



universität
uulm



Vorlesungsskript

PHYS2100.0 Wärmelehre

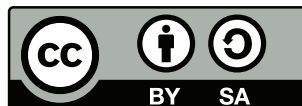
Bachelor Physik

Bachelor Wirtschaftsphysik

Lehramt Physik

Othmar Marti
Institut für Experimentelle Physik
Universität Ulm

veröffentlicht unter



[Lizenzinformationen](#)

3. März 2022

*«Auskünfte aus erster Hand gibt nur die Natur selbst.
Sie ist also zu befragen, will man nicht zeitlebends am
Krückstock von Autoritäten humpelnd lernen.»*

Roger Bacon, Mönch zu Oxford, 13. Jh.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	9
1.1. Lizenzinformationen	9
1.2. Dank	10
1.3. Literaturhinweise	10
2. Wärmelehre	11
2.1. Wärmeenergie und Temperaturen	11
2.1.1. 0. Hauptsatz	12
2.1.2. Gleichverteilungssatz	13
2.1.3. Thermometer	16
2.1.4. Freiheitsgrade in der Wärmelehre	17
2.1.5. Wärmekapazität	18
2.2. Kinetische Gastheorie	19
2.3. Der erste Hauptsatz	22
2.4. Wärmekapazität bei konstantem Druck	24
2.4.1. Adiabatenexponent	25
2.4.2. Zustandsdiagramme	26
2.5. Maxwell-Verteilung	29
2.6. Stöße von Molekülen, Brownsche Bewegung	33
2.6.1. Mittlere freie Weglänge	33
2.6.2. Brownsche Bewegung	36
2.7. Boltzmannverteilung und Diffusion	38
2.7.1. Diffusion	39
2.7.2. Diffusionsgleichgewicht im Gravitationsfeld	41
2.8. Wärmekraftmaschinen	43
2.8.1. Otto-Motor	43
2.8.2. Carnot-Maschine	46
2.9. Wärmeleitung	48
2.9.1. Lineare Wärmeleitung	49
2.9.2. Wärmeübertrag	51
2.9.3. Wärmeleitung in einem Gas	52
2.10. Der zweite Hauptsatz	55
2.10.1. Beispiel für Perpetuum Mobile	55
2.10.1.1. Reusenmaschine	55
2.10.1.2. Ratschenmaschine nach Feynman	56
2.10.1.3. Perpetuum Mobile mit Wechselstrom-Elektromotor	57
2.10.1.4. Ideale Diode	57
2.10.2. Entropie, Statistische Deutung	58
2.10.2.1. Was sind Mikrozustände?	58
2.10.2.2. Grundpostulat der statistischen Physik	59
2.10.2.3. Makrozustände	59

2.10.2.4. Angabe des Zustandes eines Systems	61
2.10.3. Energie und Wahrscheinlichkeit	64
2.10.3.1. Zustandsdichte des idealen Gases	65
2.10.4. Gleichgewicht von Systemen	67
2.10.4.1. Beispiel: Überströmversuch	70
2.11. Wärmereservoir	72
2.12. Wie breit ist das Maximum der Zustandsfunktion?	74
2.13. Anzahl Zustände und externe Parameter	77
2.13.1. Gleichgewicht bei veränderbarem Teilvolumen	79
2.14. Eigenschaften der Entropie, dritter Hauptsatz	81
2.14.1. Verhalten der Entropie beim Temperaturnullpunkt	84
2.14.2. Wärmekapazitäten in der Nähe des Temperaturnullpunktes	85
2.14.3. Wirkungsgrad bei $T = 0 \text{ K}$	86
2.15. Anwendung auf das ideale Gas	86
2.16. Mischungsentropie	87
2.16.1. Bestimmung von Entropiedifferenzen	89
2.17. Extensive und intensive Variablen	90
2.18. Relationen zwischen thermodynamischen Größen	91
2.18.1. Relationen zwischen S , U , V , T , p	92
2.19. Maxwellrelationen für homogene Substanzen	93
2.19.1. Abgeleitet aus der inneren Energie	93
2.19.2. Abgeleitet aus der Enthalpie	94
2.19.3. Abgeleitet aus der freien Energie	95
2.19.4. Abgeleitet aus der freien Enthalpie	96
2.19.5. Zusammenfassung der Maxwellrelationen	97
2.19.6. Die vier thermodynamischen Potentiale	97
2.19.7. Gleichgewichte und thermodynamische Potentiale	100
2.19.7.1. Illustration der Idee mit dem Feder-Masse-Pendel im Schwerfeld	100
2.20. Allgemeine Formel für spezifische Wärmen	104
2.20.1. Volumenabhängigkeit von C_V	106
2.20.2. Volumen- und Temperaturabhängigkeit der inneren Energie	107
2.21. Anwendung auf das van-der-Waals-Gas	108
2.21.1. Einfluss des Eigenvolumens	109
2.21.1.1. Einfluss der gegenseitigen Anziehung	110
2.21.1.2. van-der-Waals-Zustandsgleichung mit reduzierten Variablen	115
2.22. Joule-Thomson-Effekt	116
2.22.1. Überströmversuch im Gleichgewicht	119
2.22.1.1. Inversionstemperatur für van der Waals -Gase	122
2.22.2. Anwendung des Joule-Thomson-Effektes	124
2.22.2.1. Betrachtung mit Viralkoeffizienten	124
2.23. Aggregatzustände	127
2.23.1. Verdampfungsenergie und Steigung der Dampfdruckkurve	128
2.23.2. Arrhenius-Darstellung	130
2.23.3. Koexistenz von Festkörper und Flüssigkeit	131
2.23.4. Phasenregel von Gibbs	131

2.24. Mehrstoffsysteme, Lösungen	132
2.24.1. Mischung von idealen Gasen	132
2.24.1.1. Wärmekapazitäten von Gemischen aus idealen Gasen	133
2.24.2. Reversible Entmischung	134
2.24.3. Entropiezunahme und Diffusion	135
2.24.4. Entropie bei Mehrstoffsystemen	136
2.24.5. Chemische Potentiale und weitere Maxwellrelationen	138
2.24.6. Zweiphasensystem als Zweikomponentensystem	140
2.25. Chemische Reaktionen	141
2.25.1. Reaktionsenthalpie	144
2.26. Osmose	146
2.27. Mischungen	147
2.27.1. Hebelgesetz	149
2.27.2. Kategorisierung von Diagrammen	150
2.27.2.1. Zwei mischbare Komponenten	150
2.27.2.2. Zwei Komponenten, beliebig mischbar, Punkt gleicher Konzentration	151
2.27.2.3. Zwei Komponenten, kritischer Punkt	152
2.27.2.4. Zwei Komponenten, kritischer Punkt, Mischungslücke	152
2.27.2.5. Beliebige Mischbarkeit in der Flüssigkeit, bedingte Mischbarkeit der Festkörper	154
2.27.2.6. keine Mischbarkeit im festen Zustand	155
2.27.2.7. Mischbarkeit fest und flüssig verschieden	156
2.27.2.8. Keine Mischbarkeit im festen Zustand, Mischungslücke in Flüssigkeit	156
A. Begriffe	159
B. Skalarprodukt und Vektorprodukt in kartesischen Koordinaten	171
C. Differentiation und Integration	173
C.1. Differentiationsregeln	174
C.2. Differentiation einfacher Funktionen	175
C.3. Taylorreihe und Reihen	176
C.4. Einige Reihen	177
C.5. Ableitungen in drei Dimensionen	178
C.5.1. Gradient in kartesischen Koordinaten	178
C.5.2. Divergenz in kartesischen Koordinaten	179
C.5.3. Rotation in kartesischen Koordinaten	180
D. Identitäten mit Vektorprodukt, Gradient, Divergenz und Rotation	183
E. Rechnen mit Integralen	185
E.1. Unbestimmte Integrale	186
E.2. Berechnung von Linienintegralen	188
E.3. Berechnung der Fläche unter der Gausskurve	188
E.4. Mittlerer Geschwindigkeitsbetrag der Maxwell-Boltzmann-Verteilung	189

F. Umrechnungen zwischen Koordinatensystemen	191
F.1. Vom kartesischen ins sphärische System	192
F.2. Vom sphärischen ins kartesische System	192
F.3. Vom kartesischen ins zylindrische System	192
F.4. Vom zylindrischen ins kartesische System	193
F.5. Vom sphärischen ins zylindrische System	193
F.6. Vom zylindrischen ins sphärische System	193
G. Geschwindigkeiten und Beschleunigungen in Kugelkoordinaten	195
G.1. Geschwindigkeiten	197
G.2. Beschleunigung	199
G.2.1. Interpretation	204
H. Berechnungen in ebenen schiefwinkligen Dreiecken	207
I. Mittelung über den Stossquerschnitt	209
J. Umrechnungen: Harmonischer Oszillator	211
K. Umrechnung von thermodynamischen Funktionen	213
Liste der Experimente	219
Abbildungsverzeichnis	223
Tabellenverzeichnis	225
Referenzen	232

1. Einleitung

1.1. Lizenzinformationen

Diese Skript wird unter der Creative Commons Lizenz CC-BY-SA 4.0 veröffentlicht. Dies heisst,

- Sie dürfen das Werk ganz oder in Teilen in allen denkbaren Formaten weiter verwenden, vervielfältigen und weiterverbreiten
- das Werk oder Teile davon neu zusammenstellen, verändern und darauf weitere Werke aufbauen,

sofern Sie

- den Namen der Verfassers dieses Werkes sowie deren Institution, die Universität Ulm, nennen und angemessene Rechte- und Urheberrechtsangaben machen, einen Link zur Lizenz beifügen und angeben, ob Sie Änderungen vorgenommen haben. Dabei darf nicht der Eindruck entstehen, die Verfasser oder die Universität Ulm würden Sie oder Ihre Nutzung unterstützen.
- Wenn Sie Dieses Werk oder Teile davon neu zusammenstellen, verändern und darauf weitere Werke aufbauen, dürfen Sie ihre Beiträge nur unter der gleichen Lizenz wie dieses Werk wie dieses Original verbreiten.

Sie dürfen insbesondere keine weiteren Einschränkungen einsetzen und auch keine technischen Verfahren wie z.B. DRM verwenden, die anderen Nutzern etwas untersagt oder daran hindert, das abgeleitete Werk nach dieser Lizenz zu nutzen. Der Lizenzgeber kann diese Freiheiten nicht widerrufen solange Sie sich an die Lizenzbedingungen halten.

Eine detaillierte Erklärung finden Sie unter

<http://www.uni-ulm.de/en/einrichtungen/e-learning/blog/article/was-sind-eigentlich-cc-lizenzen.html>

oder unter

<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

oder unter

<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>



Die CC-Icons und -Buttons  wurden unter der Lizenz CC BY von <http://creativecommons.org/about/downloads> veröffentlicht.

1.2. Dank

Ohne die hingebungsvolle ARBEIT des Entzifferns meiner Handschrift durch Tamar Stadter würde dieses Skript nicht existieren.

1.3. Literaturhinweise

Als Begleitliteratur zur Vorlesung können die Lehrbücher „Gerthsen Physik“ [Mes06], „Tipler, Physik“ [TM04] und „Giancoli, Physik“ [Gia06] verwendet werden. Als leichtere Einführung kann das Buch von Halliday [HRW03] dienen.

Zur Mathematik sind die Werke von Arfken und Weber [AW95] und das Internet-skript von Komma [Kom96] zu empfehlen. Mathematische Probleme und Formeln sind sehr schön im Bronstein [Bro+08] zusammengefasst.

Zum Aufarbeiten des gelernten Stoffes (nicht als Einsteigerliteratur) kann auch Kneubühls [Kne78] „Repetitorium der Physik“ empfohlen werden.

Die Geschichte der Physik ist von Simonyi [Sim90] hervorragend dargestellt.

Eine wunderbare Website zum Aufarbeiten Ihres Wissens ist Hyperphysics von R. Nave. Ergänzend gibt es vom gleichen Autor auch Hypermath.

In diesem Skript werden alle Vektoren fett gedruckt, d.h. $\mathbf{r} = \vec{r}$. Begriffe aus dem Index werden *kursiv* gedruckt.

2. Wärmelehre

2.1. Wärmeenergie und Temperaturen

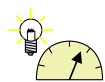
In vielen Experimenten beobachtet man, dass potentielle Energie oder kinetische Energie in Wärme umgewandelt werden kann. Beispiele hierfür sind der vollkommen plastische Stoss, Reibungswärme oder die Verlustleistung an Widerständen. Wenn in einer Dimension zwei Massen m_1 und m_2 mit den Geschwindigkeiten v_1 und v_2 plastisch aufeinander stossen, wird ein Teil der kinetischen Energie in Wärme und Deformation umgewandelt. Dieser Teil wird am einfachsten im Schwerpunktsystem berechnet. Die Schwerpunktschwindigkeit ist

$$v_s = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} \quad (2.1.1)$$

Im Schwerpunktsystem ist die kinetische Energie der beiden Massen

$$\begin{aligned} E_{kin,r} &= \frac{1}{2} m_1 (v_1 - v_s)^2 + \frac{1}{2} m_2 (v_2 - v_s)^2 \\ &= \frac{1}{2} m_1 \left(\frac{m_2 (v_1 - v_2)}{m_1 + m_2} \right)^2 + \frac{1}{2} m_2 \left(\frac{m_1 (v_2 - v_1)}{m_1 + m_2} \right)^2 \\ &= \frac{(m_1 + m_2) m_1 m_2}{2} \left(\frac{v_1 - v_2}{m_1 + m_2} \right)^2 \\ &= \frac{m_1 m_2}{2(m_1 + m_2)} (v_1 - v_2)^2 \end{aligned} \quad (2.1.2)$$

Im vollkommen plastischen Falle wird die Energie $E_{kin,r}$ in Deformation oder in Wärme umgewandelt.



Versuch 1: Versuch zur Vorlesung:

Umwandlung von Energie in Wärme (Versuchskarte TH-110)

Was ist Wärme? Demokrit in Griechenland stellte die Vermutung auf, dass Materie aus kleinsten, unteilbaren Teilchen bestehen würde. Beobachtungen mikroskopisch kleiner Partikel (Brown) führen zum Schluss, dass Flüssigkeiten und Gase aus noch viel kleineren Teilchen ($d \ll 1\mu m$) bestehen. Dabei sollen diese Teilchen in einer reinen Substanz die immer gleichen Massen m_i haben.

In (kristallinen) Festkörpern laufen hochfrequente Schallwellen (heute unter dem Namen Phononen bekannt). Schallwellen sind in jedem Falle an das Vorhandensein von Materie gebunden (im Vakuum gibt es keinen Schall).

Wärmeenergie ist kinetische Energie von Atomen oder Molekülen oder anderen Teilchen.

Jedes dieser Teilchen hat zur Zeit t die Geschwindigkeit $v_i(t)$ und damit die mittlere kinetische Energie

$$\langle E \rangle_t = \frac{1}{2} \langle m_i v^2 \rangle_t$$

Da alle Teilchen identisch sein sollen wird die mittlere kinetische Energie für alle Teilchen gleich sein.

Wie wird nun erreicht, dass alle Teilchen die gleiche kinetische Energie haben? Bei elastischen Stößen werden Energien neu verteilt. Im Mittel bewirken elastische Stöße, dass kinetische Energie vom schnelleren auf das langsamere Teilchen übertragen wird, Stossprozesse gleichen also die Energie aus.

2.1.1. 0. Hauptsatz

Die mittlere kinetische Energie pro Teilchen ist eine charakteristische Grösse für ein physikalisches System. Unter diesem System verstehen wir eine Anzahl gleicher oder unterschiedlicher Teilchen, die entweder als Punktmassen (ideales Gas) oder aber als ausgedehnte Körper verstanden werden.

Wenn wir zwei Systeme mit unterschiedlichen mittleren kinetischen Energien pro Teilchen in Kontakt bringen, wird Energie aus dem System mit der höheren mittleren kinetischen Energie in das andere System verschoben bis ein Gleichgewicht erreicht wird.

Aus dem Alltag wissen wir, dass wenn zwei Systeme mit unterschiedlicher Temperatur T in Kontakt gebracht werden, diese mit der Zeit die gleiche Temperatur erreichen. Das System mit der höheren Temperatur wird zu einer niedrigeren Temperatur abgekühlt, das kältere System erwärmt sich.

Postulat: die mittlere kinetische Energie pro Teilchen wird durch die Temperatur T beschrieben.

Die Temperatur T wird in Kelvin ($[T] = K$) oder Grad Celsius ($T = {}^{\circ}C$) gemessen. Dabei gilt

$$T_{\text{in } {}^{\circ}C} = T_{\text{in } K} - 273.15 \quad (2.1.3)$$

Bemerkung: Grad Celsius in englisch heisst „degree centigrade“.

Der nullte Hauptsatz beschreibt die Relation der Temperaturen dreier Systeme A , B und C .

Ist ein System A im thermischen Gleichgewicht mit einem System B und ist dieses System B im thermischen Gleichgewicht mit dem System C , so ist auch das System A im Gleichgewicht mit dem System C . Alle drei Systeme haben die gleiche Temperatur T .

2.1.2. Gleichverteilungssatz

In diesem Abschnitt wollen wir unter möglichst allgemeinen Annahmen Aussagen über die relative Häufigkeit mit der ein System im Energieintervall $[E, E + \delta E)$ zu finden ist. Diese Häufigkeit findet man, indem man viele System mit den gleichen Randbedingungen untersucht und dabei die Anzahl der Teilchen, die in das Energieintervall $[E, E + \delta E)$ fallen durch die Zahl aller Teilchen teilt. Die so erhaltene Funktion $f(E)$ heisst Energiedichte oder Energieverteilungsfunktion.

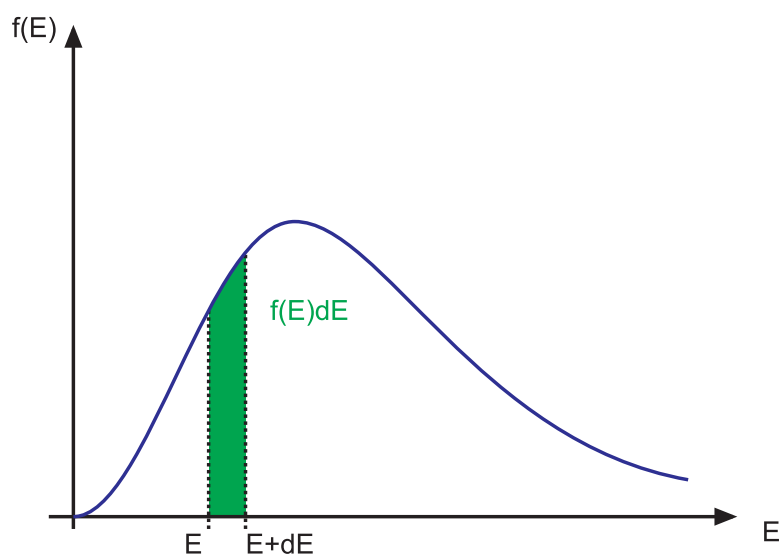


Abb. 2.1.: WAHRSCHEINLICKEITSDICHTE und Anzahl Teilchen in einem Energieintervall.

Die Abbildung 2.1 zeigt eine Energieverteilungsfunktion $f(E)$.

Sei $f(E)$ die Energieverteilungsfunktion d.h. in $(E, E + dE)$ gibt es $f(E) dE$ Teilchen. Wir betrachten nun den Stoss eines Teilchens aus dem Energieintervall $[E_1, E_1 + dE)$ mit einem Teilchen aus dem Energieintervall $[E_2, E_2 + dE)$.

Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen aus dem Intervall $[E_1, E_1 + dE)$ zu finden ist $f(E_1) dE$, die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen aus dem Intervall $[E_2, E_2 + dE)$ zu finden ist $f(E_2) dE$.

Die Wahrscheinlichkeit p_{vorher} , diese zwei Teilchen gleichzeitig zu finden ist

$$p_{\text{vorher}} = f(E_1) \cdot f(E_2) d^2 E$$

Nach dem Stoss befinden sich die Teilchen in neuen Energieintervallen $[E'_1, E'_1 + dE)$ und $[E'_2, E'_2 + dE)$. Hier ist die Wahrscheinlichkeit p_{nachher} für diesen Stoss

$$p_{\text{nachher}} = f(E'_1) \cdot f(E'_2) d^2 E$$

Die beiden Wahrscheinlichkeiten p_{vorher} und p_{nachher} beschreiben, wie wahrscheinlich es ist, zwei Teilchen in den jeweiligen Zuständen zu finden.

Physikalische Systeme bewegen sich immer in die Richtung grösserer Wahrscheinlichkeit.

Dies bedeutet, dass physikalische Systeme ohne äussere treibende Kraft sich nur

in die Richtung grösserer Wahrscheinlichkeit bewegen.

Ein thermodynamisches System, das heisst eine Anzahl (Ensemble) von Teilchen ist dann im Gleichgewicht, wenn Stösse von den ungestrichenen Energieintervallen in die gestrichenen gleich wahrscheinlich sind, wie Stösse aus den gestrichenen Energieintervallen in die ungestrichenen. Dies wird als Gleichung wie folgt ausgedrückt:

$$f(E_1) \cdot f(E_2) d^2E = f(E'_1) \cdot f(E'_2) d^2E$$

Da unser Argument unabhängig sein muss von der Breite des betrachteten Energieintervalls, kann man auch schreiben

$$f(E_1) \cdot f(E_2) = f(E'_1) \cdot f(E'_2) \quad (2.1.4)$$

Wenn die Energien E_1 und E_2 gegeben sind, können die Energien E'_1 und E'_2 nicht mehr ganz frei gewählt werden. Die Energieerhaltung bei einem ideal elastischen Stoss fordert:

$$E_1 + E_2 = E'_1 + E'_2 \quad (2.1.5)$$

Hätten wir keine elastischen Stösse, würde dies bedeuten, dass die Teilchen (Atome oder Moleküle) ihre innere Struktur verändern. Zum Beispiel könnten Schwingungen angeregt werden, oder es könnten chemische Reaktionen ausgelöst werden. Im Weiteren wollen wir annehmen, dass Stösse elastisch ablaufen.

Die eine Endzustandsenergie, E'_1 , kann im Intervall $[0, E_1 + E_2]$ frei gewählt werden. E'_2 ist dann gegeben.

Wenn wir nun in Gedanken E_1 und E_2 festhalten und E'_1 im erlaubten Intervall variieren, sehen wir, dass bei gegebener Summe $E_1 + E_2$ das Produkt der Wahrscheinlichkeiten und damit auch der Wahrscheinlichkeitsdichten konstant sein muss. Es kann also nur von $E_1 + E_2$ abhängen.

$$f(E_1) \cdot f(E_2) = f(E_1 + E_2) \quad (2.1.6)$$

Welche mathematische Funktion hat die Eigenschaft, dass das Produkt der Funktion zweier Argumente gleich der Funktion der Summe dieser Argumente ist? Wir erkennen sie sofort, wenn wir Gleichung (2.1.6) logarithmieren.

$$\ln(f(E_1) \cdot f(E_2)) = \ln(f(E_1)) + \ln(f(E_2)) = \ln(f(E_1 + E_2))$$

Wir sehen also, dass $\ln(f)(E)$ eine lineare Funktion ist. Das heisst $f(E)$ muss die Exponentialfunktion sein.

$$f(E_1) = Ae^{-\frac{E_1}{B}} \quad (2.1.7)$$

B ist zuerst eine Konstante mit der Dimension der Energie, die das Argument der Exponentialfunktion dimensionslos macht.

Der Vorfaktor A kann über die Normierungsbedingung

$$1 = \int_0^{\infty} f(E) dE = \int_0^{\infty} A e^{-\frac{E}{B}} dE = A B$$

Also ist $A = \frac{1}{B}$. Die mittlere Energie berechnet sich aus (Integraltafel [E.1](#))

$$\langle E \rangle = \int_0^{\infty} E f(E) dE = \int_0^{\infty} \frac{E}{B} e^{-\frac{E}{B}} dE = B \quad (2.1.8)$$

Offensichtlich muss in ein und demselben thermodynamischen System B gleich sein.

$$B = \langle E \rangle_{\text{alle Teilchen}} \quad (2.1.9)$$

Weiter sehen wir, dass wir kein System im Zustand unendlicher Energie finden werden.

Die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung

$$f(E) = e^{-E/B}$$

heisst **BOLTZMANNVERTEILUNG**.

Die Funktion $f(E)$ hat für $B = 0$ bei $E = 0$ einen unbestimmten Wert. Überall sonst ist $f(E) = 0$. Das bedeutet, dass damit jegliche Bewegung gestoppt ist. Man definiert nun, dass die Temperatur proportional zur mittleren kinetischen Energie der Gasteilchen sein soll

Temperatur: Mass für die mittlere kinetische Energie der Teilchen

An diesem Punkt müssen wir aufpassen. Wir haben bei der Berechnung der Mittelwerte in Gleichung (2.1.8) uns keine Gedanken gemacht, dass die kinetische Energie ja von der vektoriellen Grösse Geschwindigkeit \mathbf{v} abhängt. Unsere Überlegung war richtig, der Vorfaktor des Resultates muss jedoch diskutiert werden (siehe Abschnitt 2.5). Genauere Rechnungen zeigen, dass

Boltzmannverteilung

$$f(E) = \frac{1}{kT} e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2.1.10)$$

Boltzmannkonstante $k = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Mittlere kinetische Energie

$$E_{\text{translation}} = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (2.1.11)$$

Die Temperatur Temperatur wird in **KELVIN** gemessen (nicht in Grad Kelvin!). Aus der Boltzmannverteilung Gleichung (2.1.10) folgt, dass es einen absoluten TEMPERATURNULLPUNKT gibt.

Kelvin	Celsius	Bemerkungen
0 K	-273.15 °C	absoluter Nullpunkt
273.15 K	0 °C	Schmelztemperatur Eis unter Normaldruck
273.16 K	0.01 °C	Tripelpunkt Wasser: Definiert die Kelvin-Skala
373.15 K	100 °C	Siedepunkt des Wassers unter Normaldruck

Tab. 2.1.: Vergleich der Kelvin mit der Celsius-Skala

Anwendung: Die Ausströmgeschwindigkeit eines gases ins Vakuum ist im Mittel

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = v_{th} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Dabei ist die Schallgeschwindigkeit c kleiner als die mittlere thermische Ausströmgeschwindigkeit $c < v_{th}$. Dies ist verständlich, da bei einer Schallwelle die Störung lokal ungerichtet mit v_{th} in die Ausbreitungsrichtung transportiert wird.

2.1.3. Thermometer

Üblicherweise wird die temperaturabhängige Länge eines Objektes zur Temperaturmessung ausgewertet.

$$\ell = \ell_0 (1 + \alpha T) \quad (2.1.12)$$

Hier ist α der Ausdehnungskoeffizient des Materials. Typische Ausdehnungskoeffizienten liegen im Intervall

$$10^{-6} \frac{1}{K} < \alpha < 10^{-5} \frac{1}{K}$$

2.1.4. Freiheitsgrade in der Wärmelehre

In der Gleichung (2.1.11) steht der Vorfaktor $\frac{3}{2}$ vor kT . Dieser Vorfaktor hängt von den Freiheitsgraden der Bewegung ab. Was ist ein Freiheitsgrad?

Die Geschwindigkeit im Raum wird durch einen dreidimensionalen Vektor \mathbf{v} gegeben. Wenn der Betrag der Geschwindigkeit $|\mathbf{v}| = v$ gegeben ist, können von den drei Komponenten v_x , v_y und v_z noch zwei (in Grenzen) frei gewählt werden, da gilt

$$v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2 = \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}$$

Insgesamt sind also **3 Werte** frei wählbar. In der Sprache der Thermodynamik (Wärmelehre heisst dies, dass **3 Freiheitsgrade** existieren. jede Punktmasse hat also drei Freiheitsgrade.

Ausgedehnte Körper wie zum Beispiel ein H_2O -Molekül können im Raum rotiert werden. Diese Rotation kann durch die **3 EULERWINKEL** beschrieben werden¹. Neben den drei Freiheitsgraden der Translation existieren also bis zu drei Freiheitsgrade der Rotation. \Rightarrow 3 Freiheitsgrade (wenn

Anzahl Atome	Freiheitsgrade
1	3
2	5
3 und mehr in einer Linie	5
3 und mehr sonst	6

Tab. 2.2.: Anzahl Freiheitsgrade

Weitere Freiheitsgrade kommen hinzu, wenn die Schwingungen in den Molekülen mitberücksichtigt werden. Die quantenmechanische Betrachtung zeigt, dass bei tiefen Temperaturen diese Schwingungsfreiheitsgrade nicht angeregt werden können. Ähnlich verhält es sich mit den Freiheitsgraden die zu Rotationen um Molekülbindingen gehören.

Das ursprüngliche Argument, dass Stöße zwischen punktförmigen Gasatomen zum Erreichen eines energetischen Gleichgewichtszustandes notwendig sind, gilt für **alle** Freiheitsgrade.

Das ÄQUIPARTITIONSGESETZ besagt, dass die mittlere Energie pro Freiheitsgrad für alle Freiheitsgrade unabhängig von ihrem Charakter gleich ist.

$$\begin{aligned} E_{\text{Freiheitsgrad}} &= \frac{1}{2}kT \\ E_{\text{Molekül}} &= \frac{f}{2}kT \end{aligned} \quad (2.1.13)$$

wobei f die Anzahl der Freiheitsgrade ist.

¹Die Eulerwinkel werden zum Beispiel in meinem Skript zur Vorlesung Mechanik [\[Mar14\]](#) erklärt.

2.1.5. Wärmekapazität

Wir haben gesehen, dass die Energie pro Molekül

$$E_{\text{Molekül}} = \frac{f}{2} kT$$

ist. Um die Temperatur also um ΔT zu erhöhen, brauchen wir die Energie

$$\Delta E_{\text{Molekül}} = \frac{f}{2} k \Delta T \quad (2.1.14)$$

Ein Gasvolumen mit der Masse M aus Molekülen der Masse m beinhaltet dann

$$n = \frac{M}{m}$$

Moleküle. Die zur Temperaturerhöhung notwendige Energie ist also

$$\Delta E = \frac{M}{m} \frac{f}{2} k \Delta T = C \Delta T$$

Die Grösse C ist die Wärmekapazität des Körpers

$$C_V = \frac{Mf}{2m} k \quad (2.1.15)$$

Der index $_V$ besagt, dass dabei das Volumen des Körpers konstant gehalten wird. Dies ist wichtig, da sonst die Druckarbeit in der Energiebilanz mit berücksichtigt werden müsste. Die Einheit der Wärmekapazität ist

$$[C_V] = \frac{J}{K}$$

Bezieht man die Wärmekapazität auf die Masse M des Körpers, so spricht man von der spezifischen Wärmekapazität c_V

$$c_V = \frac{fk}{2m} \quad (2.1.16)$$

Die Einheit der spezifischen Wärmekapazität ist

$$[c_V] = \frac{J}{kg \, K} = \frac{m^2}{s^2 K}$$

In der Thermodynamik ist es üblich, mit molaren Grössen zu rechnen. Die AVOGADRO-ZAHL

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \, \text{mol}^{-1} \quad (2.1.17)$$

gibt an, wie viele Teilchen in einem MOL drin sind. Ein **mol** ist die Anzahl Atome des Isotops ^{12}C , die in $0.012 \, \text{kg}$ dieser Substanz drin ist. ^{12}C selber hat per Definition das Atomgewicht $12 \, u$. Die Einheit

$$u = \frac{0.012 \, \text{kg}}{N_A} = 1.99 \cdot 10^{-26} \, \text{kg}$$

Die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist dann

$$c_{V,mol} = N_A \frac{f}{2} k \quad (2.1.18)$$

Bei einem Festkörper ist die Anzahl Freiheitsgrade $f = 6$. Dann ist

$$c_{V,mol} = 3N_A k = 25 \frac{J}{mol \cdot K} \quad (2.1.19)$$

Diese Gleichung ist bekannt unter dem Namen GESETZ VON DULONG-PETIT. Bei Gasen unterscheidet man die Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_V und die Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p . C_p unterscheidet sich von C_V , da sie die Kompressionsarbeit enthält.

In der Regel sind sowohl $C_V(T)$ und $C_p(T)$ wie auch die davon abgeleiteten molaren und spezifischen Wärmekapazitäten Funktionen der Temperatur T .

2.2. Kinetische Gastheorie

Die kinetische Gastheorie berechnet für System ausser in Stößen nicht wechselwirkender Teilchen thermodynamische Grössen aus den Bewegungseigenschaften. Wir nehmen an, dass Gase aus einzelnen sich ungeordnet bewegenden Teilchen bestehen.

Die Orte der Teilchen sind weniger relevant. Deshalb konzentrieren wir uns auf die Geschwindigkeiten. Ein einzelnes Teilchen hat die vektorielle Geschwindigkeit

$$\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z) \quad (2.2.1)$$

wobei

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (2.2.2)$$

Dabei bedeutet zum Beispiel v_x die Geschwindigkeitskomponente entlang der x -Koordinate (die durch den Einheitsvektor \mathbf{e}_x repräsentiert wird).

$$v_x = \mathbf{v} \cdot \mathbf{e}_x$$

Jedes Atom (oder Molekül) hat seine eigene Geschwindigkeit v_x , die auch mit der Zeit variieren kann. Charakterisiert wird die Geschwindigkeitsverteilung, das heisst, die Wahrscheinlichkeit, eine bestimmte Geschwindigkeit zu finden, durch statistische Kennzahlen wie den Mittelwert, den Mittelwert des Geschwindigkeitsbetrages und den Mittelwert des Geschwindigkeitsquadrates

$$\langle v_x \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{x,i}, \quad \langle |v_x| \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |v_{x,i}| \quad \text{und} \quad \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{x,i}^2$$

Da die Koordinaten x , y und z gleichwertig sind, gilt

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle \quad (2.2.3)$$

Aus Gleichung (2.2.2) folgt auch, dass die entsprechenden Mittelwerte summiert werden, um den Mittelwert $\langle v^2 \rangle$ zu bekommen.

$$\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle = 3 \langle v_y^2 \rangle = 3 \langle v_z^2 \rangle \quad (2.2.4)$$

Nach Känzig[Kän78] muss man berücksichtigen, dass der Betrag der Geschwindigkeit $|v_x|$ durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung $w(|v_x|)$ beschrieben wird, wobei $\int_0^\infty w(|v_x|) d|v_x| = 1$ ist.

Stösst nun ein Atom (oder Molekül) elastisch mit der Wand, die bei $x = 0$ senkrecht zu e_x steht, so ist nach Newton die Kraft dieses Stosses aus dem Gesetz für Kraftstösse für ein Teilchen der Masse m , das mit v_x sich auf die Wand zu bewegt

$$\begin{aligned} \int_{t_{\text{vor Stoss}}}^{t_{\text{nach Stoss}}} F_x(t) dt &= \int_{t_{\text{vor Stoss}}}^{t_{\text{nach Stoss}}} \frac{dp_x(t)}{dt} dt = \int_{p_x(t)|_{t_{\text{vor Stoss}}}}^{p_x(t)|_{t_{\text{nach Stoss}}}} dp_x(t) \\ &= p_x(t)|_{t_{\text{nach Stoss}}} - p_x(t)|_{t_{\text{vor Stoss}}} \\ &= mv_x(t)|_{t_{\text{nach Stoss}}} - mv_x(t)|_{t_{\text{vor Stoss}}} = -2mv_x \quad (2.2.5) \end{aligned}$$

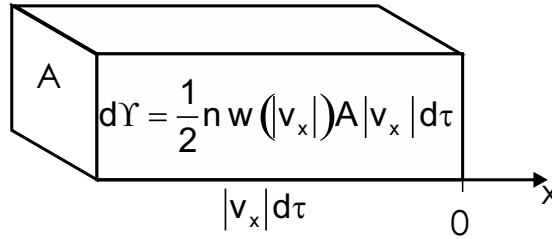


Abb. 2.2.: Berechnung des Impulsübertrages auf die Wand

Welche Teilchen können mit der Wand stossen? Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Intervall der Geschwindigkeitsbeträge $[v_x, v_x + dv_x]$ zu finden, ist $w(|v_x|) d|v_x|$. Diese Teilchen stossen im Zeitintervall dt mit der Wand, wenn sie in einer Schicht der Dicke $|v_x| dt$ vor der Wand liegen. Da wir mit Geschwindigkeitsbeträgen gerechnet haben, trifft nur die Hälfte der Teilchen die Wand. Um die auf der Fläche A in der Zeit $d\tau$ auftretende Anzahl $d\Upsilon$ der Teilchen zu berechnen, benötigen wir noch die Teilchendichte n .

$$d\Upsilon = \frac{1}{2} n w(|v_x|) d|v_x| A |v_x| d\tau$$

Die Mittelung über alle Kraftstösse ergibt die gemittelte Kraft

$$\left| d\Upsilon \left\langle \int_{t_{\text{vor Stoss}}}^{t_{\text{nach Stoss}}} F_x(t) dt \right\rangle \right| = \langle F_x \rangle d\tau \quad (2.2.6)$$

Aus (2.2.5) wissen wir aber auch, dass

$$\left| d\Upsilon \left\langle \int_{t_{\text{vor Stoss}}}^{t_{\text{nach Stoss}}} F_x(t) dt \right\rangle \right| = 2d\Upsilon m \langle |v_x| \rangle = \frac{2}{2} n w(|v_x|) d|v_x| A |v_x| d\tau m \langle |v_x| \rangle$$

$$= nm w(|v_x|) d|v_x| A |v_x|^2 d\tau = \langle F_x \rangle d\tau \quad (2.2.7)$$

ist. Die Teilchen im Intervall der Geschwindigkeitsbeträge $[v_x, v_x + dv_x]$ tragen

$$dp = \frac{\langle F_x \rangle}{A} = nmw(|v_x|) |v_x|^2 d|v_x| \quad (2.2.8)$$

zum Druck bei. Dabei ist $w(|v_x|)$ die Gewichtsfunktion. Der Druck wird

$$p = \int dp = \int_0^\infty nm w(|v_x|) |v_x|^2 d|v_x| = nm \int_0^\infty w(|v_x|) |v_x|^2 d|v_x| \quad (2.2.9)$$

Nun ist aber nach der Definition gewichteter Mittelwerte

$$\int_0^\infty w(|v_x|) |v_x|^2 d|v_x| = \langle |v_x|^2 \rangle \quad (2.2.10)$$

Aus (2.2.9), (2.2.10) und (2.2.4) erhalten wir

$$p = nm \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle \quad (2.2.11)$$

Dabei haben wir verwendet, dass für reelle Zahlen $|v_x|^2 = v_x^2$ ist. Gleichung (2.2.11) ist bekannt unter dem Namen **GRUNDGLEICHUNG VON D. BERNOULLI**.

