträgt diese Energie auf das Schaufelrad und setzt dieses in Bewegung (Kinetische Energie). Das Rad rotiert und heizt durch die dabei entstehende Reibung das Wasser auf ( $\Delta Q > 0$ ). Dem Wasser wird also von außen mechanische Arbeit zugeführt, die dann in Wärme umgewandelt wird.

Natürlich liegt die Frage nahe, inwieweit es möglich ist, eine Maschine zu bauen, die einem Wärmereservoir innere Energie in Form von Wärme entzieht und diese in mechanische Arbeit umwandelt? Mit anderen Worten, ist eine Joule-Thomson-Maschine, so wie sie schematisch in Abb. 6.24 skizziert ist, realisierbar?

Die Antwort auf diese Frage lautet: **Es ist unmöglich eine solche Joule-Thomson Maschine zu bauen.** Die Umwandlung von Arbeit in Wärme ist ein irreversibler Prozess, weil während dieses Prozesses die Entropie anwächst. Bei dem Umkehrprozess, Umwandlung von Wärme in Arbeit würde also die Entropie kleiner, was den Prozess unmöglich macht. Bei der skizzierten Maschine gilt für die gesamte Entropie:

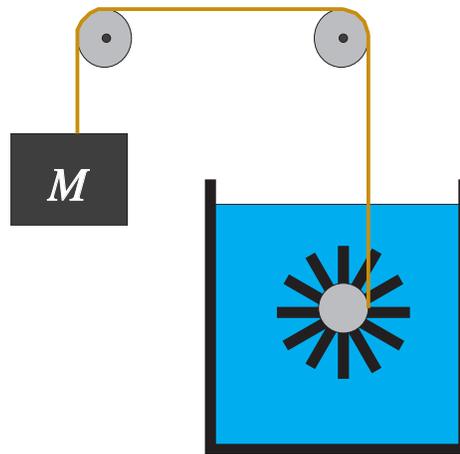


Abbildung 6.23: Umwandlung von mechanischer Arbeit in Wärme

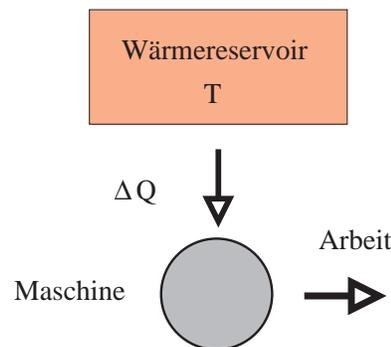


Abbildung 6.24: Eine Joule-Thomson Maschine, die nicht realisiert werden kann

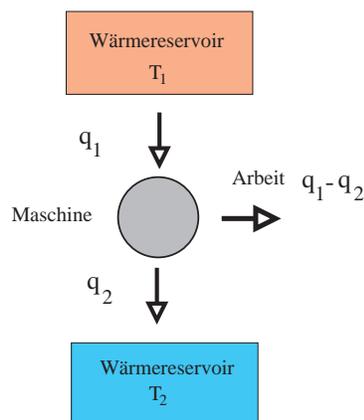
$$\Delta S = \Delta S_{\text{Maschine}} + \Delta S_{\text{Umgebung}} + \Delta S_{\text{W.reservoir}} \quad (6.21)$$

Da die Maschine mehrmals verwendbar sein soll, muss sie diesen Prozess unverändert durchlaufen, sie muss einen sogenannten **Kreisprozess** vollziehen. ( $\Delta S_{\text{Maschine}} = 0$ ) Die Umgebung soll nur Arbeit und keine Wärme aufnehmen, deshalb muss also auch  $\Delta S_{\text{Umgeb}} = 0$  sein. Das Wärmereservoir schließlich soll Wärmeenergie abgeben, sodass wir (6.21) umschreiben zu

$$\Delta S = \Delta S_{\text{W.reservoir}} = \frac{\Delta Q}{T} \quad (6.22)$$

Die Wärme wird aus dem Wärmereservoir abgezogen,  $\Delta Q < 0$ , außerdem ist natürlich  $T > 0$ . Damit würde aber (6.22) besagen, dass die gesamte Entropieänderung  $\Delta S < 0$  sein muss, was natürlich im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik steht.

Dieses Ergebnis können wir uns auch mit der folgenden Überlegung zum Beispiel in der Abb. 6.23 plausibel machen: Das Wärmereservoir ist im thermischen Gleichgewicht d.h.

Abbildung 6.25: *Eine reale Wärmemaschine*

die Energie ist statistisch über alle mikroskopische Freiheitsgrade verteilt. Prinzipiell besteht zwar eine Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich die Moleküle des Wassers so bewegen, dass sie kollektive Arbeit am Schaufelrad leisten, dies in Bewegung setzen und damit das Gewicht  $M$  wieder hochziehen. Doch diese Wahrscheinlichkeit für den Prozess, bei dem alle Moleküle des Wassers kohärent Arbeit am Schaufelrad leisten, ist so gering, dass sie ohne weiteres vernachlässigt werden kann. Ein solcher Prozess ist ja auch noch nie beobachtet worden<sup>8</sup>.

Kehren wir zurück zur Entwicklung einer Wärmekraftmaschine. Wir haben festgestellt, dass die Entropieänderung des Gesamtsystems nicht negativ sein darf. Den zweiten Hauptsatz können wir aber “austricksen”, indem wir an die Joule-Thomson-Maschine noch ein Hilffssystem, ein zweites Wärmereservoir, anschließen. Es sollte eine tiefere Temperatur  $T_2$  haben als das erste. Die Entropie dieses zweiten Wärmereservoirs soll bei dem Prozess erhöht werden. Das bedeutet dann, dass die Entropie des einen Teilsystems (die ursprüngliche J.T.Maschine) negativ sein darf, ohne dass die Forderung  $\Delta S \geq 0$  für das Gesamtsystem gestört wäre. Eine solche Maschine ist schematisch in Abbildung 6.25 dargestellt.

Eine solche Maschine ist aber nicht ideal, weil die vom Wärmereservoir (mit  $T_1$ ) abgegebene Wärme  $q_1$  nicht vollständig in Arbeit umgewandelt werden kann ( $A < q_1$ ). Ein Teil von  $q_1$  wird nämlich vom zweiten Wärmereservoir (mit  $T_2$ ) als die von der Maschine abgegebene Wärmemenge  $q_2$  aufgenommen, damit der zweite Hauptsatz erfüllt ist, d.h. damit gilt:  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \geq 0$  Wie erfüllen wir uns dann den Wunsch nach maximaler Arbeit pro eingesetzter Wärmeenergie  $q_1$ ?

**Behauptung: Ein thermisch isoliertes System, das aus 2 Wärmereservoirs ( $T_1 > T_2$ ) und einem Arbeitskörper  $M$  besteht, leistet die maximale Arbeit, wenn der Prozess quasistatisch geführt wird mit  $\Delta S = 0$ . Der Wirkungsgrad ist dann:**

<sup>8</sup>Dieser Prozess, bei dem das Wasser wieder das Schaufelrad in Bewegung setzt und dieses dann die Masse  $M$  hochhebt, beobachtet man natürlich in einem Film, der rückwärts läuft. Dieses Beispiel zeigt sehr deutlich, dass das Anwachsen der Entropie in makroskopischen System direkt verknüpft ist mit der Tatsache der Unumkehrbarkeit der Zeit

$$\eta = \frac{A}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (6.23)$$

Wenn diese Forderung erfüllt ist, durchläuft diese Maschine den sogenannten Carnot-schen Kreisprozess und man nennt den maximal erreichbaren Wirkungsgrad (6.23) den Wirkungsgrad einer **Carnot-Maschine**.

Zum Beweis der Behauptung stellen wir wieder die Entropiebilanz auf:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \underbrace{\Delta S_M}_{=0} + \underbrace{\Delta S_U}_{=0} \\ &= -\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} \\ &= -\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_1 - A}{T_2} \geq 0 \\ \implies \frac{A}{T_2} &\leq \frac{q_1}{T_2} - \frac{q_1}{T_1} \\ \frac{A}{q_1} &\leq \frac{T_2}{T_2} - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \end{aligned}$$

Der Wirkungsgrad ist also  $\eta = \frac{A}{q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ , wobei das Gleichheitszeichen für den Fall  $\Delta S = 0$  gilt. Aus dieser Gleichung für den Wirkungsgrad  $\eta$  ist ersichtlich, dass  $T_1$  möglichst groß gegenüber  $T_2$  sein sollte. Zum Beispiel für ein Elektrizitätswerk, das ja auch thermische Energie von der Verbrennung von Kohle, Öl oder atomaren Brennstoff in elektrische Energie und damit potentielle Arbeit umwandelt, ist die Temperatur  $T_2$  des kühleren Reservoirs durch die Umgebungstemperatur oder durch die Wassertemperatur des Flusses, der zur Kühlung herangezogen wird, vorgegeben. Man kann den Wirkungsgrad also nur dadurch verbessern, daß man das heiße Wärmereservoir auf möglichst hohe Temperatur  $T_1$  bringt.

Betrachten wir zum Schluß dieses Abschnitts noch kurz die klassische Realisierung des Carnotschen Kreisprozesses. In diesem Fall ist der Arbeitskörper durch ein ideales Gas gegeben. Die Maschine durchläuft vier Schritte, die im  $pV$ -Diagramm von Abbildung 6.26 dargestellt sind:

- $[a] \rightarrow [b]$  adiabatische Kompression: Das System ist thermisch isoliert ( $\Delta Q = 0$ ). Druck und Temperatur vergrößern sich ( $p_a < p_b$ ,  $T_a < T_b$ ). Dabei gilt  $T_2 = T_a < T_b = T_1$ . Dabei wird Arbeit  $\Delta W$  am Körper geleistet:

$$\Delta W_1 = C_V(T_a - T_b)$$

- $[b] \rightarrow [c]$  isotherme Expansion in Kontakt mit dem heißen Wärmereservoir: Der Druck verkleinert sich ( $p_b > p_c$ ) und die Temperatur bleibt konstant ( $T_b = T_c = T_1$ ) auf dem Niveau des Wärmereservoirs. Dabei leistet der Körper selbst die Arbeit:

$$-\Delta W_2 = N k_B T_b \ln \frac{V_c}{V_b}$$

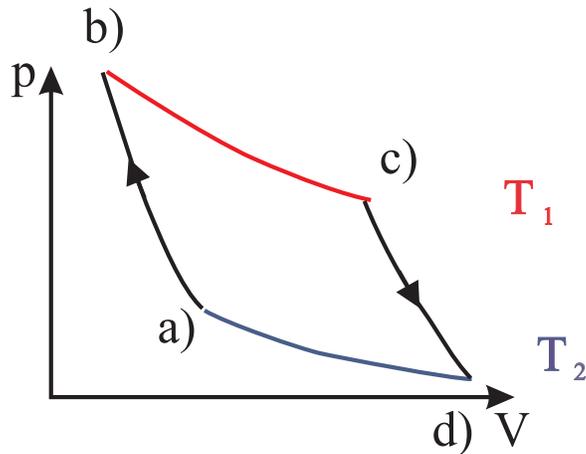


Abbildung 6.26: Der Carnot-Zyklus in einem schematischen  $pV$  Diagramm für ein ideales Gas als Arbeitsmedium

- $[c] \rightarrow [d]$  adiabatische Expansion: Das System ist thermisch isoliert ( $\Delta Q = 0$ ). Druck und Temperatur verkleinern sich ( $p_c > p_d$ ,  $T_c > T_d$ ). Dabei leistet der Körper selbst die Arbeit, beziehungsweise er gibt Arbeit ab im Umfang:

$$-\Delta W_3 = C_V(T_a - T_b)$$

- $[d] \rightarrow [a]$  isotherme Kompression in Kontakt mit dem kalten Wärmereservoir: Druck verkleinert sich ( $p_a > p_d$ ) und die Temperatur bleibt konstant ( $T_d = T_a$ ). Dabei wird Arbeit  $\Delta W$  am Körper geleistet:

$$\Delta W_4 = N k_B T_a \ln \frac{V_a}{V_d}$$

Die adiabatischen Arbeiten  $\Delta W_1$  und  $-\Delta W_3$  kompensieren sich, so dass die gesamte Arbeit, die vom Arbeitskörper nach außen verrichtet wird:

$$\Delta A = -\Delta W = N(T_a - T_b) \ln \frac{V_b}{V_a}$$

beträgt.

Zur Berechnung des Wirkungsgrades  $\eta$  ist es einfacher, den Carnot Prozess im Temperatur - Entropie Diagramm der Abbildung 6.27 anzusehen. Nach dem ersten Hauptsatz ist die von der Maschine verrichtete Arbeit gleich der Wärmemenge, die insgesamt während des Kreisprozesses zugeführt wurde:

$$\begin{aligned}
 -\Delta A &= \Delta Q_{b \rightarrow c} + (-\Delta Q_{d \rightarrow a}) \\
 &= T_a \Delta S + T_b (-\Delta S) \\
 &= (T_a - T_b) \Delta S \\
 \Rightarrow \eta &= \frac{-\Delta A}{T_a \Delta S} = \frac{T_a - T_b}{T_a} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}
 \end{aligned} \tag{6.24}$$

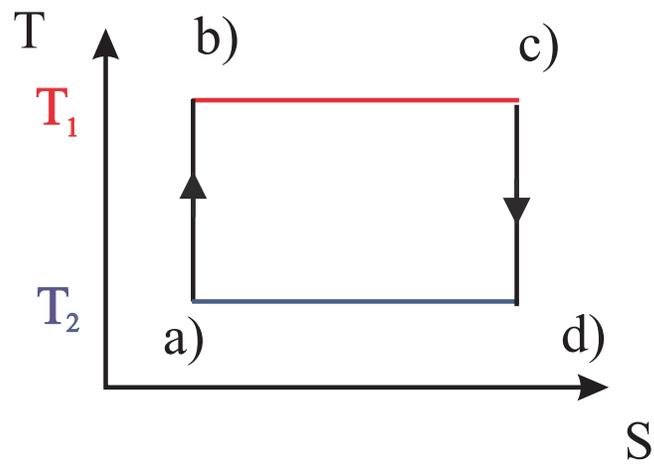


Abbildung 6.27: *Der Carnot-Zyklus im TS Diagramm*



## 6.8 Zustandsänderungen, Kreisprozesse und Kraft-Wärme-Maschinen

Nachdem Sie im Theorieteil den Carnot'schen Kreisprozess ausführlich diskutiert haben werden wir uns im experimentellen Teil mit Realisierungen solcher Kreisprozesse beschäftigen.

In einem einführenden Experiment demonstrieren wir die **adiabatische Zustandsänderung** dadurch, dass wir das Volumen eines luftgefüllten Zylinder durch schnelles Ziehen (Drücken) eines Kolbens in etwa verdoppeln (halbieren). Man würde im Idealfall beim Verdoppeln des Volumens entsprechend<sup>9</sup>  $TV^{\kappa-1} = \text{const.}$  eine Temperaturänderung von  $20\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $-51\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten (d. h.  $293\text{ K} \rightarrow 222\text{ K}$ ), beim Halbieren des Volumens eine Änderung von  $20\text{ }^\circ\text{C}$  auf  $112\text{ }^\circ\text{C}$  ( $293\text{ K} \rightarrow 385\text{ K}$ )<sup>10</sup>. Für Luft ist  $\kappa = c_p/c_v = 1.4$  und damit  $T_{anf}/T_{end} = (V_{end}/V_{anf})^{0.4}$ . Unser Kolben ist keineswegs perfekt thermisch von der Außenwelt isoliert; wir erhalten bei der Expansion dennoch Endtemperaturen unter  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , bei der Kompression über  $60\text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Abb. 6.28 zeigt die **Wirkungsgrade** verschiedener realer Kreisprozesse im Vergleich zu Carnot'schen Wirkungsgrad. Die realen Werte liegen z. T. erheblich unter dem Idealwert.