Wir wissen, wie das zeitliche Mittel $\langle v^2 \rangle_t$ mit der kinetischen Energie zusammenhängt.

$$\langle E_{kin} \rangle_t = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle_t = \frac{3}{2} kT$$

Mit dieser Gleichung wird Gleichung (2.2.11)

$$p = n kT \quad (2.2.12)$$

Schreiben wir die Teilchendichte $n = \frac{N}{V}$ aus, bekommen wir

$$pV = NkT \quad (2.2.13)$$

die Zustandsgleichung des idealen Gases.

Bitte beachten Sie, dass wir in der Herleitung die folgenden Annahmen gemacht hatten:

- Es gibt keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen.
- Die Teilchen sind punktförmig, haben also kein **EIGENVOLUMEN**

- Die Teilchen stoßen elastisch miteinander.

In der Wärmelehre ist es auch üblich, die ideale Gaskonstante

$$R = N_A k = 8.31 \text{ J/mol/K} \quad (2.2.14)$$

zu verwenden. Gleichung (2.2.13) lautet dann

$$pV = \nu RT \quad (2.2.15)$$

wobei ν die Anzahl Mole, auch Molzahl genannt, ist.

Aus dem Gesetz für das ideale Gas, Gleichung (2.2.13) bekommt man drei weitere Gesetze

Gesetz von Boyle-Mariotte	$p \propto \frac{1}{V}$	$(T = \text{const.})$	(2.2.16)
---------------------------	-------------------------	-----------------------	----------

Gesetz von Gay-Lussac	$p \propto T$	$(V = \text{const.})$	(2.2.17)
-----------------------	---------------	-----------------------	----------

Gesetz von Charles	$V \propto T$	$(p = \text{const.})$	(2.2.18)
--------------------	---------------	-----------------------	----------

Diese drei Gesetze sind älter als das ideale Gasgesetz Gleichung (2.2.13). deshalb werden sie häufig vor diesem behandelt. Es ist jedoch müssig, diese Gesetze zu lernen, sie sind einfache Folgerungen aus dem idealen Gasgesetz.

2.3. Der erste Hauptsatz

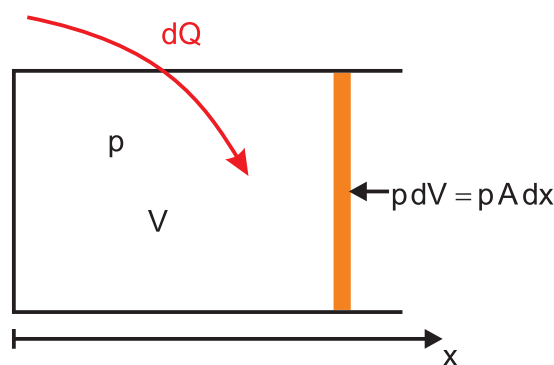


Abb. 2.3.: Mechanische Arbeit und Wärmezufuhr erhöhen die innere Energie U

Die zur Temperatur proportionale Energie wird in der Regel INNERE ENERGIE U genannt. Für ein ideales Gas ist die innere Energie U proportional zur kinetischen Energie E_{kin} .

Die innere Energie kann um dU geändert werden, indem die Wärmemenge δQ zugeführt oder indem die mechanische Arbeit δW an dem System geleistet wird.

ERSTER HAUPTSATZ

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2.3.1)$$

$\delta Q > 0$	die dem System zugeführte Wärmeenergie
$\delta Q < 0$	die vom System abgegebene Wärmeenergie
$\delta W > 0$	die dem System zugeführte mechanische Arbeitsleistung
$\delta W < 0$	die vom System abgegebene mechanische Arbeit (negativ, da Verlust)
dU	die innere Energie des Systems

Tab. 2.3.: Bedeutung der Symbole im ersten Hauptsatz**Bemerkung zur Notation:**

In der Wärmelehre (Thermodynamik unterscheidet man bei differentiellen Grössen, ob es Differentiale von Zustandsfunktionen sind (z. B. dU) oder von Grössen, die den Zustand eines Systems nicht beschreiben (z. B. δW). Wenn Teilchenzahl und Temperatur gegeben sind, ist auch die innere Energie definiert. Die mechanische Arbeit andererseits charakterisiert das thermodynamische System nicht, da sie je immer nur eine Änderung darstellen kann.

Andererseits kann die Änderung der inneren Energie über die Wärmekapazität ausgedrückt werden.

$$dU = \nu c_{V,mol} dT$$

Bei Gasen kann die mechanische Arbeit einfach spezifiziert werden

$$\delta W = -p dV \quad (2.3.2)$$

da eine Verkleinerung des Volumens (negatives dx oder dV) eine Vergrößerung der inneren Energie bewirkt. In der Sprache der Mathematik ist $1/p$ der integrierende Faktor zu δW .

$$dV = -\frac{\delta W}{p}$$

Der erste Hauptsatz heisst also auch

$$dU = \delta Q - p dV \quad (2.3.3)$$

oder auch

$$\delta Q = dU + p dV \quad (2.3.4)$$

Bei einem idealen Gas erhält man auch

$$dQ = c_{V,mol} \nu dT + p dV \quad (2.3.5)$$

2.4. Wärmekapazität bei konstantem Druck

Aus dem idealen Gasgesetz (Gleichung (2.2.13)) folgt bei konstantem Druck p und Teilchenzahl N , dass

$$p dV = Nk dT = \nu R dT$$

ist.

Der erste Hauptsatz (Gleichung (2.3.1)) besagt, dass

$$\delta Q = dU + p dV$$

sei.

Setzen wir die Definition für die Wärmekapazität bei konstantem Volumen (Gleichung (2.1.18)) und das ideale Gasgesetz ein, so erhalten wir

$$\delta Q = \nu c_{V,mol} dT + \nu R dT = \nu [c_{V,mol} + R] dT$$

Andererseits ist die Wärmezufuhr pro Mol bei konstantem Volumen gegeben durch

$$\delta Q = c_{V,mol} dT = \frac{f}{2} R dT$$

Also erhält man pro Mol

$$c_{p,mol} dT = [c_{V,mol} + R] dT = \left(\frac{f}{2} + 1 \right) R dT$$

Zwischen $c_{p,mol}$ und $c_{V,mol}$ besteht die Beziehung

$$c_{p,mol} = \left(\frac{f}{2} + 1 \right) R \quad (2.4.1)$$

Aus den Zeiten vor dem SI-SYSTEM kennt man das Wärmeäquivalent

$$1 \text{ kcal} = 4.1 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ cal} = 4.1 \text{ J}$$

das die Einheit $kcal$ (Kilokalorie) mit der Einheit Joule verknüpft.

2.4.1. Adiabatenexponent

Bei schnellen Zustandsänderungen in Gasen (zum Beispiel bei Schallwellen) kann ein thermodynamisches System sich nicht mit der Umgebung durch Wärmeaustausch ins Gleichgewicht bringen. Für diese ADIABATISCHEN ZUSTANDSÄNDERUNGEN gilt

$$\delta Q = 0$$

Wir erhalten aus der idealen Gasgleichung (Gleichung (2.2.13))

$$\delta W = -p dV = -p(V) dV = -\frac{\nu RT}{V} dV = -\nu RT \frac{dV}{V}$$

Die Wärmezufuhr wird durch

$$0 = \delta Q = dU - \delta W = dU + p dV = \nu c_{V,mol} dT + p dV$$

beschrieben. Aus diesen beiden Gleichungen erhält man durch Kombination

$$0 = \nu c_{V,mol} dT + \nu RT \frac{dV}{V}$$

Wir teilen durch T und eliminieren ν

$$0 = c_{V,mol} \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (2.4.2)$$

Aus dieser Gleichung folgt durch Integrieren

$$-\int_{T_0}^T c_{V,mol} \frac{dT}{T} = \int_{V_0}^V R \frac{dV}{V}$$

und

$$-c_{V,mol} \ln(T) + c_{V,mol} \ln(T_0) = R \ln(V) - R \ln(V_0)$$

Daraus erhalten wir die Beziehung

$$-c_{V,mol} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) = R \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \quad (2.4.3)$$

oder auch

$$T^{c_{V,mol}} \cdot V^R = \text{const} = T_0^{c_{V,mol}} \cdot V_0^R$$

Dies kann auch als

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)^{-c_{V,mol}} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^R$$

umgeschrieben werden. Mit $c_{V,mol} = \frac{f}{2}R$ bekommt man durch Ziehen der R -ten Wurzel

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)^{-\frac{f}{2}} = \left(\frac{V}{V_0}\right) \quad (2.4.4)$$

Wir definieren nun den ADIABATENEXPONENTEN

$$\gamma = \frac{c_{p,mol}}{c_{V,mol}} = \frac{c_{V,mol} + R}{c_{V,mol}} = \frac{\frac{f}{2}R + R}{\frac{f}{2}R} = \frac{f+2}{f} \quad (2.4.5)$$

Umgeschrieben lautet die Gleichung

$$\frac{f}{2} = \frac{1}{\gamma - 1}$$

Damit bekommen wir die Gleichung

$$\frac{V}{V_0} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{1}{1-\gamma}} \quad (2.4.6)$$

oder, umgekehrt

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1-\gamma} \quad (2.4.7)$$

Aus der Gleichung (2.2.13) für das ideale Gas folgt

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\gamma} \quad (2.4.8)$$

und

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (2.4.9)$$

Da bei einem Adiabatischen Prozess wie der Schallausbreitung in der Atmosphäre keine Energie ausgetauscht wird, gilt

$$pV^\gamma = \text{const}$$

und nicht, wie man aus der idealen Gasgleichung entnehmen würde

$$pV = \text{const}$$

Die ideale Gasgleichung gilt nur bei quasistatischen Prozessen mit Energieaustausch, nicht aber bei adiabatischen Prozessen (d. h., bei Prozessen ohne Energieaustausch).

2.4.2. Zustandsdiagramme

Prozesse werden mit Zustandsdiagrammen beschrieben:

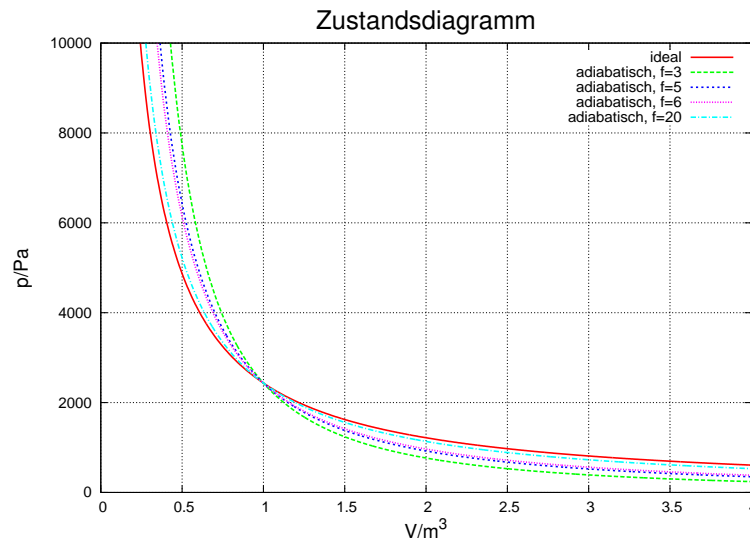


Abb. 2.4.: Zustandsdiagramm $T(p, V)$ für das ideale Gas und adiabatische Änderungen für die Anzahl Freiheitsgrade $f = 3$, $f = 5$, $f = 6$ und $f = 20$.

Adiabatische Prozesse nähern sich mit höheren Freiheitsgraden den isothermen Prozessen an.

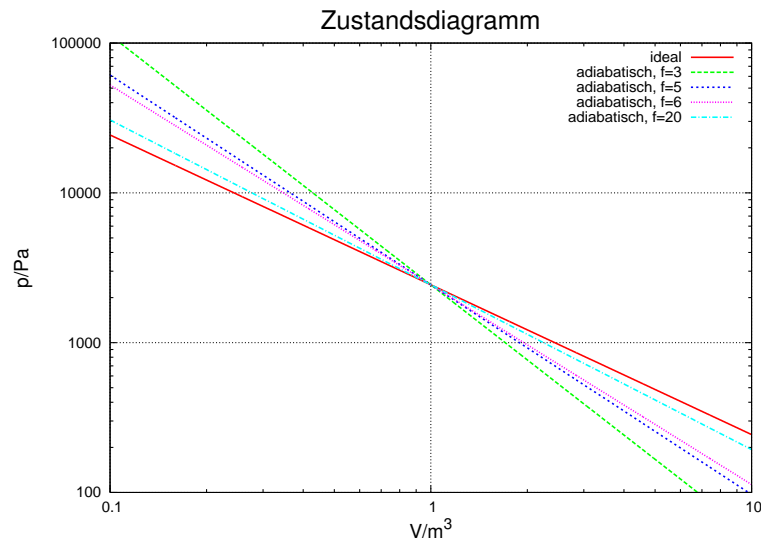


Abb. 2.5.: Doppelt logarithmische Darstellung des Zustandsdiagramms $T(p, V)$ für das ideale Gas und adiabatische Änderungen für die Anzahl Freiheitsgrade $f = 3$, $f = 5$, $f = 6$ und $f = 20$.

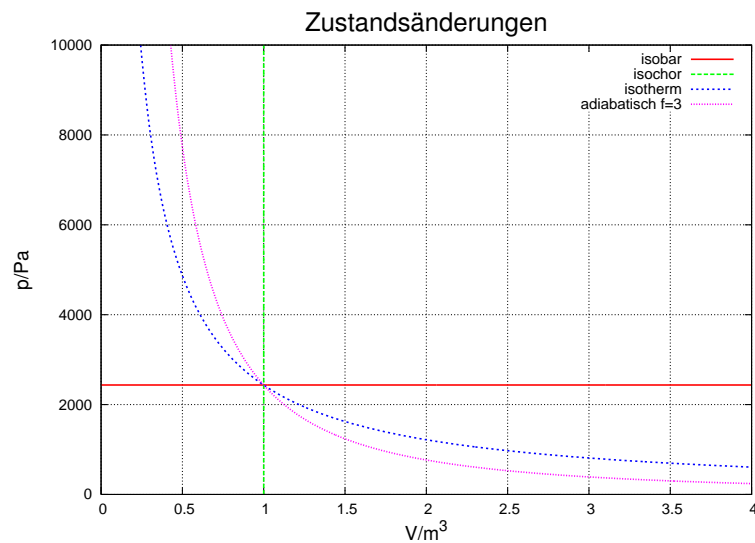


Abb. 2.6.: Darstellung der häufigsten Typen von Zustandsänderungen

Bedingung	Zustandsänderung
$V = \text{const}$	ISOCHORE
$p = \text{const}$	ISOBARE
$T = \text{const}$	ISOTHERME
$dQ = 0$	ADIABATE oder ISENTROPE

Tab. 2.4.: Typische Zustandsänderungen

Die Druckarbeit bei den verschiedenen Zustandsänderungen hat jeweils die folgende Grösse:

Druckarbeit	Zustandsänderung
$\delta W = p dV$	isobar
$W = U_1 - U_2 = C_{V,mol} \nu (T_1 - T_2)$	adiabatisch
$W = \int p dV = \nu RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	isotherm
$W = 0$	isochor

Tab. 2.5.: Druckarbeit bei typischen Zustandsänderungen

2.5. Maxwell-Verteilung

In diesem Abschnitt wollen wir die Wahrscheinlichkeitsdichte für eine bestimmte Geschwindigkeit berechnen. Der Begriff „Geschwindigkeit“ hier ist nicht präzise. Er könnte

- die Geschwindigkeitskomponente v_x in x -Richtung,
- den Betrag der Geschwindigkeit $v = \sqrt{\mathbf{v} \cdot \mathbf{v}}$
- das Geschwindigkeitsquadrat $v^2 = \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}$

meinen. Je nach gewählter Grösse müssen wir die Geschwindigkeiten anders gewichten. Bei klassischer (nicht- quantenmechanischer) Betrachtungsweise folgt die Wahrscheinlichkeitsdichte $f(v)$ aus der Boltzmannverteilung, wobei die Energie die kinetische Energie ist.

$$f(v) dv = C \exp \left[-\frac{\frac{1}{2} m v^2}{kT} \right] dv \quad (2.5.1)$$

C ist ein Normierungsfaktor, der so gewählt werden muss, dass das Integral von $f(v)$ über den ganzen Geschwindigkeitsraum gleich eins ist. Wir betrachten hier den Betrag der Geschwindigkeit, so dass Richtungen beim Mitteln keinen Einfluss haben dürfen.

Je nach der Dimension des Raumes gibt es verschiedene Mittelungsarten:

1 Dimension Bei der Betrachtung am Anfang haben wir (implizit den eindimensionalen Fall betrachtet.

2 Dimensionen Hier müssen wir die Mittelung unabhängig vom Azimut durchführen

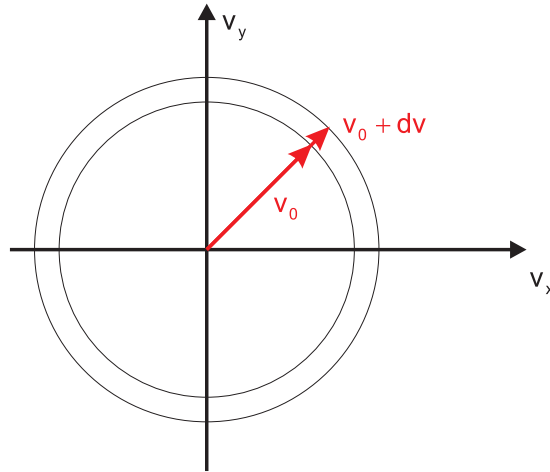


Abb. 2.7.: Berechnung der Anzahl Vektoren in einem Geschwindigkeitsintervall

Die Anzahl Vektoren mit $v_0 < |v| < v_0 + dv$ ist proportional zu $2\pi v dv$

3 Dimensionen Hier ist die Anzahl proportional zu $4\pi v^2 dv$.

Die folgenden Betrachtungen sind alle für drei Dimensionen. Die Betrachtung der Anzahl möglicher Realisierungen der Geschwindigkeit v zeigt, dass damit das Maximum der Boltzmannverteilung bei $E = \frac{1}{2}mv^2 = 0$ zur Position $v > 0$ verschoben wird.

Wir verwenden nun den Vorfaktor C' und erhalten, mit der Integration über die Winkel

$$f(v) dv = C' 4\pi v^2 \exp\left[-\frac{\frac{1}{2}m v^2}{kT}\right] dv \quad (2.5.2)$$

$f(v)$ ist normiert, wenn

$$\int f(v) dv = 1 \quad (2.5.3)$$

ist. Mit der Abkürzung

$$A = \frac{m}{2kT}$$

bekommen wir

$$\int_0^\infty f(v) dv = 1 = C' 4\pi \int_0^\infty v^2 e^{-Av^2} dv \quad (2.5.4)$$

Die mathematische Beziehung

$$\frac{d}{da} \int_0^\infty e^{-a\xi^2} d\xi = - \int_0^\infty \xi^2 e^{-a\xi^2} d\xi$$

hilft, das Integral zu lösen. Wir verwenden weiter Gleichung (E.3.2) ($\int_0^\infty e^{-Av^2} dv = \sqrt{\pi/(4A)}$) aus dem Anhang E.3. Wir können wie folgt umrechnen

$$\begin{aligned}
 1 &= C' \cdot 4\pi \cdot \left(-\frac{d}{dA} \int_0^\infty e^{-Av^2} dv \right) \\
 &= C' 4\pi \cdot \left(-\frac{d}{dA} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \right) = C' \cdot 4\pi \cdot \frac{1}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{A^{\frac{3}{2}}}
 \end{aligned} \tag{2.5.5}$$

Damit wird der Vorfaktor

$$C' = \left(\frac{A}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Die Maxwell-Boltzmann-Verteilung lautet also

$$\begin{aligned}
 f(v) dv &= 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \\
 &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv
 \end{aligned} \tag{2.5.6}$$

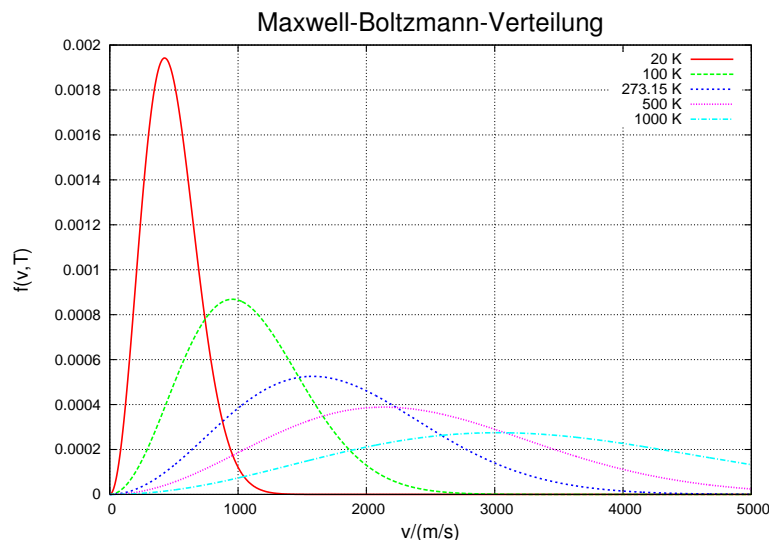


Abb. 2.8.: Maxwell-Boltzmann-Verteilung für Wasserstoff H_2

Mittelwerte einer Größe $g(v)$ bezüglich einer Wahrscheinlichkeitsdichte $f(v)$ werden durch

$$\langle g \rangle = \frac{\int g(v) f(v) dv}{\int f(v) dv}$$

berechnet.

Mit dieser Gleichung berechnen wir nun

Lineare Geschwindigkeiten wie v_x

$$\langle v_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x f(v) dv = 0 \quad (2.5.7)$$

da v_x eine ungerade Funktion ist und in $f(v)$ nur die gerade Funktion $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ vorkommt.

Geschwindigkeitsquadrat v^2 Mit der Abkürzung $A = \frac{m}{2kT}$ bekommen wir

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \int v^2 f(v) dv &&= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^4 e^{-Av^2} dv \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{d^2}{dA^2} \int_0^{\infty} e^{-Av^2} dv &&= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{d^2}{dA^2} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \right) \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3\sqrt{\pi}}{2A^{\frac{5}{2}}} &&= 3 \frac{kT}{m} \end{aligned} \quad (2.5.8)$$

d.h. $\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT$ folgt aus Maxwell-Boltzmannverteilung unter der Berücksichtigung des Phasenraumes.

Geschwindigkeitsbetrag v (Siehe Bronstein-Semendjajew [Bro+08] und Gleichung (E.4.1) im Anhang E.4)

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (2.5.9)$$

Welches ist die häufigste Geschwindigkeit v_{\max} ? Die häufigste Geschwindigkeit bei einer nicht-konstanten Wahrscheinlichkeitsdichte ist nicht die mittlere Geschwindigkeit. Wir finden v_{\max} durch Ableiten

$$\frac{df(v)}{dv} = 0$$

Unter Vernachlässigung konstanter Vorfaktoren bekommen wir

$$0 = 2v e^{-\frac{mv^2}{2kT}} - v^2 \cdot \frac{2mv}{2kT} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

Also ist

$$2v - m \frac{v^3}{kT} = 0$$

Das Maximum der Maxwell-Boltzmann-Verteilung liegt also bei

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (2.5.10)$$

Wenn wir die zu v_{\max} gehörige kinetische Energie berechnen, erhalten wir

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m v_{\max}^2 = \frac{1}{2} m \frac{2kT}{m} = kT$$

Dies ist das Resultat der naiven Mittelung zu Beginn des Kapitels über die Wärmelehre.

Schliesslich betrachten wir die asymptotische Entwicklung von $f(v)$ für $v \rightarrow 0$ und $v \rightarrow \infty$.

Für kleine v lautet die Taylorentwicklung von $f(v)$ um $v = 0$

$$f(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 + O(v^4) \quad (2.5.11)$$

Die Notation $O(v^4)$ bedeutet, dass der erste nicht verschwindende weitere Summand von der Ordnung v^4 ist. Höhere Ordnungen können vorkommen.

Der Anteil der Teilchen mit kinetischen Energien im Intervall $[E_0, \infty)$ im Vergleich zu allen Teilchen (Intervall $[0, \infty)$) ist

$$\frac{\int_{E_0}^{\infty} f(E) dE}{\int_0^{\infty} f(E) dE} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{E_0}{kT}} e^{-\frac{E_0}{kT}} \quad (2.5.12)$$

2.6. Stösse von Molekülen, Brownsche Bewegung

2.6.1. Mittlere freie Weglänge

Zwei Teilchen mit Radius r stossen sich, wenn ihre Mittelpunkte weniger als $2a$ senkrecht zur Relativgeschwindigkeit auseinander liegen. Damit kann man Stösse so behandeln, wie wenn die beteiligten Teilchen sich wie punktförmige Teilchen bewegen würden, sich aber mit der Querschnittsfläche σ , dem Stossquerschnitt stossen.

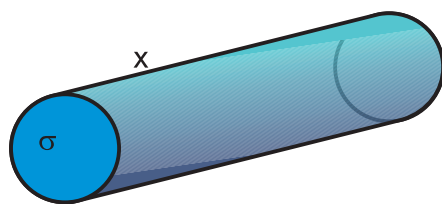


Abb. 2.9.: Alle Moleküle in der gezeigten Röhre mit Geschwindigkeiten entlang der Zylinderachse stossen mit einem auf der Endfläche ruhend angenommenen Molekül.

Der STOSSQUERSCHNITT ist

$$\sigma = \pi (r_1 + r_2)^2$$

In der Röhre mit der Länge x und dem Querschnitt σ , also dem Volumen σx gibt es bei einer Teilchenzahldichte n

$$N = n\sigma x$$

Teilchen.

Ein Stoss tritt dann auf, wenn ein Teilchen in der Röhre ist, also wenn

$$1 = n\sigma\ell$$

Die mittlere freie Weglänge für ein Teilchen, das auf ein Ensemble von ruhenden Teilchen trifft, ist dann

$$\ell = \frac{1}{n\sigma}$$

Eine detailliertere Betrachtungsweise (nach [LS96]) betrachtet ein Volumen der Oberfläche A und der Dicke dz mit der Teilchenzahldichte n und dem Streuquerschnitt der einzelnen Teilchen σ . Die Teilchen in dem Volumen seien in Ruhe. Bei einer dünnen Schicht überdecken die Teilchen dann die Fläche

$$A_{eff} = A dz n \sigma$$

Die Wahrscheinlichkeit P , ein Teilchen zu treffen, ist

$$P = \frac{A_{eff}}{A} = n \sigma dz$$

Wenn N Teilchen auf der Oberfläche eintreffen, dann werden

$$dN = -N P = -N n \sigma dz \quad (2.6.1)$$

weggestreut werden. Wir können aus Gleichung (2.6.1) eine Differentialgleichung erster Ordnung konstruieren

$$\frac{dN}{dz} + N n \sigma = 0$$

Diese Gleichung für die Abschwächung eines Teilchenstrahles durch ein ruhendes atomares Medium hat die Lösung

$$N(z) = N_0 e^{-n\sigma z} \quad (2.6.2)$$

(Abschwächung eines Teilchenstrahls)

Wenn wir eine dickere Schicht betrachten, werden die unteren Teilchen durch die oberen abgeschattet. Dies geschieht mit der Wahrscheinlichkeit $P = n \sigma dz$. In der Tiefe z stehen

$$N(z) = N_0 e^{-n\sigma z}$$

Teilchen für die Streuung zur Verfügung. Die Anzahl gestreuter Teilchen ist deshalb

$$dN(z) = -P N(z) = -n\sigma N_0 e^{-n\sigma z} dz \quad (2.6.3)$$

Die Streurrate ist deshalb

$$\frac{dN(z)}{dz} = \frac{dN(z=0)}{dz} e^{-n\sigma z} \quad (2.6.4)$$

Wie tief kann nun ein Teilchen im Mittel eindringen? Wir verwenden die allgemeine Formel

$$\langle G \rangle = \frac{\int G(z) f(z) dz}{\int f(z) dz} \quad (2.6.5)$$

für den mit der Verteilungsfunktion (Wahrscheinlichkeitsdichte) $f(z)$ gewichteten Mittelwert von G . Wir haben also

$$\ell = \langle z \rangle = \frac{\int_0^\infty z dN(z)}{\int_0^\infty dN(z)} = \frac{\int_0^\infty -z n\sigma N_0 e^{-n\sigma z} dz}{\int_0^\infty -n\sigma N_0 e^{-n\sigma z} dz} = \frac{\frac{N_0}{n\sigma}}{N_0} = \frac{1}{n\sigma} \quad (2.6.6)$$

Dies ist das gleiche Resultat wie vorhin, aber mit Wahrscheinlichkeiten ausgerechnet.

Nun bewegen sich aber alle Teilchen. Wir müssen deshalb den Stoss zweier Teilchen in deren Schwerpunktsystem betrachten. Die relative kinetische Energie ist in dem Falle

$$\frac{1}{2} m' v'^2$$

mit $m' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ der reduzierten Masse. Wenn $m_1 = m_2$ ist, gilt $m' = \frac{m}{2}$.

Wir kennen die Geschwindigkeitsverteilung im Laborsystem. Da im Mittel alle Schwerpunktsysteme die Geschwindigkeit null haben (das Gas als solches bewegt sich ja nicht) ist im Mittel die Relativgeschwindigkeit der Teilchen gleich verteilt wie die Geschwindigkeit einzelner Teilchen. Deshalb gilt:

$$\frac{3}{2} kT = \frac{m'}{2} (v')^2 = \frac{m}{4} (v')^2 = \frac{m}{2} v^2$$

und deshalb

$$v' = \sqrt{2} v$$

Da die Dichte der Teilchen im Schwerpunktsystem gleich ist (eine Galileitransformation ändert keine Volumina), ist die Zeit bis zu einem Stoss kürzer, und zwar um $\sqrt{2}$. Deshalb reduziert sich die MITTLERE FREIE WEGLÄNGE auf

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} \quad (2.6.7)$$

(mittlere freie Weglänge)

Die genaue Betrachtung mit Gleichung (2.6.6) ergibt das gleiche Resultat. Man betrachtet die mittlere Anzahl Stöße pro Zeit eines Teilchens

$$\langle \zeta \rangle = \frac{\sqrt{\langle v^2 \rangle}}{\ell} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} n \sigma$$

Wir haben dabei über das Quadrat der Geschwindigkeit gemittelt, da Richtungen nicht relevant sind und da kinetischen Energien letztlich die relevanten Größen sind. Im bewegten Bezugssystem müssen wir $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ durch $\sqrt{\langle (v')^2 \rangle} = \sqrt{\langle 2v^2 \rangle}$ ersetzen.

Für statistisch unabhängige Teilchen mit den Geschwindigkeiten \mathbf{v}_1 und \mathbf{v}_2 ist

$$\langle \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2 \rangle = 0$$

Dann ist

$$(\mathbf{v}')^2 = (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)^2 = \mathbf{v}_1^2 + \mathbf{v}_2^2 + 2\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_1^2 + \mathbf{v}_2^2$$

Da wir identische Teilchen betrachten folgt

$$(\mathbf{v}')^2 = 2\mathbf{v}^2$$

Die Stosszahl pro Zeit ζ' (auch Stossrate genannt) im Schwerpunktsystem ist

$$\langle \zeta' \rangle = \sqrt{\langle (\mathbf{v}')^2 \rangle} n\sigma = \sqrt{2} \sqrt{\langle \mathbf{v}^2 \rangle} n\sigma$$

Diese Stossrate ändert sich nicht, wenn wir zum Laborsystem übergehen, da bei der Galilei-Transformation die Zeit invariant ist.

$$\zeta' = \zeta$$

Die mittlere freie Weglänge ℓ im Laborsystem ist dann durch das Verhältnis der mittleren Geschwindigkeit $\sqrt{\langle \mathbf{v}^2 \rangle}$ zur Stossrate ζ

$$\ell = \frac{\sqrt{\langle \mathbf{v}^2 \rangle}}{\zeta} = \frac{1}{\sqrt{2} n\sigma} \quad (2.6.8)$$

Auch hier gibt die exakte Rechnung das gleiche Ergebnis wie die qualitative Argumentation.

2.6.2. Brownsche Bewegung

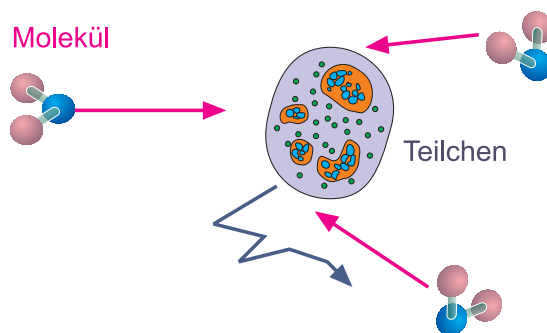


Abb. 2.10.: Brownsche Bewegung

Das Teilchen wird dauernd durch Moleküle angestossen. Wir nehmen an, dass bei jedem Stoss Impuls übertragen wird.

Zwischen zwei Stößen legt das Teilchen im Mittel die Strecke ℓ zurück[LS96]. Die Richtung dieser Bewegung ist zufällig.

Die gesamte zurückgelegte Strecke \mathbf{r} setzt sich aus den k Einzelstrecken \mathbf{s}_i zusammen.

men.

$$\mathbf{r}(t) = \sum_{i=1}^k \mathbf{s}_i$$

Wir mitteln nun über N Teilchen (SCHARMITTEL) und erhalten

$$\langle r^2(t) \rangle_N = \left\langle \left(\sum_{i=1}^k \mathbf{s}_i \right) \left(\sum_{j=1}^k \mathbf{s}_j \right) \right\rangle_N = \left\langle \sum_{i=1}^k s_i^2 \right\rangle_N = k \langle s^2 \rangle_{k,N} \quad (2.6.9)$$

da bei einer rein zufälligen Wahl der \mathbf{s}_i (dies ist die Voraussetzung) gilt:

$$\langle \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \rangle_{i \neq j, N} = 0$$

Wir verwenden die Verteilungsfunktion für Stöße – die Gleichung (2.6.3) – und erhalten mit Gleichung (2.6.5)

$$\langle s^2 \rangle_{k,N} = \frac{\int_0^\infty z^2 \frac{dN(z)}{dz} dz}{\int_0^\infty \frac{dN(z)}{dz} dz} = \frac{\int_0^\infty -z^2 \sigma N_0 e^{-n\sigma z} dz}{\int_0^\infty -\sigma N_0 e^{-n\sigma z} dz} = \frac{\frac{2N_0}{n^2\sigma^2}}{N_0} = \frac{2}{n^2\sigma^2}$$

Da das Teilchen mit der Brownschen Bewegung sich praktisch nicht bewegt, verwenden wir die Gleichung für die freie Weglänge mit ruhenden Stosspartnern, also $\ell = 1/(n\sigma)$ und erhalten

$$\langle s^2 \rangle_{k,N} = 2\ell^2 \quad (2.6.10)$$

Die Anzahl Stöße berechnet sich aus der in der Zeit t zurückgelegten Distanz $\langle v \rangle_N t$ und der Distanz zwischen zwei Stößen ℓ :

$$k = \frac{\langle v \rangle_N t}{\ell}$$

Damit erhalten wir

$$\langle r^2 \rangle_N = k \langle s^2 \rangle_{k,N} = 2k\ell^2 = 2 \frac{\langle v \rangle_N t}{\ell} \ell^2 = 2 \langle v \rangle_N \ell t$$

In drei Dimensionen sind die mittleren Verschiebungssquadrate in die x -, die y - und die z -Richtung gleich. Damit bekommt man

$$\langle x^2 \rangle_N = \langle y^2 \rangle_N = \langle z^2 \rangle_N = \frac{1}{3} \langle r^2 \rangle_N = \frac{2}{3} \langle v \rangle_N \ell t$$

Andererseits gilt (ohne Beweis)

$$D = \frac{1}{3} \ell \langle v \rangle_N$$

und

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

Wir erhalten also für das Schwankungsqadrat der Position in einer Richtung

$$\langle x^2 \rangle_N = \frac{2}{3} \langle v \rangle_N \ell t = 2D t = \frac{kT t}{3\pi\eta r}$$

Diese Beziehung ist bekannt als Formel von Einstein[[Ein05](#)] und Smoluchowski[[Smo06](#)]

$$\langle x^2(t) \rangle_n = \frac{kT t}{3\pi \eta r} \quad \text{eine Dimension} \quad (2.6.11)$$

$$\begin{aligned} \langle x^2(t) + y^2(t) \rangle_n &= \\ \langle r^2(t) \rangle_n &= \frac{2kT t}{3\pi \eta r} \quad \text{zwei Dimensionen} \quad (2.6.12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle x^2(t) + y^2(t) + z^2(t) \rangle_n &= \\ \langle r^2(t) \rangle_n &= \frac{kT t}{\pi \eta r} \quad \text{drei Dimensionen} \quad (2.6.13) \end{aligned}$$

Die Brownsche Bewegung von Teilchen ist auch bekannt unter dem Namen „thermisches Rauschen“.

2.7. Boltzmannverteilung und Diffusion

Wir verwenden die barometrische Höhenformel (siehe Vorlesungsskript zur Mechanik[[Mar14](#), Seite 231])

$$p = p_0 e^{-\rho_0 \frac{gh}{p_0}} \quad (2.7.1)$$

Wir modifizieren den Exponenten wie folgt:

$$\rho_0 \frac{gh}{p_0} = \rho_0 \frac{ghV_0}{p_0 V_0} = \frac{Mgh}{p_0 V_0} \quad (2.7.2)$$

Hier ist $M = \rho_0 V_0$ die Masse des Gases. Beziehen wir alles auf ein Mol, dann ist $M = N_A m$ und $p_0 V_0 = N_A kT$, wobei m die Masse eines Teilchens ist. Der Exponent wird dann

$$\rho_0 \frac{gh}{p_0} = \frac{mgh}{kT} \quad (2.7.3)$$

Die barometrische Höhenformel ist

$$p(h) = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} \quad (2.7.4)$$

Mit $mgh = E_{pot}$ der potentiellen Energie bezogen auf ein Molekül haben wir auch

$$p(h) = p_0 e^{-\frac{E_{pot}}{kT}} \quad (2.7.5)$$

Boltzmann hat diese Gleichung verallgemeinert, indem er für jede thermodynamische, von der Energie abhängige Grösse G postuliert hat

$$G(z) = G_0 e^{-\frac{E(z)}{kT}} \quad (2.7.6)$$

Diese Funktion ist die Boltzmannsche Verteilungsfunktion. Verwendet man anstelle der potentiellen Energie ein Potential $\varphi(z)$, lautet die Boltzmannverteilung

$$G(z) = G_0 e^{-\frac{m \varphi(z)}{kT}} \quad (2.7.7)$$

Die Teilchendichte ist entsprechend mit der Höhe Boltzmann-verteilt.

$$n = n_0 e^{-\frac{Mgh}{N_A kT}} = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} \quad (2.7.8)$$

Dabei ist m die Masse eines einzelnen Teilchens. Mit dem Potential $\varphi(z)$ ausgedrückt ist

$$\frac{n(h)}{n(0)} = e^{-\frac{m\varphi(h)}{kT}}$$

2.7.1. Diffusion

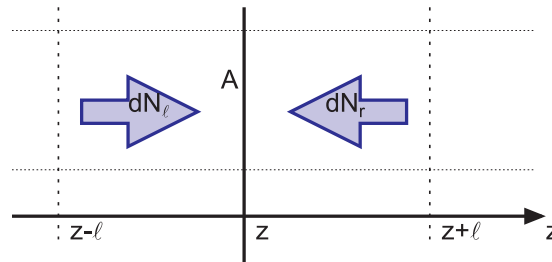


Abb. 2.11.: Betrachtung von Teilchenströmen N_ℓ von links nach rechts und N_r von rechts nach links.