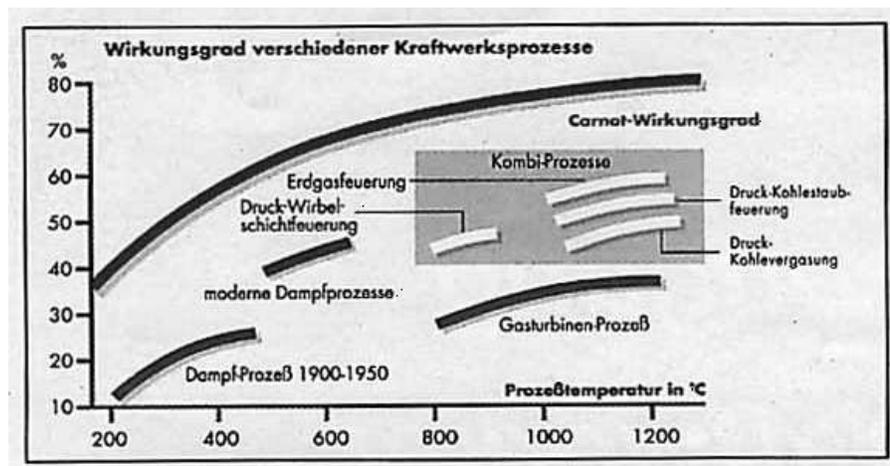


Abbildung 6.28: Wirkungsgrade verschiedener Kraftwerksprozesse.

Quelle: <http://energiewelt.bei.t-online.de/SB102/SB102-05.htm>

Carnot (Abb. 6.29 links) hatte seine Überlegungen zum Wirkungsgrad im wesentlichen auf der Basis von **Dampfmaschinen** angestellt. Die ersten Maschinen dieser Art wurden von Denis Papin und Thomas Saverin um 1700 konstruiert. Mit der Entwicklung der Dampfmaschine assoziiert man ebenfalls den Namen James Watt (Abb. 6.29 rechts). Sein wesentlicher Beitrag war die Entwicklung des Kondensors, der den Wasserdampf außerhalb des Kolbens kondensiert und dort einen starken Unterdruck erzeugt.

<sup>9</sup>Es gilt:  $pV^\kappa = \text{const} = (pV) \cdot V^{\kappa-1}$  und mit  $pV \propto T$  dann  $T \cdot V^{\kappa-1} = \text{const.}$

<sup>10</sup>Für Luft ist  $\kappa = c_p/c_v = 1.4$  und damit  $T_{anf}/T_{end} = (V_{end}/V_{anf})^{0.4}$ . Für  $V_{end}/V_{anf} = 0.5$  folgt  $T_{anf}/T_{end} = 0.77$ . Für  $V_{end}/V_{anf} = 2$  folgt  $T_{anf}/T_{end} = 1.3$ .

In Deutschland wurde die erste Dampfmaschine Watt'scher Bauart Ende des 18. Jh. in Mansfeld (König-Friedrich-Schacht) errichtet. Abb. 3 zeigt deren Funktionsprinzip. Die Maschine arbeitete die Maschine mit dem geringen Dampfüberdruck von ca. 0.3-0.4 bar. Ihr Wirkungsgrad betrug 2%.

Das Funktionsprinzip von Dampflokomotiven wird sehr schön in einer Animation von K. Wetzstein gezeigt, ebenso wie Animationen von Otto- und Dieselmotoren und dem Stirling-Motor, siehe: <http://www.k-wz.de/uebersicht.html>.

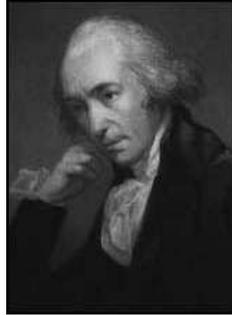


Abbildung 6.29: links: Sadi Carnot (1796 - 1832); rechts: James Watt (1736-1819).

Wir wollen hier noch kurz den Dieselmotor und den Viertakt-Ottomotor ansprechen.

Beim **Dieselmotor** (R. Diesel, 1892) wird das Gas im Kolben zunächst (angenähert!) adiabatisch komprimiert. In das erhitzte Gas wird Kraftstoff eingespritzt, der sich sofort entzündet. Diese Prozess verläuft auf Grund der ablaufenden chemischen Reaktionen annähernd isobar. Im anschließenden Arbeitstakt expandiert das Gas annähernd adiabatisch und wird schließlich isochor ausgestoßen.

Beim **4-Takt Ottomotor** werden im  $pV$ -Diagramm zwei Schleifen durchlaufen, s. Abb 6.31. Zunächst wird annähernd isobar bei niedrigem Druck Gas angesaugt (unterster Teil der Kurve, von links nach rechts durchlaufend) und dann adiabatisch komprimiert (Übergang in obere Schleife, von rechts nach links). Die nach der Zündung ablaufende Verbrennung verläuft hier annähernd isochor. Im anschließenden Arbeitstakt wird das Gas adiabatisch entspannt und schließlich isobar ausgestoßen. Der Ausstoß schließt die untere Schleife. Eine weitere Animation des 4-Takt-Ottomotors inkl.  $pV$ -Diagramm findet man unter <http://techni.chemie.uni-leipzig.de/otto/>.

Der **Stirling-Motor** arbeitet mit einem geschlossenen Gaskreislauf<sup>11</sup>. In einem Zylinder bewegen sich ein Arbeitskolben und ein Verdrängerkolben mit einer Phasenverschiebung von  $90^\circ$ . In dem einen Teil des Zylinders wird das Arbeitsgas durch eine beliebige Wärmequelle erwärmt, im anderen abgekühlt. Der Verdränger verschiebt das Arbeitsgas zwischen den beiden Teilvolumina des Kolbens. Beim Durchtritt des heißen Gases durch den Verdränger gibt das Gas Wärme an diesen ab, beim Durchtritt des kalten Gases nimmt dieses Wärme vom Verdränger auf (Regeneration). Der Kreisprozess wird gut durch zwei Isothermen (Kompression bzw. Entspannen des Gases) und zwei Isochoren (Verschieben des Arbeitsgases) beschrieben.

Die oben beschriebenen Motoren sind **”Wärme-Kraft-Maschinen”**. Die aus einem Bad bei hoher Temperatur entnommene Wärme wird z. T. zur Erzeugung mechanischer Ar-

<sup>11</sup>Entsprechende Animationen finden Sie unter <http://techni.tachemie.uni-leipzig.de/stirling/> oder unter <http://www.k-wz.de/vmotor/stirling.html>.

beit genutzt. Umgekehrt wird bei "Kraft-Wärme-Maschinen" unter Aufwendung mechanischer Arbeit Wärme zwischen zwei Wärmebädern transportiert. Hier werden im  $pV$ -Diagramm Schleifen gegen den Uhrzeigersinn durchlaufen. Beim Stirling-Prozess wird beispielsweise das Arbeitsgas bei hoher Temperatur isotherm komprimiert und bei niedriger Temperatur entspannt. Je nachdem, ob das sich erwärmende oder das sich abkühlende Reservoir (beim Stirling-Motor: eine der beiden Hälften des Zylinders) genutzt werden, erhält man ein Kühlaggregat oder eine Wärmepumpe. Beim **Kühlschrank** involviert der Kreisprozess einen Phasenübergang flüssig/gasförmig. Hier wird ausgenutzt, dass der Verdampfungsvorgang Energie benötigt, die dem zu kühlenden Volumen entnommen wird. Das Gas wird anschließend wiederum durch Kompression verflüssigt.

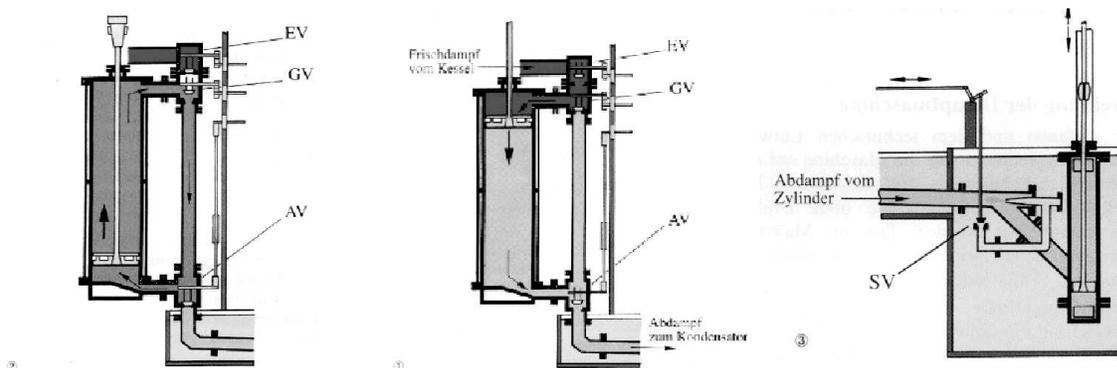
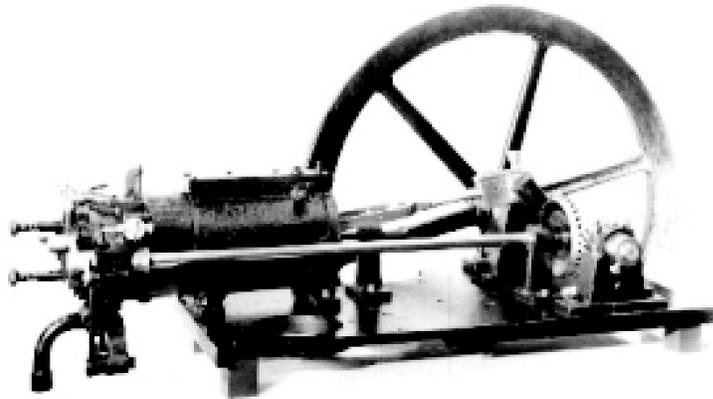


Abbildung 6.30: Funktionsprinzip der Watt'schen Dampfmaschine. Im oberen Totpunkt des Kolbens sind das Einlass- und das Auslassventil (EV bzw. AV) geöffnet, während das Ausgleichsventil (GV) geschlossen ist. Der Dampf strömt in den Zylinder und drückt den Kolben nach unten, unterstützt durch den Unterdruck unter dem Kolben (links). Bei diesem Arbeitstakt werden die Kolben der Schachtpumpen und damit das Wasser aus dem Schachtsumpf gehoben. Kurz vor dem unteren Totpunkt schließen EV und AV, GV wird geöffnet. Aufgrund des Druckausgleichs zieht das Übergewicht des Schachtgestänges den Kolben wieder hoch. Der entspannte Dampf strömt dabei durch die Ausgleichsleitung in den Zylinderraum unter dem Kolben. Zum Austarieren der Kräfte dient ein mit der Schachtstange gekoppelter Hilfsbalancier mit Gewichtskasten. Auf diese Weise wird erreicht, daß der Leertakt mit der gleichen Geschwindigkeit abläuft wie der Arbeitstakt (Mitte). Beim Erreichen des oberen Totpunktes wechselt die Ventilstellung wieder, und der nächste Arbeitstakt beginnt. Während frischer Dampf oben in den Zylinder einströmt, wird der vom vorhergehenden Takt unter dem Kolben befindlichen Dampf durch die kupferne Abdampfleitung in den Kondensator ausgestoßen (links). Das Einspritzventil (SV) ist während des Arbeitstaktes geöffnet. Durch Einspritzen von kaltem Wasser kondensiert der Abdampf. Zusätzlich findet im wassergekühlten Abdampfrohr eine Oberflächenkondensation statt, so daß ein 90prozentiges Vakuum erreicht wird. Die Nassdampfpumpe (im Kondensatorkasten) entfernt das Kondensat-Luft-Gemisch aus dem Kondensator. Die über dem Kasten stehende Heisswasserpumpe hebt das Kondensat 4,5 m hoch auf eine Rinne, aus der es dem Kessel durch die Speiseleitung allein infolge der statischen Druckhöhe wieder zuläuft (rechts). Quelle (Text und Bild): <http://webserver.et.fh-merseburg.de/mansfeld/museum/maschine/funktion/funktion.htm>



Nikolaus A. Otto,  
1831 - 1891



Versuchsmotor,  
1876

pV-Diagramm,  
1876

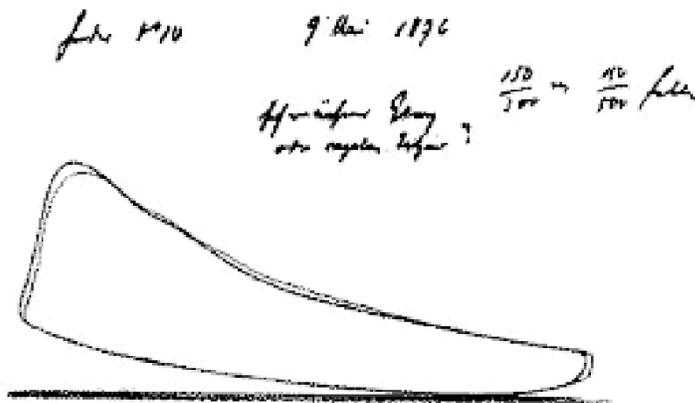


Abbildung 6.31: 4-Takt-Ottomotor. Quelle: [http://techni.tachemie.uni-leipzig.de/otto/otto\\_g0.html](http://techni.tachemie.uni-leipzig.de/otto/otto_g0.html)

## 6.9 Freie Energie und Freie Enthalpie

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik laufen Prozesse so ab, dass die Entropie anwächst. Ein System ist also in einem stabilen Zustand, d.h. im statistischen Gleichgewicht, wenn die Entropie ein Maximum annimmt. In diesem Fall kann es ja ohne zusätzliche Einwirkungen zu keinen Änderungen kommen: Jede Änderung wäre mit einer Verringerung der Entropie verbunden und das ist ja nicht zulässig. In Formeln ausgedrückt heisst das, dass die Summe aus der Entropie des Systems plus der Entropie der Umgebung, die Einfluss auf das betrachtete System nehmen kann, maximal ist:

$$S = S_{System} + S_{Umgebung} = \text{maximal}.$$

Wir wollen ein System betrachten, dass mit seiner Umgebung Energie nur in Form von Wärmeenergie austauschen kann. Wenn unser System also z.B. ein in einem bestimmten Volumen  $V$  ist würde das bedeuten, dass dieses Volumen konstant gehalten wird, sodass die an dem System geleistete mechanische Arbeit

$$\delta A = -p dV = 0,$$

ist. Ausserdem soll das System im Vergleich zu seiner Umgebung klein sein. Die Umgebung dient also in diesem Fall als ein Wärmebad und ist in der Lage Energie an das System abzugeben oder von diesem aufzunehmen, ohne dass sich die Temperatur des Systems und der Umgebung dabei ändert. Wir betrachten also eine isochore, isotherme Änderung des Systems. Wir wollen uns jetzt davon überzeugen, dass sich die Gesamtenergie  $E$  so auf das System und die Umgebung verteilt nach

$$E = E_{System} + E_{Umgebung},$$

das die Größe

$$F_{System} = E_{System} - T S_{System}, \quad (6.25)$$

minimal wird. die durch diese Gleichung definierte Größe  $F$  nennt man auch die **Freie Energie** des Systems.

Zum Beweis dieser Behauptung betrachten wir die Gesamtentropie als Summe der Entropien des Systems und der Umgebung, jeweils als Funktion der Energie. Dabei ergibt sich die Energie der Umgebung aus der Differenz von Gesamtenergie und dem Energieanteil, der im System steckt

$$\begin{aligned} S &= S_{System}(E_{System}) + S_{Umgebung}(E - E_{System}) \\ &= S_{System}(E_{System}) + S_{Umgebung}(E) + \Delta S_{Umgebung}. \end{aligned} \quad (6.26)$$

In dieser zweiten Gleichung wurde die Entropie der Umgebung aufgeteilt in die Entropie, die die Umgebung hätte, wenn die Gesamtenergie  $E$  in der Umgebung stecken würde und einer Änderung der Entropie  $\Delta S_{Umgebung}$ , die mit dem Energieübertrag von der Umgebung auf das System verbunden ist:

$$\Delta Q_{Umgebung} = T \Delta S_{Umgebung} = -\Delta Q_{System}. \quad (6.27)$$

Da der Prozess des Energieaustausches zwischen System und Umgebung isochor, also ohne Verrichtung von mechanischer Arbeit ablaufen soll, ist die dem System zugeführte

Wärmeenergie gleich der Gesamtenergie,  $\Delta Q_{System} = E_{System}$  und wir können  $\Delta S_{Umgebung}$  ersetzen durch

$$\Delta S_{Umgebung} = \frac{-E_{System}}{T}.$$

Nimmt man diese Ersetzung in Gl.(6.27) vor und multipliziert die Gleichung mit der Temperatur  $T$  so ergibt sich

$$T S = T S_{Umgebung}(E) - (E_{System} - T S_{System}).$$

Insgesamt muss die Energieverteilung so erfolgen, dass die Gesamtentropie  $S$  und damit auch  $T S$  maximal wird. Da aber  $T S_{Umgebung}(E)$  eine Konstante ist, die unabhängig von der Energieverteilung ist, wird dieser Ausdruck genau dann maximal, wenn der Ausdruck in der Klammer, also genau die in (6.25) definierte Freie Energie des Systems minimal wird. Damit ist die obige Behauptung von der Minimierung der Freien Energie bewiesen.

Um die Bedeutung dieses Ergebnisses zu konkretisieren betrachten wir ein System aus zwei Flüssigkeiten von jeweils unterschiedlichen Atomen oder Molekülen. Die Wechselwirkung zwischen Atomen der gleichen Sorte sei attraktiv und von kurzer Reichweite. Bei niedrigen Temperaturen  $T$ , natürlich insbesondere im Grenzfall  $T = 0$  ist das Minimum der Freien Energie bestimmt durch das Minimum der Energie. Unser System wird also so realisiert werden, dass die Atome einer Sorte eng beieinander sind. Dies bedeutet, dass die Flüssigkeiten bei tiefen Temperaturen ungemischt sein werden.

Auf der anderen Seite ist aber die Entropie sehr viel höher, wenn alle Atome sich im ganzen Volumen aufhalten dürfen, die beiden Flüssigkeiten also durchmischt sind. Deshalb steht also für dieses System zu erwarten, dass bei hohen Temperaturen, wo der Entropiefaktor in der Freien Energie an Bedeutung zunimmt, das System im Zustand großer Entropie, also im gemischten Zustand realisiert wird. Bei der Übergangstemperatur  $T_0$  gilt für die Freie Energie  $F_g$ , die Energie  $E_g$  und die Entropie des gemischten Zustandes im Vergleich zu den entsprechenden Größen des ungemischten Zustandes ( $F_u, E_u, S_u$ )

$$F_g = E_g - T_0 S_g = F_u = E_u - T_0 S_u,$$

beziehungsweise

$$T_0 (S_g - S_u) = E_g - E_u. \quad (6.28)$$

Als anderes Beispiel betrachten wir ein System aus vielen Atomen, das als Flüssigkeit oder als Gas vorliegen kann. Die Umwandlung von einer Flüssigkeit in ein Gas erfolgt aber in der Regel nicht in einem isochoren Prozess mit fest vorgegebenem Volumen sondern in einem isobaren Prozess, bei dem der Druck konstant bleibt.

Für einen isothermen - isobaren Prozess ist aber die Forderung nach minimaler Entropie von System plus Umgebung, die zur Gl. (6.26) führte gleichbedeutend damit, dass die Freie Enthalpie

$$G = E + pV - T S = F + pV, \quad (6.29)$$

minimal ist.

Der Beweis der Minimierung der Freien Enthalpie bei isobaren Prozessen verläuft ganz analog zum obigen Beweis der minimalen Freien Energie. Lediglich in Gl.(6.27) ist der Wärmeübertrag auf das System nicht gleich dem Energieübertrag sondern es gilt vielmehr:

$$\Delta Q_{System} = E_{System} + p V_{System}$$

die innere Energie des Systems muss also reduziert werden um die mechanische Energie, die notwendig ist, um dem System bei vorgegebenem Druck  $p$  das Volumen  $V_{System}$  zu verschaffen. Daraus ergibt sich für

$$\Delta S_{Umgebung} = \frac{-E_{System} - pV_{System}}{T}.$$

Nimmt man also diese Ersetzung in Gl.(6.27) vor und multipliziert die Gleichung mit der Temperatur  $T$  so ergibt sich

$$T S = T S_{Umgebung}(E) - (E_{System} + pV_{System} - T S_{System}),$$

was dann einer Minimierung der Freien Enthalpie entspricht.

Vergleichen wir nun die Eigenschaften von Atomen in einer flüssigen und in der gasförmigen Phase, so kann man feststellen, dass

- die Entropie der flüssigen Phase,  $S_f$ , niedriger ist als die der gasförmigen  $S_g$ , da die Atome in der flüssigen Phase eine gewisse Nahordnung aufweisen.
- die Energie der flüssigen Phase,  $E_f$ , niedriger ist als die der gasförmigen  $E_g$ , da die enge Nachbarschaft der Atome in der Flüssigkeit eine attraktive potenzielle Energie liefert.
- das Volumen der flüssigen Phase,  $V_f$ , kleiner ist als das Volumen der gleichen Anzahl Atome in der gasförmigen Phase.

Vergleicht man unter diesen Voraussetzungen die Freie Enthalpie  $G = E - TS + pV$  der flüssigen und der Gasphase, so wird man schliessen, dass bei niedrigen Temperaturen  $T$  der Entropieeffekt nicht so wichtig ist und so die flüssige Phase eher realisiert wird. Ausserdem wird bei einem niedrigen Druck der Term  $pV$  weniger Bedeutung haben, sodass eher die gasförmige Phase realisiert werden kann.

Zusammenfassend soll noch einmal betont werden, dass eine infinitesimale Änderung der inneren Energie  $E$  durch die Zufuhr oder Abfuhr von Wärmenergie oder auch mechanischer Arbeit erfolgen kann in der Form

$$\begin{aligned} dE &= \delta Q + \delta W \\ &= T dS - p dV. \end{aligned} \tag{6.30}$$

Diese Darstellung legt nahe, dass wir uns vorstellen, wir würden die innere Energie des Systems kennen als eine Funktion von Entropie  $S$  und seinem Volumen  $V$ . Damit ergibt sich für die Differentialform

$$dE(S, V) = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV \tag{6.31}$$

Dabei soll der untere Index an den partiellen Ableitungen darauf hinweisen, dass diese Größe bei dieser partiellen Ableitung konstant zu halten ist. Somit bedeutet z.B.

$$\left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

die partielle Ableitung der Funktion  $E(S, V)$  nach dem Volumen  $V$  unter Festhalten der Entropie  $S$ .

Der Vergleich von Gl.(6.30) mit Gl.(6.31) führt nun dazu, dass wir den Druck  $p$  berechnen können als

$$p = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

und für die Temperatur schreiben können

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_V .$$

Aus der Definition der Freien Energie (6.25) bzw.

$$F := E - T S ,$$

ergibt sich für die Differentialform

$$dF = d(E - T S) = dE - d(T S) .$$

Zur weiteren Berechnung betrachten wir die infinitesimale Änderung eines Produktes von 2 Größen  $T$  und  $S$ . Diese berechnet sich gemäß

$$\begin{aligned} d(T S) &= (T + dT)(S + dS) - T S \\ &= T S + dT S + dS T + dS dT - T S \\ &= dT S + dS T . \end{aligned} \tag{6.32}$$

Dabei haben wir ausgenutzt, dass das quadratisch kleine Element,  $dS dT$ , vernachlässigt werden kann. Diese Produktregel für die Berechnung von Differenzialformen benutzen wir nun um auszurechnen

$$\begin{aligned} dF &= d(E - T S) \\ &= dE - T dS - S dT \\ &= T dS - p dV - T dS - S dT \\ &= -p dV - S dT . \end{aligned} \tag{6.33}$$

Wir sehen also, daß sich das totale Differential  $dF$  zusammensetzt aus einem Term proportional  $dT$  und einem proportional  $dV$ . Die unabhängigen Zustandsvariablen, die wir am geschicktesten zur Darstellung von  $F$  wählen sind also gegeben durch  $T$  und  $V$ . Wir können dann schreiben:

$$dF(T, V) = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \tag{6.34}$$

Aus dem Vergleich von (6.33) mit (6.34) erhalten wir die folgenden Beziehungen:

$$-S = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad \text{und} \quad -p = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \tag{6.35}$$

Für die Freie Enthalpie  $G$  erhalten wir entsprechend (6.29) für die Differenzialform

$$\begin{aligned} dG &= d(E + pV - TS) \\ &= dE + V dp + p dV - T dS - S dT \\ &= V dp - S dT. \end{aligned} \tag{6.36}$$

Bei dem Übergang zur zweiten Zeile haben wir wieder die Produktregel (6.32) für den  $TS$  Term und den  $pV$  Term angewandt. Damit folgt also, dass die freie Enthalpie als Funktion von  $T$  und  $p$  betrachtet werden sollte und

$$dG(T, p) = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp. \tag{6.37}$$

Damit gelten die Beziehungen:

$$-S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad \text{und} \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \tag{6.38}$$

Zur Vervollständigung sei auch noch der Begriff der Enthalpie eingeführt

$$H := E + pV, \tag{6.39}$$

mit

$$dH = T dS + V dp$$

und den Beziehungen

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad \text{und} \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S. \tag{6.40}$$

## 6.10 Zustandsgleichung eines realen Gases

In diesem Abschnitt soll am Beispiel der van der Waal'schen Zustandsgleichung für ein reales Gas der Phasenübergang zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas aufgezeigt werden. Solch ein Phasenübergang findet in der Regel unter der Randbedingung statt, daß der Druck, der von außen auf der Flüssigkeit, beziehungsweise dem Gas lastet, in einem Labor eben gerade der atmosphärische Druck, konstant gehalten wird. Zur Beantwortung der Frage, ob bei vorgegebenem Druck und Temperatur, die Substanz in der flüssigen oder in der gasförmigen Phase realisiert wird, müssen wir die Freie Enthalpie  $G(T, p)$  berechnen und ermitteln für welcher der beiden Phasen die Freie Enthalpie sich im globalen Minimum befindet (siehe Diskussion im vorhergehenden Abschnitt).

Zur Beschreibung eines realen Gases müsste man die Wechselwirkung zwischen den Atomen berücksichtigen. Eine solche mikroskopische Berechnung ist aber in der Regel sehr kompliziert und wir werden erst in der Theorievorlesung zur Thermodynamik im Hauptstudium darauf zurückkommen. Hier gehen wir lieber von der Zustandsgleichung des Idealen Gases aus und modifizieren diese so, dass rein phänomenologisch die Abweichungen eines realen Gases von der idealen Gasgleichung implementiert sind. Eine solche Modifikation ergibt sich z.B. durch die Umwandlung der Zustandsgleichung des Idealen Gases in die sogenannte **van der Waalsche Zustandsgleichung** für ein reales Gas

$$\left( p + \underbrace{\frac{a}{V^2}}_{ii} \right) \left( V - \underbrace{b}_{i} \right) = Nk_B T \quad (6.41)$$

Im Vergleich zum Idealen Gas gibt es also hier zwei zusätzliche Terme, charakterisiert durch die Konstanten  $a$  und  $b$ , deren Bedeutung kurz erläutert werden soll:

- i) Ist der Parameter  $b > 0$ , so ist das praktisch gleichbedeutend damit, daß dem idealen Gas nicht mehr das gesamte Volumen  $V$  zur Verfügung steht sondern eben nur noch das Volumen  $V - b$ . Man kann  $b$  also so interpretieren, daß die Atome nicht mehr als Punktteilchen verstanden werden sondern als Teilchen, die insgesamt ein Volumen  $b$  besetzen, das natürlich der Bewegungsfreiheit der anderen Atome entzogen ist. Dieser Parameter  $b$  repräsentiert also die Tatsache, daß das Potential zwischen zwei Atomen bei sehr kurzen Relativabständen so stark repulsiv ist, dass eine gegenseitige Durchdringung unmöglich wird.
- ii) Ist die Konstante  $a > 0$ , so wirkt sich das genau so aus wie eine Vergrößerung des Druckes: die Atome werden also stärker zusammengehalten. Dies simuliert den Effekt einer attraktiven Wechselwirkung zwischen den Atomen. Da dieser Beitrag mit  $1/V^2$  skaliert, wird diese attraktive Wechselwirkung erst bei kleinen Volumina  $V$  wirksam. Dies ist aber gleichbedeutend damit, dass man durch diesen Term eine attraktive Wechselwirkung kurzer Reichweite zwischen den Atomen simuliert.

Löst man die van der Waalsche Zustandsgleichung nach dem Druck  $p$  auf

$$p = \frac{Nk_B T}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (6.42)$$

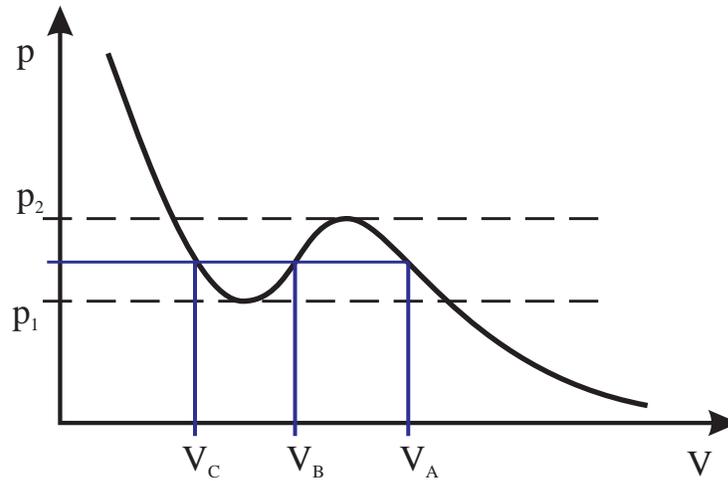


Abbildung 6.32: Lösung der van der Waalschen Zustandsgleichung für ein reales Gas bei vorgegebener Temperatur. Die resultierende Funktion (6.42) gibt an, welches Volumen sich bei vorgegebenem Druck  $p$  einstellt.

so erhält man also eine Funktion  $p(T, V)$ , die bei festgehaltener Temperatur angibt, welcher Druck bei vorgegebenem Volumen für das Gas resultiert, beziehungsweise welches Volumen sich bei vorgegebenem Druck einstellen sollte. Eine solche Funktion  $p(V)$  für eine bestimmte Temperatur  $T$  und bestimmte Werte für die Teilchenzahl  $N$  und die Parameter  $a$  und  $b$  ist in Abb. 6.32 dargestellt. Entsprechend dieser Figur können wir drei Bereiche unterscheiden:

$p < p_1$ : Die Zustandsgleichung liefert in diesem Druckbereich ein eindeutiges Ergebnis für  $V$ . Dies bedeutet, dass die Freie Enthalpie als Funktion von  $V$  nur ein Extremum aufweist. Aus dem Kurvenverlauf  $p(V)$  in Abb. 6.32 ist weiterhin klar, dass es sich bei diesem Extremum um ein Minimum handelt.

Diese Bedingung für ein Minimum in der Enthalpie ist auch anschaulich eine Bedingung für eine stabile Realisierung des Systems. Bedeutet sie doch, daß bei einer Verkleinerung des Volumens der Druck größer wird. Würde aber der Druck bei einer Verkleinerung des Volumens kleiner, so würde das zu einer Instabilität des Systems führen: Eine kleine Volumenänderung hervorgerufen durch eine externe Kraft führt ja dann zu einem reduzierten Gegendruck des Systems, was natürlich eine weitere Volumenreduktion schließlich also einen Kollaps des Systems zur Folge hätte.

In diesem Druckbereich erhalten wir eine Lösung mit einem großen Volumen. Für dieses große Volumen  $V$  kann man die Korrekturterme in der van der Waalschen Zustandsgleichung vernachlässigen

$$V \gg b \quad \text{und} \quad \frac{a}{V^2} \approx 0,$$

das System verhält sich also wie ein Gas.