Wir betrachten einen Teilchenstrom aus dem Volumen links von der Fläche A nach rechts. Im ganzen Gebiet, sowohl links wie rechts von A , soll die Teilchendichte n eine Funktion von z sein. Die Abhängigkeit von den anderen Koordinaten können wir vernachlässigen, wenn A genügend klein ist. In der Nähe von z , an den Stellen $z \mp \ell$ können wir die Teilchenzahldichte $n(z \mp \ell)$ abschätzen, indem wir die Steigung $\frac{dn(z)}{dz}$ an der Stelle z zur Schätzung verwenden.

$$n(z \mp \ell) = n(z) + \left. \frac{dn(z)}{dz} \right|_z (\mp \ell) = n(z) \mp \left. \frac{dn(z)}{dz} \right|_z \ell$$

Analog kann der Wert der gemittelten Geschwindigkeit $\langle v(z) \rangle_N$ an den Stellen $z \mp \ell$ bestimmt werden.

$$\langle v(z \mp \ell) \rangle_N = \langle v(z) \rangle_N \mp \left. \frac{d\langle v(z) \rangle_N}{dz} \right|_z \ell$$

Die Teilchen sollen jedes eine individuelle Geschwindigkeit \mathbf{v}_i haben. Wenn wir zum Mittel über alle Geschwindigkeitsbeträge wechseln, wird nur ein Teil der Teilchen sich durch die Fläche A bewegen. Wenn wir die Fläche A als eine Seite eines Würfels betrachten, in dem sich die Teilchen mit gleicher Wahrscheinlichkeit in

alle Richtungen bewegen, dann wird $1/6$ aller Teilchen die Fläche A durchstossen. Der Teilchenfluss durch A in der Zeit dt ist dann

$$dN_\ell = \frac{A}{6} n(z - \ell) \langle v(z - \ell) \rangle dt \quad (2.7.9)$$

$$dN_r = \frac{A}{6} n(z + \ell) \langle v(z + \ell) \rangle dt \quad (2.7.10)$$

Diese beiden Ausdrücke können mit Hilfe der Taylorentwicklung umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned} dN_\ell &= \frac{A}{6} \left[n(z) - \frac{dn(z)}{dz} \ell \right] \left[\langle v(z) \rangle - \frac{d\langle v(z) \rangle}{dz} \ell \right] dt \\ &= \frac{A}{6} \left[n(z) \langle v(z) \rangle - n(z) \frac{d\langle v(z) \rangle}{dz} \ell - \langle v(z) \rangle \frac{dn(z)}{dz} \ell + \frac{dn(z)}{dz} \frac{d\langle v(z) \rangle}{dz} \ell^2 \right] dt \\ dN_r &= \frac{A}{6} \left[n(z) + \frac{dn(z)}{dz} \ell \right] \left[\langle v(z) \rangle + \frac{d\langle v(z) \rangle}{dz} \ell \right] dt \\ &= \frac{A}{6} \left[n(z) \langle v(z) \rangle + n(z) \frac{d\langle v(z) \rangle}{dz} \ell + \langle v(z) \rangle \frac{dn(z)}{dz} \ell + \frac{dn(z)}{dz} \frac{d\langle v(z) \rangle}{dz} \ell^2 \right] dt \end{aligned}$$

Der Netto-Teilchenstrom durch A in der Zeit dt ist

$$\begin{aligned} dN_\ell - dN_r &= -\frac{A}{6} \left[2n(z) \frac{d\langle v(z) \rangle}{dz} \ell + 2\langle v(z) \rangle \frac{dn(z)}{dz} \ell \right] dt \\ &= -\frac{A}{3} \left[n(z) \frac{d\langle v(z) \rangle}{dz} + \langle v(z) \rangle \frac{dn(z)}{dz} \right] \ell dt \end{aligned}$$

Wir nehmen an, dass die Temperatur konstant sei. Dann ist die innere Energie konstant und damit die gemittelte kinetische Energie der Teilchen damit ist aber auch $\langle v(z) \rangle$ konstant (und die Ableitung nach dem Ort null). Also ist

$$dN(z) = dN_\ell - dN_r = -\frac{A}{3} \langle v(z) \rangle \frac{dn(z)}{dz} \ell dt = -D A \frac{dn(z)}{dz} dt \quad (2.7.11)$$

Die Grösse D heisst DIFFUSIONSKOEFFIZIENT. Die Einheit von D ist

$$[D] = \frac{m^2}{s}$$

Wir können Gleichung (2.7.11) in eine Differentialgleichung umschreiben.

$$\frac{1}{A} \frac{dN(z, t)}{dt} = -D \frac{dn(z)}{dz} \quad (2.7.12)$$

Die transportierte Masse ist

$$dm = \frac{dN}{N_A} m_{mol} = dN M$$

und die Dichteänderung

$$d\rho = \frac{dn}{N_A} m_{mol} = dn M$$

wobei m_{mol} die Molmasse und M die Masse eines Teilchens ist. Dann erhält man das

1. FICKSCHE GESETZ IN EINER DIMENSION

$$\frac{dm}{dt} = -D A \frac{d\rho}{dz} \quad (2.7.13)$$

In drei Dimensionen lautet das 1.Ficksche Gesetz

$$\frac{dm}{dt} \mathbf{n}_{\Delta A} = -D \Delta A \mathbf{grad} \rho \quad (2.7.14)$$

wobei \mathbf{n}_A der Normalenvektor auf die kleine Fläche ΔA ist.

Durch die Diffusion wird Masse transportiert

Das 1. Ficksche Gesetz wird oft auch mit der Teilchenstromdichte \mathbf{j} formuliert. Mit den Beziehungen

$$n = \frac{\rho}{M}$$

$$\mathbf{j}_n = \frac{dm}{dt} \frac{1}{\Delta A M} \mathbf{n}_{\Delta A}$$

wobei M die Teilchenmasse ist. Das erste Ficksche Gesetz lautet dann

$$\mathbf{j}_n = -D \mathbf{grad} n \quad (2.7.15)$$

Aus der Massenerhaltung $\dot{m} = -\operatorname{div} \left(\frac{dm}{dt} \mathbf{n}_{\Delta A} \right)$ oder der Erhaltung der Teilchenzahl $\dot{n} = -\operatorname{div} \mathbf{j}_n$ folgt das zweite Ficksche Gesetz

$$\dot{n} = D \Delta n \quad (2.7.16)$$

Analog zur obigen Rechnung können die Gesetze der Viskosität (Impulstransport) und der Wärmeleitung (Energietransport) hergeleitet werden.

2.7.2. Diffusionsgleichgewicht im Gravitationsfeld

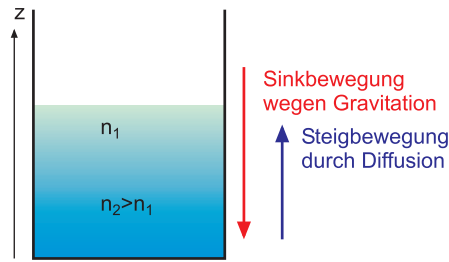


Abb. 2.12.: Teilchenströme j_{sink} und j_{Diff} hervorgerufen durch die Gravitationskraft und die Diffusion

Wenn ein Teilchen, das einer Kraft F ausgesetzt ist, sich durch ein Medium mit Streuzentren bewegt, verliert es immer wieder Impuls an die Streuzentren. Seine Geschwindigkeit wird zuerst wachsen und mit der Zeit einen konstanten Wert annehmen, der proportional zu F ist.

$$v = \mu F \quad (2.7.17)$$

Die Proportionalitätskonstante μ heisst BEWEGLICHKEIT. Ihre Einheit ist

$$[\mu] = \frac{m}{s N} = \frac{s}{kg}$$

Die Geschwindigkeit der sinkenden Teilchen ist

$$v = \mu mg$$

Daraus resultiert mit der Teilchendichte n die Teilchenstromdichte

$$j_{sink} = nv = -\mu mg n(z)$$

Der Diffusionsstrom ist nach dem 1. Fickschen Gesetz (siehe Gleichung (2.7.13)) durch

$$j_{Diff} = \frac{1}{A} \frac{dN}{dt} = -D \frac{dn(z)}{dz}$$

gegeben. Im Gleichgewicht müssen sich die beiden Ströme gerade kompensieren

$$j_{sink} + j_{Diff} = 0 = -\mu mg n(z) - D \frac{dn(z)}{dz}$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist

$$n(z) = n(0) e^{-\mu mgh/D}$$

Diese Gleichung, hergeleitet aus der Betrachtung der Diffusion und die isotherme barometrische Höhenformel und die daraus abgeleitete Boltzmannverteilung beschreiben die gleiche Situation. Deshalb müssen die Exponenten gleich sein.

$$\frac{\mu mgh}{D} = \frac{mgh}{kT}$$

Daraus folgt die EINSTEINBEZIEHUNG

$$D = \mu kT \quad (2.7.18)$$

2.8. Wärmekraftmaschinen

Eine Wärmekraftmaschine transportiert Wärme von einem Wärmebad in ein zweites mit einer niedrigeren Temperatur und gibt dabei mechanische (allgemein jede nichtthermische) Energie ab.

2.8.1. Otto-Motor

Bei einem Otto-Motor wird ein Luft-Benzin-Gemisch der Umgebungstemperatur T_4 angesaugt und adiabatisch auf T_1 verdichtet. Dann wird dieses Gemisch entzündet und erreicht die Temperatur T_2 . Die heißen Gase drücken einen Kolben nach unten. Am unteren Umkehrpunkt, dem unteren Totpunkt, hat das Gas die Temperatur T_3 . Darauf wird das Gas an die Umgebung abgegeben. Im pV -Diagramm sieht dies so aus:

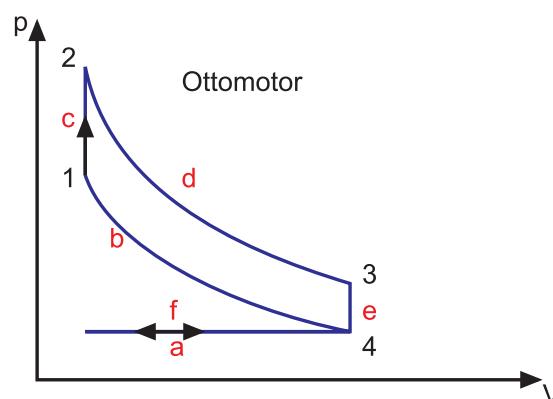


Abb. 2.13.: Arbeitszyklus eines Ottomotors. a : ansaugen, b adiabatisch verdichten, c : Verbrennung, d : Expansion (Arbeitstakt), e Öffnen des Auslassventils (isochor) und f Ausstoß der Verbrennungsgase.

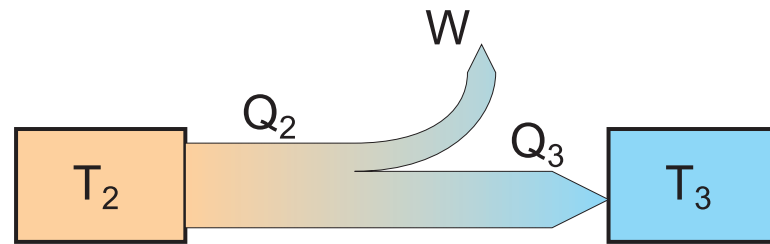


Abb. 2.14.: Wärmestrom vom Wärmebad (Wärmereservoir) bei T_2 zum Wärmebad bei T_3 , wobei die mechanische Arbeit W abgegeben wird.

Beim Ottomotor kann nur der Übergang von T_2 nach T_3 mechanische Arbeit leisten. Alle anderen Übergänge sind adiabatisch, isochor oder isobar mit Ankopplung an die Umgebungsluft.

Bei T_2 ist die innere Energie

$$U_2 = \frac{f}{2} N k T_2$$

Bei T_3 erniedrigt sie sich auf

$$U_3 = \frac{f}{2} N k T_3$$

Die Differenz der inneren Energien $U_2 - U_3$ wird in mechanische Energie umgewandelt. Der Wirkungsgrad ist also

$$\eta = \frac{U_2 - U_3}{U_2} = \frac{\frac{f}{2} N k T_2 - \frac{f}{2} N k T_3}{\frac{f}{2} N k T_2} = \frac{T_2 - T_3}{T_2} \quad (2.8.1)$$

Genauer betrachtet wird bei der Verbrennung Luft mit der Temperatur T_1 auf T_2 erwärmt. Die zugeführte Energie ist $U_2 - U_1$. Die Auspuffgase mit der Temperatur T_3 werden an die Umgebung mit T_4 abgegeben. Der energetische Verlust ist also $U_3 - U_4$. Schliesslich wird noch mechanische Energie benötigt, um die angesaugte Luft von T_4 auf T_1 zu erwärmen, also eine Energie von der Grösse $U_1 - U_4$. Die Energiebilanz ist

$Q_{\text{ein}} = U_2 - U_1$	Verbrennung
$W_{\text{ab}} = U_2 - U_3$	Arbeitstakt
$Q_{\text{Verlust}} = U_3 - U_4$	Verluste an die Umwelt
$W_{\text{Kompr.}} = U_1 - U_4$	Kompression
$W_{\text{netto}} = W_{\text{ab}} - W_{\text{Kompr.}} = U_2 - U_3 - U_1 + U_4$	Bilanz der mechanischen Energie

Der Wirkungsgrad wird in Worten so definiert:

Der Wirkungsgrad η ist das Verhältnis der erzielten Nutzenergie zur der Maschine zugeführten Energie.

Dies bedeutet bei einer Wärmekraftmaschine, dass $\eta < 1$ ist, da die zugeführte Wärmemenge grösser ist als die abgegebene mechanische Energie. Bei einer Käl-

temaschine (Kühlschrank), ist die Nutzenergie die abgeführte thermische Energie. Zugeführt wird die mechanische Energie. Bei der Kältemaschine ist $\eta > 1$.

Der Wirkungsgrad des Ottomotors ist dann (unter Berücksichtigung der Vorzeichen

$$\eta = \frac{W_{\text{netto}}}{Q_{\text{ein}}} = \frac{U_2 - U_1 - U_3 + U_4}{U_2 - U_1} \quad (2.8.2)$$

Nun liegen die Temperaturen T_2 und T_3 auf der gleichen Adiabaten. Es gilt also

$$\left(\frac{T_2}{T_3}\right) = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{1-\gamma}$$

Da T_4 und T_1 auf der gleichen Adiabaten liegen, gilt auch

$$\left(\frac{T_1}{T_4}\right) = \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{1-\gamma}.$$

Weiter ist nach unserem pV -Diagramm (Abbildung 2.13) ist $V_1 = V_2$ und $V_3 = V_4$, also

$$\frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4}$$

Damit folgt aus den Beziehungen für die Adiabaten

$$\frac{T_2}{T_3} = \frac{T_1}{T_4}.$$

Deshalb muss gelten

$$\begin{aligned} T_1 &= \alpha T_2 & U_1 &= \alpha U_2 \\ T_4 &= \alpha T_3 & U_4 &= \alpha U_3 \end{aligned}$$

Eingesetzt in Gleichung (2.8.2) erhalten wir

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{U_2 - U_1 - U_3 + U_4}{U_2 - U_1} &= \frac{U_2 - \alpha U_2 - (U_3 - \alpha U_3)}{U_2 - \alpha U_2} \\ &= \frac{U_2(1 - \alpha) - U_3(1 - \alpha)}{U_2(1 - \alpha)} &= \frac{U_2 - U_3}{U_2} \\ &= \frac{T_2 - T_3}{T_2} \end{aligned} \quad (2.8.3)$$

Dies ist das gleiche Resultat wie das unserer vorherigen Überlegung. Der Grund für dieses Ergebnis ist, dass wir für die Übergänge $T_4 \rightarrow T_1$ und $T_2 \rightarrow T_3$ Adiabaten angenommen hatten.

Da die wesentlichen Takte des OTTO-ZYKLUS adiabatisch und isochor sind, können wir den Wirkungsgrad auch mit dem Kompressionsverhältnis κ (für die Drucke) ausdrücken ($V_1 = V_2$ und $V_3 = V_4$):

$$\kappa = \frac{p_1}{p_4} = \left(\frac{V_1}{V_4}\right)^{-\gamma} = \left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{-\gamma} = \frac{p_2}{p_3} \quad (2.8.4)$$

Daraus berechnet man wie die Temperaturen vom Kompressionsverhältnis κ ab-

hängen

$$\frac{T_3}{T_2} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{1-\gamma} = \left(\left(\frac{p_3}{p_2}\right)^{-\frac{1}{\gamma}}\right)^{1-\gamma} = \left(\frac{p_3}{p_2}\right)^{1-\frac{1}{\gamma}} = \kappa^{\frac{1}{\gamma}-1} \quad (2.8.5)$$

Drücken wir den Adiabatenkoeffizienten mit der Anzahl der molekularen Freiheitsgrade aus $\gamma = \frac{f+2}{f}$ bekommen wir die Gleichung für den Wirkungsgrad als Funktion des Kompressionsverhältnisses

$$\eta = 1 - \frac{T_3}{T_2} = 1 - \kappa^{\frac{1}{\gamma}-1} = 1 - \kappa^{\frac{-2}{f+2}} \quad (2.8.6)$$

Um für reale Motoren den Wirkungsgrad abzuschätzen, benötigen wir die Anzahl Freiheitsgrade der Moleküle im Verbrennungsraum. Da Luft zu 80% aus Stickstoff besteht, nehmen wir an, dass $f = 5$ ist. Wir verwenden hier das Volumenkompressionsverhältnis

$$K = \frac{V_3}{V_2} = \left(\frac{p_2}{p_3}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = \kappa^{\frac{1}{\gamma}}$$

Motortyp	Kompres- sions- verhältnis K	κ	Wirkungsgrad bei $f = 5$	κ	Wirkungsgrad bei $f = 6$
Otto-Motor	7	15.24	0.5408	13.39	0.4772
	8	18.38	0.5647	16.00	0.5000
	9	21.67	0.5847	18.72	0.5192
	10	25.12	0.6019	21.54	0.5358
Diesel-Motor	12	32.42	0.6299	27.47	0.5632
	14	40.23	0.6520	33.74	0.5850
	16	48.50	0.6701	40.31	0.6031
	18	57.20	0.6853	47.17	0.6184
	20	66.29	0.6983	54.29	0.6316

Tab. 2.6.: Kompressionsverhältnis und Wirkungsgrade

2.8.2. Carnot-Maschine

Ideale gasbetriebene Wärmekraftmaschinen haben alle den beim Otto-Motor im Abschnitt 2.8.1 angegebenen Wirkungsgrad. Theoretisch das erste mal abgeleitet wurde dieser Wirkungsgrad durch Sadi Carnot. Er benutzte eine idealisierte Wärmekraftmaschine, die heute unter dem Namen CARNOT-MASCHINE um den Wirkungsgrad abzuleiten.

Die Carnot-Maschine verwendet vier Arbeitszyklen, zwei Isothermen und zwei Adiabaten.

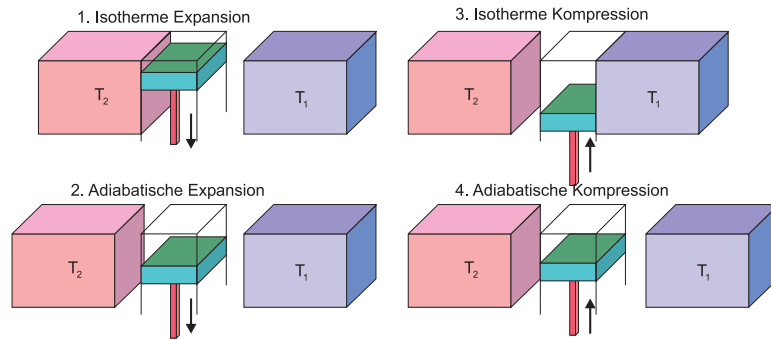


Abb. 2.15.: Schematische Funktion einer Carnot-Maschine

Wir verwenden dabei die Definition der ENTROPIE:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.8.7)$$

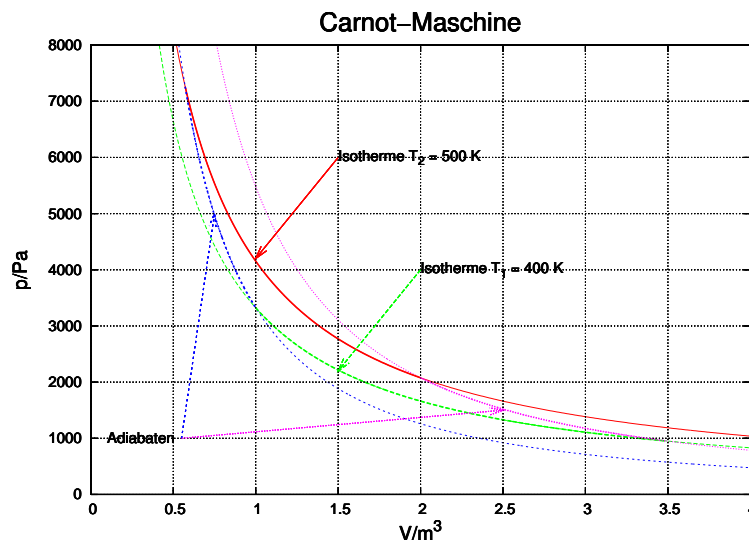


Abb. 2.16.: Arbeitsdiagramm der Carnot-Maschine

Die innere Energie kann nur durch Zufuhr von Wärme (δQ) oder mechanischer Arbeit (δW) geändert werden

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2.8.8)$$

Bei Isothermen ändert sich die innere Energie nicht, das heißt, dass $dU = 0$ ist. Damit gilt für Isothermen auch

$$\delta Q = -\delta W \quad (2.8.9)$$

Bei den Adiabaten wird keine Wärme mit der Umgebung ausgetauscht. Deshalb ist $\delta Q = 0$. Damit sind die zugeführte mechanische Energie und die Änderung der

inneren Energie gleich.

$$dU = \delta W \quad (2.8.10)$$

Während der beiden isothermen Zustandsänderungen ist die Carnot-Maschine jeweils an Wärmebäder der Temperaturen T_2 und T_1 gekoppelt. Dabei soll $T_2 > T_1$ gelten. Die Temperatur auf der Isothermen kann nur deshalb konstant gehalten werden, da die Wärmebäder Wärme δQ zuführen oder aufnehmen. Die ausgetauschte Wärmemenge entlang einer Isothermen ist gegeben durch

$$\Delta Q = \int_{S_1}^{S_2} T dS = T \Delta S \quad (2.8.11)$$

Diese Wärmemenge muss auf einer Isothermen direkt in mechanische Nutzarbeit gewandelt werden. Die gesamte von der Maschine geleistete mechanische Arbeit W berechnet sich aus den vorzeichenrichtig addierten Nutzarbeiten beider Isothermen

$$W = -\Delta W_2 + \Delta W_1 = \Delta Q_2 - \Delta Q_1 = T_2 \Delta S - T_1 \Delta S = (T_2 - T_1) \Delta S \quad (2.8.12)$$

Auf den Adiabaten ist die Änderung der inneren Energie proportional zu der zugeführten mechanischen Arbeit. Da bei der Änderung von der Isothermen bei T_1 zu der bei T_2 die Änderung der inneren Energie das Negative der Änderung beim Übergang von T_2 nach T_1 sein. Deshalb tragen die Adiabaten nichts zur abgegebenen mechanischen Arbeit bei.

Wir erhalten also für den Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{W}{\Delta Q_2} = \frac{\Delta Q_2 - \Delta Q_1}{\Delta Q_2} = \frac{(T_2 - T_1) \Delta S}{T_2 \Delta S} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (2.8.13)$$

2.9. Wärmeleitung

Wärme ist Energie. Wenn Wärme transportiert wird, muss also Energie transportiert werden. Dies ist auf verschiedene Weise möglich:

Transport von Materie Wärme wird durch Teilchen transportiert, zum Beispiel durch Elektronen oder durch Gasmoleküle.

Transport durch Schwingungen Schwingende Atome in einem Festkörper transportieren Energie. Die transportierten Energiequanten heißen Phononen.

Transport durch Strahlung Elektromagnetische Wellen, also Licht, transportiert Energie. Ohne diesen Energietransport von der Sonne wäre Leben auf der Erde nicht möglich.

Hier wollen wir Gleichungen für den Wärmetransport in Festkörpern angeben. Wenn die Festkörper Isolatoren sind, wird die Wärme durch GITTERSCHWINGUNGEN oder PHONONEN transportiert.

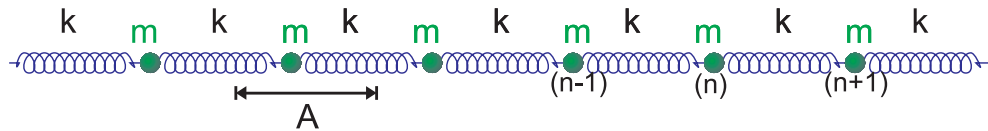


Abb. 2.17.: Mechanismus der Wärmeleitung in Isolatoren. Die Kopplung lässt die Schwingung ausbreiten.

Wir nehmen an, dass bei gleichen Materialien der Wärmestrom zwischen zwei Punkten umso grösser ist, je grösser der Temperaturunterschied ist. In einer Dimension bedeutet dies, dass

$$j = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z}$$

ist. In drei Dimensionen ersetzen wir wieder die Differentiation nach einer Koordinate durch den Gradienten. Sei $T(x, y, z)$ die Temperaturverteilung. Dann ist die Wärmestromdichte in drei Dimensionen durch

$$\mathbf{j} = -\lambda \mathbf{grad} T \quad (2.9.1)$$

gegeben. Gleichung (2.9.1) heisst WÄRMELEITUNGSGLEICHUNG. λ ist die Wärmeleitfähigkeit. Die Einheit der Wärmeleitfähigkeit ist

$$[\lambda] = \frac{W}{K m}$$

λ nimmt typischerweise Werte von $0.01 \dots 100 \frac{W}{K m}$ an.

Die Einheit der Wärmestromdichte j ist

$$[j] = \frac{W}{m^2}$$

Der gesamte Wärmestrom P ist die über eine Querschnittsfläche A integrierte Wärmestromdichte j .

$$P = \int_A \mathbf{j} \cdot d\mathbf{a} \quad (2.9.2)$$

2.9.1. Lineare Wärmeleitung

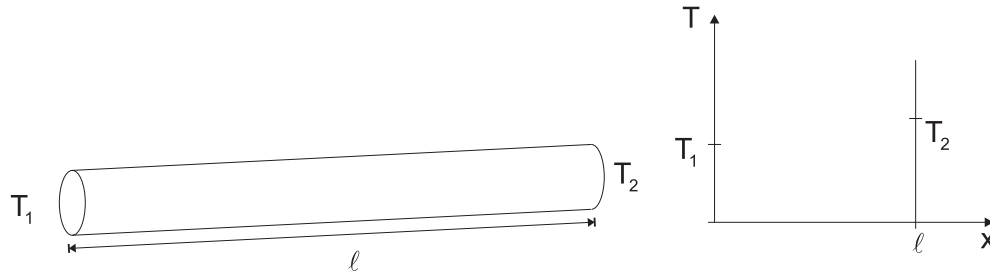


Abb. 2.18.: Wärmeleitung durch einen Stab

Wir betrachten die Wärmeleitung durch eine Prisma mit der Länge ℓ entlang der Koordinatenachse x . Das Prisma habe einem kleinen Querschnitt $A \ll \ell^2$. Entlang des Stabes soll keine Energie verloren gehen. Im stationären Zustand muss dann die Wärmestromdichte überall im Stab konstant sein.

$$j(x) = \text{const}$$

Die Temperatur soll sich über den Querschnitt (y - und z -Achse) nicht ändern. Deshalb muss auch gelten

$$\frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0$$

Aus der Wärmeleitungsgleichung (2.9.1) folgt dann

$$j_x = \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.9.3)$$

und damit

$$T(x) = T_1 + (T_2 - T_1) \frac{x}{\ell} \quad (2.9.4)$$

Die Wärmeleitung bewirkt dann die Leistung

$$P = A\lambda \frac{T_2 - T_1}{\ell} \quad (2.9.5)$$

Analog zu der Strömung von Flüssigkeiten gibt es für Wärmeströme eine Kontinuitätsgleichung

$$\frac{dT}{dt} = \dot{T} = -\frac{1}{\rho c} \operatorname{div} \mathbf{j} \quad (2.9.6)$$

wobei ρ die Dichte des Materials ist (Einheit: $[\rho] = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$) und c die Wärmekapazität (Einheit: $[c] = \frac{\text{J}}{\text{K kg}}$).

Die Kontinuitätsgleichung besagt, dass die innere Energie und damit die Temperatur sich nur ändern können, wenn Wärme fließt.

Die Wärmeleitungsgleichung und die Kontinuitätsgleichung für den Wärmestrom ergeben zusammen die Gleichung

$$\dot{T} = \frac{\lambda}{\rho c} \operatorname{div} \mathbf{grad} T = \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T \quad (2.9.7)$$

wobei die Identität $\operatorname{div} \mathbf{grad} = \Delta$ verwendet wurde.

Wenn Wärmequellen vorhanden sind, modifiziert sich die Kontinuumsgleichung zu

$$\dot{T} = \frac{1}{\rho c} (-\operatorname{div} \mathbf{j} + \eta) \quad (2.9.8)$$

η ist die Wärmequellendichte (Einheit $[\eta] = \frac{W}{m^3}$). Gleichung (2.9.7) lautet dann

$$\dot{T} = \frac{1}{\rho c} (-\operatorname{div} \mathbf{j} + \eta) = \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T + \frac{\eta}{\rho c} \quad (2.9.9)$$

Haben wir eine stationäre Temperaturverteilung, wird diese durch $\dot{T} = 0$ charakterisiert. Daraus folgt

$$\Delta T = -\frac{\eta}{\lambda} \quad (2.9.10)$$

Formal ähnliche Gleichungen gibt es für das Geschwindigkeitspotential bei inkompressiblen Flüssigkeiten und in der Elektrostatik.

2.9.2. Wärmeübertrag

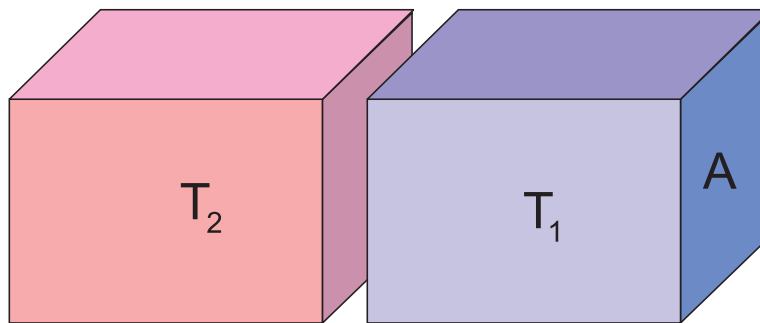


Abb. 2.19.: Wärmeübergang zwischen zwei Körpern

Die beiden Körper sollen sich an einer Kontaktfläche ganz nahe aneinander oder in Kontakt gebracht werden. Diese Kontaktfläche habe die Grösse A .

Die übertragene Wärmeleistung ist proportional zur Temperaturdifferenz.

$$P = \alpha A (T_1 - T_2)$$

Dabei ist α eine beliebige Proportionalitätszahl. Deren physikalische Bedeutung und Begründung müsste (und kann) gefunden werden. Wir werden sie hier einfach verwenden. Die Einheit ist $[\alpha] = \frac{W}{K m^2}$.

Seien die c_i die Wärmekapazitäten und m_i die Massen der beiden in Kontakt gebrachten Körper 1 und 2. Wenn die Temperatur des Körpers 2 konstant ist, wenn 2 also ein Wärmereservoir oder Wärmebad ist ($T_2 = \text{const}$, mit der Wärmekapazität $c_2 = \infty$) gilt

$$P = -m_1 c_1 \dot{T}_1 \quad (2.9.11)$$

und damit die Differentialgleichung

$$\dot{T}_1 = -\frac{\alpha A}{m_1 c_1} (T_1 - T_2) \quad (2.9.12)$$

Die Temperatur des Körpers 1 mit der Masse m_1 ändert sich also mit der Zeit wie

$$T_1 - T_2 = (T_{10} - T_2) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.9.13)$$

mit $\tau = \frac{c_1 m_1}{\alpha A}$. Dieses Gesetz heisst Newtonsches Strahlungsgesetz

Wenn die Wärmeleitfähigkeit als konzentriertes Element behandelt werden kann, gelten bei komplizierten Netzwerken die Kirchhoffschen Gesetze.

2.9.3. Wärmeleitung in einem Gas

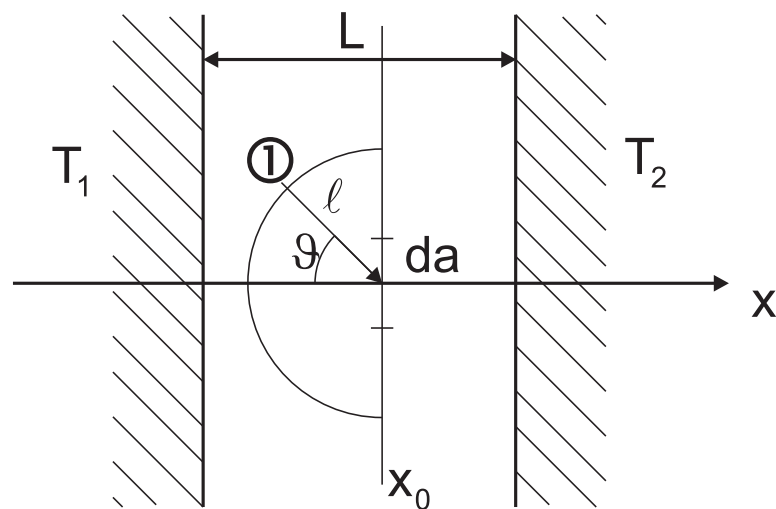


Abb. 2.20.: Anzahl Moleküle, die auf eine Fläche treffen. ① bezeichnet den Ort des letzten Zusammenstoßes vor dem Eintreffen auf der Fläche da .

Wir betrachten die Teilchen, nach dem letzten Zusammenstoß mit einem anderen Molekül die Fläche da durchqueren. Wir nehmen an, dass es keine Konvektion gibt und dass das Gas an den Wänden deren Temperatur hat. Weiter sei $T_1 > T_2$. Bei einer Fläche parallel zu den Platten an der Position x_0 gilt dann für die kinetischen Energien der Teilchen in den zwei möglichen Richtungen

$$E_{kin,l \rightarrow r} > E_{kin,r \rightarrow l}$$

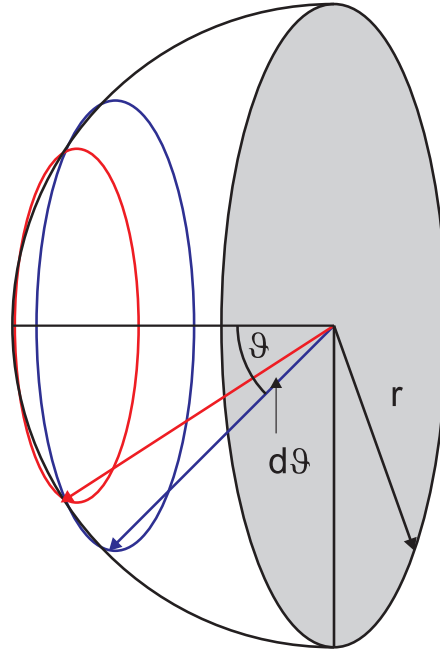


Abb. 2.21.: Anzahl Atome auf einer Kugelfläche

Zur Berechnung der Wärmeleitung benötigen wir zuerst die Anzahl Atome auf einer Kugelfläche

$$N = \frac{2\pi r \sin \vartheta \, r \, d\vartheta}{4\pi r^2} = \frac{1}{2} \sin \vartheta d\vartheta \quad (2.9.14)$$

Dabei ist $2\pi r \sin \vartheta$ der Umfang beim Winkel ϑ . Der Fluss durch die Fläche da in der Zeit dt ist

$$\langle v \rangle \cos \vartheta dt$$

wobei ϑ der Einfallswinkel der Teilchen zum Lot ist. Mit Teilchendichte n wird der Fluss durch die Fläche A

$$A n \langle v \rangle \cos \vartheta \frac{1}{2} \sin \vartheta d\vartheta$$

Die freie Flugstrecke ist dann proportional zur mittleren freien Weglänge ℓ . Wir setzen $T(x_0) = T_0$. An der Stelle des letzten Zusammenstoßes ① berechnen wir die Temperatur über das erste Glied der Taylor-Reihe

$$T_0 - \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x_0} \ell \cos \vartheta$$

Die transportierte kinetische Energie ist

$$\frac{3}{2} k \left(T_0 - \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x_0} \ell \cos \vartheta \right)$$

Insgesamt wird also

$$dE = \frac{1}{2} A n \langle v \rangle \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \frac{3}{2} k \left(T_0 - \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x_0} \ell \cos \vartheta \right) dt$$

transportiert. Daraus können wir die Leistung des Wärmetransportes berechnen,

indem wir über die Halbkugel integrieren

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{dE}{dt} \\
 &= \frac{1}{2} A n \langle v \rangle \frac{3}{2} k \left\{ T_0 \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta - \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x_0} \ell \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta \cos^2 \vartheta d\vartheta \right\} \quad (2.9.15)
 \end{aligned}$$

Die beiden Teilintegrale ergeben

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta &= \frac{1}{2} \\
 \int_0^{\pi/2} \sin \vartheta \cos^2 \vartheta d\vartheta &= \frac{1}{3}
 \end{aligned}$$

Also ist

$$P_{l \rightarrow r} = \frac{3}{4} n \langle v \rangle k A \left(\frac{1}{2} T_0 - \frac{1}{3} \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x_0} \ell \right) \quad (2.9.16)$$

und in der umgekehrten Richtung

$$P_{r \rightarrow l} = \frac{3}{4} n \langle v \rangle k A \left(\frac{1}{2} T_0 + \frac{1}{3} \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x_0} \ell \right) \quad (2.9.17)$$

In der Summe ist die Wärmeleistung

$$\frac{dQ}{dt} = P_{l \rightarrow r} - P_{r \rightarrow l} = -\frac{1}{2} n \langle v \rangle k A \ell \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x_0} \quad (2.9.18)$$

Die Wärmeleitfähigkeit wird damit

$$\lambda = \frac{1}{2} n \langle v \rangle k \ell \quad (2.9.19)$$

Nun ist

$$\ell = \frac{1}{\pi d^2 n \sqrt{2}}$$

die mittlere freie Weglänge und

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8kt}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

die mittlere Geschwindigkeit aus der Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Damit bekommen wir

$$\lambda = \frac{1}{2} n k \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{\pi d^2 n \sqrt{2}} = \frac{k}{\pi d^2} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.9.20)$$

unabhängig von n und proportional zu $\sqrt{\frac{T}{m}}$.