$p > p_2$ : Auch in diesem Druckbereich gibt es nur eine Lösung der Zustandsgleichung: es gibt also ebenfalls nur ein Extremum für die Freie Enthalpie  $G(V)$ . Auch in diesem Fall

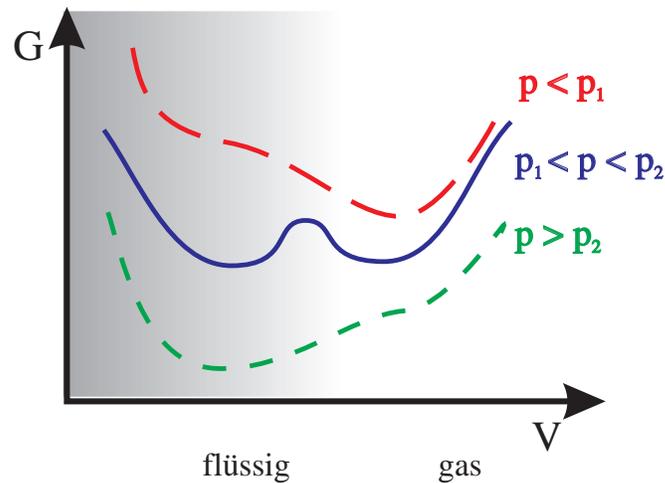


Abbildung 6.33: Schematische Darstellung der Freien Enthalpie als Funktion von  $V$  für jeweils einen Druck aus den Druckbereichen  $p < p_1$ ,  $p_1 < p < p_2$  und  $p_2 < p$  nach Abb. 6.32.

handelt es sich um ein Minimum. Das resultierende Volumen ist aber signifikant kleiner als in dem Druckbereich  $p < p_1$ . In diesem Fall sind die Korrekturterme zum Idealen Gas relevant: die Wechselwirkung zwischen den Atomen wird wichtig und wir indentifizieren diese Lösung deshalb mit der flüssigen Phase des Systems.

$p_1 < p < p_2$  In diesem Druckbereich gibt es drei Lösungen der Zustandsgleichung, die wir entsprechend der obigen Diskussion mit drei Extrema der Freien Enthalpie  $G(V)$  verbinden. Zwei dieser Extrema sind Minima, bei der dritten Lösung handelt es sich hingegen um eine Maximum.

Für jeweils einen Druck  $p$  aus den drei gerade diskutierten Druckbereiche ist in Abb. 6.33 die Funktion  $G(V)$  schematisch dargestellt. Während für  $p < p_1$  und  $p > p_2$  jeweils nur ein Minimum in  $G(V)$  auftritt, muß für den Zwischenbereich untersucht werden, welches der beiden Minima von  $G$ ,  $G(V_A)$  oder  $G(V_C)$  das absolute Minimum darstellt. Dazu berechnen wir

$$G(V_A) - G(V_C) = \int_C^A dG. \quad (6.43)$$

Zur weiteren Berechnung betrachten wir die Differenzialform für  $dG$  aus (6.36)

$$\begin{aligned} dG &= dE + V dp + p dV - T dS - S dT \\ &= T dS - p dV + V dp + p dV - T dS - S dT \\ &= V dp - S dT \\ &= V dp \end{aligned} \quad (6.44)$$

Beim Übergang zur zweiten Zeile haben wir  $dE$  durch den Wärmebeitrag  $\delta Q = T dS$  und den Beitrag mechanischer Arbeit  $\delta W = -p dV$  dargestellt und beim Übergang zur letzten Zeile wurde berücksichtigt, dass die Temperatur konstant ist, also  $dT = 0$ . Damit ergibt

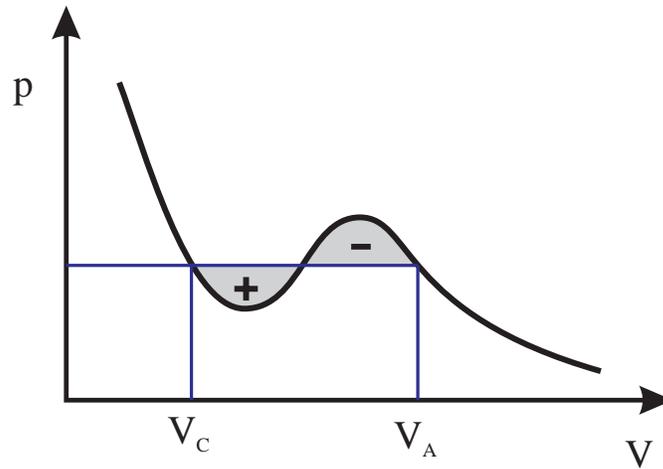


Abbildung 6.34: Grafische Darstellung der Differenz  $G(V_A) - G(V_C)$  in (6.45) durch Flächen: Maxwell Konstruktion zur Bestimmung des Druckes bei dem Phasenübergang stattfindet.

sich aus (6.43)

$$\begin{aligned}
 G(V_A) - G(V_C) &= \int_C^A V dp = \int_C^A (d(pV) - p dV) \\
 &= pV_A - pV_C - \int_C^A p(V) dV.
 \end{aligned} \tag{6.45}$$

Grafisch dargestellt entspricht der Beitrag  $p(V_A - V_C)$  in dieser Gleichung der Fläche des Rechtecks in Abb. 6.34, die oben durch die Gerade  $p = \text{const}$  abgeschlossen wird während links und rechts jeweils die Begrenzungen durch  $V = V_C$  beziehungsweise  $V = V_A$  gegeben ist. Das Integral  $\int p dV$  entspricht der Fläche unter der Kurve  $p(V)$  bei gleichen Begrenzungen an den Seiten. Das totale Ergebnis von (6.45) wird demnach durch die Differenz der beiden in Abb. 6.34 herausgehobenen Flächen dargestellt.

Wenn der Druck  $p$  gerade den Wert  $p = p_0$  annimmt, bei dem die Differenz dieser Flächen gerade identisch null ist, so haben wir den Grenzfall erreicht bei dem beide Minima in  $G(V)$  gleichen Wert haben:  $G(V_A) = G(V_C)$ . Ist der Druck kleiner als dieser Wert  $p_0$ , so ist die rechte der beiden Flächen größer, was ja nach (6.45) bedeutet, daß  $G(V_A) < G(V_C)$  ist. In diesem Fall  $p < p_0$  wird also die gasförmige Phase mit  $V = V_A$  realisiert. Ist andererseits  $p > p_0$ , so wird  $G(V_A) > G(V_C)$  sein und entsprechend die flüssige Phase auftreten. Diese gerade beschriebene Konstruktion zur Bestimmung des Druckes  $p_0(T)$ , bei dem gerade bei der vorgegebenen Temperatur  $T$  der Phasenübergang “flüssig  $\Leftrightarrow$  fest” stattfindet nennt man **Maxwell Konstruktion**.

Hält man nun für ein System aus wechselwirkenden Atomen die Temperatur konstant und setzt es unter einen kleinen äußeren Druck  $p$ , so wird es ein Gas bilden mit großem Volumen  $V$ . Wird der Druck  $p$  stetig erhöht, so wird das Volumen kontinuierlich abnehmen, das System bleibt aber im gasförmigen Zustand so lange der Druck unterhalb des Druckes  $p_0(T)$ , der durch die Maxwell Konstruktion bestimmt werden kann, liegt. Genau bei dem

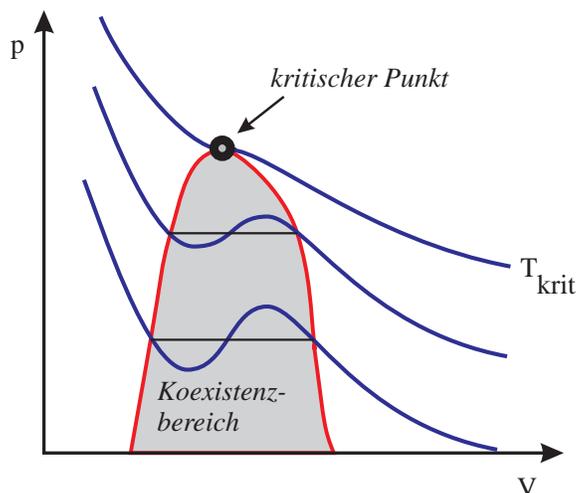


Abbildung 6.35: Lösung der van der Waalschen Zustandsgleichung bei verschiedenen Temperaturen und der kritische Punkt.

Druck  $p_0$  koexistieren beide Phasen. Wächst der Druck schließlich über  $p_0$  an, so bildet das System bei kleinem Volumen eine Flüssigkeit.

Bei dem Druck  $p_0$  sind die Freien Enthalpien für die gasförmige und die flüssige Phase identisch. Die Entropie der Flüssigkeit ist kleiner als die Energie des entsprechenden Gases, da ja in der flüssigen Phase wegen der Wechselwirkung der Atome eine Korrelation zwischen den Nachbaratomen und damit eine gewisse Nahordnung besteht, während in der Gasphase alle Atome sich unabhängig voneinander bewegen. Andererseits ist aber die Energie der Gasphase kleiner als die der flüssigen Phase. Es muß also eine Energiemenge, die sogenannte **Verdampfungsenthalpie** aufgebracht werden, um die Flüssigkeit in die Gasphase zu überführen.<sup>12</sup>

Die Lösung der van der Waalschen Zustandsgleichung  $p(V)$  nach (6.42) ändert sich mit der Temperatur  $T$  wie es in Abb. 6.35 an Beispielen dargestellt ist. Bei einer gewissen Temperatur  $T_{krit}$  verschwindet der Druckbereich, in dem 3 Lösungen für das Volumen  $V$  bei vorgegebenem  $p$  gefunden werden können. Bei dieser kritischen Temperatur und oberhalb  $T = T_{krit}$  treten keine getrennten Minima für die gasförmige und die flüssige Phase auf. Bei diesen hohen Temperaturen existiert das System nur noch in einer Phase. Den Endpunkt des Koexistenzbereiches in dem  $p(V)$  Diagramm, bezeichnet man als den kritischen Punkt (siehe auch Abb. 6.35). Beispiele für die Temperatur,  $T_{krit}$ , den Druck  $p_{krit}$  und dem Verhältnis

$$\frac{p_{krit} V_{krit}}{N k_B T_{krit}} \quad (6.46)$$

etwa für ein Mol verschiedener Substanzen sind in der Tabelle 6.8 aufgelistet. Daraus ersehen wir, daß sich z.B. für die Temperatur des kritischen Punktes  $T_{krit}$  Werte ergeben, die sich um zwei Größenordnungen unterscheiden. Ähnliches gilt auch für den Druck. Das Verhältnis aus (6.46) ist jedoch nahezu unabhängig von dem betrachteten Material, hat also eine eher globale Bedeutung.

<sup>12</sup>Im täglichen Leben ist dies z.B. die Energie, die nötig ist um eine Menge Wasser bei 100 Grad Celsius zu verkochen, also ohne Erhöhung der Temperatur von der Flüssigkeit in die Dampfphase zu überführen.

	$T_{krit}$ [K]	$p_{krit}$ [b]	$pV/Nk_B T$
Wasser	647	217.5	0.239
Sauerstoff	154	50.8	0.292
Wasserstoff	33.3	13	0.304
Helium, $^4\text{He}$	5.3	2.26	0.308

Tabelle 6.8: *Temperatur und Druck des kritischen Punktes, so wie das Verhältnis (6.46) für verschiedene Materialien.*



## 6.11 Phasen und Phasenübergänge

Im diesem Abschnitt setzen wir uns mit experimentellen Ergebnissen zum Thema Phasen und Phasenübergänge auseinander. Hierbei interessieren uns einerseits die Eigenschaften der Grenzlinien zwischen den Phasen (z. B. Grenzlinien fest-flüssig, flüssig-gasförmig, fest-gasförmig), andererseits die Art und Weise, wie verschiedene Phasen realisiert werden können (z. B. Verflüssigung von Luft).

Die Abb. 6.36 zeigt schematisch die Phasen fest, flüssig, gasförmig von  $\text{H}_2\text{O}$  und von  $\text{CO}_2$  in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur. Darstellungen dieser Art nennt man Phasendiagramme.

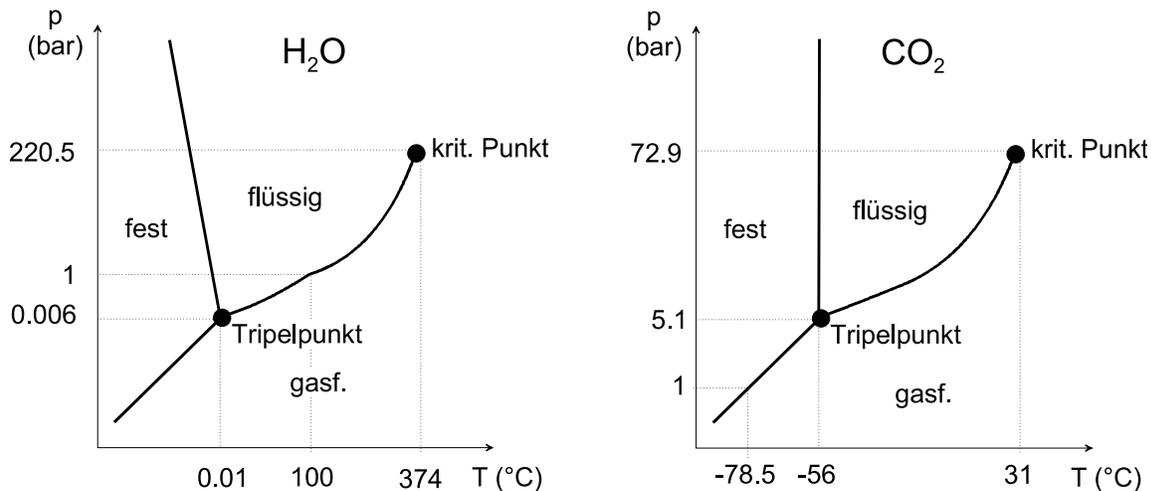


Abbildung 6.36: Schematische Phasendiagramme von  $\text{H}_2\text{O}$  und von  $\text{CO}_2$ . Die Skalen sind nicht maßstäblich.

Betrachten wir zunächst das Phasendiagramm von  $\text{H}_2\text{O}$ . Unter Umgebungsbedingungen ( $20^\circ\text{C}$ , 1 bar) ist  $\text{H}_2\text{O}$  flüssig. Bei 1 bar siedet  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $100^\circ\text{C}$  und gefriert bei  $0^\circ\text{C}$ . Die Grenzlinie flüssig/gasförmig (Sieden  $\leftrightarrow$  Kondensation) hängt dabei stark vom Druck und von der Temperatur ab. Wesentlich schwächer ist diese Abhängigkeit für die Grenzlinie flüssig/fest (Gefrieren  $\leftrightarrow$  Schmelzen). Speziell bei  $\text{H}_2\text{O}$  ist diese Grenzlinie im  $(p, T)$ -Diagramm leicht nach links geneigt, d. h. bei steigendem Druck verschiebt sich der Phasenübergang zu niedrigeren Temperaturen. Die Grenzlinie fest/gasförmig (Sublimation  $\leftrightarrow$  Deposition) ist dagegen wiederum nach rechts geneigt. Alle drei Phasen treffen sich im Tripelpunkt, der für  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $0.006^\circ\text{C}$  und 0.01 bar liegt. Den kritischen Punkt ( $\text{H}_2\text{O}$ :  $220.5$  bar,  $374^\circ\text{C}$ ), haben Sie bereits im Theorieteil bei der Behandlung der van der Waals - Gleichung kennengelernt. Für Drücke bzw. Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes gibt es keinen Unterschied mehr zwischen der Gasphase und der Flüssigphase, der Phasenübergang flüssig/gasförmig existiert nicht mehr.

Im Phasendiagramm von  $\text{CO}_2$  (Abb. 6.36 rechts) treten ebenfalls die Phasen fest-flüssig-gasförmig auf. Der Tripelpunkt liegt bei  $-56^\circ\text{C}$  und 5.1 bar, der kritische Punkt bei  $31^\circ\text{C}$  und 72.9 bar. Abgesehen von den unterschiedlichen Druck- und Temperaturskalen ist das Phasendiagramm von  $\text{CO}_2$  dem von  $\text{H}_2\text{O}$  sehr ähnlich, mit der Ausnahme, dass die Grenzlinie fest/flüssig leicht nach "rechts" geneigt ist.

Es sei hier weiter angemerkt, dass die Unterscheidung fest-flüssig-gasförmig einen Stoff keineswegs vollständig charakterisiert. Speziell im festen Zustand gibt es oft eine Vielzahl weiterer Phasen, die sich z. B. in der Kristallstruktur, d. h. der Anordnung der Atome oder Moleküle im Kristall, oder auch in ihren elektronischen Eigenschaften (z. B. paramagnetisch/ferromagnetisch) unterscheiden.

Als Beispiel zeigt Abb. 6.37 einige Phasen von Eis. Die 9 gezeigten Phasen unterscheiden sich alle in ihrer Kristallstruktur.

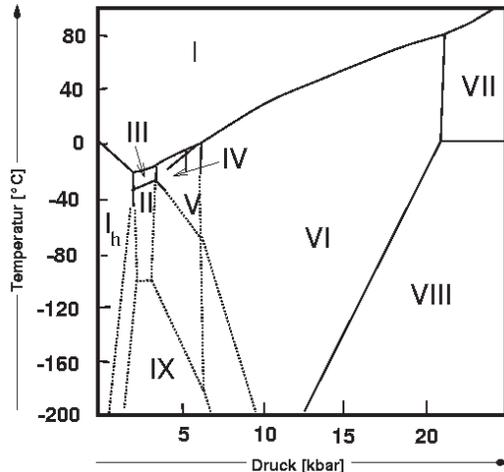


Abbildung 6.37: Phasendiagramm von Eis. Quelle: [http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/oxide\\_2.html](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/oxide_2.html)

### 6.11.1 Phasenübergang flüssig-gasförmig: Verdunsten, Kondensation, Sieden und Dampfdruck

Wir wollen uns zunächst der Phasengrenzlinie bzw. dem Phasenübergang flüssig/fest genauer zuwenden. Ausgehend von einem Wertepaar  $(p, T)$  in der Gasphase kann man den Phasenübergang dadurch erreichen, dass man bei gegebenem Druck die Temperatur erniedrigt oder bei gegebener Temperatur den Druck erhöht.

#### Kondensation und Sieden von $\text{CO}_2$

Den letztgenannten Fall demonstrieren wir mit in einer Kapillare eingeschlossenem  $\text{CO}_2$ -Gas, das wir unter hohem Druck setzen. Bei einem Druck in der Gegend von 70 bar bildet sich in der Kapillare flüssiges  $\text{CO}_2$ , wobei die Flüssigkeitsmenge mit wachsendem Druck ansteigt. Wenn der Druck wieder verringert wird, dann siedet die Flüssigkeit (d. h. wir beobachten Blasenbildung), bis sich schließlich der Gaszustand wieder eingestellt hat.

#### Verdunsten

Um uns der Phasengrenzlinie flüssig/gasförmig anzunähern, betrachten wir zunächst einen Vorgang, den Sie aus der täglichen Erfahrung kennen. Wenn wir ein Glas Wasser in ein (trockenes) Zimmer stellen, so ist das Wasser nach einiger Zeit verdunstet. Ein Glas voll Öl oder ein mit Quecksilbergefaß würde dagegen sehr lange stehen, bis man einen

Flüssigkeitsverlust bemerkt. Spiritus oder Methylalkohol verdunsten dagegen sehr schnell (auch am Geruch merkt man hier eindeutig, dass die entsprechenden Moleküle aus der Flüssigkeit ausgetreten sind!).

Wir geben jetzt Chloräthyl auf ein mit einem Wattebausch versehenes Thermolement und lassen es dort verdunsten. Bei der Verdunstung sinkt die Temperatur bis auf ca.  $-80^{\circ}\text{C}$  ab. Bei der Verdunstung wird der Flüssigkeit also sehr viel Wärmeenergie entzogen.

In einem Punkt  $(p, T)$  des Phasendiagramms, bei dem die Flüssigkeit die energetisch günstigste Phase ist, kostet es jedes Molekül (im Mittel) eine Energie  $\varepsilon$ , um gegen die intermolekularen Bindungskräfte aus der Flüssigkeit auszutreten. Wir bezeichnen mit  $\Lambda$  die Verdampfungswärme pro Mol, mit  $\lambda$  die Verdampfungswärme pro kg. Diese Energie ist natürlich abhängig vom Material und für Pb deutlich höher als für Methylalkohol. Um überhaupt aus der Flüssigkeit austreten zu können, benötigen die Moleküle eine kinetische Energie, die mindestens gleich  $\varepsilon$  ist. Im allgemeinen werden nur die energiereichsten Moleküle (auch in der Flüssigkeit gibt es eine Geschwindigkeits- bzw. Energieverteilung) austreten können. Die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül in der Gasphase vorzufinden, ist dabei wiederum proportional zum Boltzmann-Faktor  $\exp(-\varepsilon/k_B T)$ . Je größer  $\varepsilon$  und je geringer  $T$ , desto geringer wird die Zahl der Teilchen sein, die pro Zeiteinheit in die Gasphase gelangen.

## Dampfdruck und Sieden

In einem zweiten Gedankenversuch füllen wir ein Gefäß teilweise mit Flüssigkeit und verschließen dieses. Das Gefäß soll thermisch gut an die Umgebung angekoppelt sein, also bei konstanter Temperatur bleiben. Auch jetzt werden Moleküle aus der Flüssigkeit austreten. Sie können aber nicht entweichen, sondern füllen allmählich den freien Teil des Gefäßes. Diese Moleküle tragen zum Gesamtdruck über der Flüssigkeitsoberfläche bei (man nennt den Beitrag einer Molekülsorte zum Gesamtdruck auch **Partialdruck**, es gilt bei  $N$  Molekülsorten:  $p_{\text{ges}} = \sum_1^N p_n$ ). Speziell bezogen auf die aus der Flüssigkeit verdampfenden Moleküle sprechen wir vom **Dampfdruck**. Mit wachsendem Dampfdruck kehren aber auch mit wachsender Wahrscheinlichkeit Moleküle aus der Gasphase in die Flüssigkeit zurück. Man erreicht schließlich ein stationäres Gleichgewicht, bei dem pro Zeiteinheit genauso viele Moleküle verdampfen wie kondensieren. Hier ist der **Sättigungsdampfdruck**  $p_D$  erreicht. Auch dieser ist proportional zum Boltzmannfaktor, es gilt:

$$p_D = p_0(T) \cdot e^{\frac{-\lambda}{RT}}. \quad (6.47)$$

Bei  $20^{\circ}\text{C}$  beträgt  $p_D$  für  $\text{H}_2\text{O}$  23.3 mbar, für Hg  $1.6 \times 10^{-3}$  mbar und für Methylalkohol 125 mbar.

Abb. 6.38 zeigt den Sättigungsdampfdruck von  $\text{H}_2\text{O}$  als Funktion der Temperatur. Einige Zahlenwerte sind tabellarisch mit abgegeben.

Speziell erreicht bei einer Temperatur von  $100^{\circ}\text{C}$  der Sättigungsdampfdruck den Atmosphärendruck von 1013 mbar. Hier beginnt das Wasser zu sieden;  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle entweichen nicht nur durch die Grenzfläche flüssig/gasförmig sondern bilden auch im Flüssigkeitsvolumen Gasblasen. Der Druck in den Gasblasen ist gleich dem Außendruck von 1013 mbar.

Im  $pT$ -Phasendiagramm der Abb. 6.36 ist der Gesamtdruck gegen die Temperatur aufgetragen. Die Grenzlinie flüssig/gasförmig ist dadurch bestimmt, dass der Sättigungsdampfdruck gleich dem Außendruck wird. Es gilt also:

$$p_{\text{Siede}} = p_D = p_0(T) \cdot e^{\frac{-\lambda}{RT}} \quad (6.48)$$

Pumpt man einen teilweise mit Wasser gefüllten Kolben ab, so findet man, dass das Wasser bei ca. 23 mbar zu sieden beginnt. Hier ist der Druck im Kolben gleich dem Dampfdruck bei 20°C.

$T$ [°C]	$p$ [mbar]	$T$ [°C]	$p$ [mbar]
0	6.1	100	1013
10	13.3	110	1432
20	23.3	120	1985
30	42.2	130	2700
40	73.7	150	4760
50	123	170	7919
60	199	190	12549
70	311	300	82894
80	473	350	165330
90	701		

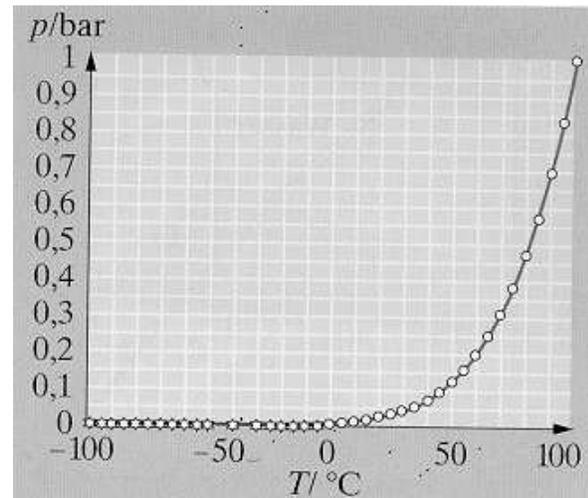


Abbildung 6.38: Dampfdruckkurve von  $\text{H}_2\text{O}$  mit einigen Zahlenwerten für  $p_D$  bei verschiedenen Temperaturen. Quelle: Gerthsen Physik, Tab. 5.12 und Abb. 5.56

Abb. 6.39 demonstriert nochmals die Abhängigkeit  $p_D \propto \exp(-\text{const}/T)$ . Die Abbildung zeigt das Phasendiagramm von  $\text{H}_2\text{O}$  in der Auftragung  $\ln(p)$  gegen  $1/T$ . Die Phasengrenzlinie flüssig/fest verläuft praktisch hier praktisch linear, was  $\ln(p_D) \propto 1/T$  entspricht.

## Luftfeuchte

Meist liegt die Konzentration des Wasserdampfs in der Atmosphäre deutlich unterhalb des Sättigungsdampfdrucks liegen. Das thermodynamische Gleichgewicht hat sich dann noch nicht eingestellt, das Wasser verdunstet. Man gibt die aktuell vorhandene Menge an Wasserdampf als Luftfeuchte an. Die **absolute Luftfeuchte** bezeichnet die Konzentration des Wasserdampfs in  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Die **relative Luftfeuchte** ist das Verhältnis absolute Feuchte/Sättigungsfeuchte. Sie wird durch **Hygrometer** gemessen. Man nutzt dabei in der Regel indirekte Effekte wie die Elastizität von Haaren oder die beim Verdunsten erzeugte Temperaturabsenkung aus. Wenn Luft bei einer relativen Luftfeuchte  $< 100\%$  abgekühlt wird, sinkt der Dampfdruck und damit die Sättigungsfeuchte. Der Wasserdampf muss, wenn der Sättigungswert erreicht ist ("Taupunkt"), aus der Luft auskondensieren. Dies geschieht beispielsweise als Tau bzw. Nebel.

## Clausius-Clapeyron-Gleichung

Wir kehren nochmals zum Sättigungsdampfdruck und zur Phasengrenzlinie flüssig/gasförmig zurück. Man kann einen sehr wichtigen Zusammenhang finden zwischen der Ver-

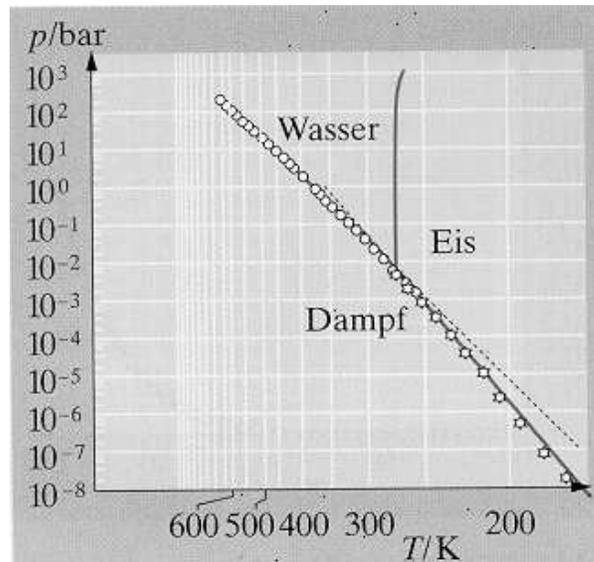


Abbildung 6.39: Phasendiagramm von  $\text{H}_2\text{O}$  in einer Auftragung  $\ln p$  gegen  $1/T$ . Quelle: Gerthsen Physik, Abb. 5.58

dampfungswärme  $\lambda$ , der Steigung der Phasengrenzlinie und den spezifischen Volumina der beiden Phasen:

$$\lambda = T \frac{dp_D}{dT} \cdot (v_D - v_{fl}) \quad (\text{"Clausius-Clapeyron-Gleichung"}) \quad (6.49)$$

Hierbei ist  $v_{fl}$  das "spezifische Volumen" der Flüssigkeit (=  $1/\text{Dichte}$ ),  $v_D$  das spezifische Volumen des Dampfes. Für 1 Mol lautet diese Gleichung:

$$\Lambda = T \frac{dp_D}{dT} \cdot (V_{\text{mol,D}} - V_{\text{mol,fl}}) \quad (6.50)$$

Es ist im allgemeinen  $V_D \gg V_{Fl}$  und damit  $\Lambda \approx T \frac{dp_D}{dT} \cdot V_{\text{mol,D}}$ .

Weiterhin ist  $V_D > 0$  und  $\Lambda > 0$ . Damit muss notwendig  $dp_D/dT > 0$  sein, also die Phasengrenzlinie im  $pT$ -Diagramm nach "rechts" geneigt sein.

Benutzen wir ferner für den Dampf das ideale Gasgesetz:  $p_D V_{\text{mol,D}} = RT$ , so erhalten wir:  $\frac{dp_D}{dT} \approx p \cdot \frac{\Lambda}{RT^2}$ . Man kann durch Differentiation sofort sehen, dass  $p_D = p_0 \cdot e^{-\Lambda/RT}$  diese Gleichung löst.

Zur **Ableitung der Clausius Clapeyron-Gleichung** betrachtet man einen Carnot-schen Kreisprozess, bei dem eine Flüssigkeit verdampft wird. Der Prozess ist in Abb. 6.40 schematisch im  $pV$ -Diagramm dargestellt.

Im Punkt "4" (Druck  $p_1$ , Temperatur  $T$ ) seien sehr knapp an der Phasengrenzlinie alle Moleküle in der Flüssigkeit (Volumen:  $V_{Fl}$ ). Man erwärmt dann die Flüssigkeit (z. B. adiabatisch) um eine Temperatur  $dT$ , d. h. bewegt sich von 4  $\rightarrow$  1. Da es sich um eine infinitesimale Änderung handeln soll, sind die dabei auftretenden Energieänderungen sehr klein und sollen vernachlässigt werden. Vom Punkt "1" zum Punkt "2" verdampfe die ganze Flüssigkeit, wobei sowohl der Druck als auch die Temperatur konstant bleiben.

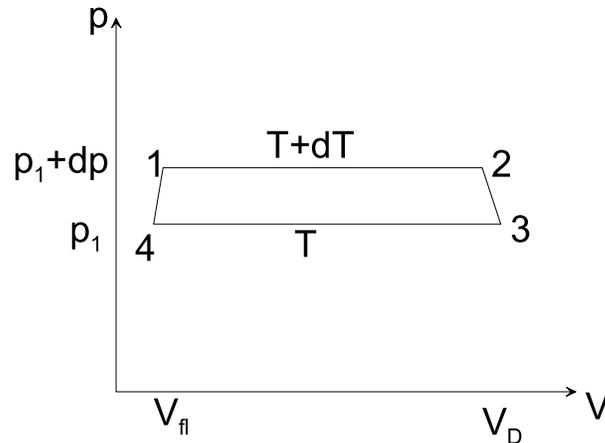


Abbildung 6.40: Kreisprozess zur Ableitung der Clausius-Clapeyron-Gleichung.

Das Volumen vergrößert sich dabei von  $V_{fl}$  auf  $V_D$ . Hierdurch kann ein Kolben die Arbeit  $\Delta W_1 = (p_1 + dp) \cdot (v_D - v_{fl})$  verrichten. Von "2" nach "3" wird das Gas (z. B. adiabatisch) von  $T + dT$  auf  $T$  abgekühlt, wobei wieder der Druck  $p_1$  erreicht wird. Wir vernachlässigen wiederum die infinitesimal kleine Änderung von  $V_D$ . Schließlich wird das Gas von "4" nach "1" kondensiert. Der Kolben leistet die Arbeit  $\Delta W_2 = -p_1 \cdot (V_D - V_{fl})$ . Die gesamte vom Kolben geleistete Arbeit ist  $\Delta W = \Delta W_1 + \Delta W_2 = (V_D - V_{fl})dp$ . Beim Verdampfen musste außerdem die Wärme  $\Delta Q = \lambda \cdot M$  ( $M$ : Masse der Flüssigkeit) einem Wärmebad entnommen werden. Der Wirkungsgrad ist also:

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q} = \frac{(V_D - V_{fl})dp}{M\lambda} = \frac{(v_D - v_{fl})dp}{\lambda}. \quad (6.51)$$

Andererseits gilt für einen Carnot-Prozess:  $\eta = \frac{(T+dT)-T}{T+dT} = \frac{dT}{T}$ . Hierbei haben wir die kleine Größe  $dT$  im Nenner vernachlässigt.