Wenn $\ell \gg L$ ist, bewegen sich die Moleküle von einer Wand zu der anderen Wand, ohne dass sie sich untereinander stoßen. Alle Moleküle, die von der Wand 1 streuen, haben eine Geschwindigkeitsverteilung, die der Temperatur T_1 entspricht. Alle Moleküle, die von der Wand 2 streuen, haben eine Geschwindigkeitsverteilung, die der Temperatur T_2 entspricht. Das Gas hat somit keine thermische Verteilung und insbesondere keinen Temperaturgradienten.

Die Wärmeleiteigenschaften von verdünnten Gasen werden zum Beispiel in Thermosflaschen oder Pirani-Vakuummessröhren verwendet.

2.10. Der zweite Hauptsatz

Im ersten Hauptsatz haben wir die Konsequenzen der Energieerhaltung untersucht. Hier wollen wir nun die Eigenschaften kontinuierlich laufender Maschinen untersuchen.

Jede kontinuierlich laufende Maschine muss periodisch oder zyklisch sein. Diese Prozesse heissen Kreisprozesse.

Der 2. Hauptsatz: Es gibt keine zyklische Maschine, die nur einem Wärmebad Energie entzieht und in mechanische Arbeit umwandelt.

2.10.1. Beispiel für Perpetuum Mobile

2.10.1.1. Reusenmaschine

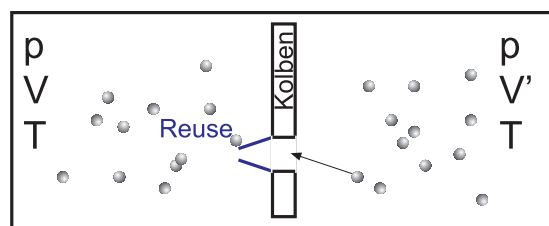


Abb. 2.22.: Reusenmaschine (analog zur Fischreuse)

Die Reusenklappen sollen so weich gelagert sein, dass ein Molekül, das von rechts kommt, sie aufstossen kann. Dadurch können zwar Moleküle von rechts nach links, nicht aber von links nach rechts gelangen. Der Druck (bei konstanter Temperatur) erhöht sich links, und der Kolben wird nach rechts bewegt, leistet also Arbeit. Wenn aber ein Molekül die Reusenklappen öffnen kann, bedeutet dies, dass Brownsche Bewegung (wegen der Temperatur der Reusenklappen) diese auch öffnen kann. Man könnte die Reusenklappen kühlen, dann hätte man aber zwei Wärmebäder.

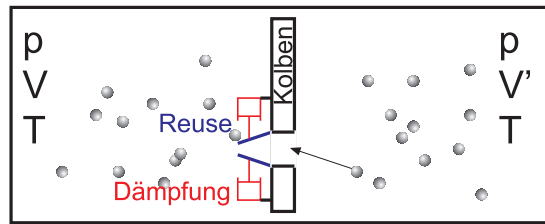


Abb. 2.23.: Reusenmaschine mit Dämpfung

Hier gilt das gleiche: Die Dämpfung ist nur effektiv, wenn der Stossdämpfer gekühlt wird $T_2 < T$. Dann hat man aber 2 Wärmereservoirs. Bei einer elektrischen Dämpfung (Wirbelstrombremse) bringt das Widerstandsrauschen die Klappen zum Schwingen. Dies funktioniert also auch nicht.

2.10.1.2. Ratschenmaschine nach Feynman

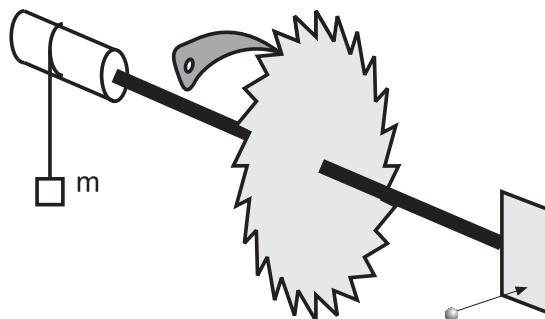


Abb. 2.24.: Ratschenmaschine nach Feynman

Die Brownsche Bewegung dreht die Maschine. Die Klinke bewirkt, dass die Maschine sich nur in eine Richtung bewegen kann. Die Ratschenmaschine ist kein Perpetuum Mobile zweiter Art, da die Ratsche, analog zu oben, so leicht sein muss, dass sie wegen ihrer Brownschen Bewegung ohne Dämpfung hochspringen (elastisch) würde.

Es ist kein Perpetuum Mobile 2. Art möglich.

2.10.1.3. Perpetuum Mobile mit Wechselstrom-Elektromotor

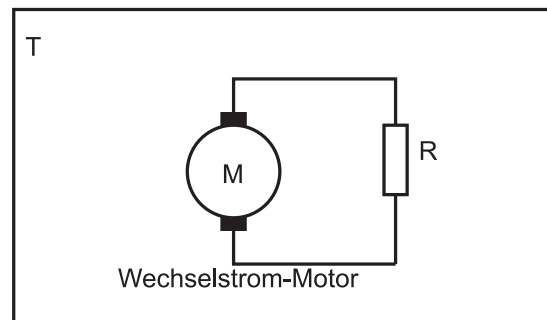


Abb. 2.25.: Perpetuum Mobile mit Wechselstrom-Elektromotor

Der verwendete Wechselstrommotor soll ein idealer Motor (ohne Innenwiderstand) sein. Unabhängig von der Richtung und der Grösse der angelegten Spannung soll er sich in die gleiche Richtung drehen. Hier nutzen wir die Rauschspannung am Widerstand R aus. Diese dreht den Motor: ein Perpetuum Mobile der 2. Art.

Auch hier funktioniert das nicht, da der Motor durch die Brownsche Bewegung des Ankers genauso wie der Widerstand eine Rauschspannungsquelle ist. Der Motor wirkt also als Generator. Um eine mechanische Arbeit zu leisten, müsste der Motor gekühlt werden.

2.10.1.4. Ideale Diode

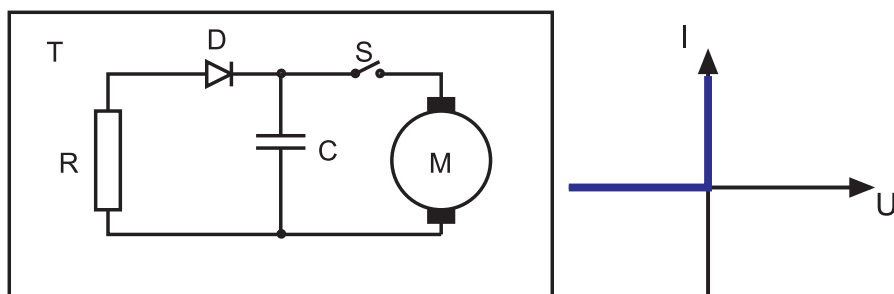


Abb. 2.26.: Perpetuum Mobile zweiter Art mit idealer Diode. Rechts ist die Kennlinie einer idealen Diode.

Eine ideale Diode D hat in die eine Polarisationsrichtung den Widerstand null und in die andere den Widerstand unendlich. Hier lädt also die Rauschspannung über die Diode D den Kondensator C auf. Wenn die Spannung gross genug ist, wird C über den Schalter S durch den Motor M entladen. Dieser leistet mechanische Arbeit. Bei dieser Anordnung ist das Zittern des Motors nicht relevant.

Die Anordnung ist trotzdem kein Perpetuum Mobile 2. Art, da, wie in der Festkörperphysik oder der Vorlesung Physikalische Elektronik und Messtechnik gezeigt wird, es **keine ideale Diode** gibt.

2.10.2. Entropie, Statistische Deutung

Durch Betrachtung von Wahrscheinlichkeiten kann der Zweite Hauptsatz auf statistische Gesetze zurückgeführt werden.

Dies steht eventuell im Gegensatz zu der Betrachtung, die die Entropie aus der Definition einer Adiabaten abgeleitet hat.

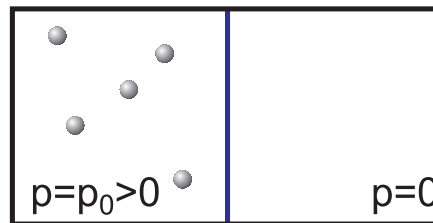


Abb. 2.27.: Nach dem Öffnen verteilen sich die Moleküle auf beiden Kästen. Der Umkehrprozess ist nicht beobachtbar.

Wir betrachten drei Teilchen, nummeriert von 1 bis 3, die entweder links oder rechts sind. Jedes Teilchen kann also die Zustände „links“ oder „rechts“ einnehmen.

Mikrozustand	links	rechts
1	1, 2, 3	-
2	1, 2	3
3	1, 3	2
4	2, 3	1
5	1	2, 3
6	2	1, 3
7	3	1, 2
8	-	1, 2, 3

Tab. 2.7.: Aufzählung der 8 möglichen Zustandskombinationen (MIKROZUSTÄNDE) von 3 Teilchen verteilt auf zwei Kompartimente.

In der Regel wird das gesamte Volumen so in Kompartimente eingeteilt, dass in jedem Kompartiment nur keines oder ein Molekül ist.

2.10.2.1. Was sind Mikrozustände?

Die räumliche Ausdehnung von Mikrozuständen ist klein gegen die des gesamten Systems. Sie muss jedoch gross gegen die charakteristische Strukturlänge der Teilchen sein. Bei Helium zum Beispiel werden die Atome bezüglich der Mikrozustände als Punkte angesehen.

Die Konsequenz dieser Aussagen ist, dass die Betrachtung nur gilt, wenn die charakteristischen Längen $\geq 1\mu\text{m}$ sind.

Zwischen der atomaren Betrachtung und der makroskopischen Physik, also bei Längenskalen von Nanometern bis Mikrometern spricht man von der mesoskopi-

schen Physik, einem aktuellen Forschungsgebiet.

2.10.2.2. Grundpostulat der statistischen Physik

Ein System im Gleichgewicht befindet sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jedem ihm zugänglichen Zustand.

2.10.2.3. Makrozustände

Die nicht unterscheidbaren Mikrozustände werden zu einem MAKROZUSTAND zusammengefasst. Sein statistisches Gewicht entspricht der Anzahl Mikrozustände. Betrachtet man Makrozustände, sind die einzelnen Teilchen äquivalent oder ununterscheidbar.

links	rechts
1	2,3
2	1,3
3	2,3

Tab. 2.8.: Drei Mikrozustände, die einen Makrozustand bilden

Die drei Mikrozustände mit einem Teilchen links und zwei Teilchen rechts bilden einen Makrozustand.

Makrozustand	Gewicht	Anzahl links	Anzahl rechts
1	1	3	0
2	3	2	1
3	3	1	2
4	1	0	3

Tab. 2.9.: Makrozustände beim Überströmversuch mit drei Teilchen

Das Gewicht der einzelnen Makrozustände wird durch die Anzahl der Mikrozustände bestimmt.

Bei insgesamt N Teilchen sind m Teilchen im linken Kompartiment und $N - m$ Teilchen im rechten Kompartiment. Das Statistische Gewicht dieses Zustandes ist

$$\binom{N}{N-m} = \binom{N}{m} = \frac{N!}{(N-m)! m!} \quad (2.10.1)$$

Dies ist die Binominalverteilung (Siehe Bronstein, Taschenbuch der Mathematik

[Bro+08, pp. 13]) .

Anzahl Teilchen	Zustand		Gewicht
	links	rechts	
2	2	0	1
	1	1	2
	0	2	1
3	3	0	1
	2	1	3
	1	2	3
	0	3	1
4	4	0	1
	3	1	4
	2	2	6
	1	3	4
	0	4	1

usw.

Tab. 2.10.: Beispiele für die Binominalverteilung auf zwei Kompartimente mit zwei bis vier Teilchen

Für gross N geht die Binominalverteilung in die Gaussverteilung über.

Wir betrachten nochmals zwei Teilchen mit den Zuständen „+“ und „−“. Die Teilchen sind mit den Wahrscheinlichkeiten $p = 0.5$ im Zustand „+“ und mit der Wahrscheinlichkeit $q = 1 - p = 0.5$ im Zustand „−“.

Makrozustand	Anzahl Mikrozustände	statistisches Gewicht
- - -	1	1
+ - -	3	3
+ + -	3	3
+ + +	1	1
Summe	8	8

Tab. 2.11.: Makrozustände bei drei Teilchen und zwei Zuständen

Insgesamt gibt es $8 = 2^3$ Mikrozustände verteilt auf 4 Makrozustände.

Allgemein gibt es bei N Teilchen mit m Teilchen im Zustand „+“ und $N - m$ Teilchen im Zustand „−“

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

Zustände, jeweils mit dem statistischen Gewicht

$$\frac{N!}{2^N m! (N - m)!}$$

Die Gesamtzahl aller Mikrozustände ist 2^N .

Wenn man Zahlenwerte einsetzt, sieht man, dass extreme Makrozustände – alle Teilchen im gleichen Zustand – extrem selten sind.

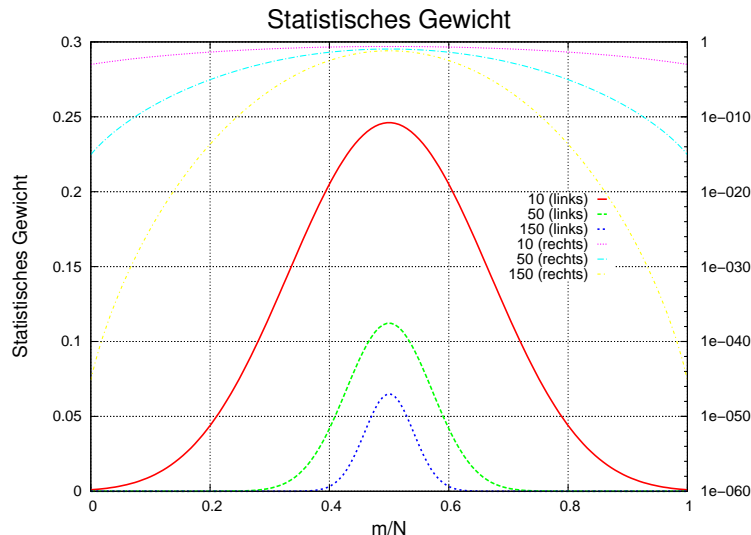


Abb. 2.28.: Statistisches Gewicht, oder Wahrscheinlichkeit, für Makrozustände mit $m = 0$ bis $m = 10, 50, 150$ und $N = 10, 50, 150$, links lineare Skala und rechts logarithmische Skala. Die extremen Zustände haben Wahrscheinlichkeiten von $< 10^{-40}$.

2.10.2.4. Angabe des Zustandes eines Systems

Um den Zustand eines Systems anzugeben bestimmt man zuerst seinen Mikrozustand.

1. Nummeriere die Teilchen
2. Jedes Teilchen hat die Koordinaten $x_{3i-2}, x_{3i-1}, x_{3i}$ und die Impulse $p_{3i-2}, p_{3i-1}, p_{3i}$ (Eventuell gibt es noch mehr Koordinaten.)

Dabei sind die p_i 's die zu den Ortskoordinaten x_i konjugierten Impulse. Bei kartesischen Koordinaten ohne Magnetfeld und innere Freiheitsgrade gilt $p_i = m v_i$. Mit Magnetfeld oder inneren Freiheitsgraden sind die p_i auf eine kompliziertere Weise definiert.

Der Vektor

$$(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{3N-2}, x_{3N-1}, x_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})$$

beschreibt den Mikrozustand des Systems.

2.10.2.4.1. Beispiel: ein Teilchen auf einer Gerade

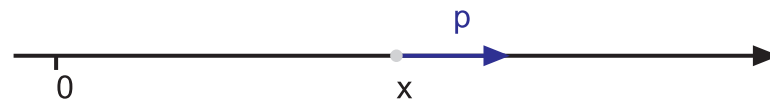


Abb. 2.29.: Ort x und Impuls p eines Teilchens

Die Position eines Teilchens mit dem Ort x und dem Impuls p kann, analog zu den Fahrplänen aus der Vorlesung Grundlagen I im Phasenraum dargestellt werden.

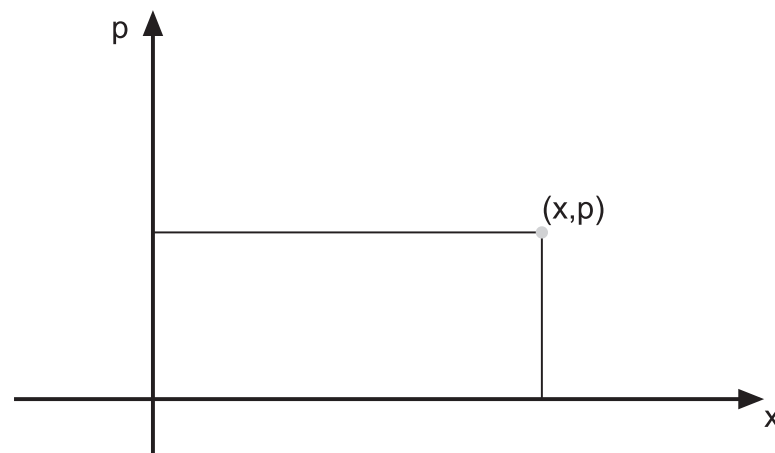


Abb. 2.30.: Phasenraum eines Teilchens in einer eindimensionalen Welt.

Um Zustände definieren zu können, unterteilen wir den Phasenraum in Zellen mit den Seiten δx und δp .

Das Phasenraumvolumen ist dann

$$\delta x \cdot \delta p = h_0$$

mit der Einheit $[h_0] = m \cdot \frac{kgm}{s} = Js$. In der klassischen Physik (hier) ist h_0 eine variable Grösse, die man am Ende jeder Rechnung gegen null gehen lässt. In der Quantenmechanik hat das Phasenraumvolumen eines Teilchens in einer Dimension eine feste Grösse

$$h_0 = \hbar \approx 10^{-34} Js$$

Wir zählen nun die Phasenraumzellen ab. Die Koordinaten sagen dann, in welcher Phasenraumzelle ein Teilchen sich gerade aufhält. Deshalb beschreibt ein $f = 6N$ - dimensionaler Vektor den momentanen Zustand eines N -Teilchen-Systems. Man kann auch sagen, ein System aus N Punktteilchen hat $f = 6N$ Freiheitsgrade.

Bemerkung: Die statistische Mechanik und die statistische Interpretation der Quantenmechanik sind sich sehr ähnlich.

2.10.2.4.2. Beispiel Überströmversuch mit N Teilchen

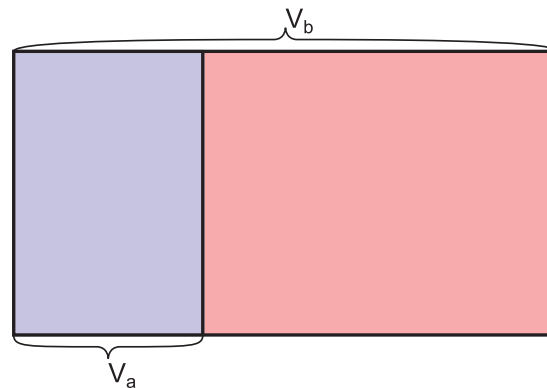


Abb. 2.31.: Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in V_a zu finden ist proportional zum Anteil des Volumens V_a am Gesamtvolumen V_b .

Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in V_a zu finden ist dann

$$p(\text{ein Teilchen in } V_a) = \frac{V_a}{V_b}$$

Für zwei Teilchen erhält man

$$p(\text{zwei Teilchen in } V_a) = \left(\frac{V_a}{V_b}\right)^2$$

Für N Teilchen im Volumen V_a bekommt man

$$p(N \text{ Teilchen in } V_a) = \left(\frac{V_a}{V_b}\right)^N$$

Wenn $V_a = \frac{1}{2}V_b$ und $N \sim 10^{23}$ Teilchen ist, beträgt die Wahrscheinlichkeit dass alle Teilchen in V_a sind

$$p(\text{alle Teilchen in } V_a) = \left(\frac{1}{2}\right)^{10^{23}} = \frac{1}{10^3 \cdot 10^{22}}$$

Dies ist eine Zahl mit $3 \cdot 10^{22} - 1$ Nullen zwischen Komma und „3“. Das Universum selber hat etwa 10^{77} Teilchen (plus minus ein paar Größenordnungen).

Bemerkung Die statistische Mechanik sagt nichts über die Geschwindigkeit aus, mit der Zustände erreicht werden.

2.10.2.4.3. Was meint man mit irreversibel:?

Ein Prozess heisst **IRREVERSIBEL**, wenn sein Ausgangszustand versehen mit den statistischen Gewichten des Endzustandes unwahrscheinlicher ist als der Endzustand.

Eine Zustandsänderung heisst **REVERSIBEL**, wenn zwei Zustände über eine Kette von Zwischenzuständen so ineinander übergeführt werden, dass alle Zwischenzustände jeweils die maximale Wahrscheinlichkeit haben.

2.10.3. Energie und Wahrscheinlichkeit

Wir zählen die Anzahl Zustände, die zwischen E und $E + \delta E$ liegen. In vielen Fällen ist diese Energie die innere Energie U . Um auch die Fälle mitzunehmen, bei denen die Gesamtenergie wesentlich durch andere Energien bestimmt ist, verwenden wir hier den Buchstaben E . Solche Fälle sind, zum Beispiel, die Thermodynamik in starken Lichtfeldern oder in der Nähe eines schwarzen Lochs. Wir nennen diese Anzahl

$$\Omega(E, E + \delta E)$$

Die Grösse δE muss so gewählt werden, dass sie klein gegen die Energie selber ist, und dass sie gross gegen die internen Energieskalen (z.B. die Abstände der quantenmechanischen Energieniveaux) ist. Aus der Anzahl der Zustände definieren wir die Zustandsdichte $\omega(E)$:

$$\omega(E) \delta E = \Omega(E, E + \delta E) \quad (2.10.2)$$

Wenn die Zustandsdichte bekannt ist, berechnen sich die Erwartungswerte der Grössen y wie

$$\langle y \rangle_E = \int y \omega(E) dE \quad (2.10.3)$$

Insbesondere ist der Erwartungswert der Energie

$$\langle E \rangle_E = \int E \omega(E) dE \quad (2.10.4)$$

Wie gross ist $\Omega(E, E + \delta E)$? Wir nehmen an, dass das System f Freiheitsgrade hat. Für jeden Freiheitsgrad soll es $\phi_1(\varepsilon) \propto \varepsilon^\alpha$ Zustände geben. Dabei muss $\alpha \approx 1$ sein. Andererseits fällt auf jeden Freiheitsgrad die Energie $\frac{E}{f} = \varepsilon$. Die Gesamtzahl der Zustände $\phi(E)$ ist dann das Produkt der Anzahl der einzelnen Zustände.

$$\phi(E) \approx (\phi_1(\varepsilon))^f = \left(\phi_1 \left(\frac{E}{f} \right) \right)^f \quad (2.10.5)$$

Die Anzahl Zustände zwischen E und $E + \delta E$, also in einer Kugelschale einer

f -dimensionalen Kugel der Dicke δE berechnen²

$$\begin{aligned}
 \Omega(E, E + \delta E) &= \phi(E + \delta E) - \phi(E) \\
 &= \frac{\partial \phi}{\partial E} \delta E \\
 &\approx f \phi_1^{f-1} \frac{\partial \phi_1}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial E} \cdot \delta E \\
 &= f \phi_1^{f-1} \frac{\partial \phi_1}{\partial \varepsilon} \frac{1}{f} \cdot \delta E \\
 &= \phi_1^{f-1} \frac{\partial \phi_1}{\partial \varepsilon} \cdot \delta E
 \end{aligned} \tag{2.10.6}$$

Die Anzahl Zustände ϕ_1 ändert sich langsam mit ε , die Anzahl der gesamten Zustände nimmt aber, da f sehr gross ist, extrem schnell zu. Dies gilt im allgemeinen für $\Omega(E, E + \delta E)$ und $\omega(E) = \frac{\Omega(E, E + \delta E)}{\delta E}$. Logarithmieren wir Gleichung (2.10.6) und vernachlässigen konstante oder sich nur langsam ändernde Terme (z.B. $\ln\left(\frac{\partial \phi_1}{\partial \varepsilon}\right)$ oder $\ln \delta E$), so erhalten wir

$$\ln(\Omega(E, E + \delta E)) \approx (f - 1) \ln(\phi_1) + \ln\left(\frac{\partial \phi_1}{\partial \varepsilon} \cdot \delta E\right) \tag{2.10.7}$$

Wenn f die Grössenordnung 10^{24} ist, ist auch $f \gg \ln f$. Da $\phi_1 \approx \varepsilon$ ist, ist der zweite Summand auch von der Grösse 1.

2.10.3.1. Zustandsdichte des idealen Gases

Wir betrachten N Moleküle eines monoatomaren Gases. Im allgemeinsten Fall setzt sich die Gesamtenergie aus der kinetischen Energie der Teilchen und der gegenseitigen Lageenergie (potentielle Energie) der Teilchen zusammen.

$$E = E_{kin} + E_{pot}$$

Die Anzahl Zustände zwischen E und $E + \delta E$ sind

$$\Omega(E, E + \delta E) = \frac{1}{h_0^{3N}} \int_E^{E+\delta E} \dots \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N d^3p_1 \dots d^3p_N \tag{2.10.8}$$

Dies sind $6N$ Integrale über den gesamten Phasenraum des Systems. Wir haben die Abkürzungen $d^3\mathbf{r}_i = dx_i dy_i dz_i$ und $d^3\mathbf{p}_i = dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz}$ verwendet. Bei einem idealen Gas ohne gegenseitige Wechselwirkung ist $E_{pot} = 0$. Deshalb ist das Integral über die Raumkoordinaten einfach das Volumen zur N -ten Potenz.

$$\int_E^{E+\delta E} \dots \int d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N = \prod_N \left[\int_E^{E+\delta E} d^3\mathbf{r}_i \right] = V^N \tag{2.10.9}$$

Die Integrale über die Impulse dürfen, bei einem idealen Gas, nur von der gesamten kinetischen Energie E_{kin} abhängen.

²Die Rechnung ist analog zur Berechnung des Volumens einer Kugelschale der Dicke h in drei Dimensionen.

$$\chi(E_{kin}) = \int_E^{E+\delta E} \dots \int d^3p_1 \dots d^3p_N$$

Damit erhalten wir

$$\Omega(E, E + \delta E) = \omega(E)\delta E = h_0^{-3N} V^N \chi(E_{kin}) \quad (2.10.10)$$

Aus der Mechanik ist bekannt, dass die gesamte kinetische Energie sich als Summe der kinetischen Energien der einzelnen Teilchen schreiben lässt:

$$2mE_{kin} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 p_{i\alpha}^2$$

Dies ist die Bestimmungsgleichung einer $3N$ -dimensionalen Kugel. Diese Kugel hat den Radius $R(E_{kin})$. Die Anzahl Zustände zwischen 0 und E hängt dann vom Radius R dieser Kugel ab und ist proportional zu

$$\phi(E) \propto R^f$$

Da $E \propto p^2$ ist, gilt auch

$$\phi(E) \propto (2mE)^{\frac{f}{2}}$$

In der Kugelschale zwischen E und $E + \delta E$ liegen

$$\Omega(E, E + \delta E) \propto E^{\frac{f}{2}-1} = E^{\frac{3N}{2}-1}$$

Zustände. Hier haben wir verwendet, dass die Anzahl Freiheitsgrade $f = 3N$ ist. Damit ist die Anzahl Zustände im Energiebereich zwischen E und $E + \delta E$ durch

$$\Omega(E) = BV^N E^{\frac{3N}{2}} \quad (2.10.11)$$

gegeben. B ist dabei konstant und unabhängig von V und E . Das Resultat für $\Omega(E)$ ist abhängig von δE . Es wird sich jedoch zeigen, dass der Einfluss von δE für messbare thermodynamische Größen nicht relevant ist.

2.10.3.1.1. Anzahl Zustände und reversible Prozesse Die Beziehung zwischen der Anzahl Zustände zwischen E und $E + \delta E$ vor und nach einem Prozess erlauben, festzulegen, ob ein Prozess ein reversibler Prozess ist. Sei Ω_i die Anzahl der Zustände im betrachteten Energieintervall bevor wir den Prozess ausführen. Ω_f sei entsprechend die Anzahl der Zustände im betrachteten Energieintervall nach Ausführung des Prozesses.

$\Omega_i = \Omega_f$	reversibler Prozess
$\Omega_i < \Omega_f$	irreversibler Prozess

Tab. 2.12.: Unterscheidung von reversiblen und irreversiblen Prozessen

2.10.3.1.2. Zeitskalen Jedes thermodynamische System hat eine charakteristische Zeit τ , um ins Gleichgewicht zu kommen. Diese charakteristische Zeit muss mit der charakteristischen Zeit für ein Experiment, t_{exp} , verglichen werden.

$\tau \ll t_{exp}$	Das System ist im Gleichgewicht	\Rightarrow	Statistik gilt
$\tau \gg t_{exp}$	Das System kann durch gedachte Beschränkungen im Gleichgewicht gehalten werden	\Rightarrow	Statistik gilt
$\tau \approx t_{exp}$	Nichtgleichgewicht	\Rightarrow	„Schlamassel“

Tab. 2.13.: Gültigkeit der statistischen Beschreibung abhängig von der Zeitkonstante τ

2.10.4. Gleichgewicht von Systemen

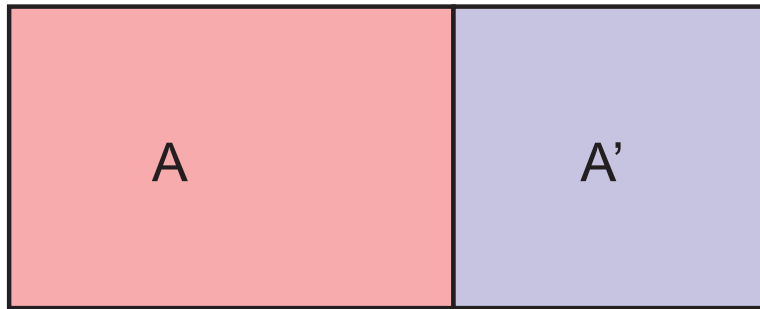


Abb. 2.32.: Skizze zweier thermodynamischer Systeme A und A' im Kontakt.

Wir betrachten die beiden thermodynamischen Systeme A und A' , die sich im Kontakt befinden sollen. Das Gesamtsystem $A_0 = A + A'$ sei thermisch isoliert. Sei $\Omega(E)$ die Anzahl Zustände von A zwischen E und $E + \delta E$ und $\Omega'(E')$ die Anzahl Zustände von A' zwischen E' und $E' + \delta E'$.

Der Satz von der Energieerhaltung verlangt, dass

$$E + E' = E_0 = \text{const}$$

ist. Damit kann man die Energie E' von A' ausdrücken

$$E' = E_0 - E$$

Wir bezeichnen mit $\Omega_0(E, E + \delta E)$ die Anzahl Zustände des Gesamtsystems A_0 zwischen E und $E + \delta E$. Da die beiden thermodynamischen Systeme A und A' statistisch unabhängig sind, ist die Anzahl der Zustände des Gesamtsystems das Produkt der Anzahl Zustände des Systems A , also $\Omega(E)$, und der Anzahl Zustände des Systems A' , und $\Omega'(E') = \Omega'(E_0 - E)$.

Die Wahrscheinlichkeit des Zustandes Ω_0 des Gesamtsystems ist

$$p(E) = C \Omega_0(E) = \frac{\Omega_0(E)}{\Omega_{0,\text{tot}}}$$

Dabei ist C eine noch unbekannte Konstante und $\Omega_{0,\text{tot}}$ die Gesamtzahl aller möglicher Zustände summiert über alle Energien.

Da die beiden thermodynamischen Systeme A und A' statistisch unabhängig sind, gilt

$$\Omega_0(E) = \Omega(E) \cdot \Omega'(E_0 - E) \quad (2.10.12)$$

Deshalb gilt für das Gesamtsystem A_0 die Wahrscheinlichkeit

$$p(E) = C \Omega(E) \cdot \Omega'(E_0 - E) \quad (2.10.13)$$

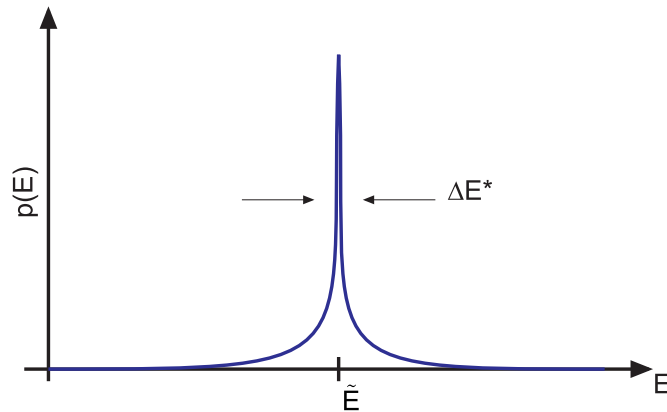


Abb. 2.33.: Breite der Verteilungsfunktion

Für $p(E)$ gilt:

$$\Delta E^* \lll \tilde{E}$$

Begründung:

$$\Omega \propto E^f \quad \Omega' \propto E'^{f'}$$

Daraus folgt für den Logarithmus von p

$$\ln p \approx f \ln E + f' \ln (E_0 - E) + \text{const}$$

Dabei existieren die folgenden Grenzwerte

$$\left. \begin{array}{ll} E = 0 & \Rightarrow \ln p = -\infty \\ E = E_0 & \Rightarrow \ln p = -\infty \\ E = \frac{E_0}{2} & \Rightarrow \ln p = (f + f') \ln \frac{E_0}{2} + \text{const} \end{array} \right\} \exists \text{ Maximum} \quad (2.10.14)$$

Das Maximum von p ist sehr viel schärfer als das Maximum von $\ln p$.

Wie gross ist \tilde{E} ? Diese Grösse kann über die Ableitung berechnet werden.

$$\frac{\partial \ln p}{\partial E} = \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial E} = 0 \quad (2.10.15)$$

Es gilt aber

$$p(E) = C \Omega(E) \Omega'(E') \quad (2.10.16)$$

Damit und mit $\frac{\partial}{\partial E} = \frac{\partial E'}{\partial E} \frac{\partial}{\partial E'} = -\frac{\partial}{\partial E'}$ erhalten wir

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \ln p}{\partial E} \\ &= \frac{\partial}{\partial E} [\ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E')] \\ &= \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} - \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} \end{aligned} \quad (2.10.17)$$

Wir setzen

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$$

und erhalten im Gleichgewicht

$$\beta(\tilde{E}) = \beta'(\tilde{E}') \quad (2.10.18)$$

mit $\tilde{E}' = E_0 - \tilde{E}$.

Dieses $\beta(E)$ ist eine Funktion von E und hat als Einheit $[\beta] = \frac{1}{J}$. Andererseits wissen wir, dass auch die Temperatur eine Funktion der Energie, nämlich der inneren Energie U ist.

Wir definieren:

$$k T(U) = \frac{1}{\beta(U)} \quad (2.10.19)$$

Dabei ist k die Boltzmannkonstante und $T(U)$ die Temperatur.

Mit der (zuerst rein formalen) Definition der Entropie

$$S = k \ln \Omega \quad (2.10.20)$$

bekommt man

$$\frac{1}{T} = k\beta = k \frac{\partial \ln \Omega}{\partial U} \quad (2.10.21)$$

und damit

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \quad (2.10.22)$$

S heisst Entropie. Ihre Einheit ist $[S] = \left[\frac{J}{K} \right]$.

$$S = k \ln \Omega$$

ist die statistische Definition der Entropie

In unserer Herleitung hängt die Anzahl der Zustände Ω und die Entropie S immer noch von der konstanten Breite des Energieintervalls δE ab. Gleichung

(2.10.21) zeigt, dass β unabhängig von δE ist. Nehmen wir an, dass das Energieintervall von δE auf $\delta^* E$ wechselt. Da die Zustandsdichten gleich sind ($\omega(E) = \omega^*(E)$), gilt auch $\Omega^*(E) = \frac{\Omega(E)}{\delta E} \delta^* E$ und damit $S^* = k \ln \Omega^* = S + k \ln \left(\frac{\delta^* E}{\delta E} \right)$. Nun hat aber S/k die Größenordnung f und $\ln \left(\frac{\delta^* E}{\delta E} \right)$ liegt irgend wo bei einem Wert kleiner 100, so dass in sehr guter Näherung gilt: $S^* = S$. Damit ist auch die Entropie unabhängig von der Wahl von δE .

Der wahrscheinlichste Zustand unserer beiden thermodynamischen Systeme im Kontakt ist gegeben durch

$$S + S' = \text{Maximum} \quad (2.10.23)$$

Diese Gleichung folgt aus der Bedingung, dass die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes nur zunehmen, nicht aber abnehmen darf. Weiter wissen wir von früher, dass die Temperaturen auch gleich sein müssen.

$$T = T' \quad (2.10.24)$$

Aus der statistischen Physik kann man ableiten:

Im Gleichgewicht zweier thermodynamischer Systeme sind ihre Temperaturen gleich und die gesamte Entropie S maximal.

2.10.4.1. Beispiel: Überströmversuch

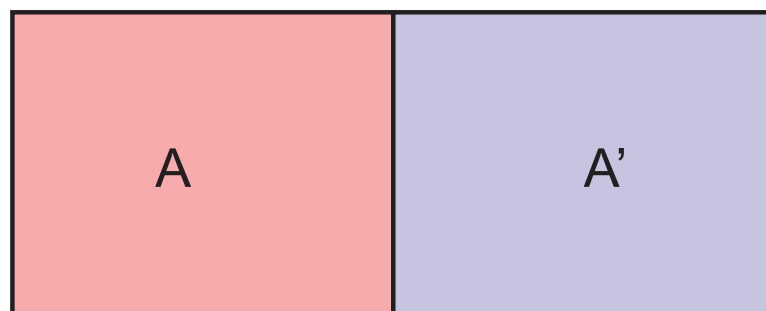


Abb. 2.34.: Überströmversuch

Beim Überströmversuch betrachtet man zwei Zustände, in denen ein System von N Teilchen sich befinden kann.