Der Vergleich liefert:  $\frac{(v_D - v_{fl})dp}{\lambda} = \frac{dT}{T}$ , was aufgelöst nach  $\lambda$  die Clausius-Clapeyron-Gleichung ergibt.

### Phasenübergang flüssig-fest: Schmelzen und Sieden

Auch für den Phasenübergang flüssig-fest lässt sich ganz analog zum Übergang gasförmig-flüssig durch Betrachten eines infinitesimalen Carnot-Prozesses über die Phasengrenze hinweg eine Clausius-Clapeyron-Gleichung ableiten:

$$\lambda' = T \frac{dp_s}{dT} (v_{fl} - v_{fest}). \quad (6.52)$$

Hierbei ist die Schmelzwärme  $\lambda' > 0$ . Jetzt kann aber  $v_{fl}$  sowohl größer als auch kleiner als  $v_{fest}$  sein. Für die meisten Stoffe ist  $v_{fl} > v_{fest}$ . Dann ist die Schmelzkurve  $p_s(T)$  wiederum im  $pT$ -Diagramm nach rechts geneigt. Für einige Stoffe (insbesondere  $H_2O$ !) ist

aber  $v_{fest} < v_{fl}$ . Dann ist notwendig  $dp_s/dT < 0$ ; die Schmelzkurve ist nach links geneigt (vgl. Abb. 6.36).

Die Tatsache, dass Eis eine größere Dichte besitzt als Wasser mit einer Temperatur an der Schmelzkurve ist ein Grund dafür, dass sich Eis zunächst auf der Oberfläche eines Gewässers bildet. Der selbe Effekt führt auch dazu, dass eingefrorene Wasserleitung platzen können.

Als eine weitere Konsequenz dieser nach links geneigten Schmelzkurve schmilzt Eis unter Druck. Allerdings reicht der Druck, der beim Schlittschuhlaufen auf das Eis ausgeübt wird nicht aus, um einen entsprechenden Wasserfilm zu erzeugen. Hier sind andere Mechanismen wirksam, die zu einem nahezu reibungslosen Gleiten eines Schlittschuhs auf dem Eis führen. gleitet deshalb auf einem Wasserfilm.

Weiter ist anzumerken, dass im allgemeinen die Differenz  $|v_{fest} - v_{fl}|$  wesentlich kleiner ist als die entsprechende Differenz beim Phasenübergang flüssig/gasförmig. Wenn  $\lambda$  und  $\lambda'$  von gleicher Größenordnung sind, ist deshalb  $dp_s/dT$  deutlich größer als  $dp_D/dT$ , die Schmelzkurve verläuft im  $pT$ -Diagramm sehr steil.

### Phasenübergang flüssig-gasförmig: Sublimation und Deposition

Wir demonstrieren den Prozess der Sublimation durch festes  $\text{CO}_2$  das wir dadurch herstellen, dass wir flüssiges  $\text{CO}_2$  aus einer Hochdruckflasche ( $T=20^\circ\text{C}$ ) ausströmen lassen. Hierbei wird  $\text{CO}_2$  zunächst gasförmig und kühlt beim Entspannungsvorgang bis in die feste Phase ab. Für  $p = 1$  bar hat festes  $\text{CO}_2$  eine Temperatur von  $-78.5^\circ\text{C}$  und sublimiert in die Gasphase, was experimentell gut beobachtet werden kann. Der Effekt wird häufig bei Bühnenshows eingesetzt ("Trockeneis").

### Phasengleichgewicht fest-flüssig-gasförmig; Gibbs'sche Phasenregel

Wir kommen schließlich zum Gleichgewicht fest-flüssig-gasförmig. Hier sind Temperatur und Druck für einen bestimmten Stoff eindeutig festgelegt ("Tripelpunkt").

Eine Verallgemeinerung auf ein System von  $k$  Komponenten (z. B. Lösungen unterschiedlicher Atomsorten) besagt, dass die Zahl der Freiheitsgrade (z. B. Druck, Temperatur, Mischungsverhältnis der Komponenten) gegeben ist durch:

$$f = k + 2 - \tilde{p} : \quad (6.53)$$

Hierbei ist  $\tilde{p}$  die Zahl der koexistierenden Phasen (z. B. gasförmig, flüssig, fest).

Für eine Atomsorte ist  $k = 1$ . Dies liefert für die Koexistenz gas/flüssig/fest  $\tilde{p} = 3$  und  $f = 0$ . Das System ist eindeutig festgelegt. Für Lösungen zweier Stoffe (wir besprechen einige Details im nächsten Kapitel) ist  $k = 2$ . Die Phasen gas/flüssig/fest können auf einer ganzen Linie im in einem ( $p, T$ -Konzentration)-Diagramm koexistieren.

## Verflüssigung von Stickstoff, Sauerstoff, Helium

Sauerstoff siedet bei ca. 90 K,  $N_2$  bei 77 K. Hat man bereit flüssigen Stickstoff erzeugt, so lässt sich fl.  $O_2$  dadurch herstellen, dass eine gut wärmeleitfähige Fläche (in unserem Experiment: ein mit fl.  $N_2$  gekühlter Cu-Zylinder) auf eine Temperatur unter den Siedepunkt von  $O_2$  gekühlt wird.  $O_2$  kondensiert dann aus der Luft aus.

Zur Erzeugung flüssigen Stickstoffs (oder auch flüssiger Luft) verwendet man das "Linde-Verfahren", das in Abb. 6.41 skizziert ist.

Man setzt zunächst ein Gas unter hohem Druck, wobei die dabei freiwerdende Wärme an die Umgebung abgeführt wird. Das komprimierte Gas leitet man in ein Gefäß, wo es über ein Drosselventil entspannt wird. Das Gas kühlt dabei ab ("Joule-Thomson-Effekt"), ist aber im ersten Zyklus noch nicht flüssig. Jetzt wird das Kaltgas zum Kompressor zurückgeleitet, wobei es das entgegenströmende noch wärmere Gas vorkühlt. Nach einigen Zyklen setzt die Verflüssigung ein.

Man kann zeigen (s. unten), dass der Prozess der Gasentspannung durch ein Drosselventil ein Gas nur dann zur Abkühlung führt, wenn die Ausgangstemperatur unterhalb der "Inversionstemperatur"  $T_i$  liegt, die das 6.75-fache der kritischen Temperatur ist. Für  $N_2$  beträgt  $T_i$  851 K, für  $H_2$  225 K, für He 35.8 K. Speziell He-Gas muss man durch andere Kühlverfahren unter 35 K kühlen, damit der Joule-Thomson-Effekt zur Abkühlung und Verflüssigung führt.

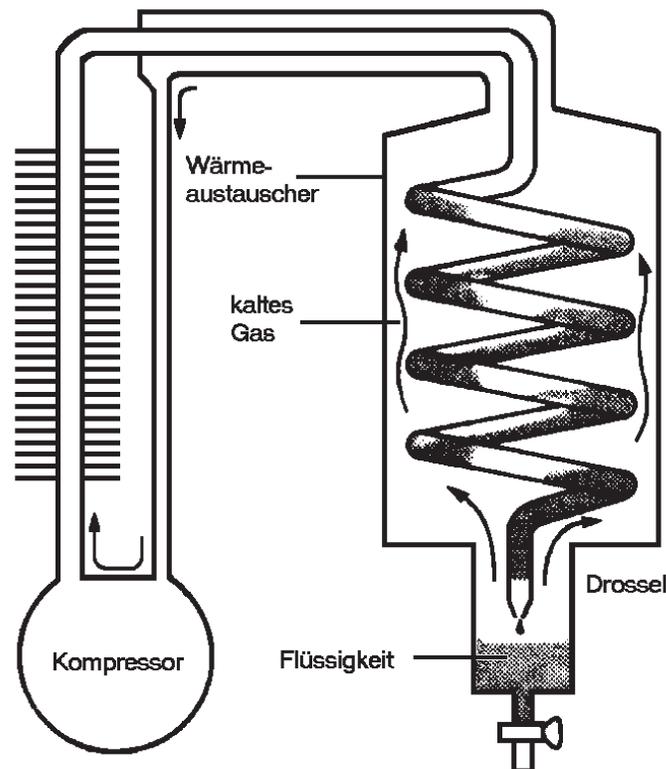


Abbildung 6.41: Gasverflüssigung nach Linde. Quelle: [http://www.tu-bs.de/institute/pci/aggericke/PC1/Kap\\_II/JT-Effekt.htm](http://www.tu-bs.de/institute/pci/aggericke/PC1/Kap_II/JT-Effekt.htm)

**Joule-Thomson-Effekt** Beim Joule-Thomson-Effekt stellt man sich vor, dass ein Gas durch eine Drosselstelle wie in Abb. 6.42 gezeigt durchgedrückt wird. Das Gesamtsystem sei dabei thermisch von der Umgebung isoliert.

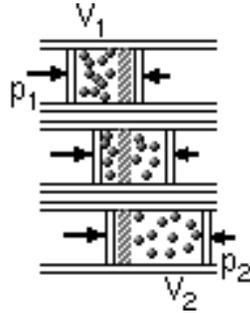


Abbildung 6.42: Joule-Thomson-Effekt: Gasentspannung durch eine Drossel. Quelle: <http://www.fs-physik.uni-bonn.de/scripts/andere/thermo/joulethomson.html>

Der linke Druckstempel verrichtet die Arbeit  $p_1 V_1$  am Gas, dieses leistet die Arbeit  $p_2 V_2$  am rechten Stempel. Die Differenz ändert die innere Energie  $E$  des Gases, d. h.  $E_2 - E_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$ .

Die Größe  $H = E + pV$  ("Enthalpie") bleibt also während des Prozesses konstant ("isenthalpe Zustandsänderung"). Für vorgegebenes  $p_1, p_2, V_1$  lässt sich zusammen mit der van der Waals-Gleichung  $(p + \frac{a}{V^2})(V - b) = \nu RT$  die Temperaturänderung des Gases berechnen.

Die innere Energie des realen Gases hat wie das ideale Gas zunächst (für 1 Mol, d. h.  $\nu = 1$ ) den Beitrag  $\frac{\tilde{f}}{2} RT$ . Es kommt jetzt aber noch ein weiterer Beitrag  $-a/V$  hinzu, da Arbeit gegen die Kohäsionskräfte zwischen den Molekülen geleistet wird. Der Gradient dieses Terms liefert gerade den Binnendruck  $a/V^2$ .

Es gilt also (für 1 Mol):

$$H = \frac{\tilde{f}}{2} RT - \frac{a}{V} + pV. \quad (6.54)$$

Man muss jetzt unter Benutzung der van der Waalsgleichung die Größe  $dT/dp$  bestimmen, wobei die Nebenbedingung  $H = \text{const.}$  zu erfüllen ist.

Wir wollen dies hier nicht im Detail durchführen sondern statt dessen eine vereinfachte Darstellung wählen, bei der wir annehmen, wir hätten die Volumina  $V_1$  und  $V_2$  vorgegeben. Wir berechnen dann die Größe  $dT/dV$  unter der Nebenbedingung  $H = \text{const.}$

Es gilt:  $dH = \frac{\partial H}{\partial V} \Big|_{T=\text{const.}} \cdot dV + \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_{V=\text{const.}} \cdot dT$ . Hier ist  $dH$  das "totale Differential". Mit ist die partielle Ableitung nach  $x$  ( $x = T, V$ ) bezeichnet.

Hieraus folgt

$$\frac{dT}{dV} \Big| = - \frac{(\partial H / \partial V)_{T=\text{const.}}}{(\partial H / \partial T)_{V=\text{const.}}} \quad (6.55)$$

Wir lösen die van der Waals-Gleichung nach  $p$  auf und setzen in  $H$  ein:

$$H = \frac{\tilde{f}}{2} RT - \frac{a}{V} + \left( \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) \cdot V = RT \left( \frac{\tilde{f}}{2} + \frac{V}{V-b} \right) - \frac{2a}{V}. \quad (6.56)$$

Ausführen der Ableitung ergibt:

$$\left. \frac{dT}{dV} \right| = \frac{\frac{Tb}{(V-b)^2} - \frac{2a}{RV^2}}{\frac{f}{2} + \frac{V}{V-b}} \approx \frac{RTb - 2a}{\left(\frac{f}{2} + 1\right) RV^2} \quad (6.57)$$

Hierbei wurde im letzten Schritt  $V - b \approx V$  gesetzt.

Die Größe  $dT/dV$  wechselt offensichtlich ihr Vorzeichen bei  $T_i = 2a/Rb = 6.75T_{krit} = 6.75(8a/27Rb)$ .  $T_i$  ist die **Inversionstemperatur**, oberhalb der sich ein durch die Drossel strömendes Gas erwärmt anstatt abzukühlen. Für ein ideales Gas ist  $a = b = 0$ . Dann ist  $(dT/dV)_H = 0$ , wie es auch sein muss, da dessen innere Energie nur von der Temperatur abhängt und sich bei dem Überströmvorgang nicht ändert.

Die Abb. 6.43 zeigt in einem  $T - p$ -Diagramm das Ergebnis der vollständigen Rechnung. Unterhalb der "Inversionskurve" kühlt das Gas ab, außerhalb erwärmt es sich.

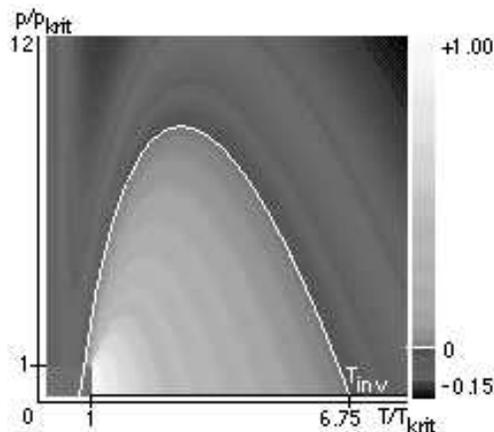


Abbildung 6.43: Inversionkurve im  $T - p$ -Diagramm. Unterhalb der parabolischen Linie kühlt sich das Gas beim Aus- bzw. Überströmen ab, oberhalb erwärmt es sich. Quelle: <http://www.fs-physik.uni-bonn.de/scripts/andere/thermo/joulethomson.html>

### Kühlung durch adiabatische Entmagnetisierung

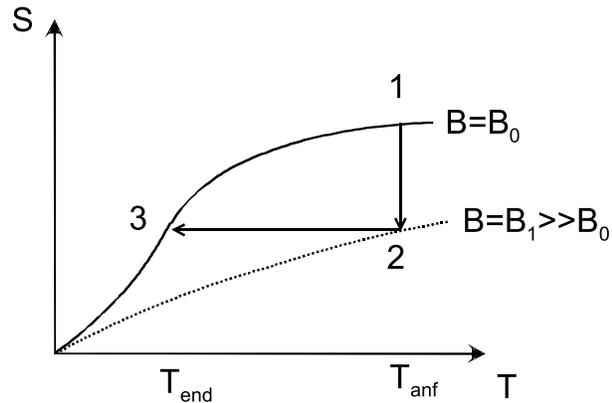
Zum Abschluss dieses Abschnitts wollen wir nochmals auf die adiabatische Entmagnetisierung eingehen, die wie bei der Aufzählung verschiedener Kühlverfahren bereits genannt hatten. Mittlerweile ist der Begriff der Entropie eingeführt, so dass wir den Prozess genauer beschreiben können.

Elektronen wie viele Atomkerne haben einen Eigendrehimpuls (Spin), der zu einem magnetischen Moment  $\vec{\mu}$  führt. Diese Spins lassen sich durch ein äußeres Magnetfeld  $\vec{B}$  ausrichten, dabei ist die Energie durch  $E = \vec{\mu}\vec{B}$  gegeben.

Ohne äußeres Feld sind die Spins der einzelnen Elektronen bei hohen Temperaturen völlig ungeordnet, die Entropie ist hoch. Zu niedrigen Temperaturen hin richten sich die Spins immer besser aus, die Entropie sinkt und verschwindet für  $T \rightarrow 0$ . Bei endlichen Temperaturen lässt sich die Entropie auch durch Anlegen eines möglichst hohen Magnetfeldes erniedrigen (vgl. Abb. 6.44).

Man legt nun bei einer hohen Anfangstemperatur zunächst isotherm ein Magnetfeld  $B_1$  an, das viel höher ist als das Feld  $B_0$  ("1"  $\rightarrow$  "2").  $B_0$  selbst ist durch die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen bzw. Atomkernen selbst vorgegeben und materialabhängig.

Anschließend wird die Probe thermisch von der Umgebung isoliert und das Magnetfeld langsam abgeschaltet. Bei diesem adiabatischen Prozess kühlen zunächst die Elektronen bzw. Kerne und nach einiger Zeit der gesamte Kristall ab. Die Entropie des Spinsystems ist dabei über den Boltzmann-Faktor eine Funktion von  $\vec{\mu}\vec{B}/k_B T$ . Für den adiabatischen Abkühlvorgang "2"  $\rightarrow$  "3" ist  $S = const.$  und damit auch das Verhältnis  $B/T$ . Also ist  $T_{end}/T_{anf} = B_0/B_1$ .



Man kann mit der Entmagnetisierung von Kernspins Endtemperaturen im Bereich um  $1 \mu\text{K}$  erreichen, für Elektronen Werte um  $30 \mu\text{K}$ . Die Begrenzung kommt unter anderem dadurch zustande, dass unterhalb einer gewissen Temperatur sie Spins spontan in einen geordneten Zustand (z. B. Ferromagnetische Ordnung) übergehen und dann das Verfahren nicht mehr funktioniert.

Abbildung 6.44: Adiabatische Entmagnetisierung.



## 6.12 Lösungen

Wir haben im letzten Abschnitt die Phasen fest/flüssig/gasförmig eines einkomponentigen Stoffs (z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) diskutiert. Jetzt gehen wir zu zweikomponentigen Systemen über, bei denen zwei unterschiedliche Substanzen gemischt sind.

Unter "Lösung" versteht man eine sehr feine (evtl. molekulare) Durchmischung zweier Substanzen. Dagegen bezeichnet ein "Gemenge" eine grobe Durchmischung.

Man charakterisiert Lösungen neben Variablen wie Druck, Temperatur, Volumen zusätzlich durch die **Konzentration**  $c$ , die beispielsweise durch die **Molarität** angegeben wird (d. h. wie viele Mol einer gelösten Substanz in 1 l Lösung sind).

### 6.12.1 Osmotischer Druck; Pfefferzelle

Eine Pfefferzelle (Abb. 6.45) ist ein Gefäß mit porösen Wänden, durch die Lösungsmittel (z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ ) durchtreten kann. Dagegen ist diese Wand für den gelösten Stoff (z. B. Kochsalz) undurchlässig.

Würde man eine zunächst leere Pfefferzelle in ein Lösungsmittel (z. B. Wasser) stellen, so würde sie sich langsam füllen. Nach einiger Zeit wären die Flüssigkeitsspiegel innen und außen gleich hoch. Daran ändert sich auch nichts, wenn sich im Inneren der Zelle ein Gemenge befindet (z. B. eingefüllter Sand).

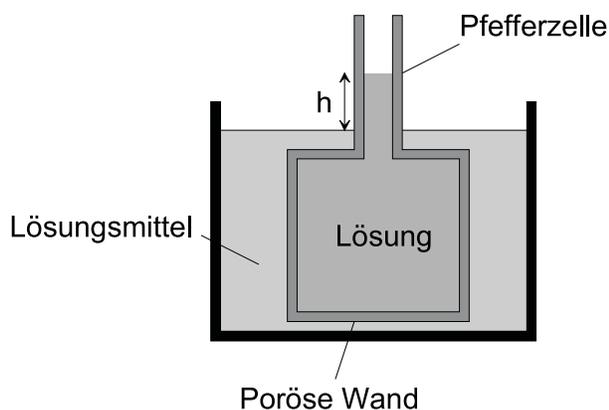


Abbildung 6.45: Schema einer Pfefferzelle

Füllt man dagegen einen löslichen Stoff (z. B. Kochsalz,  $\text{NaCl}$ ) in die Zelle, so lösen sich das Salz auf, die Moleküle (genauer:  $\text{Na}^+$  bzw.  $\text{Cl}^-$  Ionen) bewegen sich relativ frei im Wasser und üben beispielsweise bei Stößen mit der Wand einen (Partial-)Druck auf diesen aus. Man kann die im Lösungsmittel gelösten Moleküle in guter Näherung durch eine ideale Gasgleichung beschreiben:

$$p_{\text{osm}}V = \nu RT \quad (\text{"Gesetz von van't Hoff"}) \quad (6.58)$$

Hierbei wird der durch die gelösten Moleküle ausgeübte Druck als "osmotischer Druck" bezeichnet. Er addiert zum Druck durch die Moleküle des Lösungsmittels.

Eine Konsequenz des osmotischen Drucks ist, dass die Grenzfläche gas/flüssig in der Pfefferzelle höher liegt als die des Lösungsmittels außerhalb. Die Höhendifferenz  $h$  ist gerade durch den zusätzlichen Druck in der Zelle, also den osmotischen Druck bestimmt. Es gilt:

$$\rho_{fl} \cdot g \cdot h = p_{\text{osm}}, \quad (6.59)$$

d. h. das Gewicht der Flüssigkeitssäule oberhalb der Grenzfläche des reinen Lösungsmittels kompensiert den osmotischen Druck.

Im Experiment sehen wir, dass die Pfefferzelle sich langsam mit Wasser füllt. Je mehr Salz im Wasser gelöst wird, desto höher steigt die Flüssigkeitssäule.

Der osmotische Druck ist auch dafür verantwortlich, dass Würste manchmal in kochendem Wasser platzen. Das in der Wurst vorhandene Salz durchdringt deren Haut nicht oder nur sehr langsam, während das Wasser schnell eindringen kann.

Sehr hohe Bäume benötigen den osmotischen Druck, um Wasser in die oberen Regionen zu transportieren. Eine reine Wassersäule könnte im Baum maximal 10 m hoch steigen, da dann der Druck durch die Wassersäule gleich dem Außendruck von 1 bar wird (1 m Wassersäule  $\approx 0.1$  bar). Die kalifornischen Mammutbäume schaffen es, bis zu 120 m hoch zu werden.

### 6.12.2 Dampfdrucksenkung

Eine Lösung hat einen niedrigeren Dampfdruck als das reine Lösungsmittel. Man kann sich den Effekt wiederum an Hand einer Pfefferzelle klarmachen (Abb. 6.46).

Die Pfefferzelle steht in einem abgeschlossenen Volumen. Im Gasvolumen bildet sich Wasserdampf, der nach einiger Zeit seinen Sättigungswert erreicht. Wir nehmen an, dass der gelöste Stoff einen vernachlässigbar geringen Dampfdruck hat und nicht zum Gesamtdruck über der Flüssigkeit beiträgt.

Jede der beiden Flüssigkeitsoberflächen, also sowohl die des Lösungsmittels im Außenraum als auch die der Lösung in der Pfefferzelle steht nach einiger Zeit im stationären Gleichgewicht, bei dem genauso viele Wassermoleküle die Flüssigkeit verlassen wie eintreten. Wäre das nicht der Fall, würde dies dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik widersprechen. Würden z. B. aus der Oberfläche in der Zelle mehr Wassermoleküle aus- als eintreten, so müsste aus dem Außenraum ständig Wasser in die Zelle nachströmen. Man könnte dann eine kleine Turbine in die Membran einbauen, die ständig Arbeit leistet.

Nun herrscht auf der Oberfläche außerhalb der Zelle der Druck  $p$ , auf der Oberfläche in der Höhe  $h$  aber ein geringerer Druck  $p - \Delta p$  (barometrische Höhenformel!). Die Druckdifferenz  $\Delta p$  ist gegeben durch

$$\Delta p = \rho_{\text{Dampf}} \cdot g \cdot h, \quad (6.60)$$

da in der Höhe  $h$  pro Flächeneinheit die Masse  $\rho_{\text{Dampf}} \cdot h$  weniger auf der Oberfläche lastet. Andererseits können wir  $h$  auch durch den osmotischen Druck ausdrücken:

$$\rho_{fl} \cdot g \cdot h = p_{\text{osm}} \quad \text{bzw.} \quad h = \frac{p_{\text{osm}}}{\rho_{fl} \cdot g} \quad (6.61)$$

Dies ergibt:

$$\Delta p = \frac{\rho_{\text{Dampf}}}{\rho_{fl}} \cdot p_{\text{osm}}. \quad (6.62)$$

Wir wollen jetzt noch den osmotischen Druck aus dieser Gleichung eliminieren.

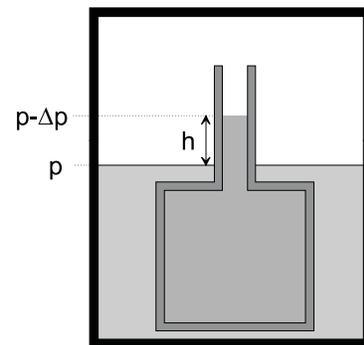


Abbildung 6.46: Zur Dampfdrucksenkung einer Lösung

Der gelöste Stoff in der Zelle wie der Dampf im Gasraum gehorchen einer idealen Gasgleichung. Die Temperatur soll in der Zelle die gleiche sein wie außerhalb. Dann gilt:

$$\frac{p_{\text{osm}}}{p_{\text{dampf}}} = \frac{\rho_{\text{gel}}}{\rho_{\text{fl}}} = \frac{\mu \cdot c}{\rho_{\text{fl}}}. \quad (6.63)$$

Hierbei haben wir mit  $\rho_{\text{gel}}$  die Dichte des gelösten Stoffes bezeichnet, mit  $\mu$  seine Masse pro Mol.

Damit erhalten wir:

$$\Delta p = p \frac{\mu}{\rho_{\text{fl}}} c \quad (\text{"Raoult'sches Gesetz"}). \quad (6.64)$$

Der Dampfdruck der Lösung erniedrigt sich also proportional zur Konzentration des gelösten Stoffes. Dies gilt, solange  $c$  nicht allzu groß wird. Andernfalls ist das Gesetz von van't Hoff nicht mehr erfüllt.

Wir demonstrieren die Dampfdrucksenkung an Hand einer Lösung von Magnesiumchlorid in Wasser. Der Aufbau ist in Abb. 6.47 gezeigt.

Zwei Glaskolben sind durch ein mit Quecksilber gefülltes U-Rohr (Hg-Barometer) miteinander verbunden. Parallel zum U-Rohr verläuft ein zweites Rohr, das durch ein Ventil verschlossen werden kann. Bei offenem Ventil ist der Druck über den beiden Kolben der gleiche, die beiden Schenkel des U-Rohrs sind gleich hoch. Schließt man das Ventil, so stellt sich auf der linken Seite des U-Rohrs der Sättigungsdampfdruck des reinen Wassers ein, auf der rechten Seite der Sättigungsdampfdruck der Lösung. Das Quecksilber steht im linken Schenkel des U-Rohrs höher als im rechten. Die Höhendifferenz der beiden Hg-Oberflächen ergibt direkt den Druckunterschied und damit die Dampfdrucksenkung  $\Delta p$  in Torr.

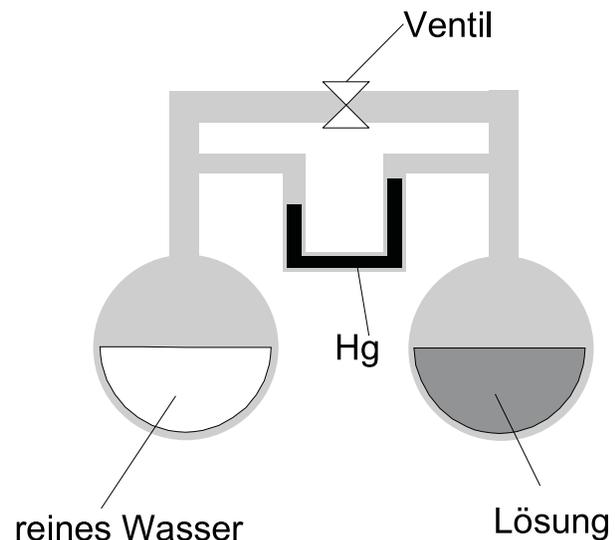


Abbildung 6.47: Messaufbau zur Demonstration der Dampfdrucksenkung in der Lösung

### 6.12.3 Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung

Die Dampfdrucksenkung führt zu zwei Konsequenzen:

- Der Siedepunkt einer Lösung ist gegenüber dem Siedepunkt des reinen Lösungsmittels erhöht (**"Siedepunktserhöhung"**).
- Der Gefrierpunkt der Lösung ist gegenüber dem Gefrierpunkt der reinen Lösungsmittels erniedrigt (**"Gefrierpunktserniedrigung"**).

Die Gefrierpunktserniedrigung erlaubt, durch "Salzen" die Straßen im Winter eisfrei u halten.

### Siedepunktserhöhung

Die Abb. 6.48 zeigt qualitativ, wie die Siedepunktserhöhung zustande kommt. Die Dampfdruckerniedrigung der Lösung verlangt, dass deren Dampfdruckkurve gegenüber der Dampfdruckkurve des reinen Lösungsmittels im  $p-T$ -Diagramm bei gegebener Temperatur nach "unten" verschoben ist. Bei vorgegebenem Druck ist dann die Siedetemperatur um  $\Delta T_s$  erhöht.

Quantitativ kann dies leicht mittels des Ausdrucks  $p_D = p_0 \cdot e^{-\Lambda/RT_s}$  für den Sättigungsdampfdruck abgeleitet werden. Differenzieren nach  $T_s$  ergibt:

$$\frac{dp_D}{dT_s} = p_0 \cdot e^{-\Lambda/RT_s} \cdot \frac{\Lambda}{RT_s^2} = p_D \frac{\Lambda}{RT_s^2} \quad (6.65)$$

mit  $\frac{dp_D}{dT_s} \rightarrow \frac{\Delta p_D}{\Delta T_s}$  ergibt sich:

$$\frac{\Delta p_D}{p_D} = \frac{\Lambda}{RT_s^2} \cdot \Delta T_s = \frac{\mu_0 \lambda}{RT_s^2} \cdot T_s \quad (6.66)$$

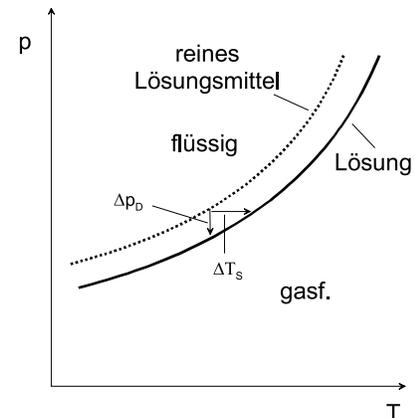


Abbildung 6.48: Siedepunktserhöhung und Dampfdruckerniedrigung

Nach dem Raoult'schen Gesetz ist:  $\Delta p_D = p_D \frac{\mu}{\rho_{fl}} c$

und damit:  $\Delta T_s = \frac{RT_s^2}{\lambda \rho_{fl}} c = \frac{\mu RT_s^2}{\Lambda \rho_{fl}} c$

Die Siedepunktserhöhung ist also proportional zu  $c$  und hängt quadratisch von  $T_s$  ab. Die Abhängigkeit von  $\mu$  erlaubt ausserdem, Molgewichte durch Messung der Siedepunktserhöhung zu bestimmen.

### Gefrierpunktserniedrigung

Man kann für die Gefrierpunktserniedrigung ganz analog zur Siedepunktserhöhung finden:

$$\Delta T_g = -\frac{RT_g^2}{\lambda' \rho_{fl}} c \quad (6.67)$$

Wir wollen diesen Ausdruck hier nicht im Detail herleiten. Qualitativ wird die Siedepunktserniedrigung aber aus Abb. 6.49 klar, die die Schmelzlinie zusammen mit der Siedelinie zeigt.

Man beachte weiter, dass von der Warte des gelösten Stoffes aus zumindest der Schmelzpunkt erhöht wurde. Der Stoff war ja in reiner Form bei Zimmertemperatur fest und wurde durch Zugabe von Wasser flüssig. Siedepunktserniedrigung und Dampfdruckerhöhung gelten also nur für nicht allzu große Konzentrationen  $c$ .