Bezeichnung	Zustand	Anzahl	Wahrscheinlichkeit	Entropie
A	alles links	$\Omega_A = 1$	$p_A = 2^{-N}$	$S_A = 0$
B	gleichverteilt	$\Omega_B \approx 2^N$	$p_B \approx 1$	$S_B \approx k N \ln 2$

Tab. 2.14.: Wahrscheinlichkeiten und Entropien

Wenn das Gas also aus dem Zustand „alles links“ in den gleichverteilten Zustand wechselt, ändert sich die Entropie um

$$\Delta S = S_B - S_A \approx k N \ln 2 \approx 0.6 k N$$

Wenn $N = 10^{23}$ Teilchen aus A in $A + A'$ strömen, nimmt die Entropie um $1.3 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \cdot 10^{23} \cdot 0.6 \approx 1 \frac{J}{K}$ zu. Andererseits müsste die Entropie um den gleichen Wert abnehmen, wenn alle Teilchen aus dem gleichverteilten Zustand nach A strömen sollten.

2.10.4.1.1. Spielkarten Bei 52 Karten gibt es

$$\Omega = 52! \approx 8 \cdot 10^{67}$$

mögliche Anordnungen. Die Ausgangssituation hatte $\Omega_1 = 1$ möglichen Zustand. Nach dem Mischen der Karten hat die Entropie um

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{\Omega}{\Omega_1} \right) = k \ln \left(\frac{p}{p_1} \right) \approx 156 k = 2.2 \cdot 10^{-21} \frac{J}{K}$$

zugenommen.

2.10.4.1.2. Mischen zweier Substanzen Wir mischen den Inhalt einer Kiste mit 10^{13} weissen Sandkörnern mit dem Inhalt einer Kiste mit 10^{13} schwarzen Sandkörnern. Die Wahrscheinlichkeit vorher ist $p_1 = 2^{-N} = 2^{-10^{13}}$. Nach dem Mischen ist die Wahrscheinlichkeit des Zustandes $p \approx 1$. Die Entropie nimmt beim Mischen um

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{p}{p_1} \right) = k \ln \left(\frac{1}{2^{-N}} \right) = k \ln (2^N) = k N \ln 2 \approx 10^{13} k \approx 9.5 \cdot 10^{-11} \frac{J}{K}$$

2.10.4.1.3. Eigenschaften der Temperatur

Wir wissen, dass die Beziehungen

$$\frac{1}{kT} = \beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \quad \Omega(E) \sim E^f \quad (2.10.25)$$

gelten. Da

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} = \frac{\partial [f \ln E]}{\partial E} = \frac{f}{E}$$

nimmt β mit zunehmendem E sehr schnell ab.

$$\lim_{E \rightarrow \infty} \beta = 0$$

Weiter gilt, dass für alle $E > 0$ auch $\beta > 0$ ist.

Aus $E > 0$ folgt $\beta > 0$ und

$$T > 0 \quad (2.10.26)$$

Dieses Resultat gilt, wenn E keine obere Grenze hat (z.B. kinetische Energie)

Wenn E eine obere Grenze hat dann gibt es Energien für die

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} < 0 \quad (2.10.27)$$

ist, also $T < 0$ ist. Beispiele dafür sind Spins oder 2-Niveau-Systeme (Laser).

Aus $\Omega(E) \sim E^f$ folgt

$$\frac{1}{kT} \sim \frac{\partial f \ln E}{\partial E} = \frac{f}{E}$$

und weiter, dass

$$kT = \frac{E}{f} \quad (2.10.28)$$

ist. kT misst also die Energie pro Freiheitsgrad.

Wenn kein Gleichgewicht herrscht, fließt die (infinitesimale) Wärme $Q = \tilde{E}_f - \tilde{E}_i = -(\tilde{E}'_f - \tilde{E}'_i)$ zwischen den beiden Wärmereservoirien. Die Entropie nimmt dann zu mit

$$\frac{\partial \ln \Omega(\tilde{E}_i)}{\partial E} (\tilde{E}_f - \tilde{E}_i) + \frac{\partial \ln \Omega(\tilde{E}'_i)}{\partial E'} (\tilde{E}'_f - \tilde{E}'_i) \geq 0 \quad (2.10.29)$$

$$\Rightarrow (\beta_i - \beta'_i) Q \geq 0 \quad (2.10.30)$$

Aus $Q > 0$ folgt

$$\begin{aligned} \beta_i &\geq \beta'_i & \text{und} \\ T_i &\leq T'_i \end{aligned}$$

also Wärme wird vom System mit den höheren β (kleinerem T) absorbiert und von niederen β (höherem T) abgegeben.

2.11. Wärmereservoir

Die klassische Definition eines Wärmereservoirs lautet:

Ein Wärmereservoir hat die Wärmekapazität

$$C = \infty \quad (2.11.1)$$

Die statistische Betrachtung geht so: Wir haben zwei Systeme A und A' im Kontakt. Das System A' ist ein Wärmebad oder Wärmereservoir, wenn T' sich kaum ändert bei der Wärmezufuhr Q . Die kann in einer Gleichung so geschrieben werden:

$$\left| \frac{\partial T'}{\partial E'} \cdot Q' \right| \ll T' \quad (2.11.2)$$

Daraus folgt

$$\left| \frac{\partial \beta'}{\partial E'} Q' \right| \ll \beta' \quad (2.11.3)$$

dann sollte auch

$$\frac{\tilde{E}}{\tilde{E}'} \ll 1$$

sein.

Sei nun $\Omega'(E')$ die Anzahl der zugänglichen Zustände von A' im Energieintervall von E bis $E + \delta E$. Das System A' absorbiere die Energie $\Delta E' = Q'$. Dann lautet die Taylor-Entwicklung

$$\begin{aligned} \ln \Omega'(E' + Q') - \ln \Omega'(E') &= \left(\frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} \right) Q' + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega'(E')}{\partial E'^2} \right) Q'^2 + O(Q'^3) \\ &= \beta' Q' + \frac{1}{2} \frac{\partial \beta'}{\partial E'} Q'^2 + O(Q'^3) \end{aligned} \quad (2.11.4)$$

Die Terme 2. und höherer Ordnung können vernachlässigt werden, da mit Gleichung (2.11.3) gilt

$$\frac{\partial \beta'}{\partial E'} Q'^2 = \left(\frac{\partial \beta'}{\partial E'} Q' \right) Q' \ll \beta' Q'$$

Damit bekommen wir

$$\ln (\Omega'(E' + Q') - \ln \Omega'(E')) = \beta' Q' = \frac{Q'}{kT'} \quad (2.11.5)$$

oder

$$\Delta S' = \frac{Q'}{T'} \quad (2.11.6)$$

wenn die Wärmemenge Q' mit einem Wärmebad ausgetauscht wird.

Eine analoge Rechnung gilt auch für infinitesimale Wärmemengen δQ .

Sei $\delta Q \ll E$. Dann haben wir

$$\ln \Omega(E + \delta Q) - \ln \Omega(E) \approx \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \delta Q + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2} \delta Q^2 + O(Q'^3) \quad (2.11.7)$$

und wieder

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (2.11.8)$$

Diese Gleichung hatten wir schon bei der nichtstatistischen Betrachtung der Entropie verwendet. Es ist doch beruhigend, dass die statistische Betrachtung auf die gleichen Gesetze wie die klassische Betrachtung führt.

2.12. Wie breit ist das Maximum von $\Omega(E)$?

(Siehe Reif, Statistical and Thermal Physics [Rei65, pp. 108])

Wir betrachten wieder zwei Systeme A und A' im Kontakt. A habe die Energie E , A' die Energie $E' = E_0 - E$, wobei E_0 die Energie des gesamten Systems $A_0 = A + A'$ sein soll. Wir entwickeln die Energie E um ihren Maximalwert \tilde{E} mit

$$\eta = E - \tilde{E}$$

in eine Taylorreihe.

$$\begin{aligned} \ln \Omega(E) &= \ln \Omega(\tilde{E}) + \frac{\partial \ln \Omega(\tilde{E})}{\partial E} \eta + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \Omega(\tilde{E})}{\partial E^2} \eta^2 + \dots \\ &= \ln \Omega(\tilde{E}) + \beta \eta - \frac{1}{2} \lambda \eta^2 + \dots \end{aligned} \quad (2.12.1)$$

Dabei haben wir $\beta = \partial \ln \Omega / \partial E$ verwendet. Weiter haben wir

$$\lambda = -\partial^2 \ln \Omega / \partial E^2 = -\frac{\partial \beta}{\partial E} \quad (2.12.2)$$

definiert.

Für das System A' gilt

$$\tilde{E}' = E_0 - \tilde{E}$$

und damit

$$E' - \tilde{E}' = -E + \tilde{E} = -\eta \quad (2.12.3)$$

Damit bekommen wir

$$\ln \Omega'(E') = \ln \Omega'(\tilde{E}') - \beta' \eta - \frac{1}{2} \lambda' \eta^2 + \dots \quad (2.12.4)$$

Wir addieren die beiden Gleichungen und erhalten

$$\begin{aligned} \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E') &\approx \ln \Omega(\tilde{E}) + \beta \eta - \frac{1}{2} \lambda \eta^2 + \ln \Omega'(\tilde{E}') - \beta' \eta - \frac{1}{2} \lambda' \eta^2 \\ &= \ln (\Omega(\tilde{E}) \cdot \Omega'(\tilde{E}')) + \eta (\beta - \beta') - \frac{1}{2} \eta^2 (\lambda + \lambda') \end{aligned} \quad (2.12.5)$$

Dies ist eine quadratische Funktion in η . Damit diese ein Maximum hat, muss der Koeffizient von η null und der Koeffizient von η^2 negativ sein. Deshalb gilt beim Maximalwert von $\Omega(E) = \Omega(\tilde{E}) \cdot \Omega'(\tilde{E}')$ (Die beiden Teilsysteme sind unabhängig!)

$$\beta = \beta'$$

Dies bedeutet auch, dass die Temperaturen von A und A' gleich sind.

Wir setzen $\lambda_0 = \lambda + \lambda'$ und können für die Wahrscheinlichkeiten $p(E) \propto \Omega(E) = \Omega(\tilde{E}) \cdot \Omega'(\tilde{E}')$ schreiben:

$$\ln p(E) = \ln p(\tilde{E}) - \frac{1}{2} \lambda_0 \eta^2 \quad (2.12.6)$$

oder

$$p(E) = p(\tilde{E}) e^{-\frac{1}{2} \lambda_0 (E - \tilde{E})^2} \quad (2.12.7)$$

Die Grösse $\lambda_0 = \lambda + \lambda'$ muss grösser null sein, da sonst $p(E)$ kein Maximum hätte. Wenn wir eines der beiden Teilsysteme sehr viel kleiner als das andere wählen, muss auch das λ des grösseren Systems grösser null sein. Deshalb gilt auch $\lambda > 0$ und $\lambda' > 0$.

Mit $\Omega = E^f$ folgt

$$\lambda = - \left(- \frac{f}{\tilde{E}^2} \right) = \frac{f}{\tilde{E}^2} > 0 \quad (2.12.8)$$

Aus Gleichung (2.12.7) folgt, dass $p(E)$ eine Gaussverteilung ist.

Die mittlere Energie eines Systems ist also die Energie des Maximums der Gaussverteilung.

Die Gaussverteilung selber ist gegeben durch

$$p(E) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E - \tilde{E})^2}{2\sigma^2}}$$

wobei σ die Standardabweichung ist. Der Vergleich mit Gleichung (2.12.7) ergibt:

$$\lambda_0 = \frac{1}{\sigma^2}$$

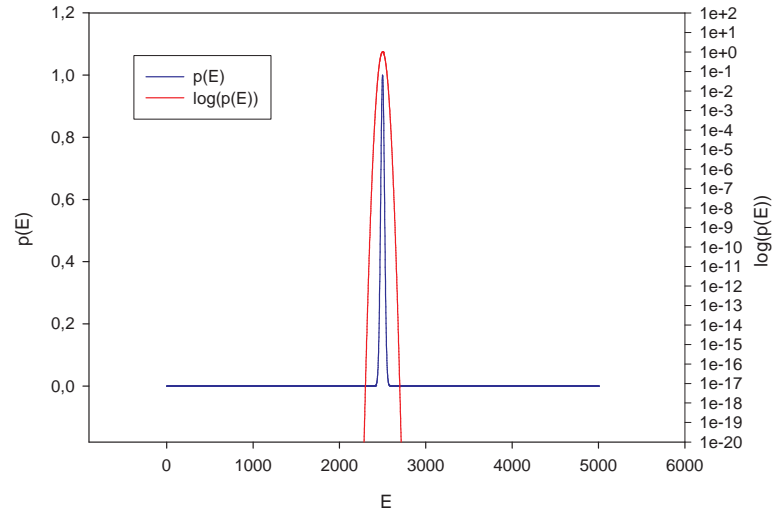


Abb. 2.35.: $p(E)$ und $\ln(p(E))$ für $\lambda = 0.001$ und $\tilde{E} = 2500$.

Weit ausserhalb des Maximums gilt

$$\frac{1}{2}\lambda_0 (E - \tilde{E})^2 \gg 1$$

Dann ist

$$P(E) \sim 0$$

und

$$|E - \tilde{E}| \gg \lambda_0^{-\frac{1}{2}}$$

Die Breite der Verteilung, $\Delta E^* = |E - \tilde{E}|$ kann man dann mit der Standardabweichung angeben, also

$$\Delta E^* = \lambda_0^{-\frac{1}{2}} \quad (2.12.9)$$

Wir betrachten zwei Systeme A und A' im Kontakt. Das gesamte System sei $A_0 = A + A'$. Wenn $A \gg A'$ ist, dann ist

$$\lambda \sim \lambda_0$$

$$\lambda_0 \sim \frac{f}{\tilde{E}^2} = \frac{f}{\langle E \rangle^2} \quad (2.12.10)$$

Wobei \tilde{E} die Energie des Maximums der Verteilung der Zustände und $\langle E \rangle$ die mittlere Energie ist. Die Breite der Verteilung ist dann

$$\Delta E^* \sim \frac{\langle E \rangle}{\sqrt{f}}$$

oder

$$\frac{\Delta E^*}{\langle E \rangle} \approx \frac{1}{\sqrt{f}} \quad (2.12.11)$$

Bei einem Mol Teilchen ($f \sim 10^{24}$) ist die Breite der Verteilung $\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} \approx 10^{-12}$.

2.13. Anzahl Zustände und externe Parameter

(Siehe Reif, Statistical and Thermal Physics [Rei65, pp. 112])

Wir lassen nun einen externen Parameter x zu. x könnte zum Beispiel das Volumen V sein. Die Anzahl Zustände $\Omega(E, x)$ zwischen E und $E + \delta E$ hängt nun von x ab. Sei x im Intervall $x \rightarrow x + dx$.

Wenn x sich um dx ändert, ändert sich die Energie des Mikrozustandes $E_i(x)$ um den Wert $\frac{\partial E_i}{\partial x} dx$. Die Änderung $\frac{\partial E_i}{\partial x}$ ist für jeden Zustand anders.

Wir nennen $\Omega_y(E, x)$ die Anzahl Zustände zwischen E und $E + \delta E$ deren Ableitungen $\frac{\partial E}{\partial x}$ zwischen Y und $Y + \delta Y$ liegen.

$$\Omega(E, x) = \sum_Y \Omega_Y(E, x) \quad (2.13.1)$$

Wenn wir x um dx ändern, wie viele Zustände wechseln dann von einer Energie kleiner E zu einer Energie grösser als E ?

$$\sigma_Y(E) = \frac{\Omega_Y(E, x)}{\delta E} Y dx \quad (2.13.2)$$

Die Summe über alle Zustände ist

$$\sigma(E) = \sum_Y \sigma_Y(E) = \sum_Y \frac{\Omega_Y(E, x)}{\delta E} Y dx = \frac{\Omega(E, x)}{\delta E} \langle Y \rangle dx \quad (2.13.3)$$

mit dem Mittelwert

$$\langle Y \rangle = \frac{1}{\Omega(E, x)} \sum_Y \Omega_Y(E, x) Y$$

Wenn die Energie

$$E_i = E_i(x_1 \dots x_n)$$

eine Funktion von $x_1 \dots x_n$ ist gilt für die Änderung der Energie des Zustandes i .

$$dE_i = \sum_j \frac{\partial E_i}{\partial x_j} dx_j$$

In der Physik heisst die Grösse

$$\frac{\partial E_i}{\partial x_j} = -X_{j,i}$$

die zur Variablen x_j konjugierte „verallgemeinerte Kraft“.

Zum Beispiel gilt $dU = \delta Q - pdV$ und damit

$$\frac{dU}{dV} = -p$$

p ist also die zum Volumen konjugierte verallgemeinerte Kraft. Analog erhalten wir mit $Y = \frac{\partial E_i}{\partial x}$ die Beziehung

$$\langle Y \rangle = \left\langle \frac{\partial E_i}{\partial x} \right\rangle = -\langle X \rangle \quad (2.13.4)$$

Die dazugehörige Arbeit δW_i ist allgemein so definiert (Gleichung für totale Differentiale):

$$\delta W \equiv -dE_i = \sum_{\alpha} X_{\alpha,i} x_{\alpha} \quad (2.13.5)$$

Variable	verallgemeinerte Kraft
die Distanz x	die normale Kraft F
das Volumen V	der Druck p
die Oberfläche A	die Oberflächenspannung σ_S

Tab. 2.15.: Beispiele für verallgemeinerte Kräfte

Wie ändert sich nun $\Omega(E, x)$ wenn x nach $x + \delta x$ ändert? $\sigma(E)$ ist nach der Definition in Gleichung (2.13.2) die Zahl der Moleküle von unterhalb E nach oberhalb E wechselt. Die Grösse $\frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial x} dx$ nimmt zu, weil $\sigma(E)$ Zustände hinzukommen und $\sigma(E + \delta E)$ Zustände wegfallen. Die Bilanz ist (wir verwenden die Definition der Ableitung)

$$\frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial x} dx = \sigma(E) - \sigma(E + \delta E) = -\frac{\partial \sigma}{\partial E} \delta E \quad (2.13.6)$$

Aus Gleichung (2.13.3) bekommt man

$$\frac{d\sigma}{dx} = \frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial E} \langle Y \rangle$$

und damit

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial x} dx &= -\frac{\partial \sigma}{\partial E} \delta E \\ &= -\frac{\partial}{\partial E} \left[\frac{\Omega(E, x)}{\delta E} \langle Y \rangle dx \right] \delta E \\ &= -\frac{\partial}{\partial E} [\Omega(E, x) \langle Y \rangle] dx \end{aligned}$$

dx kommt auf beiden Seiten der Gleichung vor und kann deshalb gekürzt werden.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial x} &= -\frac{\partial}{\partial E} [\Omega(E, x) \langle Y \rangle] \\ &= -\frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial E} \langle Y \rangle - \Omega(E, x) \frac{\partial \langle Y \rangle}{\partial E} \end{aligned}$$

Wir teilen beide Seiten durch $\Omega(E, x)$ und bekommen

$$\frac{1}{\Omega(E, x)} \frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial x} = -\frac{1}{\Omega(E, x)} \frac{\partial \Omega(E, x)}{\partial E} \langle Y \rangle - \frac{\partial \langle Y \rangle}{\partial E}$$

Diese Gleichung ist äquivalent zu

$$\frac{\partial \ln \Omega(E, x)}{\partial x} = -\frac{\partial \ln \Omega(E, x)}{\partial E} \langle Y \rangle - \frac{\partial \langle Y \rangle}{\partial E} \quad (2.13.7)$$

Wenn $\Omega \propto E^f$ ist, ist der erste Summand $\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \langle Y \rangle \propto \frac{f}{E} \langle Y \rangle$. Den zweiten Summanden kann man abschätzen, wenn man die Ableitung $\frac{\partial \langle Y \rangle}{\partial E}$ durch die Steigung der Gerade zum Nullpunkt $\frac{\langle Y \rangle}{E}$ ersetzt. Dann ist der erste Summand auf der rechten Seite der Gleichung für grosse Systeme ($f \gg 1$) um den Faktor f grösser als der zweite Summand. Der zweite Summand $\frac{\partial \langle Y \rangle}{\partial E}$ kann deshalb vernachlässigt werden. Mit $\beta(E) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$ und Gleichung (2.13.4) bekommt man

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = -\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \langle Y \rangle = -\beta \langle Y \rangle = \beta \langle X \rangle \quad (2.13.8)$$

Diese formale Beziehung soll nun anhand von Beispielen erläutert werden.

Wir setzen $x = V$

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} = \frac{\partial \Omega}{\partial U} \frac{\partial \ln U}{\partial V} = \beta \langle p \rangle = \frac{\langle p \rangle}{kT} \quad (2.13.9)$$

da ja nach dem 1. Hauptsatz für die innere Energie gilt $dU = \delta Q - pdV$ und damit $\frac{\partial U}{\partial V} = -p$. Gemittelt bekommen wir also $\langle Y \rangle = \left\langle \frac{\partial U}{\partial V} \right\rangle$ und $\langle X \rangle = \langle p \rangle$.

Bei mehreren externen Parametern modifiziert sich Gleichung (2.13.8) zu

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} = \beta \langle X_\alpha \rangle$$

2.13.1. Gleichgewicht zwischen zwei Systemen mit veränderbarem Teilvolumen

Wir betrachten ein isoliertes System $A_0 = A + A'$, das aus zwei Teilsystemen besteht. Das Volumen V ist vom Volumen V' durch einen beweglichen Kolben getrennt. Die Gesamtenergie sei konstant: $E_0 = E + E' = \text{const}$, wie auch das Gesamtvolumen $V_0 = V + V' = \text{const}$. Die beiden Systeme tauschen Wärme und mechanische Arbeit aus.

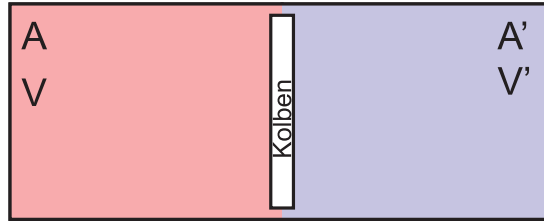


Abb. 2.36.: Skizze eines gekoppelten Systems, das durch einen Kolben getrennt ist.

Wir betrachten eine infinitesimale Änderung des Zustandes mit den externen Parametern x_α und verwenden Gleichung (2.13.8) (verallgemeinerte Kräfte)

$$\begin{aligned} d \ln \Omega &= \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} d \langle E \rangle + \sum_{\alpha=1}^n \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} d \langle x_\alpha \rangle \\ &= \beta \left(d \langle E \rangle + \sum_{\alpha} \langle X_\alpha \rangle d \langle x_\alpha \rangle \right) \end{aligned} \quad (2.13.10)$$

In unserem Falle ist $x_\alpha = V$ und $E = U$ die innere Energie. Somit erhalten wir mit $\delta W = -p dV$ für unseren infinitesimalen Prozess

$$d \ln \Omega = \beta (d \langle U \rangle + p dV) = \beta (d \langle U \rangle - \delta W) = \beta \delta Q \quad (2.13.11)$$

was nichts anderes als der erste Hauptsatz ist.

Wir können für infinitesimale Prozesse auch schreiben

$$\delta Q = T dS = d \langle U \rangle - \delta W \quad (2.13.12)$$

Bei einem adiabatischen Prozess ist $\delta Q = 0$ und damit $dS = 0$. Somit ändert sich auch Ω bei einem adiabatischen Prozess nicht!

Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn die Wahrscheinlichkeit

$$p(E_0) \quad \text{maximal}$$

ist.

Die Anzahl Zustände des Gesamtsystems sind

$$\begin{aligned} \Omega_0(E_0) &= \Omega(E, V) \Omega'(E', V') \\ \ln \Omega_0 &= \ln \Omega + \ln \Omega' \end{aligned} \quad (2.13.13)$$

Damit ist, mit der Definition der Entropie, auch

$$S_0 = S + S' \quad (2.13.14)$$

Das Maximum der Wahrscheinlichkeit, der Anzahl Zustände Ω und damit der Entropie S wird erreicht, wenn

$$d \ln \Omega_0 = d(\ln \Omega + \ln \Omega') = 0 \quad (2.13.15)$$

ist. Andererseits kann man für Änderungen der Anzahl Zustände als Funktion kleiner Änderungen dE oder dV auch schreiben

$$\begin{aligned} d \ln \Omega &= \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} dE + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} dV \\ &= \beta dE + \beta \langle p \rangle dV \end{aligned} \quad (2.13.16)$$

Analog erhält man für das zweite Teilsystem A'

$$d \ln \Omega' = \beta' dE' + \beta' \langle p' \rangle dV' = -\beta' dE - \beta' \langle p' \rangle dV \quad (2.13.17)$$

Wir haben dabei wegen der Energieerhaltung $dE = -dE'$ und wegen der Volumenerhaltung $dV = -dV'$ geschrieben. Die Summe der Gleichungen 2.13.16 und 2.13.17 ergibt

$$(\beta - \beta') dE + (\beta \langle p \rangle - \beta' \langle p' \rangle) dV = 0 \quad (2.13.18)$$

Dies muss für beliebige dE und dV gelten. Darum haben wir

$$\beta - \beta' = 0 \quad \Rightarrow \quad \beta = \beta' \quad \Rightarrow \quad T = T' \quad (2.13.19)$$

$$\beta \langle p \rangle - \beta' \langle p' \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad \langle p \rangle = \langle p' \rangle \quad (2.13.20)$$

Dies sind die erwarteten Gleichgewichtsbedingungen, aber nun mit statistischen Argumenten hergeleitet.

2.14. Eigenschaften der Entropie, dritter Hauptsatz

In diesem Abschnitt wollen wir die Eigenschaften der Entropie untersuchen. Wir betrachten dazu zwei Makrozustände i (initial) und f (final). Für die Entropieänderung erhalten wir allgemein

$$S_f - S_i = \int_i^f dS = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} \quad (2.14.1)$$

Diese Integrale gelten für quasistatische Prozesse, also Prozesse bei denen das untersuchte System immer im Gleichgewicht ist. Sie sind aber unabhängig vom Prozess. Die Aussage, dass $\int_i^f \frac{\delta Q}{T}$ unabhängig vom Weg ist, ist äquivalent zur Aussage, dass die potentielle Energie in konservativen Kraftfeldern unabhängig vom Weg sei.

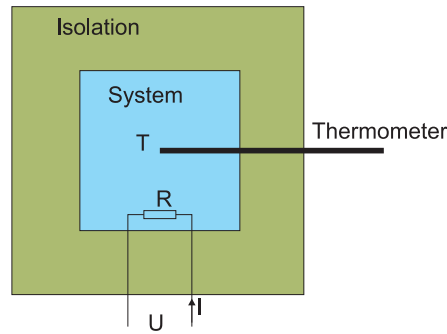


Abb. 2.37.: Skizze einer Apparatur zur Messung der Entropie. Mit dem Widerstand R wird die Heizleistung $P = UI$ in das thermisch isolierte System gebracht. Das Thermometer misst die Temperatur T .

Gleichung (2.14.1) zeigt, wie Entropiedifferenzen gemessen werden können. Wir nehmen an, dass sich das System im Gleichgewicht bei der Temperatur T_1 befindet. Nun wird mit dem Widerstand die Wärmemenge

$$Q = \int_0^t P d\tau = U I t$$

in der Zeit t in das System gebracht. Die Temperatur steigt dann wie $T(t)$. Wenn wir also

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{P(t) dt}{T(t)} = \frac{U(t) I(t) dt}{T(t)}$$

integrieren, erhalten wir die Entropiedifferenz.

$$\Delta S = \int_0^t \frac{P(\tau) d\tau}{T(\tau)} \quad (2.14.2)$$

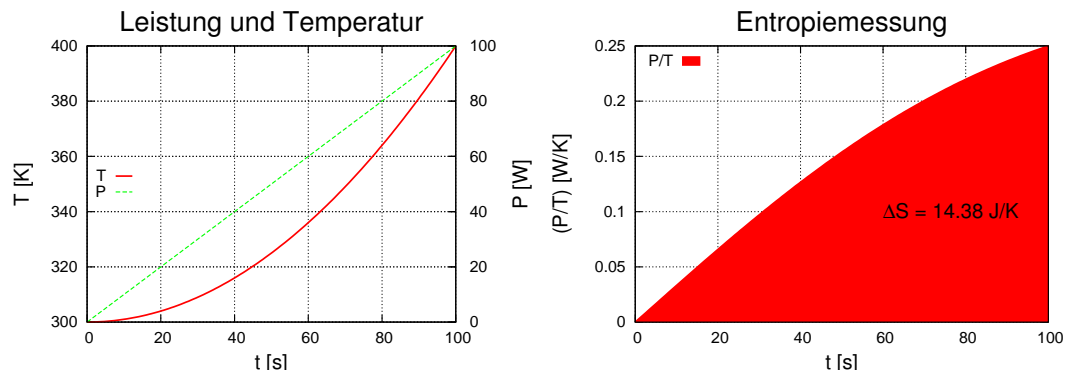


Abb. 2.38.: Links ist $T(t)$ und $P(t)$ gezeigt, rechts $\frac{P(t) dt}{T(t)}$. Die ausgefüllte Fläche ist die Entropiedifferenz ΔS .

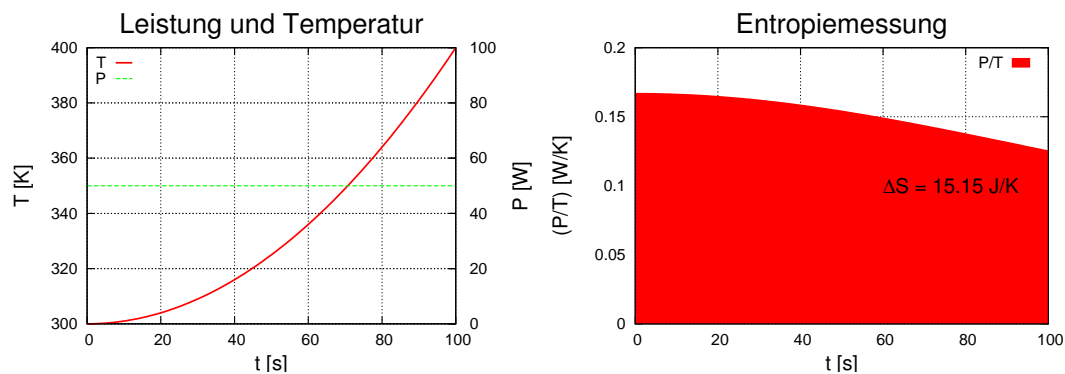


Abb. 2.39.: Links ist $T(t)$ und $P(t)$ gezeigt, rechts $\frac{P(t) dt}{T(t)}$. Die ausgefüllte Fläche ist die Entropiedifferenz ΔS .

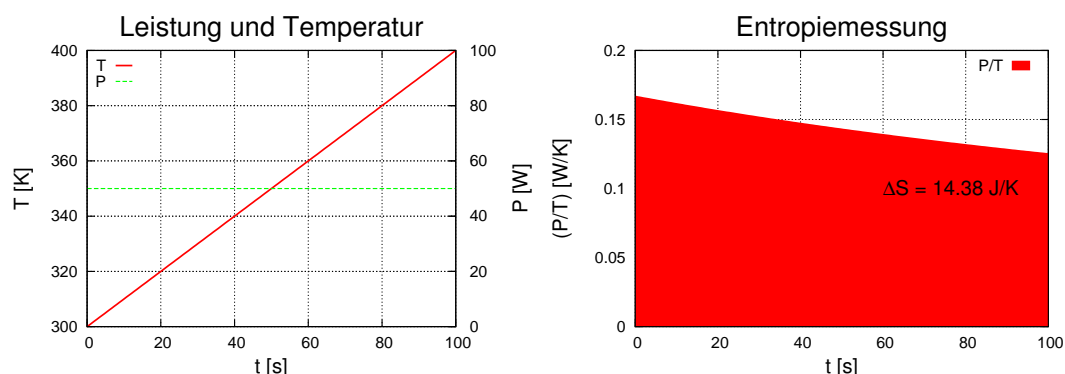


Abb. 2.40.: Links ist $T(t)$ und $P(t)$ gezeigt, rechts $\frac{P(t) dt}{T(t)}$. Die ausgefüllte Fläche ist die Entropiedifferenz ΔS .

Da die Entropie als $S = k \ln \Omega$ geschrieben werden kann, hängt die Entropie eindeutig vom Makrozustand des Systems ab, wenn wir das Phasenraumvolumen auf

$h_0 = \hbar$ fixieren. Bei einer klassischen Betrachtung würde gelten

$$\Omega = \frac{1}{h_0^f} \int \dots \int dg_1 \dots dg_f dp_1 \dots dp_f$$

und damit

$$S = k \ln \left(\int \dots \int dg_1 \dots dg_f dp_1 \dots dp_f \right) - kf \ln h_0$$

Das heisst, dass bei klassischer Betrachtung S nicht eindeutig definiert ist. Erst die Quantenmechanik mit dem von Planck gefundenen Phasenraumvolumen macht die Betrachtung eindeutig, also $h_0 = \hbar$!

2.14.1. Verhalten der Entropie bei $E \rightarrow E_0$

Wir nehmen nun an, dass der niedrigste mögliche Energiegehalt eines Systems E_0 sei. Diese niedrigste Energie entspricht der Nullpunktsenergie in der Quantenmechanik. Für die folgende Betrachtung ist nicht wichtig, woher E_0 rührt, sondern dass sie existiert. Für $E \rightarrow E_0$ gilt

$$\Omega \leq f$$

Damit muss

$$k \ln \Omega \approx k \ln f \ll kf$$

sein für Energien E in der Nähe der Grundzustandsenergie E_0 . Wir erhalten also für $E \rightarrow E_0$. Damit wird die Entropie bei kleinen Energien $S = k \ln \Omega \approx k \ln f$ viel kleiner als die Entropie bei hohen Energien $S = k \ln \Omega \approx kf \ln E$. Damit haben wir also

$$S \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad E \rightarrow E_0 \quad (2.14.3)$$

Weiter wissen wir aus der Definition von λ in der Gleichung (2.12.2) und dem Vorzeichen aus Gleichung (2.12.8) dass

$$\frac{\partial \beta}{\partial E} \leq 0$$

ist. Damit ist aber

$$0 \geq \frac{\partial \beta}{\partial E} = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial T}{\partial E}$$

Also muss auch

$$\frac{\partial T}{\partial E} \geq 0 \quad (2.14.4)$$

Dies bedeutet, dass die Energie mit der Temperatur zunehmen muss. Umgekehrt heisst das natürlich, dass die Temperatur mit abnehmender Energie abnehmen muss. Damit ist auch

$$E \rightarrow E_0 \quad \text{wenn} \quad T \rightarrow 0 \quad (2.14.5)$$

3. Hauptsatz (strenge Form)

Wenn T gegen 0 geht, verschwindet die Entropie, also ist $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$
 Max Planck

Es gibt nun Systeme (zum Beispiel Gläser), die bei $T = 0$ in metastabile Zustände mit praktisch unendlicher Lebensdauer geraten. Diese metastabilen Systeme sind nicht im Grundzustand, deshalb ist $\lim_{T \rightarrow 0} S > 0$.

3. Hauptsatz (engere Form)

Für $T \rightarrow 0$ gilt, dass $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ ist. Alternativ bedeutet das, dass $\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0$, wobei S_0 unabhängig von allen Parametern des betreffenden Systems ist.

2.14.2. Wärmekapazitäten in der Nähe des Temperaturnullpunktes

Die Wärmekapazitäten von Stoffen hängen mit der Entropie zusammen. Aus

$$dU = n c_{mol} dT = T dS$$

folgt

$$dS = n c_{mol} \frac{dT}{T}$$

und nach der Integration

$$S(T, V) = \int_0^T n c_{V,mol}(T, V) \frac{dT}{T}$$

und

$$S(T, p) = \int_0^T n c_{p,mol}(p, T) \frac{dT}{T}$$

Also sind die Grenzwerte für die Wärmekapazitäten

$$\lim_{T \rightarrow 0} c_{V,mol} = \lim_{T \rightarrow 0} c_{p,mol} = \lim_{T \rightarrow 0} (c_{p,mol} - c_{V,mol}) = 0 \quad (2.14.6)$$

Insbesondere verschwindet die Differenz von $c_{p,mol}$ und $c_{V,mol}$ wenn die Temperatur gegen den absoluten Nullpunkt geht. Unser früheres Resultat für das ideale Gas $c_{p,mol} = c_{V,mol} + R$ gilt also nur für hohe Temperaturen. In anderen Worten: in der Nähe des Temperaturnullpunktes gibt es keine idealen Gase.

2.14.3. Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen in der Nähe des Temperaturnullpunktes

Wir hatten früher den Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen abgeleitet:

$$\eta = \frac{\delta W}{\delta Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{für } T_1 > T_2 \quad (2.14.7)$$

Analog gilt für Kältemaschinen:

$$\frac{\delta W}{\delta Q_{\text{entfernt}}} = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \quad (2.14.8)$$

Kann man den Temperaturnullpunkt mit einer Kältemaschine erreichen? Für $T_2 \rightarrow 0$ gilt

$$\frac{\delta W}{\delta Q_{\text{entfernt}}} \rightarrow \infty$$

Das heisst, es muss immer mehr mechanische Energie in ein System gesteckt werden, um die Temperatur weiter zu erniedrigen. Da diese Energie divergiert, muss

$$E > E_0$$

sein. Das bedeutet:

Mit einer Kältemaschine ist der absolute Temperaturnullpunkt nicht erreichbar.

Dies ist eine alternative Fassung des dritten Hauptsatzes.

Bemerkung:

Es gilt auch

$$p \propto \Omega \propto E^f = E^{\frac{S}{k}}$$

2.15. Anwendung auf das ideale Gas

Die folgenden Beziehungen gelten:

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \\ \langle x_\alpha \rangle &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial \langle x_\alpha \rangle} \\ \langle p \rangle &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \\ \Omega &\propto V^N \chi(E) \end{aligned}$$

Wenn wir die Beziehung für Ω logarithmieren, erhalten wir

$$\ln \Omega = N \ln V + \ln \chi(E) + \text{const}$$

Daraus erhalten wir die Ableitung nach dem Volumen

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} = \frac{N}{V} = \beta \langle p \rangle \quad (2.15.1)$$

Wir können also für den gemittelten Druck $\langle p \rangle$ schreiben

$$\langle p \rangle = kT \frac{N}{V} \quad (2.15.2)$$

Umgestellt erkennen wir in Gleichung (2.15.2) die ideale Gasgleichung

$$pV = NkT \quad (2.15.3)$$

Wir haben also gezeigt, dass die ideale Gasgleichung aus der Statistik für unkorrelierte Teilchen folgt. Weiter besteht die Beziehung

$$\beta = \frac{\partial \ln \chi(E)}{\partial E}$$

Es folgt daraus, dass für ein ideales Gas die Energie E nur von T abhängen kann.

$$E = E(T)$$

2.16. Mischungsentropie

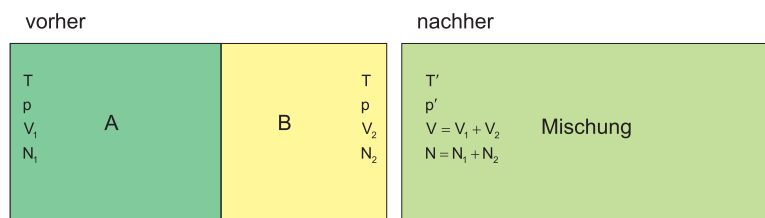


Abb. 2.41.: System aus zwei Molekülsorten A und B (links) und nach Mischung.

Wir betrachten nun ein Gesamtsystem, bei dem zu Beginn zwei Molekülsorten A und B in zwei getrennten Kompartimenten mit den Volumina V_1 und V_2 befinden. Es gibt jeweils N_1 und N_2 Teilchen von der jeweiligen Sorte. Die Größe des Gesamtvolumens $V_1 + V_2 = V$ sowie die gesamte Teilchenzahl $N_1 + N_2 = N$ sollen konstant sein³. Die Trennwand zwischen den beiden Kompartimenten sei beweglich, so dass sowohl die Temperatur T wie auch der Druck p konstant sind. Wir hatten früher die Mischung von identischen Teilchen betrachtet oder das Ausströmen von Teilchen ins andere Teilvolumen betrachtet. Hier versuchen wir zum ersten mal, die Eigenschaften eines Gemisches mit zwei Teilchensorten zu verstehen.

Beide Moleküle sollen ideale Gase sein. Aus der idealen Gasgleichung wissen wir, dass $pV = NkT$ sein muss. bei gleicher Temperatur T und gleichem Druck p folgt

³Eine konstante Teilchenzahl bedeutet hier, dass keine chemische Reaktionen auftreten.

$$\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2}$$

Wenn sich nach der Mischung alle Moleküle vom Typ A im linken Kompartiment 1 mit V_1 befinden, ist die Entropie um

$$\Delta S = N_1 k \ln \frac{V}{V_1}$$

zu klein sein.

Mit

$$\frac{V}{V_1} = \frac{V_1 + V_2}{V_1} = 1 + \frac{V_2}{V_1} = 1 + \frac{N_2}{N_1} = \frac{N_1 + N_2}{N_1} = \frac{N}{N_1}$$

Also können wir die Entropiedifferenz auch mit den Teilchenzahlen schreiben.

$$\Delta S = N_1 k \ln \frac{N}{N_1} \quad (2.16.1)$$

Die MISCHUNGSENTROPIE ist die Summe aus den Entropieänderungen wenn sich jeweils die Molekülsorte A in V_1 und B in V_2 befinden.

Mischungsentropie

$$S_{\text{Mischung}} = S_M = k N_1 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_1} + k N_2 \ln \frac{N_1 + N_2}{N_2} \quad (2.16.2)$$

Beispiel:

Wir mischen zwei Molekülsorten mit gleichen Anteilen. Sei $N_1 = N_2 = N_A$. Beispielsweise könnten wir He und Ne mischen.

$$\begin{aligned} S_M &= k \cdot N_A \cdot (\ln 2 + \ln 2) \\ &\approx 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot 2 \cdot 0.63 \\ &\approx 13 \frac{J}{K} \end{aligned} \quad (2.16.3)$$

Beispiel:

Silizium soll mit $1ppm$ (1 part per million) verunreinigt sein. Wir wollen die Mischungsentropie für $1mol$ Si berechnen

$$\begin{aligned} N_1 &= N_A \\ N_2 &= 10^{-6} N_A \end{aligned}$$

Sie ist

$$\begin{aligned}
S_M &= k \cdot N_A \left(1 \cdot \ln \frac{N_A (1 + 10^{-6})}{N_A} + 10^{-6} \cdot \ln \frac{N_A (1 + 10^{-6})}{N_A \cdot 10^{-6}} \right) \\
&\approx k \cdot N_A \cdot 10^{-6} \ln 10^6 \\
&= k \cdot N_A \cdot 2.3 \cdot 10^{-6} \cdot 6 \\
&\approx 1.2 \cdot 10^{-4} \frac{J}{K}
\end{aligned} \tag{2.16.4}$$

2.16.1. Bestimmung von Entropiedifferenzen

Wir wenden hier die Methode nach dem dritten Hauptsatz an. Wir wollen die Differenz der Entropie einer LEGIERUNG vor und nach dem Vorgang bestimmen. Für reversible Vorgänge (immer im Gleichgewicht) gilt

$$S_f - S_i = \int_{\text{Gleichgewicht}}^f \frac{\delta Q}{T}$$

Entropien sind eine Funktion der Temperatur. Wir drücken sie mit den Wärmekapazitäten C_y aus, wobei y entweder den konstanten Druck ($y \triangleq p$) oder das konstante Volumen ($y \triangleq V$) meint.

$$S(T_f) - S(T_i) = \int_{\text{Gleichgewicht}}^f \frac{\delta Q}{T} = \int_{\text{Gleichgewicht}}^f \frac{C_y(T') dT'}{T'} \tag{2.16.5}$$

Wenn der betrachtete Temperaturbereich genügend klein ist, ist C_y in guter Näherung unabhängig von T . Dann können die Integrale gelöst werden

$$S(T_f) - S(T_i) = C_y \ln \frac{T_f}{T_i} \tag{2.16.6}$$

Wir wollen nun das praktische Beispiel berechnen, wie gross die Entropiezunahme bei der chemischen Verbindung PbS ist. Wir nehmen dazu an, dass wir für Pb , S und PbS die Wärmekapazitäten $C_y^{(Pb)}(T)$, $C_y^{(S)}(T)$ und $C_y^{(PbS)}(T)$ kennen. Nach dem dritten Hauptsatz ist geht die Entropie bei $T \rightarrow 0$ zu einem festen Wert S_0 , unabhängig von der genauen Anfangskonfiguration und den Systemparametern. Wir können also schreiben

$$S_{\text{separiert}}^{(Pb+S)}(0) = S^{(PbS)}(0) = S^{(Pb)}(0) + S^{(S)}(0) \tag{2.16.7}$$

Mit den Entropiegleichungen für die Ausgangsmaterialien Pb und S

$$\begin{aligned}
S^{(Pb)}(T) &= S^{(Pb)}(0) + \int_0^T \frac{C_y^{(Pb)}(T') dT'}{T'} \\
S^{(S)}(T) &= S^{(S)}(0) + \int_0^T \frac{C_y^{(S)}(T') dT'}{T'}
\end{aligned}$$

bekommen wir

$$S^{(Pb+S)}(T) = S^{(Pb+S)}(0) + \int_0^T \frac{C_y^{(Pb)}(T') dT'}{T'} + \int_0^T \frac{C_y^{(S)}(T') dT'}{T'} \tag{2.16.8}$$

Die Entropiegleichung gilt natürlich auch für die Verbindung

$$S^{(PbS)}(T) = S^{(PbS)}(0) + \int_0^T \frac{C_y^{(PbS)}(T') dT'}{T'}$$

Mit Gleichung (2.16.7) können wir die Entropiedifferenz berechnen

$$\begin{aligned} S^{(Pb+S)}(T) - S^{(PbS)}(T) &= \int_0^T \frac{C_y^{(Pb)}(T') dT'}{T'} + \int_0^T \frac{C_y^{(S)}(T') dT'}{T'} \\ &\quad - \int_0^T \frac{C_y^{(PbS)}(T') dT'}{T'} \\ &= \int \frac{\delta Q_{(PbS \rightarrow Pb+S)}}{T} \end{aligned} \quad (2.16.9)$$

Dabei haben wir die Beziehung $\Delta S = \int \frac{\delta Q_{(PbS \rightarrow Pb+S)}}{T}$ zwischen Entropie und Wärmemenge verwendet.

Die Gleichung (2.16.9) erlaubt uns nun, die benötigte ENERGIE ZUR DISSOZIATION PbS in Pb und S vorherzusagen. Dazu braucht man „nur“ die Wärmekapazität C_y der beteiligten Stoffe zu kennen. Das Verfahren kann auf alle Verbindungen angewendet werden. Es zeigt, ob eine Verbindung stabil ist.

2.17. Extensive und intensive Variablen

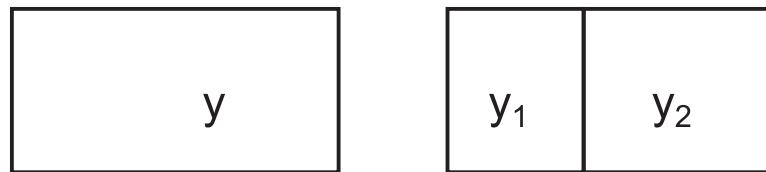


Abb. 2.42.: Das thermodynamische System charakterisiert durch y wird in zwei Subsysteme charakterisiert durch y_1 und y_2 geteilt.

Es gibt nun zwei Möglichkeiten, wie Größen y_i des geteilten Systems mit der Grösse y des ursprünglichen Systems in Beziehung stehen.

	extensive Größen	intensive Größen
Beziehungen	$y = y_1 + y_2$	$y = y_1 = y_2$
Beispiele	V, S, N, U	p, T, n

Tab. 2.16.: Extensive und intensive Variablen

Die Größen, bei denen $y = Y y_1 + y_2$ gilt, heissen extensive Größen (englisch „extension“: Ausdehnung). Hier sagt die Grösse y etwas über die Ausdehnung (Grösse) des Systems aus. Beispiele sind Volumen V , Entropie S oder die Teilchenzahl N . Im Gegensatz zu den extensiven Größen stehen die intensiven Größen, bei denen $y = y_1 = y_2$ gilt. Aus einer intensiven Grösse y kann man nicht auf die Ausdehnung

eines Systems schliessen.

Bei mathematischen Operationen zwischen intensiven und extensiven Grössen gelten die folgenden Regeln:

Division zweier extensiver Grössen Bei der Division zweier extensiven Grössen ergibt sich eine intensive Grösse. Zum Beispiel haben wir

$$n = \frac{N}{V}$$

Division einer extensiven durch eine intensive Grösse Die Division einer extensiven Grösse durch eine intensive Grösse ergibt wieder eine extensive Grösse.

extensive Grösse intensiv machen Jede extensive Grösse wird intensiv, wenn sie auf die Masse (1g), die Molzahl (1mol) oder auf ein Teilchen (1 Atom) bezogen wird.

2.18. Relationen zwischen thermodynamischen Grössen

Dieser Abschnitt benutzt die Differentiationsregeln für Funktionen mehrerer Variablen. Wir betrachten eine Funktion $f(x, y)$. Die in der Mathematik übliche Schreibweise einer partiellen Ableitung

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}$$

sagt implizit, dass die Grösse y beim Ableiten konstant gehalten wird. In der Wärmelehre ist es auch üblich, partielle Ableitungen wie

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = \left. \frac{d f(x, y)}{dx} \right|_y = \left(\frac{d f(x, y)}{dx} \right)_y$$

zu schreiben.

So ist die Wärmekapazität bei konstantem y durch

$$C_y = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_y \quad (2.18.1)$$

gegeben. Es gilt aber auch

$$\delta Q = T dS \quad (2.18.2)$$

und damit

$$C_y = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_y \quad (2.18.3)$$

Als Beispiel berechnen wir die Wärmekapazität bei konstantem Volumen:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \cdot \frac{1}{T} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.18.4)$$

Dabei haben wir den ersten Hauptsatz $dU = TdS - pdV$ verwendet, der bei konstantem Volumen auch $\left(\frac{dU}{dS} \right)_V = T$ heisst.

2.18.1. Relationen zwischen S , U , V , T , p

Der 1. Hauptsatz lautet

$$dU = \delta Q + \delta W$$

oder umgeschrieben

$$dU = TdS - pdV$$

Diese Schreibweise bedeutet, dass S und V die unabhängigen Variablen sind. Im Folgenden soll für ein ideales Gas

$$pV = NkT \quad (2.18.5)$$

die Beziehung zwischen Ableitungen der Entropie berechnet werden. Für die innere Energie gilt allgemein:

$$U = U(T, V) \quad (2.18.6)$$

Damit kann man das totale Differential dU schreiben als

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.18.7)$$

Aus dem 1. Hauptsatz und der idealen Gasgleichung erhalten wir

$$dS = \frac{1}{T} dU + pdV = \frac{1}{T} dU + \frac{Nk}{V} dV \quad (2.18.8)$$

Das totale Differential dU wird durch den Ausdruck aus Gleichung (2.18.7) ersetzt. Wir erhalten

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{Nk}{V} \right] dV \quad (2.18.9)$$

Da dS ein totales Differential ist, muss für $S = S(T, V)$ gelten

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.18.10)$$

Diese beiden Beziehungen müssen für alle dT und dV gelten. Deshalb müssen die Vorfaktoren einzeln gleich sein:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.18.11)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{Nk}{V} \quad (2.18.12)$$

Wir betrachten nun die zweiten Ableitungen. Für gemischte Ableitungen gilt immer.

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \quad (2.18.13)$$

Wenn wir bei dieser Beziehung die ersten Ableitungen der Entropie mit ihren

äquivalenten Grössen einsetzen, erhalten wir

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) \right)_V \quad (2.18.14)$$

Wir ersetzen auf der linken Seite $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ mit Gleichung (2.18.11) und auf der rechten Seite $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$ mit Gleichung (2.18.12) und erhalten

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \right) &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{Nk}{V} \right] \right)_V \\ &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \right) + 0 \end{aligned} \quad (2.18.15)$$

Die Ableitung ist null ($\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial}{\partial V} \frac{Nk}{V} = 0$), da Nk/V nicht von T abhängt.

Deshalb gilt

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

Wenn $T < \infty$ ist, gilt auch

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (2.18.16)$$

oder, in anderen Worten: die innere Energie hängt nicht vom Volumen ab!

2.19. Maxwellrelationen für homogene Substanzen

2.19.1. Abgeleitet aus der inneren Energie

Die Maxwellrelationen sind die Konsequenz der Anwendung der Differentialrechnung auf den ersten Hauptsatz.

$$dU = TdS - pdV \quad (2.19.1)$$

Die innere Energie U wird als Funktion der Entropie S und des Volumens V angesehen.

$$U = U(S, V) \quad (2.19.2)$$

U kann als totales Differential geschrieben werden:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (2.19.3)$$

Die Gleichungen (2.19.1) und (2.19.3) beschreiben das gleiche thermodynamische System. Da dS und dV beliebig wählbar sind (unabhängige Variablen) müssen ihre

Koeffizienten gleich sein:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (2.19.4)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (2.19.5)$$

Die gemischten zweiten Ableitungen sind unabhängig von der Reihenfolge.

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad (2.19.6)$$

Damit erhält man

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (2.19.7)$$

2.19.2. Abgeleitet aus der Enthalpie

Das betrachtete thermodynamische System soll durch die freien Variablen S und p beschrieben werden. Dies bedeutet, dass das Volumen V eine Konsequenz des angelegten Druckes p sein soll. Das Differential $d(pV)$ ausgerechnet ist

$$d(pV) = p dV + V dp \quad (2.19.8)$$

Umgestellt erhalten wir

$$pdV = d(pV) - V dp \quad (2.19.9)$$

$d(pV)$ wird links und rechts addiert

$$\begin{aligned} dU + d(pV) &= T dS - p dV + d(pV) \\ &= T dS - p dV + p dV + V dp \\ &= T dS + V dp \\ d(U + pV) &= T dS + V dp \end{aligned} \quad (2.19.10)$$

Wir definieren die Enthalpie H

$$H = H(S, p) = U + pV \quad (2.19.11)$$

Analog zum ersten Hauptsatz erhalten wir mit den unabhängigen Variablen S und p

$$dH = T dS + V dp \quad (2.19.12)$$

Andererseits kann dH als totales Differential geschrieben werden

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp \quad (2.19.13)$$

Der Koeffizientenvergleich ergibt die beiden Beziehungen

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad (2.19.14)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \quad (2.19.15)$$

Wieder sind die gemischten zweiten Ableitungen unabhängig von der Reihenfolge.

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} = \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} \quad (2.19.16)$$

Damit erhalten wir die Beziehung

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (2.19.17)$$

2.19.3. Abgeleitet aus der freien Energie

Das betrachtete thermodynamische System soll durch die freien Variablen T und V beschrieben werden. Dies bedeutet, dass die Entropie S eine Konsequenz der herrschenden Temperatur T sein soll. Das Differential $d(TS)$ ausgerechnet ist

$$d(TS) = T dS + S dT \quad (2.19.18)$$

Umgestellt erhalten wir

$$TdS = d(TS) - SdT \quad (2.19.19)$$

$d(TS)$ wird links und rechts subtrahiert

$$\begin{aligned} dU - d(TS) &= T dS - p dV - d(TS) \\ &= T dS - p dV - T dS - S dT \\ d(U - TS) &= -S dT - p dV \end{aligned} \quad (2.19.20)$$

Wir nennen die Grösse

$$F = F(T, V) = U - TS \quad (2.19.21)$$

die freie Energie (manchmal auch Helmholtzsche freie Energie). In der nicht-deutschsprachigen Literatur wird anstelle von F oft auch A geschrieben. dF ist wieder ein totales Differential.

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \quad (2.19.22)$$

Der Koeffizientenvergleich ergibt die beiden Beziehungen

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad (2.19.23)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad (2.19.24)$$

Die Reihenfolge der gemischten zweiten Ableitungen kann vertauscht werden.

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \quad (2.19.25)$$

Damit erhalten wir die Beziehungen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (2.19.26)$$

2.19.4. Abgeleitet aus der freien Enthalpie

Das betrachtete thermodynamische System soll durch die freien Variablen T und p beschrieben werden. Dies bedeutet, dass die Entropie S eine Konsequenz der herrschenden Temperatur T und das Volumen V durch den Druck p bestimmt sein soll. Wir addieren nun im ersten Hauptsatz auf beiden Seiten $d(pV) - d(TS)$ und erhalten

$$\begin{aligned} dU + d(pV) - d(TS) &= T dS - p dV + d(pV) - d(TS) \\ &= T dS - p dV - d(TS) + d(pV) \\ &= T dS - p dV - T dS - S dT + p dV + V dp \\ d(U + pV - TS) &= -S dT + V dp \end{aligned} \quad (2.19.27)$$

Wir nennen die Grösse

$$G = G(T, p) = U + pV - TS \quad (2.19.28)$$

die freie Enthalpie oder die Gibbssche freie Energie. dG ist ein totales Differential

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp \quad (2.19.29)$$

Durch Koeffizientenvergleich erhält man

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (2.19.30)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad (2.19.31)$$

Die Reihenfolge der gemischten zweiten Ableitungen kann gewechselt werden.

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \quad (2.19.32)$$

Damit erhalten wir die Beziehung

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2.19.33)$$

2.19.5. Zusammenfassung der Maxwellrelationen

Die vier aus den zweiten Ableitungen der thermodynamischen energetischen Zustandsfunktionen U , F , H , und G abgeleiteten Beziehungen heissen MAXWELL-RELATIONEN.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (2.19.34)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (2.19.35)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (2.19.36)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2.19.37)$$

Die vier Maxwellrelationen folgen alle aus der Tatsache, dass die Anzahl zugänglicher Zustände eines thermodynamischen Systems dieses System beschreibt (in der Quantenmechanik eindeutig, sonst bis auf eine additive Konstante der Entropie).

2.19.6. Die vier thermodynamischen Potentiale

$U(S, V)$, $F(T, V)$, $H(S, p)$ und $G(T, p)$ heissen thermodynamische Potentiale. Dieser Begriff ist verwirrend, da anders als im Rest der Physik diese Grössen die Einheit einer Energie haben.



Abb. 2.43.: Eselsbrücke für thermodynamische Potentiale

Die thermodynamischen Potentiale stehen in dieser Darstellung in der Mitte der Quadrate. Die unabhängigen Variablen sind immer die benachbart zu dem jewei-

ligen Potential. So steht H zwischen S und p .

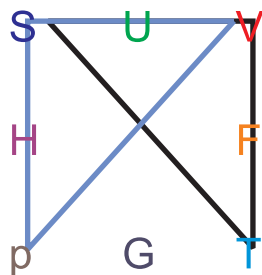


Abb. 2.44.: Die Maxwellrelation $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$. Hier zeigen die Spitzen der Dreiecke nach unten, und wir haben ein Minuszeichen in der Relation.

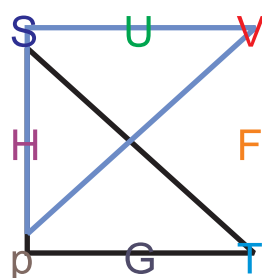


Abb. 2.45.: Die Maxwellrelation $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$.

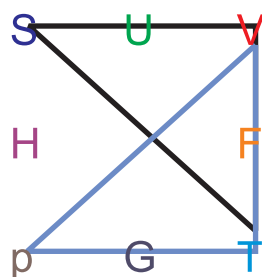


Abb. 2.46.: Die Maxwellrelation $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$.

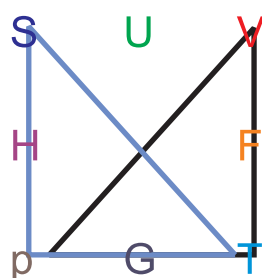


Abb. 2.47.: Die Maxwellrelation $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. Hier zeigen die Spitzen der Dreiecke nach oben, und wir haben ein Minuszeichen in der Relation.

2.19.7. Gleichgewichte und thermodynamische Potentiale

Bei der Berechnung der Eigenschaften der inneren Energie U hatten wir festgestellt, dass im Gleichgewicht die Entropie S maximal und die innere Energie U minimal ist. Dabei war immer die Nebenbedingung, dass das System von der Umwelt isoliert sei, das heisst dass $\delta Q = 0$ war (adiabatische Prozesse), und dass das Volumen konstant war, $dV = 0$ (isochore Prozesse). In diesem Kapitel interessieren wir uns für die Gleichgewichtsbedingungen, wenn andere Randbedingungen als $\delta Q = 0$ und $dV = 0$ gelten.

2.19.7.1. Illustration der Idee mit dem Feder-Masse-Pendel im Schwerfeld

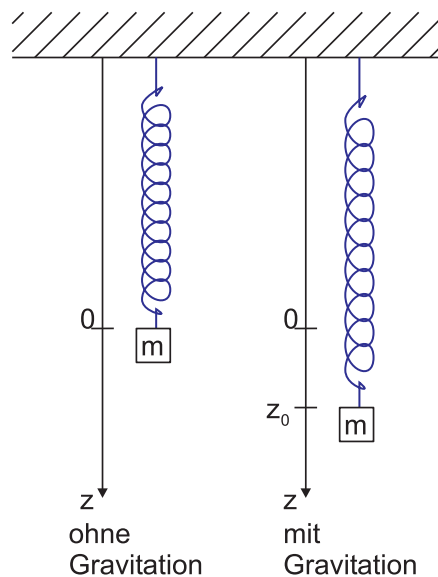


Abb. 2.48.: Links ist das Feder-Masse-Pendel ohne Gravitationsfeld zu sehen, rechts mit Gravitationsfeld.

Ein Feder-Masse-Pendel wird durch die Federkraft

$$F(z) = -k z$$

beschrieben. Dies führt zur potentiellen Energie

$$E_{\text{pot}}(z) = \frac{1}{2} k z^2$$

Wird nun die Gravitation eingeschaltet, so verlängert sich die Feder wegen der Gravitationskraft $F(z) = mg$ auf

$$z_0 = m \frac{g}{k}$$

Die Gravitation hat die potentielle Energie

$$E_{\text{pot,Gravitation}} = -mg z$$

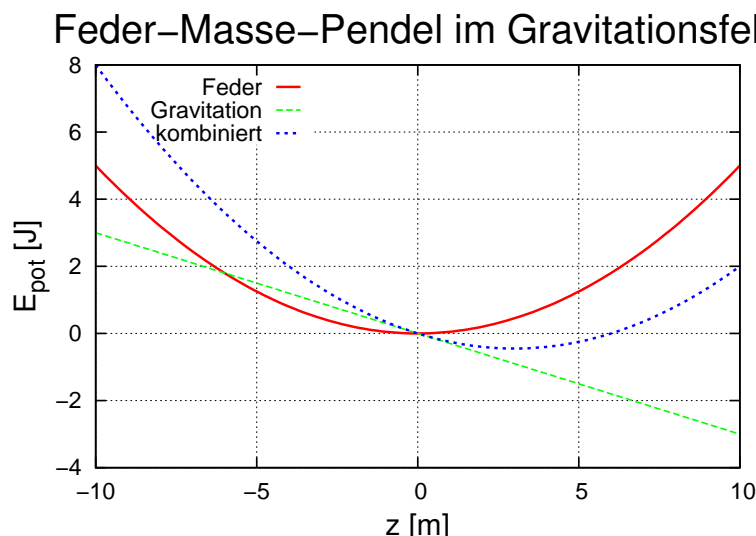


Abb. 2.49.: Einfluss der Gravitation auf die potentielle Energie beim Feder-Masse-Pendel.

Abbildung 2.49 zeigt, wie das Anschalten der Gravitation den Ort des Minimums verändert. Wenn also die Nebenbedingungen (manchmal auch Randbedingungen genannt) ändern, so ändert sich die Gleichgewichtslage. Wir wollen im Folgenden untersuchen, wie andere als die adiabatisch-isochoren Randbedingungen die Gleichgewichtslage ändern.

Um klar abzugrenzen, welche Randbedingungen angewendet werden, wenn die Gleichgewichtslage gesucht wird, wird für jedes Paar von Randbedingungen eine andere Energie definiert. Diese Energiefunktionen werden thermodynamische Potentiale genannt. So würde man ja auch

$$E_{tot}(z) = E_{pot}(z) + E_{pot,Gravitation}(z)$$

schreiben. Dabei ist $E_{tot}(z)$ ein neuer Name, der einem die Bequemlichkeit erlaubt, nicht immer die Summe hinschreiben zu müssen. Genauso verwendet man ausser der inneren Energie die Enthalpie, die freie Enthalpie und die freie Energie. Jede dieser Energien steht für ein anderes Paar von Randbedingungen. Die Namen der Energiefunktionen sind im Laufe der Physikgeschichte zugewiesen worden.

Jedes System, das nicht adiabatisch ist, erlaubt den Wärmeaustausch mit der Umgebung. Um die Gleichgewichtsbedingungen zu finden, müssen wir deshalb das System und die Umgebung gemeinsam betrachten! Bei einem offenen System ist die Entropie

$$S_{Syst} + S_{Umgebung}$$

maximal. Wenn die Wärmemenge δQ von der Umgebung ans System übertragen wird, ist die Entropieänderung $dS = \frac{\delta Q}{T}$. Im Gleichgewicht wird $dS = 0$. Nach dem ersten Hauptsatz ist

$$dS = \frac{dU - \delta W}{T}$$

$$dU - \delta W - T dS = 0 \quad (2.19.38)$$

Hierbei wird angenommen, dass nur mechanische Arbeit möglich ist. Also ist

$$dU + p dV - T dS = 0 \quad (2.19.39)$$

Wenn das Volumen zwangsweise konstant gehalten wird, entfällt die Druckarbeit $p dV$. Wenn weiter auch die Temperatur konstant gehalten wird, ist $S dT = 0$. Diese Grösse kann also subtrahiert werden. Gleichung (2.19.39) wird dann

$$dU - T dS = dU - T dS - S dT = d(U - TS) = 0$$

Dies ist die Bedingung für ein Extremum. Nun ist aber im Gleichgewicht U minimal und S maximal. Deshalb ist $F = U - TS$ im Gleichgewicht minimal, sofern T und V konstant sind.

Bei isotherm-isochoren Bedingungen ($T = \text{const}$ und $V = \text{const}$) ist die freie Energie

$$F = U - TS$$

minimal.

Wenn p und T konstant sind, kann man Gleichung (2.19.39) durch $V dp = 0$ und $S dT = 0$ ergänzen und erhält

$$dU + p dV - T dS = dU + p dV + V dp - T dS - S dT = d(U + pV - TS) = 0$$

Im Gleichgewicht befindet sich das System im mechanischen Energieminimum ($U + pV$) und im Entropiemaximum. Deshalb ist $G = U + pV - TS$ minimal, wenn p und T konstant sind.

Bei isotherm-isobaren Bedingungen ($T = \text{const}$ und $p = \text{const}$) ist die freie Enthalpie

$$G = U + pV - TS$$

minimal.

Ohne Wärmeaustausch ist $T dS = 0$. Wenn gleichzeitig der Druck p konstant ist, entfällt in Gleichung (2.19.39) der Term $T dS$ und wir können $V dp = 0$ addieren.

$$dU + p dV = dU + p dV + V dp = d(U + pV) = 0$$

Im Gleichgewicht befindet sich das System im mechanischen Energieminimum ($U + pV$)m. Deshalb ist $H = U + pV$ minimal, wenn p konstant ist in einem adiabatischen Prozess.

Bei adiabatisch-isobaren Bedingungen ($\delta Q = 0$ und $p = \text{const}$) ist die Enthalpie

$$H = U + pV$$

minimal.

Adiabatisch-isobare Bedingungen können mit einem Dewar-Gefäß (thermisch isoliert) mit einem beweglichen Deckel der Masse m im Gravitationsfeld simuliert werden. Wäre der Deckel fixiert, hätten wir die adiabatisch isochoren Bedingungen, die ein Minimum der inneren Energie U fordern. Beim beweglichen Deckel liegt die Gleichgewichtslage anders, wie aus dem Beispiel mit dem Feder-Masse-Pendel im Gravitationsfeld (Abbildung 2.49) zu ersehen ist. Die Gleichgewichtslage ist nun durch die kombinierte Energie bestehend aus der inneren Energie und der Gravitationsenergie gegeben!

Schliesslich entfällt in Gleichung (2.19.39) sowohl $p dV$ wie auch $T dS$, wenn das Volumen V konstant gehalten wird und kein Energieaustausch $\delta Q = 0$ vorkommt.

$$dU = 0$$

Bei adiabatisch-isochoren Bedingungen ($\delta Q = 0$ und $V = \text{const}$) ist die innere Energie

$$U$$

minimal.

Je nach den Bedingungen (isobar, isotherm, usw.) kann man mit dem entsprechenden thermodynamischen Potential den Reaktionsweg und die Reaktionsrichtung bestimmen.

- Das Ziehen von Weisswürsten im Wasser ist ein isotherm-isobarer Prozess. Die Weisswürste bewegen sich deshalb in den Zustand kleinster FREIER ENTHALPIE.
- Beim Kochen mit einem Dampfkochtopf sucht man näherungsweise das Gleichgewicht unter isotherm-isochoren Bedingungen, die FREIE ENERGIE ist minimal.
- Bei der Explosion im Zylinder eines Dieselmotors ist näherungsweise das Volumen konstant. Es wird keine Energie mit der Umgebung ausgetauscht. Deshalb ist die INNERE ENERGIE minimal bei isochor-adiabatischen Bedingungen.
- Bei Reaktionen in einer offenen Thermoskanne ist der Druck konstant. jeder Wärmeaustausch ist unterbunden. Die ENTHALPIE ist minimal bei isobar-adiabatischen Bedingungen.

2.20. Allgemeine Formel für spezifische Wärmen

Wir suchen einen Zusammenhang für C_p und C_V für beliebige Substanzen und beliebige Zustandsdichten $\Omega(E)$. Wir kennen für höhere Temperaturen und ideale Gase den Zusammenhang der molaren Größen

$$c_{p,mol} - c_{V,mol} = R$$

Hier möchten wir nun einen Zusammenhang ableiten, der nur von makroskopisch messbaren Eigenschaften abhängt. Konkret suchen wir eine Beziehung, die den spezifischen Volumenausdehnungskoeffizienten α und die isotherme Kompressibilität κ enthält. Wir beginnen mit den Definitionen der Wärmekapazitäten

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \\ C_p &= \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (2.20.1)$$

Die Entropie soll $S(p, T)$ vom Druck und der Temperatur abhängen. Dann gilt für die ausgetauschte Wärmemenge

$$\delta Q = T dS = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT \right] \quad (2.20.2)$$

Wir setzen die Definition von C_p ein und erhalten

$$\delta Q = C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad (2.20.3)$$

Wir teilen nun Gleichung (2.20.3) durch dT und erhalten

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = C_p + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (2.20.4)$$

Der zweite Summand muss bei konstantem Volumen betrachtet werden, da ja nun p nicht mehr eine Variable sondern eine Funktion ist. Die ist auch im Einklang mit der Tatsache, dass wir ja noch eine Beziehung für die Wärmekapazität bei konstantem Volumen benötigen.

Zur weiteren Berechnung drücken wir dp als Funktion von T, V aus

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.20.5)$$

Da wir C_V suchen, ist das Volumen konstant, der zweite Summand in Gleichung (2.20.5), $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV$, ist gleich null. Wir erhalten also für C_V

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_V = C_p + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (2.20.6)$$

Mit der Maxwellrelation

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

können wir Gleichung (2.20.6) umschreiben und erhalten

$$C_V = C_p - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (2.20.7)$$

Wir ersetzen nun die beiden partiellen Ableitungen durch den Volumenausdehnungskoeffizienten α und die isotherme Kompressibilität κ . Die Definition des Volumenausdehnungskoeffizienten lautet

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (2.20.8)$$

Damit kann $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ umgeschrieben werden. Um $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ (bei konstantem Volumen, d.h. $dV = 0$!) umzuschreiben setzen wir an

$$0 = dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$$

Diese Gleichung kann umgeschrieben werden

$$dp \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -dT \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Wir teilen durch dT und bringen alle partiellen Ableitungen auf die rechte Seite. Damit erhalten wir

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} \quad (2.20.9)$$

Mit der Definition der ISOTHERMEN KOMPRESSIBILITÄT

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (2.20.10)$$

lautet Gleichung (2.20.9)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa} \quad (2.20.11)$$

Damit erhält Gleichung (2.20.7) die Form

$$C_V = C_p - T \cdot V \cdot \frac{\alpha^2}{\kappa} \quad (2.20.12)$$

Traditioneller ist die Schreibweise

$$C_p - C_V = TV \frac{\alpha^2}{\kappa} \quad (2.20.13)$$

Gleichung (2.20.13) gilt für beliebige Substanzen. Bei der Herleitung wurden ausser

dem ersten Hauptsatz, der implizit in den Maxwellschen Relationen steckt, keine Annahmen gemacht.

Für molare Wärmekapazitäten erhalten wir die Beziehung

$$c_{p,mol} - c_{V,mol} = T \frac{V}{\nu} \frac{\alpha^2}{\kappa} = T V_{mol} \frac{\alpha^2}{\kappa} \quad (2.20.14)$$

wobei ν die Molzahl ist.

Die spezifischen Wärmekapazitäten $c_y = C_y/V$ hängen wie folgt zusammen:

$$c_p - c_V = T \frac{\alpha^2}{\kappa} \quad (2.20.15)$$

Beispiel:

Für Kupfer erhalten wir die folgenden Beziehungen

$$V_{mol} = 7.1 \text{ cm}^3/\text{mol} = 7.1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$\alpha = 5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

$$\kappa = 4.5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyn} = 4.5 \cdot 10^{-13} \cdot \frac{10^{-4} \text{ m}^2}{10^{-5} \text{ N}} = 4.5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$$

$$c_{p,mol} = 24.5 \text{ J/K/mol}$$

Daraus erhält man

$$c_{p,mol} - c_{V,mol} = 1.2 \text{ J/K/mol}$$

$$\gamma = \frac{c_{p,mol}}{c_{V,mol}} = 1.05$$

2.20.1. Volumenabhängigkeit von C_V

Hier wollen wir untersuchen, wie C_V sich mit dem Volumen ändert. Die Wärmekapazität

$$C_V = \frac{\delta Q}{dT} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

hängt von der Entropie ab. Wir nehmen an, dass die Entropie eine Funktion der Temperatur und des Volumens sei.

$$S = S(T, V)$$

Dann lautet das totale Differential

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \\ &= \frac{1}{T} C_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \end{aligned} \quad (2.20.16)$$

wobei eine Maxwellrelation verwendet wurde. Diese Gleichung kann weiter umgeformt werden, wenn die Zustandsgleichung bekannt ist.

Die Volumenableitung der Wärmekapazität ist

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \right] \\
 &= T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \\
 &= T \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\
 &= T \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V
 \end{aligned} \tag{2.20.17}$$

wobei wir wieder eine Maxwellrelation verwendet hatten. Das Resultat ist also

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \tag{2.20.18}$$

Mit der Zustandsgleichung für das ideale Gas $p = NkT/V$ erhält man

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{Nk}{V}$$

und

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$$

Die Wärmekapazität des idealen Gases hängt also nicht vom Volumen ab. Dies ist einsichtig: es gibt keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen, also darf die mittlere Distanz zwischen ihnen, gegeben durch das Volumen, keinen Einfluss haben!

2.20.2. Volumen- und Temperaturabhängigkeit der inneren Energie

Hier möchten wir wissen, wie die innere Energie $U(T, V)$ von der Temperatur und dem Volumen abhängt? Wir verwenden Gleichung (2.20.16) und erhalten

$$\begin{aligned}
 dU &= TdS - pdV \\
 &= \left(C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \right) - pdV \\
 &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV
 \end{aligned} \tag{2.20.19}$$

Der Vergleich der Vorfaktoren dV und dT ergibt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \tag{2.20.20}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{2.20.21}$$

Wenn wir für das ideale Gas

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{Nk}{V}$$

einsetzen, erhalten wir

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

2.21. Anwendung auf das van-der-Waals-Gas

(Siehe Gerthsen, Physik [Mes06, pp. 269])

In diesem Abschnitt sollen die Eigenschaften des van-der-Waals-Gases berechnet werden.

1. Die Teilchen im VAN-DER-WAALS-GAS haben ein Eigenvolumen. Sie sind nicht punktförmig.
2. Zwischen den Teilchen existieren anziehende Kräfte.

Die Berechnung der Zustandsfunktion des van-der-Waals-Gases startet mit der Gleichung für den Druck des Gases auf die Wand

$$p = \frac{1}{6}nv_2 \cdot 2mv_1 \quad (2.21.1)$$

Diese Gleichung wurde in einem vorherigen Kapitel abgeleitet. Wir hatten dabei nicht zwischen den Geschwindigkeiten v_1 und v_2 unterschieden. Die beiden Geschwindigkeiten sind:

v_1 Auftreffgeschwindigkeit der Teilchen auf die Wand

v_2 Ausbreitungsgeschwindigkeit des Impulses

Wenn nun v die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle ist, gelten die Beziehungen

1. $v_2 > v$. Da die Teilchen ein Volumen haben, springt der Impuls bei jedem Stoß um $2r$ weiter, wobei $2r$ der Durchmesser eines Moleküls ist.
2. $v_1 < v$. Die gegenseitigen Anziehungskräfte der Moleküle wirken wie die Oberflächenspannung bei Flüssigkeiten. Dadurch werden die Moleküle abgebremst, bevor sie am Rande des Gases mit der Wand zusammenstossen.