Lösungen zweier Materialien können sich bei hohen Konzentrationen sehr kompliziert verhalten. Die Abb. 6.50 zeigt einige Beispiele, bei denen die beiden Flüssigphasen z. T. gemischt und zum Teil entmischt sind. Der Bereich, in dem getrennte Phasen vorliegen, wird "Mischungslücke" genannt. Am linken bzw. rechten Rand liegen die beiden Substanzen jeweils in reiner Form vor.

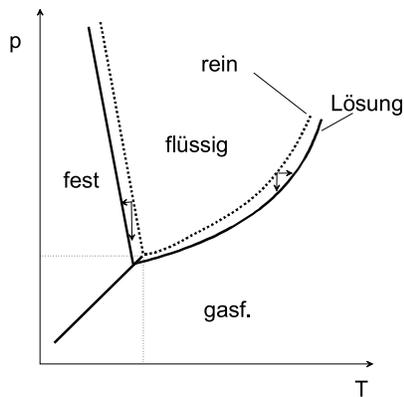


Abbildung 6.49: Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktniedrigung im  $pT$ -Diagramm

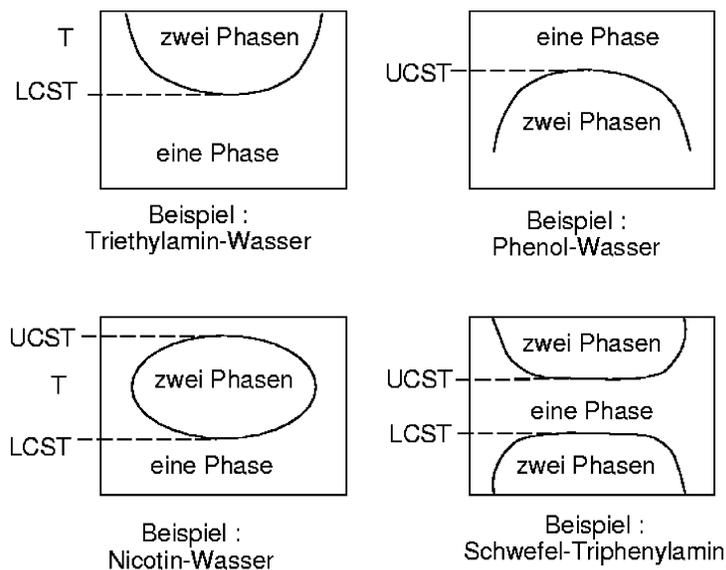


Abbildung 6.50: Mischungen zweier Flüssigkeiten. Nach oben ist jeweils die Temperatur aufgetragen, nach rechts die Konzentration. Quelle: <http://ttk-net.ciw.uni-karlsruhe.de/scripten/wwwct/node47.html>

## 6.12.4 Diffusion und Wärmeleitung

### Diffusion

Wir betrachten jetzt einen geschlossenen Behälter mit eingefügter Trennwand. Im Teilvolumen 1 befindet sich ein Gas, Teilvolumen 2 sei leer. Öffnet man in der Trennwand ein Loch (Fläche  $A$ ), so werden Gasmoleküle in das Teilvolumen 2 fliegen. Die Teilchenzahl im Volumen 1 nimmt ab, die Teilchenzahl im Volumen 2 zu. Nach einiger Zeit befinden sich im Mittel gleich viele Moleküle in beiden Teilräumen. Dann bewegen sich gleich viele Moleküle von 1 nach 2 wie von 2 nach 1. Zu einem früheren Zeitpunkt hat sich dieses Gleichgewicht noch nicht eingestellt. Wir fragen jetzt danach, wie viele Teilchen in einer gewissen Zeit  $\Delta t$  im Mittel durch die Öffnung treten.

Zunächst gilt:  $\Delta N = N_{1 \rightarrow 2} - N_{2 \rightarrow 1}$ .

Für das Zeitintervall  $\Delta t$  wählen wir die Stoßzeit  $\tau$ , über die die Teilchen im Mittel zwischen zwei Stößen frei fliegen.

In diesem Zeitintervall gelangen vor allem solche Teilchen durch die Öffnung (bei  $x = x_0$ ), die sich etwa eine Streulänge  $l$  von der Trennwand entfernt befinden. Diese Teilchen legen in der Stoßzeit  $\tau$  gerade die Strecke  $l = v_{th} \cdot t$  zurück. Hier ist  $v_{th}$  die mittlere thermische Geschwindigkeit, die gleich der Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat der Gasmoleküle definiert war. Es war:  $v_{th} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ , wobei  $m$  die Masse eines Moleküls ist. Die Streulänge  $l$  sei klein gegen alle anderen Dimensionen des Systems (Durchmesser der Öffnung, Abmessungen des Behälters). Die Bewegung der Teilchen wird dann durch Stöße untereinander dominiert. Die Teilchen **diffundieren** durch die Öffnung.

Die Teilchendichte bei  $x = x_0 - l$  sei  $n(x - l)$ . Würden alle Teilchen geradlinig auf die Öffnung zufliegen, so würden sich  $n(x - l) \cdot A \cdot v_{th} \cdot l$  Moleküle in der Zeit  $\Delta t = \tau$  durch die Öffnung bewegen. Tatsächlich bewegen sich im Mittel aber nur  $1/6$  dieser Moleküle in Richtung  $+x$ .

Für  $N_{1 \rightarrow 2}$  ergibt sich also:

$$N_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{6} A \cdot n(x_0 - l) \cdot v_{th} \cdot \Delta t. \quad (6.68a)$$

Ganz analog finden wir:

$$N_{2 \rightarrow 1} = \frac{1}{6} A \cdot n(x_0 + l) \cdot v_{th} \cdot \Delta t. \quad (6.68b)$$

Streng genommen können sich  $\tau$ ,  $v_{th}$  und  $l$  rechts und links der Öffnung unterscheiden. Wir nehmen an dieser Stelle aber an, dass diese Unterschiede gering sind, d. h. dass bereits viele Teilchen durch die Öffnung getreten sind.

Die Differenz ergibt:

$$\Delta N = N_{1 \rightarrow 2} - N_{2 \rightarrow 1} = \frac{1}{6} \cdot A [n(x_0 - l) - n(x_0 + l)] \cdot v_{th} \cdot \Delta t \quad (6.69)$$

Da wir annehmen, dass sich die Teilchendichten im Abstand  $\pm l$  von der Öffnung nicht allzusehr unterscheiden, können wir  $n(x_0 - l)$  Taylor-entwickeln:

$$n(x_0 - l) \approx n(x_0) - \frac{dn}{dx} l \quad (6.70a)$$

Analog finden wir für  $n(x_0 + l)$ :

$$n(x_0 + l) \approx n(x_0) + \frac{dn}{dx} l \quad (6.70b)$$

und damit:

$$\Delta N = N_{1 \rightarrow 2} - N_{2 \rightarrow 1} = -\frac{1}{6} \cdot A \cdot 2 \cdot \frac{dn}{dx} \cdot v_{th} \cdot \Delta t = -\frac{1}{3} A \cdot \frac{dn}{dx} \cdot v_{th} \cdot \Delta t \quad (6.71)$$

oder

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = -A \cdot D \cdot \frac{dn}{dx}. \quad (6.72)$$

$D = \frac{1}{3}v_{th}l$  ist die **Diffusionskonstante**. Sie hängt über  $v_{th}$  von der Temperatur und der Teilchenmasse ab, sowie über  $l$  von der Dichte der Teilchen (je enger die Teilchen zusammen sind, desto kürzer wird die Zeit zwischen zwei Stößen).

Führt man den Teilchenstrom  $J = \frac{\Delta N}{\Delta t}$  ein (d. h. die Zahl der Teilchen, die pro Zeit durch die Öffnung "strömen"), sowie die Stromdichte  $j = J/A$ , so erhalten wir:

$$j = -D \cdot \frac{dn}{dx} \quad \mathbf{1. \text{ Fick'sches Gesetz.}} \quad (6.73)$$

Wir haben hier angenommen, dass die Gasmoleküle nur in  $x$ -Richtung diffundieren.

Bei der Diffusion in drei Dimensionen erweitert sich dies zu:  $\vec{j} = -D \cdot \text{grad}(n)$ .

Das 2. Fick'sche Gesetz beschreibt die zeitliche Änderung der Teilchenzahl in einem kleinen Teilvolumen  $\Delta V$ . Bei Bewegung allein in  $x$ -Richtung ist  $dV$  gegeben durch  $A \cdot dx$ . Der linke Rand des Volumenelements befinde sich bei  $x$ , der rechte bei  $x + dx$ . Von links strömen  $j(x)$  Teilchen pro Zeiteinheit in  $dV$  hinein, an der rechten Begrenzung  $J(x + dx)$  Teilchen wieder heraus. Die zeitliche Änderung der Teilchenzahl in  $dV$  ist also:  $\frac{dN}{dt} = J(x) - J(x + dx)$ . Wir teilen durch  $dV = A \cdot dx$  und erhalten:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{j(x) - j(x + dx)}{dx} = -\frac{dj}{dx} \quad \mathbf{2. \text{ Fick'sches Gesetz}} \quad (6.74)$$

In 3D müssen wir berücksichtigen, dass aus allen Flächen unseres (würfelförmigen) Volumenelements  $dV$  Teilchen aus- bzw. eintreten. Es gilt dann:

$$\frac{dn}{dt} = -\left(\frac{dj_x}{dx} + \frac{dj_y}{dy} + \frac{dj_z}{dz}\right) \equiv \text{div} \vec{j} \quad (6.75)$$

Mit "div" wird die "Divergenz" bezeichnet, die Sie im Sommersemester noch ausführlich benutzen werden.

Experimentell demonstrieren wir die Diffusion dadurch, dass wir Wasserstoff in ein mit Luft gefülltes Tongefäß eindiffundieren lassen. Der Druck im Gefäß wächst zunächst stark an und fällt dann wieder ab. Quantitativ könnte man diesen Prozess mit Hilfe der Fick'schen Gleichungen berechnen. Der Prozess ist aber auch qualitativ einsichtig:

Die  $\text{H}_2$ -Moleküle haben eine weit höhere thermische Geschwindigkeit und damit Diffusionskonstante als die sich im Gefäß befindende Luft. Die  $\text{H}_2$ -Moleküle diffundieren schneller ein als die Luftmoleküle entweichen können. Der Druck im Gefäß wächst an. Nach einiger Zeit stellt sich aber wiederum ein Druckausgleich ein.

## Wärmeleitung in Gasen

Ganz analog wie die Diffusion können wir die Wärmeleitung von Gasen behandeln. Hierzu nehmen wir an, ein geschlossenes langes Rohr sei mit Gas gefüllt und werde auf einer Seite auf die Temperatur  $T_1$  erhitzt. Die Temperatur der anderen Seite sei  $T_2$ . Die Gasmoleküle nahe der erhitzten Stelle haben jetzt eine höhere mittlere kinetische Energie und Temperatur als die anderen. Diese Moleküle werden sich jetzt durch den Stab bewegen und ihre kinetische Energie allmählich an die anderen Moleküle abgeben. Der Prozess und auch

der weitere Rechenweg ist völlig analog zur Diffusion. Wir fragen jetzt nach der Wärmeenergie, die die Elektronen beim Durchtritt durch eine Fläche  $A$  bei  $x = x_0$  abgeben bzw. aufnehmen.

Man findet:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -\frac{1}{6} \cdot A \cdot v_{th} \cdot 2l \cdot n(x) \cdot \frac{dE}{dx}. \quad (6.76)$$

Mit  $E = \frac{1}{2} \tilde{f} k_B T$  folgt hieraus:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -\frac{1}{6} A v_{th} 2l \cdot n(x) \frac{dU}{dx} = \frac{n}{6} A v_{th} l \cdot n(x) \tilde{f} k_B \frac{dT}{dx} = -\lambda_w A \frac{dT}{dx} \quad (6.77)$$

mit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_w = \frac{1}{6} \tilde{f} k_B n v_{th} l$ . Führt man hier noch die Wärmekapazität pro Volumeneinheit  $C = \frac{\tilde{f}}{2} k_B n$  ein, so ergibt sich:

$$\lambda_w = \frac{1}{3} C v_{th} l \quad (6.78)$$

Mit der Definition eines Wärmestroms  $J_q = \Delta Q / \Delta t$  bzw. einer Wärmestromdichte  $j_q = J_q / A$  erhält man:

$$j_q = -\lambda_w \frac{dT}{dx} \quad (6.79)$$

bzw. in 3D:  $\vec{j}_q = -\lambda_w \text{grad} T$ .

## Wärmeleitung in Festkörpern

In elektrisch isolierenden Festkörpern erfolgt die Wärmeleitung über die Schwingungen des Kristallgitters. Nach den Gesetzen der Quantenmechanik zeigt sich, dass man diesen Schwingungen Quanten (die "Phononen") zuordnen kann, ähnlich wie die Photonen die Quanten des Lichts darstellen. Diese Phononen lassen sich ihrerseits als Gas behandeln, so dass man wiederum ähnliche Gesetze der Wärmeleitung erhält wie im Fall der Gase.

Bei Metallen können sich Elektronen frei bewegen. Die Wärmeausbreitung geschieht z. T. über die Phononen, zum überwiegenden Teil aber durch die Elektronen, die sich extrem schnell (bis zu einigen % der Lichtgeschwindigkeit) durch das Metall bewegen können. Die Wärmeleitfähigkeit von Metallen ist daher meist sehr hoch.

Im stationären Gleichgewicht (ein Ende eines Metallstabs der Länge  $L$  wird auf der Temperatur  $T_1$  gehalten, das andere auf  $T_2$ ) variiert Ändert sich die Temperatur praktisch linear über den Stab. Es gilt dann:  $j_q = -\lambda_w \frac{T_2 - T_1}{L}$ . Wir demonstrieren diesen linearen Verlauf an einem Cu-Stab, der sich im Vakuum befindet.

Tabelle 6.9 vergleicht die Wärmeleitfähigkeit einiger Substanzen bei 300 K,

Offensichtlich sind Metalle die besten Wärmeleiter. Die meisten Isolatoren, Gase und Flüssigkeiten leiten die Wärme dagegen deutlich schlechter.

Substanz	$\lambda_W$ [W/mK]	Substanz	$\lambda_W$ [W/mK]
Aluminium	233	Wasser	0.6
Eisen	70	Polystyrol	0.15
Kupfer	384	Wolle	0.04
Quarzglas	1.3 Holz	0.18	
Laborglas	1	Luft	0.25

Tabelle 6.9: *Wärmeleitfähigkeit einiger Substanzen bei 300 K*

### Weitere Mechanismen des Wärmetransports

Abschließend seien hier einige weitere Mechanismen des Wärmetransports angegeben. Bereits angesprochen hatten wir den Wärmetransport durch **Verdampfen** aus einer Flüssigkeit. In Flüssigkeiten und Gasen ist der Wärmetransport über die **Konvektion** sehr effektiv. Das warme Gas bzw. die warme Flüssigkeit steigt von der erwärmten Stelle auf, kühlt beim Aufsteigen allmählich ab und sinkt schließlich wieder zum Gefäßboden herab. Bei allen Körpern ist der Wärmetransport durch elektromagnetische Strahlung (Photonen) sehr wichtig. Hierbei steigt die von einem Körper der Temperatur  $T$  abgestrahlte Energie proportional zu  $T^4$ . Das Maximum dieser Wärmestrahlung liegt für einen ca. 30°C heißen Körper im Infraroten und für einen über 1000°C heißen Körper im Sichtbaren (Glühen). Diesen Effekt hatten wir bereits im Zusammenhang mit Pyrometern besprochen.

Eine Anwendung nahezu aller genannten Wärmetransportmechanismen findet man bei der Thermoskanne bzw. einem Dewar.

- Um den Inhalt des Gefäßes thermisch von der Außenwelt zu isolieren, ist dieses zunächst aus einem doppelwandigen schlecht wärmeleitenden Festkörper (z. B. Glas) hergestellt.
- Das Volumen zwischen den beiden Behältern ist evakuiert, um v. a. den Wärmetransport durch Konvektion zu unterbinden.
- Die Gefäßwände sind verspiegelt, um die Wärmestrahlung zu minimieren.
- Schließlich sollte ein Deckel die Thermoskanne abschließen. Dadurch wird die Abkühlung durch Verdampfung verringert.