2.21.1. Einfluss des Eigenvolumens

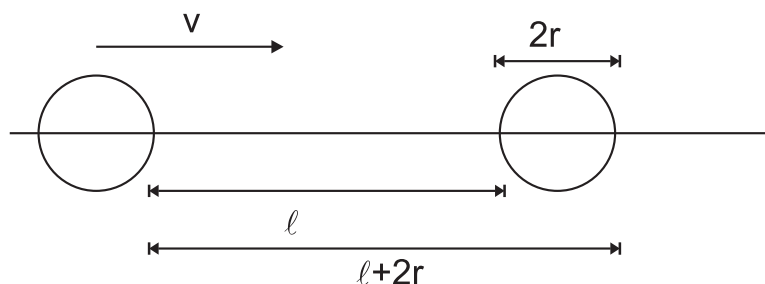


Abb. 2.50.: Bei jedem Stoß wird der Impuls um $2r$ weiter als die mittlere freie Weglänge ℓ bewegt.

Aus der Abbildung 2.50 entnehmen wir, dass bei einer mittleren freien Weglänge ℓ zwischen zwei Stößen der Impuls sich jeweils um

$$\ell' = \ell + 2r$$

weiter bewegt. Die Geschwindigkeit der Impulsausbreitung ist also

$$v_2 = v \frac{\ell + 2r}{\ell} = v \left(1 + \frac{2r}{\ell} \right)$$

Andererseits ist die mittlere freie Weglänge durch

$$\ell = \frac{1}{\sigma n} = \frac{1}{\pi(2r)^2 n} = \frac{1}{4\pi r^2 n}$$

gegeben, wobei der Durchmesser der Streuquerschnittsfläche $2r$ beträgt. Damit wird

$$v_2 = v \left(1 + 8\pi r^3 n \right) \quad (2.21.2)$$

Die einzelnen Moleküle werden als Kugeln mit einem Radius r modelliert. Ihr Volumen ist dann

$$V_M = 4\pi \frac{r^3}{3}$$

Damit hängt v_2 vom Molekülvolumen ab!

$$v_2 = v (1 + 6V_M n) \quad (2.21.3)$$

Der Impuls breitet sich nur dann mit der berechneten Geschwindigkeit v_2 aus, wenn wir zentrale lineare Stöße betrachten. Wenn wir schiefe Stöße berücksichtigen, erhalten wir

$$v_2 = v \left(1 + \frac{2}{3} 6V_M n \right) = v (1 + 4V_M n) \quad (2.21.4)$$

Der Faktor $2/3$ stammt von der Mittelung über den ganzen Stossquerschnitt (Siehe Anhang I!) Das gemittelte Resultat aus Gleichung (I.0.2) ist $\langle d \rangle = \frac{4}{3}r$. Wir hatten mit $d = 2r$ gerechnet. Der Quotient aus beiden ergibt den Korrekturfaktor $2/3$.

2.21.1.1. Einfluss der gegenseitigen Anziehung

Wie bei der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten heben sich die Anziehungskräfte an der Grenzfläche zur Wand nicht auf. Es existiert eine nach innen gerichtete Kraft

$$F = \alpha n$$

die proportional zur Teilchenzahldichte n und einem hier nicht berechneten Faktor α ist. Aus dieser Kraft resultiert die Impulsänderung Δp

$$\Delta p = F \cdot t = F \frac{d}{v} \quad (2.21.5)$$

bei der Annäherung an die Wand, wobei t die Stosszeit und d die Distanz zur Wand ist. v ist die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle. Beim Auftreffen an die Wand haben die Moleküle im Mittel die Geschwindigkeit v_1

$$v_1 = v - \frac{\Delta p}{m} = v - \frac{\alpha d n}{vm} = v \left(1 - \frac{\alpha d n}{v^2 m} \right) \quad (2.21.6)$$

Setzen wir nun v_1 und v_2 in die Gleichung (2.21.1) ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{6} n v_2 \cdot 2m v_1 \\ &= \frac{1}{6} n v (1 + 4V_M n) \cdot 2m v \left(1 - \frac{\alpha d n}{v^2 m} \right) \\ &= \frac{1}{3} n m v^2 (1 + 4n V_M) - \frac{1}{3} \alpha d n^2 \end{aligned} \quad (2.21.7)$$

Wir betrachten nun im Folgenden ein Mol Gas. Die Teilchenzahldichte ist dann $n = \frac{N_A}{V_{mol}}$. Gleichung (2.21.7) wird dann

$$\begin{aligned} p + \frac{1}{3} \frac{N_A^2 \alpha d}{V_{mol}^2} &= p + \frac{1}{3} n^2 \alpha d \\ &= \frac{1}{3} n m v^2 (1 + 4n V_M) \\ &= \frac{n m v^2}{3(1 - 4n V_M)} \end{aligned} \quad (2.21.8)$$

wobei wir die Beziehung $4n V_M = 4N_A \frac{V_M}{V_{mol}} \ll 1$ verwendet haben. Dies impliziert, dass wir verdünnte Gase betrachten.

Die kinetische Energie eines Mols dieses Gases liefert die Beziehung

$$\frac{1}{3} n m v^2 = \frac{RT}{V_{mol}} \quad (2.21.9)$$

Wir definieren nun die beiden Koeffizienten a (beschreibt den BINNENDRUCK) und

b (das vierfache Eigenvolumen der Moleküle, auch KOVOLUMEN genannt.) durch

$$\frac{a}{V_{mol}^2} = \frac{1}{3} \alpha d n^2 \quad (2.21.10)$$

$$b = 4N_A V_M \quad (2.21.11)$$

Mit diesen Definitionen wird Gleichung (2.21.8)

$$p + \frac{a}{V_{mol}^2} = \frac{RT}{V_{mol} \cdot \left(1 - \frac{b}{V_{mol}}\right)} = \frac{RT}{V_{mol} - b} \quad (2.21.12)$$

Umgestellt erhalten wir die molare VAN-DER-WAALS-GLEICHUNG

$$\left(p + \frac{a}{V_{mol}^2}\right) (V_{mol} - b) = RT \quad (2.21.13)$$

Beispiel:

Für CO_2 sind die beiden Parameter $a = 0.36 \frac{Nm^4}{mol^2}$ und $b = 4.3 \cdot 10^{-5} \frac{m^3}{mol}$.

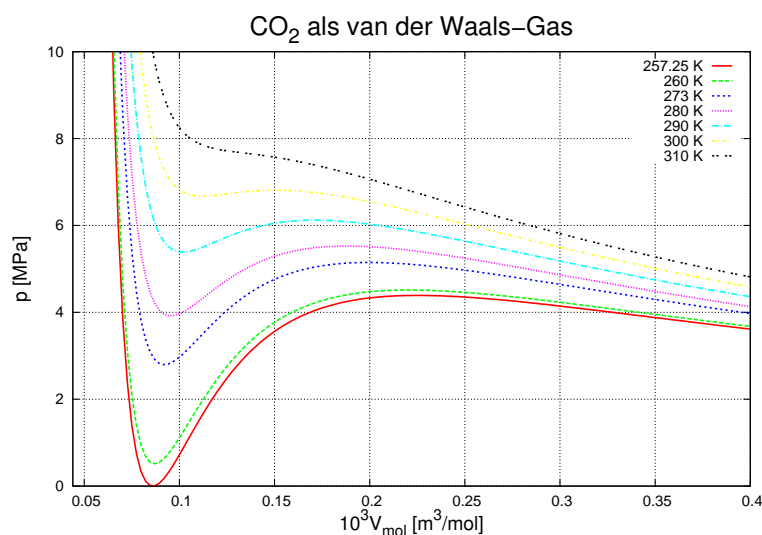
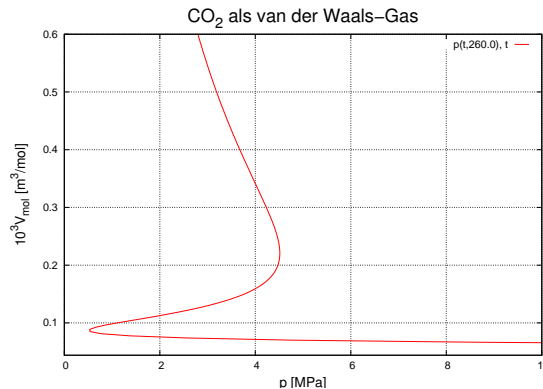


Abb. 2.51.: Isothermen von CO_2

Das pV -Diagramm eines van-der-Waals-Gases ist bei unabhängigem V eindeutig. Betrachtet man p als unabhängige Variable, ist die Funktion nicht eindeutig. Zu einem Druck kann es drei verschiedene Volumina geben.

Abb. 2.52.: Vp -Diagramm

Dies bedeutet, dass es zu einem Druck eine dichte Phase und eine verdünnte Phase gibt. Die dichtere Phase nennen wir Flüssigkeit, die verdünnte Phase Gas. Das van-der-Waals-Modell sagt also, dass es einen PHASENÜBERGANG gibt.

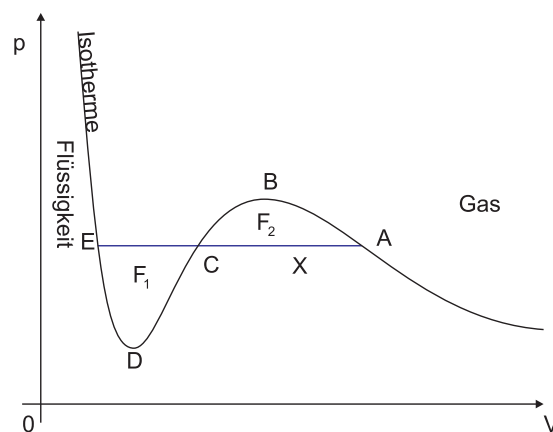


Abb. 2.53.: Maxwellsche Konstruktion

Die MAXWELLSCHE KONSTRUKTION erlaubt, im Bereich der Mehrdeutigkeit den Zustand des Systems festzulegen. Komprimieren wir das System entlang der Isotherme, so wird bei A die Kurve verlassen. Das System bewegt sich entlang ACE, wobei Flüssigkeit und Gas im Gleichgewicht sind. Danach folgt das System der Isotherme. Entlang der horizontalen Gerade ACE haben wir eine Koexistenz flüssig-gasförmig. Das Volumenverhältnis zwischen Flüssigkeit und Gas wird über das Hebelgesetz berechnet. Am Punkt X ist der Anteil der Flüssigkeit

$$\frac{V_{\text{flüssig}}}{V_{\text{total}}} = \frac{\overline{AX}}{\overline{AE}} \quad (2.21.14)$$

Der Gasanteil ist

$$\frac{V_{\text{Gas}}}{V_{\text{total}}} = \frac{\overline{XE}}{\overline{AE}} \quad (2.21.15)$$

Die Lage der Gerade wird so festgelegt, dass die Flächen zwischen der Geraden

und der Isotherme oberhalb und unterhalb gleich sind.

$$F_1 = F_2$$

Eine Fläche im pV -Diagramm hat die Einheit der Energie. Die Maxwellsche Konstruktion ist also ein Rezept, wie das Energiegleichgewicht gefunden werden kann. Gibt es keine Kondensationskeime in dem System, ist das System also absolut rein, kann keine Flüssigkeit entstehen. Die Flüssigkeit kondensiert nicht. Die Wände des Gefäßes können natürlich auch als Kondensationskeime dienen. Die Zustände entlang der Isotherme bedeuten:

AB Hier ist der Dampf übersättigt. Das System kann sich nur entlang AB bewegen, wenn Kondensationskeime fehlen. In der NEBELKAMMER wird dies ausgenutzt. Elektronen oder sonstige Teilchen dienen als Kondensationskeime. Die Nebelspur macht sie sichtbar.

DE Hier haben wir eine überhitzte Flüssigkeit, die ohne Kondensationskeime nicht gasförmig werden kann. Wird Wasser in einer Mikrowelle erhitzt, so erhält man in der Regel eine überhitzte Flüssigkeit, die durch Schütteln beim Herausnehmen schlagartig verdampfen wird und so schwere Verletzungen hervorrufen kann.

Bemerkung:

Beim van-der-Waals-Gas ist bei tiefen Temperaturen

$$p(0) < 0$$

Zur Berechnung der Lage der beiden Extremalpunkte D und B betrachten wir die Funktion

$$p = p(V)$$

Die Extremalpunkte sind durch

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_{mol}} \right)_T = 0$$

gegeben. Setzen wir p aus Gleichung (2.21.13) ein, erhalten wir

$$\frac{\partial}{\partial V_{mol}} \left(\frac{RT}{V_{mol}-b} - \frac{a}{V_{mol}^2} \right) = -\frac{RT}{(V_{mol}-b)^2} + \frac{2a}{V_{mol}^3} = 0$$

Die Extremwerte sind durch

$$V_{mol}^3 RT = 2a (V_{mol} - b)^2 \quad (2.21.16)$$

Für hohe Temperaturen gibt es keine Maxima und Minima (Siehe Abbildung 2.51). Bei der Isotherme mit der höchsten Temperatur, bei der die ersten Extrema erscheinen, fallen das Maximum und das Minimum zusammen. Dieser Punkt heißt KRITISCHER PUNKT mit dem kritischen Druck p_k und dem kritischen Molvolu-

men $V_{mol,k}$. Es existiert nur eine solche Isotherme T_k . Dann gilt

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_{mol}^2} \right) = 0 = \frac{2RT}{(V_{mol} - b)^3} - \frac{6a}{V_{mol}^4}$$

Wir erhalten

$$6a (V_{mol} - b)^3 = 2RTV_{mol}^4 \quad (2.21.17)$$

Wir teilen nun Gleichung (2.21.17) durch Gleichung (2.21.16), so erhalten wir

$$3(V_{mol} - b) = 2V_{mol}$$

Das kritische Molvolumen

$$V_{mol,k} = 3b \quad (2.21.18)$$

Setzen wir Gleichung (2.21.18) in Gleichung (2.21.16) ein, erhalten wir die kritische Temperatur

$$27b^3 RT = 2a \cdot 4b^2$$

und damit

$$T_k = \frac{8a}{27Rb} \quad (2.21.19)$$

Schliesslich können wir den kritischen Druck berechnen.

$$p_k = \frac{RT_k}{(V_{mol,k} - b)} - \frac{a}{V_{mol,k}^2} = \frac{R \cdot 8a}{27Rb \cdot 2b} - \frac{a}{9b^2} = \left(\frac{4}{27} - \frac{1}{9} \right) \frac{a}{b^2}$$

Damit ist der kritische Druck

$$p_k = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad (2.21.20)$$

Beispiel:

Mit den Werten für CO_2 ($a = 0.36 \frac{Nm^4}{mol^2}$ und $b = 4.3 \cdot 10^{-5} \frac{m^3}{mol}$) bekommen wir

$$V_{mol,k} = 1.29 \times 10^{-4} \frac{m^3}{mol}$$

$$T_k = 304.9K$$

$$p_k = 7.21 \times 10^6 Pa$$

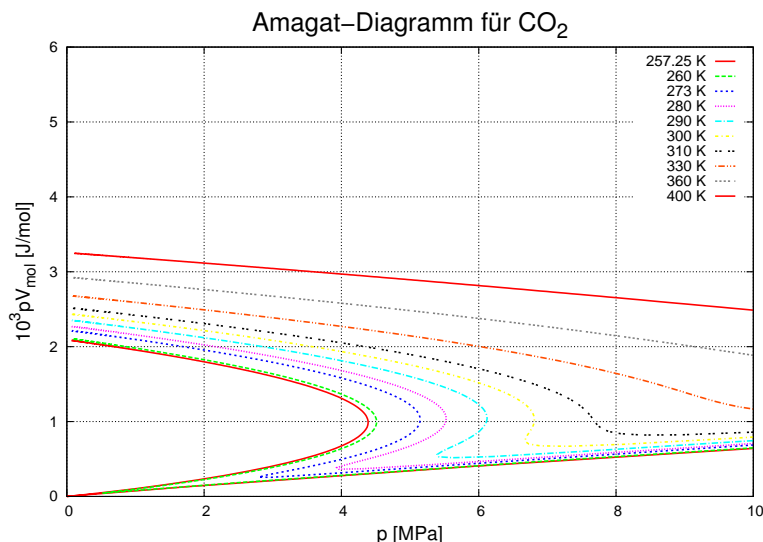


Abb. 2.54.: AMAGAT-DIAGRAMM oder $pV(p)$ -Diagramm. Dieses Diagramm zeigt besonders schön die Abweichung vom Verhalten des idealen Gases. Beim Idealen Gas wäre $pV(p) = nRT$ eine von der Temperatur abhängige Gerade.

2.21.1.2. van-der-Waals-Zustandsgleichung mit reduzierten Variablen

Mit Hilfe des kritischen Punktes kann die van-der-Waals-Gleichung (2.21.13) umgeschrieben werden. Wir setzen

$$\begin{aligned} p' &= \frac{p}{p_k} \\ T' &= \frac{T}{T_k} \\ V' &= \frac{V_{mol}}{V_{mol,k}} \end{aligned}$$

und erhalten

$$\left(p' + \frac{3}{V'^2}\right)(3V' - 1) = 8T' \quad (2.21.21)$$

Weiter können wir a und b mit den Koordinaten des kritischen Punktes ausdrücken.

$$\frac{8}{27} \frac{a}{Rb} = T_k = \frac{8a}{9RV_{mol,k}} = T_k$$

Daraus erhalten wir

$$a = \frac{9R}{8} V_{mol,k} \cdot T_k \quad (2.21.22)$$

$$b = \frac{V_{mol,k}}{3} \quad (2.21.23)$$

Schliesslich bekommen wir

$$\begin{aligned}
 p_k &= \frac{1}{27} \left(\frac{a}{b^2} \right) \\
 &= \frac{1}{27} \frac{9R V_{mol,k} \cdot T_k}{8 V_{mol,k}^2} \\
 &= \frac{3}{8} \frac{RT_k}{V_{mol,k}}
 \end{aligned} \tag{2.21.24}$$

2.22. Joule-Thomson-Effekt

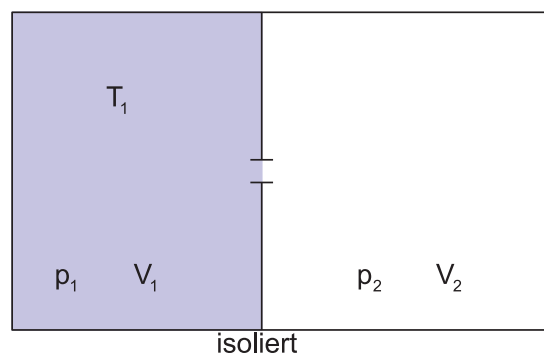


Abb. 2.55.: Überströmversuch

Beim Überströmversuch nach Abbildung 2.55 mit einem idealen Gas bleibt die Temperatur erhalten, da $U = U(T)$ ist. Erst wenn wir den Versuch mit einem realen Gas durchführen, erhalten wir eine Temperaturänderung.

Auch beim realen Gas bleibt die Gesamtenergie (ein abgeschlossenes System) erhalten.

$$U(T_2, V_2) = U(T_1, V_1) \tag{2.22.1}$$

Bei einem realen Gas ziehen sich die Moleküle jedoch an. Beim Expandieren entfernen sie sich voneinander. Dadurch wird Energie benötigt, um sie der bei kleinen Distanzen negativeren potentiellen Energie zu höheren Werten zu bewegen. Diese Energie muss von der kinetischen Energie geliefert werden. Die Moleküle bewegen sich langsamer. Damit ist das Gas abgekühlt worden. Die Grösse der Abkühlung ist ein Mass für die Grösse der Anziehungskräfte.

Aus der van-der-Waals-Gleichung (2.21.13) folgt mit

$$p = \frac{RT}{V_{mol} - b} - \frac{a}{V_{mol}^2}$$

dass

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_{mol}} = \frac{R}{V_{mol} - b} \tag{2.22.2}$$

Andererseits betrachten wir den ersten Hauptsatz $dU = TdS - pdV$. Wir teilen

durch dV und erhalten

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

Mit der Maxwellrelation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

bekommen wir

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (2.22.3)$$

Wir setzen $\hat{u} = \frac{U}{\nu}$ als innere Energie pro Mol und schreiben die Gleichung für molare Grössen um.

$$\left(\frac{\partial \hat{u}}{\partial V_{mol}}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_{mol}} - p = \frac{RT}{V_{mol} - b} - p \quad (2.22.4)$$

Wir setzen Gleichung (2.22.2) ein und erhalten

$$\left(\frac{\partial \hat{u}}{\partial V_{mol}}\right)_T = \frac{a}{V_{mol}^2} \quad (2.22.5)$$

Bei einem idealen Gas wäre $a = 0$. Damit wäre \hat{u} unabhängig V_{mol} .

Mit der Gleichung (2.20.18) bekommen wir

$$\left(\frac{\partial c_{V,mol}}{\partial V_{mol}}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right) = T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{R}{V_{mol} - b}\right) = 0 \quad (2.22.6)$$

Die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen hängt also nicht vom Volumen ab, sondern nur von der Temperatur

$$c_{V,mol} = c_{V,mol}(T) \quad (2.22.7)$$

Damit kann das Differential der molaren inneren Energie wie folgt geschrieben werden:

$$d\hat{u} = c_{V,mol}(T) dT + \frac{a}{V_{mol}^2} dV_{mol} \quad (2.22.8)$$

Die Differenz der molaren inneren Energie bekommen wir dann durch Integration

$$\hat{u}(T, V_{mol}) - \hat{u}(T_0, V_{mol,0}) = \int_{T_0}^T c_{V,mol}(T') dT' - a \left(\frac{1}{V_{mol}} - \frac{1}{V_{mol,0}} \right) \quad (2.22.9)$$

wobei die Integration des zweiten Summanden ausgeführt wurde. Alternativ kann das Resultat auch so geschrieben werden

$$\hat{u}(T, V_{mol}) = \int_{T_0}^T c_{V,mol}(T') dT' - \frac{a}{V_{mol}} + const \quad (2.22.10)$$

Beim Ausströmprozess kann sich die molare innere Energie nicht ändern, da wir

ein abgeschlossenes System betrachten.

$$\hat{u}(T_1, V_{mol,1}) = \hat{u}(T_2, V_{mol,2})$$

Dies ist äquivalent zu

$$\begin{aligned} \int_{T_0}^{T_2} c_{V,mol}(T') dT' - \int_{T_0}^{T_1} c_{V,mol}(T') dT' &= \int_{T_1}^{T_2} c_{V,mol}(T') dT' \\ &= a \left(\frac{1}{V_{mol,2}} - \frac{1}{V_{mol,1}} \right) \end{aligned} \quad (2.22.11)$$

Betrachten wir einen Prozess mit einer kleinen Temperaturänderung $T_2 - T_1 \ll T_2$, so ist die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen konstant.

$$c_{V,mol}(T) = const$$

Dann sind die Integrale in Gleichung (2.22.11) lösbar

$$c_{V,mol} \cdot (T_2 - T_1) = a \left(\frac{1}{V_{mol,2}} - \frac{1}{V_{mol,1}} \right) \quad (2.22.12)$$

Lösen wir nach der Temperaturdifferenz auf, erhalten wir

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{c_{V,mol}} \left(\frac{1}{V_{mol,2}} - \frac{1}{V_{mol,1}} \right) \quad (2.22.13)$$

Beim Ausströmversuch ist $V_{mol,2} > V_{mol,1}$. Deshalb gilt für alle van-der-Waals-artigen Gase $T_2 < T_1$.

Der Überströmversuch sagt aus, wie gut ein Gas das ideale Gas approximiert. Aus der Temperaturerniedrigung kann der Binnendruck a gemessen werden.

2.22.1. Überströmversuch im Gleichgewicht

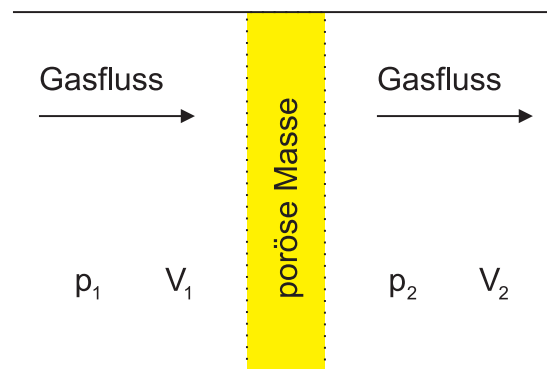


Abb. 2.56.: Modifizierter Überströmversuch

Beim Überströmversuch wie im vorherigen Abschnitt beschrieben ist das Gas nicht im Gleichgewicht. Deshalb modifizieren wir den Überströmkanal wie in Abbildung 2.56 gezeigt. Eine poröse Masse, ein Wattestopfen beispielsweise, ermöglicht, dass das Gas während dem gesamten Expansionsprozess im Gleichgewicht ist. Das Gas leistet Arbeit an dem Stopfen.

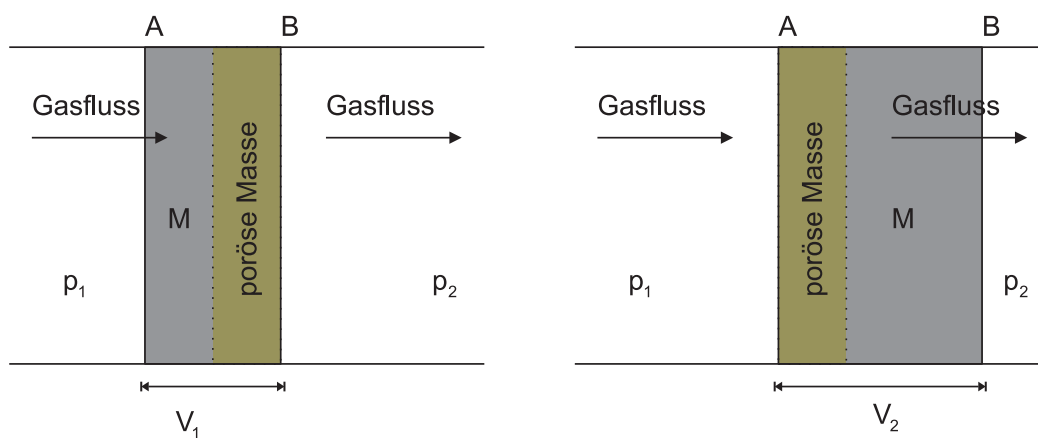


Abb. 2.57.: Bewegung der Masse M durch die poröse Membran

Abbildung 2.57 wird verwendet, um die Thermodynamik des Ausströmens im Gleichgewicht zu berechnen. Die Änderung der Energie ist

$$\Delta U = U(T_2, p_2) - U(T_1, p_1) = U_2 - U_1 \quad (2.22.14)$$

Die folgenden Energieaustausche passieren:

Die mechanische Arbeit ist

$$W = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

Wärme wird keine ausgetauscht, da wir isolierte Gefäße annehmen

$$Q = 0$$

Die gesamte Änderung der inneren Energie ist dann

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

Damit wird Gleichung (2.22.14)

$$(U_2 - U_1) = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (2.22.15)$$

nachdem die Grössen vorher und nachher sortiert wurden, sieht man, dass gilt

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 = H_1 = H_2 \quad (2.22.16)$$

Beim Überströmversuch mit einem porösen Stopfen bleibt die Enthalpie H erhalten.

Als Gleichung geschrieben, bedeutet dies

$$H(T_2, p_2) = H(T_1, p_1) \quad (2.22.17)$$

Für ein ideales Gas können wir mit der Zustandsgleichung schreiben

$$H = U + pV = U(T) + \nu RT = H(T) \quad (2.22.18)$$

Da die innere Energie U eine mit der Temperatur monoton zunehmende Funktion ist, folgt aus der Konstanz der Enthalpie $H_1 = H_2$ sofort

$$T_1 = T_2$$

Das allgemeine Differential der Enthalpie ist

$$dH = TdS + Vdp = 0 \quad (2.22.19)$$

Wenn wir die Gleichung für das totale Differential der Enthalpie mit p und T als unabhängigen variablen aufschreiben erhalten wir

$$\begin{aligned} 0 = dH &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \right] + Vdp \\ 0 &= C_p dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \right] dp \end{aligned} \quad (2.22.20)$$

Dabei haben wir die Definition von $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ und das totale Differential von dS mit T und p als unabhängigen Variablen eingesetzt.

Beim JOULE-THOMSON-EFFEKT ist die Enthalpie konstant. Die Änderung der Temperatur mit dem Druck ist dann gegeben durch

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \mu = - \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V}{C_p} \quad (2.22.21)$$

μ ist der JOULE-THOMSON-KOEFFIZIENT. Seine Einheit ist

$$[\mu] = \frac{K}{Pa} = \frac{m^2 K}{N}$$

Mit der Definition des Volumenausdehnungskoeffizienten und einer Maxwellrelation erhalten wir

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -V\alpha \quad (2.22.22)$$

Wir setzen ein und verwenden die spezifische Wärmekapazität c_p

$$\mu = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1) = \frac{T\alpha - 1}{c_p} \quad (2.22.23)$$

Für ideale Gase gilt $\alpha = \frac{1}{T}$.

Für ideale Gase ist der Joule-Thomson-Koeffizient

$$\mu = 0$$

Bei realen Gasen kann μ sowohl positiv wie negativ sein.

$\alpha > \frac{1}{T}$ Wir haben $\mu > 0$. Das Gas kühlt sich ab.

$\alpha < \frac{1}{T}$ Wir haben $\mu < 0$. Das Gas erwärmt sich.

Die Kurve $\alpha(T, p) = \frac{1}{T}$ heisst INVERSIONSKURVE.

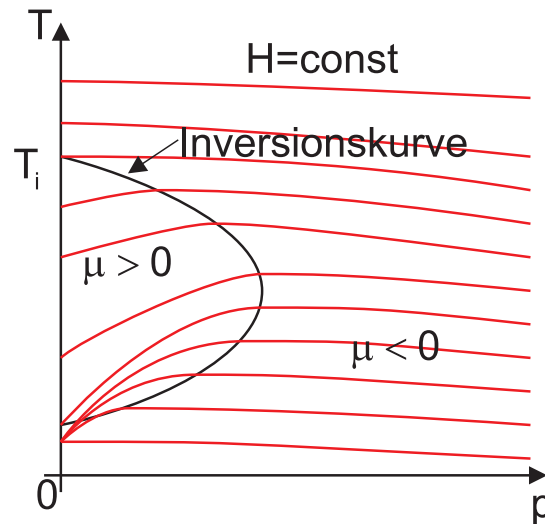


Abb. 2.58.: Kurven konstanter Enthalpie H (skizziert nach den Werten von N_2). Die Inversionskurve ist schwarz eingezeichnet

Die maximale Temperatur, bei der $\mu = 0$ ist, heisst Inversionstemperatur T_i .

Gas	T_i
He	34K
H_2	202K
N_2	625K

Tab. 2.17.: Tabelle einiger Inversionstemperaturen T_i

2.22.1.1. Inversionstemperatur für van der Waals -Gase

Die molare Enthalpie \hat{h} von van-der-Waals-Gasen ist

$$\begin{aligned}
 \hat{h} &= \hat{u} + pV_{mol} \\
 &= \frac{f}{2}RT + \frac{a}{V_{mol}} + V_{mol} \cdot \left(\frac{RT}{V_{mol} - b} - \frac{a}{V_{mol}^2} \right) \\
 &= RT \left(\frac{f}{2} + \frac{V_{mol}}{V_{mol} - b} \right) - \frac{2a}{V - mol}
 \end{aligned} \tag{2.22.24}$$

Da die Enthalpie konstant ist, berechnen wir

$$d\hat{h} = 0 = \left(\frac{\partial \hat{h}}{\partial V_{mol}} \right)_T dV_{mol} + \left(\frac{\partial \hat{h}}{\partial T} \right)_{V_{mol}} dT \tag{2.22.25}$$

Die beiden partiellen Ableitungen können mit Gleichung (2.22.24) berechnet wer-

den.

$$\left(\frac{\partial \hat{h}}{\partial V_{mol}} \right)_T = -\frac{R T b}{(V_{mol} - b)^2} + \frac{2a}{V_{mol}^2} \quad (2.22.26)$$

$$\left(\frac{\partial \hat{h}}{\partial T} \right)_{V_{mol}} = R \left(\frac{f}{2} + \frac{V_{mol}}{V_{mol} - b} \right) \quad (2.22.27)$$

Dabei haben wir

$$\frac{\partial}{\partial V_{mol}} \frac{V_{mol}}{V_{mol} - b} = \frac{1}{V_{mol} - b} - \frac{V_{mol}}{(V_{mol} - b)^2} = \frac{V_{mol} - b - V_{mol}}{(V_{mol} - b)^2} = -\frac{b}{(V_{mol} - b)^2}$$

verwendet. Aus Gleichung (2.22.25) erhalten wir

$$dT = -dV_{mol} \frac{\frac{\partial \hat{h}}{\partial V_{mol}}}{\frac{\partial \hat{h}}{\partial T}} = \frac{\frac{T b}{(V_{mol} - b)^2} - \frac{2a}{R V_{mol}^2}}{\frac{f}{2} + \frac{V_{mol}}{V_{mol} - b}} dV_{mol} \quad (2.22.28)$$

Wir erhalten in Gleichung (2.22.28) einen Vorzeichenwechsel, wenn

$$\frac{T b}{(V_{mol} - b)^2} - \frac{2a}{R V_{mol}^2}$$

Wenn nun $V_{mol} \gg b$ ist, wenn also das Molvolumen viel grösser ist als das auf das Mol bezogene Eigenvolumen, können wir vereinfachen.

$$0 \approx \frac{T_i b}{V_{mol}^2} - \frac{2a}{R V_{mol}^2}$$

Damit wird die Inversionstemperatur

$$T_i = \frac{2a}{Rb} \quad (2.22.29)$$

Wir hatten für das van-der-Waals-Gas die kritische Temperatur $T_k = \frac{8a}{27Rb}$ ausgerechnet. Sie hing, wie die Inversionstemperatur T_i nur von a und b ab. Also sind T_i und T_k voneinander abhängig.

$$T_i = \frac{27}{4} T_k = 6.75 T_k \quad (2.22.30)$$

2.22.2. Anwendung des Joule-Thomson-Effektes

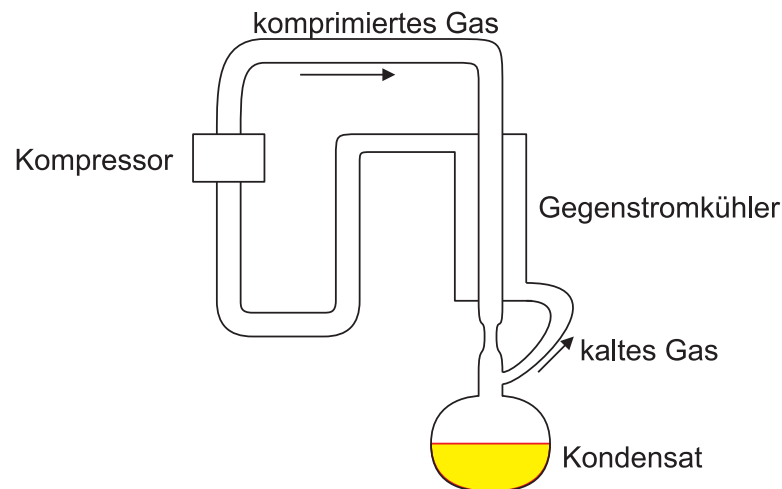


Abb. 2.59.: Luftverflüssigung nach dem Linde-Verfahren

Gase werden in der Regel mit dem Linde-Verfahren verflüssigt (siehe Abbildung 2.59). Beim LINDE-VERFAHREN wird Gas durch einen Kompressor durch eine poröse Ausströmdüse gedrückt. Ist die Anfangstemperatur unter der Inversionstemperatur T_i , wird das Gas bei der Expansion abgekühlt. Um den Prozess effizienter zu machen, wird das einströmende Gas durch einen Gegenstromkühler vorgekühlt. Ist das Gas genügend vorgekühlt, wird bei der Expansion die Temperatur so stark abgesenkt, dass das Gas verflüssigt wird. Stickstoff (N_2) hat eine Inversionstemperatur von $625K$ und kann also mit dem Linde-verfahren direkt ohne weitere Hilfsmittel verflüssigt werden. Wasserstoff (H_2) hat eine Inversionstemperatur, die unterhalb der Raumtemperatur liegt. Wasserstoff muss zum Beispiel mit flüssiger Luft vorgekühlt werden.

Helium mit einer Inversionstemperatur von $34K$ müsste mit H_2 vorgekühlt werden, damit es im Linde-Verfahren durch den Joule-Thomson-Effekt verflüssigt werden kann. Dieses Verfahren wird nicht verwendet, da es zwar physikalisch möglich, aber viel zu gefährlich ist. Wie verflüssigt man also He ? man entzieht dem He innere Energie, indem man es in einer Turbine Arbeit leisten lässt!

2.22.2.1. Betrachtung mit Viralkoeffizienten

Wir haben bis jetzt die Zustandsgleichung des idealen Gases

$$p = nkT$$

gesehen (n ist die Teilchendichte) sowie die Zustandsgleichung des van-der-Waals-Gases

$$p = \frac{nkT}{1 - \frac{nb}{N_A}} - \frac{an^2}{N_A^2} \quad (2.22.31)$$

Beide Zustandsgleichungen, sowohl die des idealen Gases wie auch die des van-der-Waals-Gases, sind Näherungen. Wir können die Zustandsgleichung eines realen Gases beliebig genau annähern, indem wir p als Taylorreihe schreiben.

$$p = kT \left[n + B_2(T) n^2 + B_3(T) n^3 + \dots \right] \quad (2.22.32)$$

Die Koeffizienten B_i heissen VIRIALKOEFFIZIENTEN. Die Virialkoeffizienten B_i beschreiben die intermolekularen Kräfte und die Wirkung des Eigenvolumens der Teilchen. Je mehr Virialkoeffizienten berücksichtigt werden, desto genauer wird die Beschreibung des Zustandes des Gases.

Wir können die Virialkoeffizienten des van-der-Waals-Gases bestimmen, indem wir Gleichung (2.22.31) in eine Potenzreihe (Taylorreihe) entwickeln.

$$p = nkT + \left(\frac{kTb}{N_A} - \frac{a}{N_A^2} \right) n^2 + kT \sum_{j=3}^{\infty} \frac{b^{j-1}}{N_A^{j-1}} n^j \quad (2.22.33)$$

Virialkoeffizient	ideales Gas	van-der-Waals-Gas	reales Gas
$B_2(T)$	0	$\frac{kTb}{N_A} - \frac{a}{N_A^2}$	$B_2(T)$
$B_3(T)$	0	$kT \frac{b^2}{N_A^2}$	$B_3(T)$
$B_4(T)$	0	$kT \frac{b^3}{N_A^3}$	$B_4(T)$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$B_j(T)$	0	$kT \frac{b^{j-1}}{N_A^{j-1}}$	$B_j(T)$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

Tab. 2.18.: Vergleich der Virialkoeffizienten des idealen Gases, des van-der-Waals-Gases und eines realen Gases

Der Virialkoeffizient $B_2(T)$ des van-der-Waals-Gases hängt von der Temperatur ab, die höheren Virialkoeffizienten nicht. Beim idealen Gas sind alle Virialkoeffizienten identisch null.

Wir erhalten die erste Näherung der Zustandsfunktion eines realen Gases, wenn wir nur den Virialkoeffizienten $B_2(T)$ berücksichtigen.

$$p = \frac{N}{V} kT \left(1 + \frac{N}{V} B_2(T) \right) \quad (2.22.34)$$

Da die langreichweitigen Kräfte zwischen den Molekülen attraktiv sind, ist der Druck des verdünnten realen Gases immer kleiner als der Druck des idealen Gases. Aus Gleichung (2.22.34) folgt dann sofort in der ersten Näherung, dass

$$B_2(T) < 0 \quad (2.22.35)$$

Bei sehr hoher Teilchendichte kommt der abstossende Teil der Wechselwirkungskräfte zum Tragen. Dann ist der Druck des realen Gases höher als der des idealen Gases. Wir haben also bei sehr hohen Drucken

$$B_2(T) > 0 \quad (2.22.36)$$

Da der Druck eines Gases erhöht werden kann, indem man es aufheizt, muss $B_2(T)$ mit der Temperatur T zunehmen.

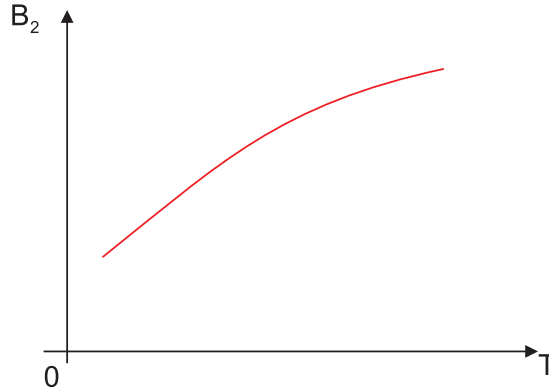


Abb. 2.60.: Temperaturverlauf des Virialkoeffizienten $B_2(T)$

Wenn, was die Regel ist, $\frac{N}{V} B_2(T) \ll 1$ kann $\frac{N}{V}$ durch $\frac{p}{kT}$ ersetzt werden (Annahme des idealen Gases). Wir erhalten

$$p = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{p}{kT} B_2(T) \right) = \frac{N}{V} (kT + p B_2(T)) \quad (2.22.37)$$

oder

$$V = N \left(\frac{kT}{p} + B_2(T) \right) \quad (2.22.38)$$

Damit können wir aus der ersten Näherung der Zustandsgleichung des realen Gases den Joule-Thomson-Koeffizienten berechnen. Aus der Definition von μ (Gleichung (2.22.23)) und aus der Definition des Volumenausdehnungskoeffizienten $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ erhalten wir

$$\mu = \frac{V}{C_p} \left(\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - 1 \right) = \frac{1}{C_p} \left(T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right)$$

und damit

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{C_p} \left(T \frac{Nk}{p} + NT \frac{\partial B_2(T)}{\partial T} - \frac{NkT}{p} - NB_2(T) \right) \\ \mu &= \frac{N}{C_p} \left(T \frac{\partial B_2(T)}{\partial T} - B_2(T) \right) \end{aligned} \quad (2.22.39)$$

Da aber $B_2(T)$ mit der Temperatur zunimmt, ist auch

$$\frac{\partial B_2(T)}{\partial T} > 0$$

und damit

$$T \frac{\partial B_2(T)}{\partial T} > 0$$

Bei tiefen Temperaturen, bei denen die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen

dominieren, ist $B_2(T) < 0$. Dann ist aber $\mu > 0$. Gase werden durch den Joule-Thomson-Effekt abgekühlt. Die Inversionskurve ist durch $\mu = 0$ gegeben.

$$T \frac{\partial B_2(T)}{\partial T} = B_2(T) \quad (2.22.40)$$

Die Inversionskurve beruht auf dem Wechselspiel von Anziehung der Moleküle bei tiefen Temperaturen und deren gegenseitiger Abstossung bei hohen Temperaturen.

2.23. Aggregatzustände

Aus der Gleichung für das van der Waals-Gas folgt, dass es einen KOEXISTENZ-BEREICH von Flüssigkeit und Gas gibt.

„Gas“ und „Flüssigkeit“ heissen PHASEN.

Wenn die Moleküle sich wie ein Gas verhalten, ist dies der gasförmige AGGREGATZUSTAND. Die van der Waals-Gleichung gibt eine makroskopische Erklärung der Phasen. Wie könnte eine mikroskopische Erklärung aussehen?

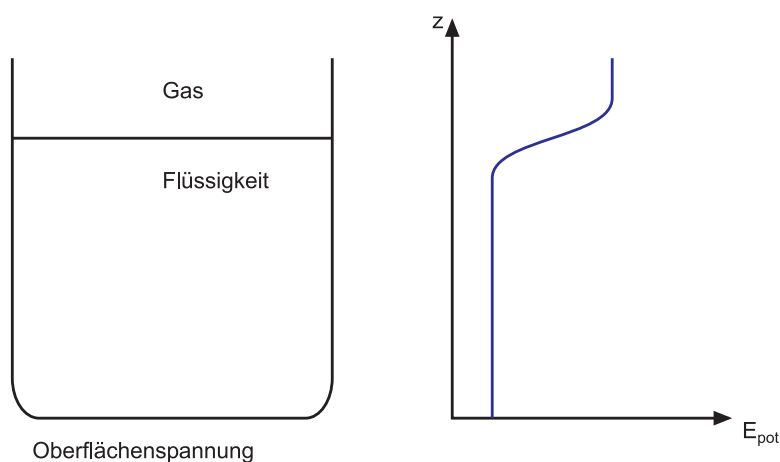


Abb. 2.61.: Oberflächenspannung und potentielle Energie

Die Oberflächenspannung bewirkt eine von der Oberfläche nach innen gerichtete Kraft, die dann zu einer potentiellen Energie führt

$$\Delta E_{pot} = - \int_{s_0}^{s_1} \mathbf{F}(s) \cdot d\mathbf{s}$$

Welche Moleküle haben genügend Energie W zum Verlassen der Flüssigkeit? Um diese Frage zu beantworten, muss die Energieverteilung der Moleküle in der Flüssigkeit betrachtet werden. Die hohen Energien sind auf jeden Fall Boltzmann-verteilt.

$$p_D = b e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2.23.1)$$

Diese Gleichung beschreibt den Dampfdruck p_D . W ist die Verdampfungsenergie pro Molekül.

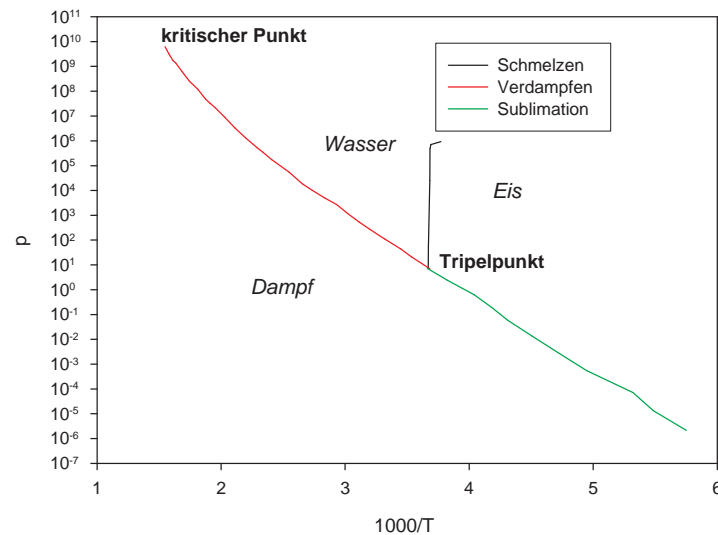


Abb. 2.62.: ZUSTANDSDIAGRAMM von Wasser

In diesem Diagramm gibt es zwei ausgezeichnete Temperaturen, den kritischen Punkt mit der kritischen Temperatur T_k und den Tripelpunkt mit der Temperatur T_{Tr} .

Bemerkung:

Die Existenz des kritischen Punktes kann verwendet werden, um fragile Objekte durch Umrunden von T_k aus der Flüssigkeit zu entfernen. Auf diese Weise wird Flüssigkeit zu Gas, ohne zu verdampfen.

2.23.1. Verdampfungsenergie und Steigung der Dampfdruckkurve

Um die Steigung der Dampfdruckkurve zu verstehen, betrachten wir eine CARNOT-MASCHINE, die mit einer verdampfenden (oder kondensierenden) Flüssigkeit arbeitet.

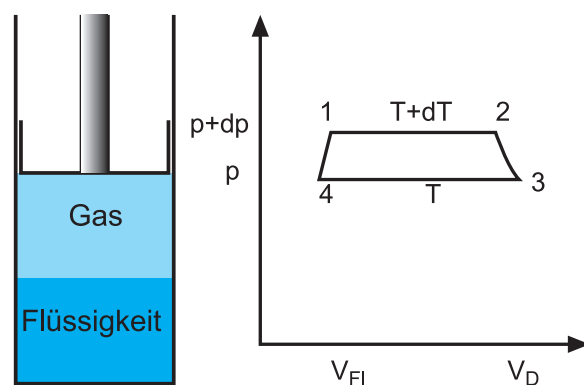


Abb. 2.63.: Carnot-Prozess mit verdampfender Flüssigkeit

Der Prozess läuft folgendermassen ab

- 1 → 2 Die Flüssigkeit verdampft isobar und isotherm
- 2 → 3 Der Dampf expandiert adiabatisch
- 3 → 4 Der Dampf kondensiert isobar und isotherm
- 4 → 1 Die Flüssigkeit wird erwärmt

Wenn dT genügend klein ist sind die Prozesse $1 \rightarrow 4$ und $2 \rightarrow 3$ isochor.

Diese Carnot-Maschine leistet die mechanische Arbeit

$$\begin{aligned}
 \Delta W_{3 \rightarrow 4} &= p (V_D - V_{Fl}) \\
 \Delta W_{1 \rightarrow 2} &= -(p + dp) (V_D - V_{fl}) \\
 \Delta W &= -dp (V_D - V_{fl})
 \end{aligned} \tag{2.23.2}$$

Der Wirkungsgrad wird damit

$$\begin{aligned}
 \eta &= \frac{-\Delta W}{\Delta Q} &= \frac{v_D - v_{fl}}{\lambda} dp \\
 &= \frac{(T + dT) - T}{(T + dT)} &\approx \frac{dT}{T}
 \end{aligned} \tag{2.23.3}$$

Hier ist λ die spezifische Verdampfungsenergie (Energie pro Masse). Ebenso sind $v_D = V_D/m_D$ und $v_{fl} = V_{fl}/m_{fl}$ die spezifischen Volumina. Der Wirkungsgrad dieser Carnot-Maschine aus Gleichung (2.23.3) ist der gleiche wie für die klassischen Carnot-Prozesse. Durch Umstellen von Gleichung (2.23.3) erhalten wir die CLAUSIUS-CLAPEYRON-GLEICHUNG.

Die CLAUSIUS-CLAPEYRON-GLEICHUNG gibt die spezifische Verdampfungswärme an.

$$\lambda = \frac{\partial p}{\partial T} \cdot T (v_D - v_{fl}) \tag{2.23.4}$$

Die Einheit der spezifischen Verdampfungswärme ist

$$[\lambda] = \frac{J}{kg}$$

2.23.2. Arrhenius-Darstellung

Wir möchten den Dampfdruck p_D als Funktion der Temperatur berechnen. Wir betrachten den Fall, dass das spezifische Volumen der Flüssigkeit viel kleiner als das spezifische Volumen des Gases ist, also $v_{fl} \ll v_{Gas} = v_D$. Diese Ungleichung ist meistens sehr gut erfüllt (bei Wasser ist $v_{Gas} = 1244 v_{fl}$). Dann kann in der Clausius-Clapeyron-Gleichung (2.23.4) $v_D - v_{fl} \approx v_D$ gesetzt werden. Wir schreiben für die ideale Gasgleichung

$$pV = p m v_D = \nu R T$$

Mit der Molmasse $M = m/\nu$ bekommen wir

$$pMv_D = RT$$

und, umgestellt,

$$v_D = \frac{RT}{Mp}$$

Eingesetzt in die Clausius-Clapeyron-Gleichung (2.23.4) erhalten wir

$$\lambda \approx \frac{\partial p}{\partial T} T v_D = T \frac{dp}{dT} \frac{RT}{Mp} = \frac{RT^2}{pM} \frac{dp}{dT} \quad (2.23.5)$$

Wir separieren T und p und erhalten

$$\frac{dp}{p} = \frac{\lambda M}{RT^2} dT \quad (2.23.6)$$

Nach Ausführen der Integration findet man

$$\ln p = -\frac{\lambda M}{RT} \quad (2.23.7)$$

oder

$$p = p_0 e^{-\frac{\lambda M}{RT}} \quad (2.23.8)$$

Der Druck hängt also exponentiell von der inversen Temperatur ab. Eine Darstellung von $\ln p_D$ gegen $1/T$ ermöglicht die Bestimmung der Steigung $-\lambda M/R$ und damit der spezifischen Verdampfungswärme λ . Abbildung 2.64 zeigt einige Dampfdruckkurven in der Arrhenius-Darstellung.

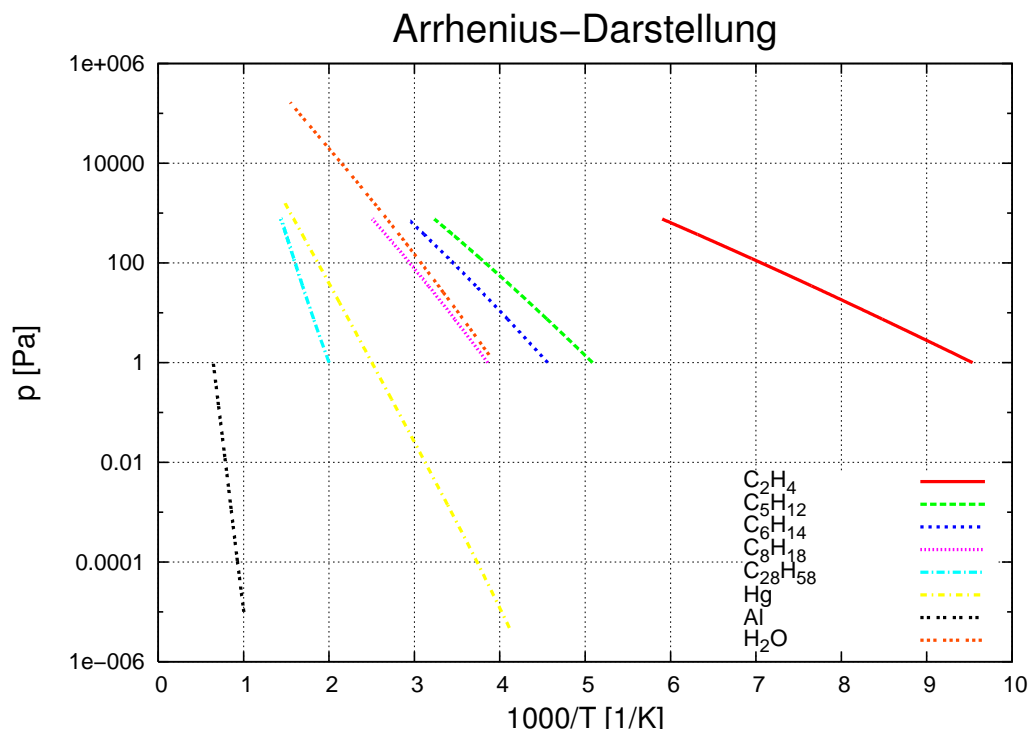


Abb. 2.64.: ARRHENIUS-DARSTELLUNG des Dampfdrucks verschiedener Substanzen (nach [WA80, S. D-195])

2.23.3. Koexistenz von Festkörper und Flüssigkeit

Der Übergang vom Festkörper zur Flüssigkeit heisst SCHMELZEN. Der umgekehrte Vorgang wird ERSTARREN oder, bei Wasser, GEFRIEREN, genannt.

Für die Schmelzwärme gilt eine zur Clausius-Clapeyron-Gleichung analoge Gleichung

$$\lambda' = T \frac{dp}{dT} (v_{fl} - v_{fest}) \quad (2.23.9)$$

Die Einheit der spezifischen Schmelzwärme λ' ist

$$[\lambda'] = \frac{J}{kg}$$

Wenn $v_{fest} < v_{fl}$ ist, dann ist $\lambda' > 0$. Dies bedeutet, dass unter Druck die Materie bevorzugt in der festen Phase ist. Bei Wasser ist die Situation umgekehrt ($v_{fest} > v_{fl}$). Damit schmilzt Eis bei hohem Druck. Durch diesen Effekt werden Gletscher und Schlittschuhe geschmiert.

2.23.4. Phasenregel von Gibbs

Wir betrachten ein System mit einer Teilchensorte (eine Komponente). Für dieses System finden wir die folgende Anzahl von FREIHEITSGRADEN:

1 Phase	\Rightarrow	2 Freiheitsgrade	$p(T, V)$
2 Phasen	\Rightarrow Schmelz-(Dampf-)druckkurve	\Rightarrow 1 Freiheitsgrad	$p(T) \quad V(T)$
3 Phasen	\Rightarrow	0 Freiheitsgrade	p_{Tp}, T_{Tp}, V_{Tp}

Je mehr Phasen wir also haben, desto bestimmter ist das System. Bei einer Komponente und drei Phasen gibt es keine Freiheitsgrade mehr. Die GIBBSISCHE PHASENREGEL gibt eine Beziehung für die Anzahl Freiheitsgrade f , wenn das System aus k Komponenten mit p Phasen besteht.

Die GIBBSISCHE PHASENREGEL lautet

$$f = k + 2 - p$$

wobei k die Anzahl Stoffe, p die Anzahl Phasen und f die Anzahl Freiheitsgrade sind.

Aus der Gibbsschen Phasenregel folgt, dass der Tripelpunkt von Wasser eindeutig definiert ist.

Die KELVIN-SKALA ist durch den TRIPELPUNKT VON WASSER $T_{Tp_{H_2O}} = 273.16 \text{ K}$ definiert.

2.24. Mehrstoffsysteme, Lösungen

2.24.1. Mischung von idealen Gasen

Bei idealen Gasen erfüllen die Teilchensorten das Volumen so, wie wenn sie es alleine ausfüllen würden. Bei idealen Gasen existieren keine langreichweitigen Kräfte. Die Stöße zwischen den unterschiedlichen Molekülsorten gleichen die Temperatur aus, so dass alle Molekülsorten die gleiche Temperatur haben. Für die i -te Teilchensorte können wir also schreiben:

$$p_i V = N_i k T = \nu_i R T \quad (2.24.1)$$

Der Gesamtdruck ist die Summe der Einzeldrucke (DALTONSCHES GESETZ)

$$p = \sum_i p_i \quad (2.24.2)$$

Mit dem Daltonschen Gesetz (Gleichung (2.24.2)) lautet dann die Zustandsgleichung für Mischungen des idealen Gases

$$pV = NkT = \sum_i (N_i k T) \quad (2.24.3)$$

Die innere Energie dieses Gemisches ist

$$U = \sum_i \nu_i \hat{u}_i = \sum_i N_i u_i \quad (2.24.4)$$

wobei

$$\hat{u}_i = c_{V,mol,i} T$$

die innere Energie pro mol der Sorte i und

$$u_i = c_{V,i} T = \frac{c_{V,mol,i}}{N_A} T$$

die mittlere innere Energie pro Molekül der Sorte i ist.

2.24.1.1. Wärmekapazitäten von Gemischen aus idealen Gasen

Die verschiedenen Molekülsorten des Gasgemisches nehmen den gleichen Raum ein. Die Moleküle wechselwirken, ausser bei Stößen, nicht miteinander. Deshalb sind die resultierenden Wärmekapazitäten die Summe aus den Wärmekapazitäten der einzelnen Teilsysteme, unabhängig davon ob V oder p konstant gehalten wird.

$$C_V = \sum_i \nu_i c_{V,mol,i} = \sum_i \frac{N_i}{N_A} c_{V,mol,i} \quad (2.24.5)$$

$$C_p = \sum_i \nu_i c_{p,mol,i} = \sum_i \frac{N_i}{N_A} c_{p,mol,i} \quad (2.24.6)$$

Dabei ist, bei genügend hohen Temperaturen

$$C_p - C_V = \nu R$$

oder

$$\sum_i \nu_i c_{p,mol,i} - \sum_i \nu_i c_{V,mol,i} = \sum_i \nu_i R \quad (2.24.7)$$

Da Gleichung (2.24.7) für alle Kombinationen von ν_i gelten muss, muss für jede einzelne Teilsorte des Gemisches

$$c_{p,mol,i} - c_{V,mol,i} = R \quad (2.24.8)$$

gelten.

Bei Gemischen haben wir für die obigen Betrachtungen angenommen, dass jede Molekülsorte das ganze Volumen V einnimmt, dass aber ihr Partialdruck p_i ein Summand des Gesamtdruckes ist. Ebenso gültig ist die Betrachtung, dass jede Molekülsorte das Teilvolumen V_i einnimmt, dass nun aber der Druck der Molekülsorte gleich dem Gesamtdruck p ist.

$$V_i = V \cdot \frac{p_i}{p} \quad (2.24.9)$$

2.24.2. Reversible Entmischung

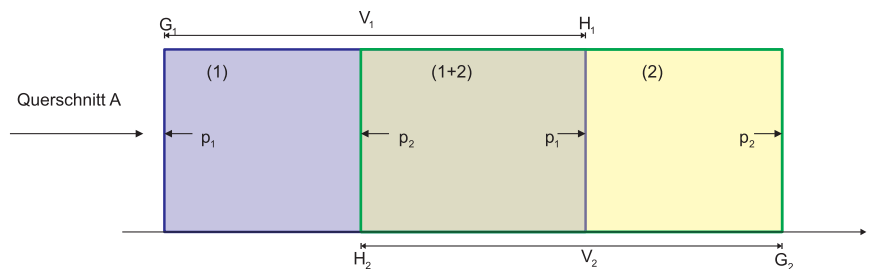


Abb. 2.65.: Reversible Entmischung mit teildurchlässigen Membranen

Wir betrachten als Gedankenexperiment das Teilsystem aus der Abbildung 2.65. Die beiden Volumina V_1 und V_2 sollen gegeneinander verschiebbar sein. Die MEMBRANE (Wand) H_1 , die das Volumen V_1 nach rechts abschliesst, soll für die Molekülsorte 2 durchlässig, für die Sorte 1 aber undurchlässig sein. Ebenso soll die Membrane H_2 für die Molekülsorte 1 durchlässig und für die Sorte 2 undurchlässig sein. Solche halbdurchlässigen Membranen existieren, zum Beispiel in Zellen. Hier wollen wir annehmen, dass die Membranen für die Molekülsorte, für die sie durchlässig ist, wie nicht-existent sein soll. Die beiden Membranen H_1 und H_2 bewirken also, dass sich im Überschneidungsbereich der beiden Volumina V_1 und V_2 beide Molekülsorten befinden.

Wenn man die beiden Volumina auseinander bewegt, so erzwingen die halbdurchlässigen Membranen, dass die Molekülsorten 1 und 2 getrennt werden. Wir wollen nun die beiden Zylinder von aussen um dx auseinander bewegen. Dabei soll der Zylinder 1 ruhend sein.

Wand	Druck	Weg	Arbeit
H_2	p_2	$-dx$	$dW_1 = -A p_2 dx$
G_2	p_2	dx	$dW_2 = A p_2 dx$
H_1	p_1	0	$dW_3 = 0$
G_1	p_1	0	$dW_4 = 0$

Tab. 2.19.: Arbeit bei der reversiblen Entmischung

Die gesamte mechanische Arbeitsleistung ist dabei

$$dW = dW_1 + dW_2 + dW_3 + dW_4 = 0$$

Die Entmischung benötigt also keine Energiezufuhr. Die innere Energie unseres abgeschlossenen, isolierten Gesamtsystems ändert sich nicht. Deshalb kann sich das System nie aus dem Gleichgewicht entfernen. Die Entmischung (und damit auch die Mischung) verlaufen reversibel. Für die Entropie gilt andererseits

$$S = S_1 + S_2$$

$$S(T, V) = S_1(T, V) + S_2(T, V) \quad (2.24.10)$$

$$S(T, p) = S_1(T, p) + S_2(T, p) \quad (2.24.11)$$

Bei m Komponenten jeweils mit der Molzahl ν_i ist die Gesamtentropie

$$S(T, p, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_m) = \sum_{i=1}^m \nu_i \hat{s}_i(T, p_i) \quad (2.24.12)$$

wobei \hat{s}_i die Entropie pro mol der Komponente i ist.

2.24.3. Entropiezunahme und Diffusion

Wir betrachten m Komponenten mit den Molzahlen ν_i und der Temperatur T , die getrennt sein sollen. Der Druck jeder Komponente i wird durch isotherme Kompression auf den gewünschten Druck des Gesamtsystems, p , gebracht. Die jeweiligen Teilvolumina sind dann V_i . Die Gesamtentropie S_0 der m getrennten Teilsysteme ist einfach die Summe der Teilentropien.

$$S_0 = \sum_{i=1}^m \nu_i \hat{s}_i(T, p) \quad (2.24.13)$$

(alle Teilsysteme haben die gleiche Temperatur und den gleichen Druck!) Wir bringen nun die Teilsysteme zusammen und entfernen die Trennwände. Da der Druck und die Temperatur in jedem Teilsystem gleich sein sollen, bewirkt die Entfernung der Trennwände eine Durchmischung der Teilkomponenten, ohne dass aber bei diesen idealen Gasen die Temperatur oder der Druck sich ändert. Das neue Volumen ist $V = \sum V_i$. Die Teilkomponenten haben nun im Volumen V den PARTIALDRUCK p_i . Die Entropieänderung durch die DIFFUSION ist

$$S - S_0 = \sum_{i=1}^m \nu_i \{ \hat{s}_i(T, p_i) - \hat{s}_i(T, p) \} \quad (2.24.14)$$

Aus unseren früheren Überlegungen mit dem Überströmen eines Gases aus einem Kompartiment in zwei wissen wir, dass

$$\hat{s}_i(T, p_i) - \hat{s}_i(T, p) = R \ln \left(\frac{V}{V_i} \right) = R \ln \left(\frac{V_{mol}}{V_{mol,i}} \right) = R \ln \left(\frac{p}{p_i} \right) \quad (2.24.15)$$

ist. Gleichung (2.24.14) kann mit den Partialdrucken p_i als

$$S - S_0 = R \sum_{i=1}^m \nu_i \ln \left(\frac{p}{p_i} \right) \quad (2.24.16)$$

geschrieben werden. Aus Gleichung (2.24.16) folgt sofort, dass bei der Mischung die Entropie steigen muss, da aus $p > p_i$ folgt dass $\ln(p/p_i) > 0$ ist und damit $S - S_0 > 0$.

Die Diffusion ist ein irreversibler Prozess!

Die Verhältnisse des Gesamtdrucks zu den Partialdrucken sind proportional zu den Verhältnissen der Gesamtteilchenzahl zu den Teilchenzahlen der Teilkomponenten

$$\frac{p}{p_i} = \frac{N}{N_i} = \frac{\nu}{\nu_i}$$

Damit ist die Entropiezunahme bei der diffusiven Mischung von m Teilchenzahlen

$$S - S_0 = R \sum_{i=1}^m \nu_i \ln \left(\frac{\nu}{\nu_i} \right) = R \left[\nu \ln \nu - \sum_{i=1}^m \nu_i \ln \nu_i \right] \quad (2.24.17)$$

Die Grösse

$$S - S_0 = R \left[\nu \ln \nu - \sum_{i=1}^m \nu_i \ln \nu_i \right] \quad (2.24.18)$$

ist die **MISCHUNGSENTROPIE** bei der Mischung von m Molekülsorten. Sie ist unabhängig vom der Art der zu mischenden Moleküle.

Wenn wir nun zwei Volumina voll mit gleichartigen Molekülen mischen, müsste natürlich

$$S - S_0 = 0$$

sein. Dazu müssen wir einen Grenzübergang betrachten, d er zwei unterschiedliche Molekülsorten kontinuierlich zu einer Sorte macht. Dieser Grenzübergang ist offensichtlich nicht machbar und unsinnig (GIBBSCHES PARADOXON).

Aus der Unmöglichkeit des kontinuierlichen Übergangs muss man schliessen, dass Atome nur in diskreten Zuständen vorkommen können.

Beispiel:

Edelgase als beste Approximationen des idealen Gases zeigen die Mischungsentropie. Sogar Orthowasserstoff und Parawasserstoff (zwei Spinzustände) sind nicht ohne Entropiezunahme mischbar.

2.24.4. Entropie bei Mehrstoffsystemen

Bei Systemen mit mehreren Molekülesorten sind die Anzahlen N_i thermodynamische Zustandsgrössen. Wir hatten früher die Entropie als Funktion der inneren Energie und des Volumens betrachtet:

$$S = S(U, V)$$

Nun müssen die Entropie als Funktion von innerer Energie, Volumen und m Teilchenzahlen betrachten.

$$S = S(U, V, N_1 \dots N_m) \quad (2.24.19)$$

Wir nehmen zuerst an, dass alle N_i konstant sind. Dies ist gleichbedeutend, dass keine chemischen und kernphysikalischen Reaktionen vorkommen. Das Differential der Entropie war durch

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T} \quad (2.24.20)$$

gegeben. Die partiellen Ableitungen der Entropie sind dann

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} &= \frac{1}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} &= \frac{p}{T} \end{aligned} \quad (2.24.21)$$

Die Indizes bei der partiellen Differentiation heissen, dass die betreffenden Variablen konstant sind. Wir vereinbaren, dass der Index N bedeutet, dass **alle** N_i konstant sind.

Unsere Diskussion der verallgemeinerten Kräfte legt nahe, dass zur extensiven Grösse N_i eine intensive Grösse μ_i gehören muss. Wir definieren

$$\mu_i = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U,V,N} \quad (2.24.22)$$

Hier bedeutet der Index N bei der Differentiation, dass alle N_j mit $j \neq i$ konstant gehalten werden.

μ_i ist das CHEMISCHE POTENTIAL pro Molekül. Seine Einheit ist $[\mu] = J$.

Das vollständige Differential der Entropie ist also

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum \frac{\mu_i}{T}dN_i \quad (2.24.23)$$

Je nachdem, welche Randbedingungen wir für das thermodynamische System verwenden, müssen wir das dazugehörige thermodynamische Potential verwenden. Daraus folgt

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,p,N} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p,N} \quad (2.24.24)$$

Alle thermodynamischen Potentiale sind extensive Grössen. Zum Beispiel gilt für die freie Enthalpie $G = G(T, p, N)$ bei nur einer Substanz

$$G(T, p, N) = Ng'(T, p) \quad (2.24.25)$$

wobei g' die freie Enthalpie pro Teilchen ist. Wir können aber auch schreiben

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial N_1} \right)_{T,p} = g'(T, p) \quad (2.24.26)$$

Das chemische Potential μ ist die freie Enthalpie pro Teilchen oder die freie Enthalpie pro Molekül.

Achtung: Bei mehreren Komponenten ist das chemische Potential **nicht** die freie Enthalpie pro Teilchen!

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p,T,N} \neq \frac{G}{N_i} \quad (2.24.27)$$

Aus der Definition der inneren Energie

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^m \mu_i N_i$$

bekommen wir ganz allgemein das totale Differential

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i + \sum_{i=1}^m N_i d\mu_i \quad (2.24.28)$$

Andererseits wissen wir, dass $U(S, V, N_i)$ ist. Das Differential kann nur mit den freien Variablen gebildet werden.

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i$$

Deshalb muss die Summe der in Gleichung (2.24.28) für das totale Differential der inneren Energie nicht verwendeten Summanden identisch null sein. Dies führt auf die GIBBS-DUHEM-GLEICHUNG.

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^m N_i d\mu_i = 0 \quad (2.24.29)$$

Gibbs-Duhem-Gleichung

2.24.5. Chemische Potentiale und weitere Maxwellrelationen

(Siehe Sommerfeld, Thermodynamik und Statistik [Som77, pp. 71-77])

Für den Fall, dass neben den intensiven Grössen Druck p und Temperatur T und den dazu gehörigen extensiven Grössen innere Energie U und Volumen V weitere extensive Grössen x_i mit den dazu gehörigen verallgemeinerten Kräften X_i vorhanden sind, kann man den ersten und zweiten Hauptsatz zusammenfassen. Die Grössen x_i sind allgemein. Die Teilchenzahl N_i ist nur ein Beispiel.

$$TdS = dU + pdV + \sum_{i=1}^m X_i dx_i \quad (2.24.30)$$

Bei variablen Teilchenzahlen ist $x_i = N_i$ und die dazugehörigen verallgemeinerten Kräfte $X_i = -\mu_i$. Wir haben also

$$\begin{aligned} TdS &= dU + pdV - \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i \\ dU &= TdS - pdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i \end{aligned} \quad (2.24.31)$$

Analog bekommen wir

$$dH = dU + d(pV) = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i \quad (2.24.32)$$

$$dF = dU - d(TS) = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i \quad (2.24.33)$$

$$dG = dU + d(pV) - d(TS) = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i \quad (2.24.34)$$

Daraus bekommen wir durch Ableiten

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_{j \neq i}} \quad (2.24.35)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,p,N_{j \neq i}} \quad (2.24.36)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_{j \neq i}} \quad (2.24.37)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_{j \neq i}} \quad (2.24.38)$$

Analog zu früher können wir weiter Maxwellrelationen aus den zweiten Ableitungen bestimmen. Betrachten wir G .

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N_j} dp + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_{j \neq i}} dN_i \\ &= -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i \end{aligned} \quad (2.24.39)$$

Daraus ergibt sich zum Beispiel

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N_j} \quad (2.24.40)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_{j \neq i}} \quad (2.24.41)$$

Die zweiten Ableitungen müssen von der Reihenfolge unabhängig sein, also

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial N_i} &= \frac{\partial^2 G}{\partial N_i \partial T} \\ \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_{j \neq i}} \right)_{p, N_j} &= \left(\frac{\partial}{\partial N_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N_j} \right)_{T, p, N_{j \neq i}} \\ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, N_j} &= - \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_{j \neq i}} \end{aligned} \quad (2.24.42)$$

2.24.6. Zweiphasensystem als Zweikomponentensystem

Wir betrachten nun ein Zweiphasensystem als ein System aus zwei Komponenten N_1 und N_2 . Zum Beispiel könnte N_1 die Anzahl Teilchen von CO_2 in der Gasphase und N_2 die Anzahl der CO_2 -Teilchen in der Flüssigphase sein.

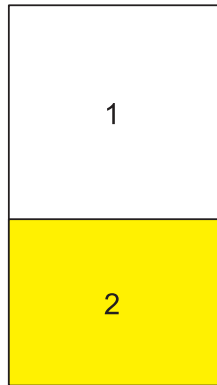


Abb. 2.66.: Zweiphasensystem als System zweier Komponenten

Es gilt:

$$\begin{aligned} U_1 + U_2 &= U = \text{const.} \\ V_1 + V_2 &= V = \text{const.} \\ N_1 + N_2 &= N = \text{const.} \end{aligned} \quad (2.24.43)$$

wobei die Größen der Teilphasen nicht konstant sind!

Weiterhin muss die Entropie

$$S = S(U_1, V_1, N_1; U_2, V_2, N_2) = \max = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2) \quad (2.24.44)$$

maximal sein

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \quad (2.24.45)$$

Aus Gleichung (2.24.43) folgt aber auch

$$dU_1 + dU_2 = 0 \quad dV_1 + dV_2 = 0 \quad dN_1 + dN_2 = 0 \quad (2.24.46)$$

Wir führen die Differentiation aus und erhalten

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 - \frac{\mu_1}{T_1} dN_1 \right) + \left(\frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{p_2}{T_2} dV_2 - \frac{\mu_2}{T_2} dN_2 \right) = 0 \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) dN_1 \end{aligned} \quad (2.24.47)$$

Wie immer müssen die Vorfaktoren der einzelnen Differentiale einzeln verschwinden. Daraus folgt

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = 0 &\quad \Rightarrow \quad T_1 = T_2 \\ \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} = 0 &\quad \Rightarrow \quad p_1 = p_2 \\ \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} = 0 &\quad \Rightarrow \quad \mu_1 = \mu_2 \end{aligned} \quad (2.24.48)$$

Wir kommen also zur Aussage:

Im Phasengleichgewicht sind Temperatur, Druck und die chemischen Potentiale gleich.

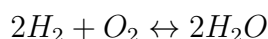
Bei reinen Phasen gilt auch: $g_1 = g_2$ (Gleichheit der freien Enthalpie pro Molekül)
Sind verschiedene Teile eines Gesamtsystems im Gleichgewicht, gilt allgemein

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \quad (2.24.49)$$

2.25. Chemische Reaktionen

Beispiel:

Die Knallgasreaktion wird so beschrieben



Dabei ist die nach rechts laufende Reaktion viel wahrscheinlicher als die Umkehrreaktion. Die Standardform dieser chemischen Reaktion ist



Allgemein werden chemische Reaktionen durch Gleichungen des Typs

$$\sum_{i=1}^m b_i B_i = 0 \quad (2.25.1)$$

beschrieben, wobei B_i der Molekültyp und b_i die Gewichtskonstante für diese Reaktion ist. Die Teilchenzahl und die Gewichtskonstante sind voneinander abhängig

$$dN_i = \lambda b_i \quad (2.25.2)$$

wobei λ eine Proportionalitätskonstante ist.

Beispiel: Für die Knallgasreaktion gilt die Relation:

$$dN_{H_2O} : dN_{H_2} : dN_{O_2} = 2 : -2 : -1.$$

Wie immer muss die Entropie $S = S(U, V, N_1 \dots N_m)$ maximal werden. Das heisst: $dS = 0$. Wir nehmen adiabatisch isochore Bedingungen an. Dann müssen U und V konstant sein. Damit gilt für die Teilchenzahlen

$$\sum_{i=1}^m \mu_i dN_i = 0 \quad (2.25.3)$$

Mit Gleichung (2.25.2) erhalten wir

$$\sum_{i=1}^m b_i \mu_i = 0 \quad (2.25.4)$$

Wir betrachten die chemische Reaktion als Mischung. Die MISCUNGSENTROPIE ist

$$S_M = -k \sum_{i=1}^m N_i \ln \frac{N_i}{\sum_{i=1}^m N_i} = -k \sum_{i=1}^m N_i \ln \frac{N_i}{N} > 0 \quad (2.25.5)$$

Dabei sind die N_i die Anzahl der beteiligten Moleküle der verschiedenen Spezies und $N = \sum_{i=1}^m N_i$ die Gesamtzahl der Teilchen. Bei isobar-isothermen Reaktionsbedingungen gilt für die freie Enthalpie

$$G = \sum_{i=1}^m N_i \mu_i - TS_M = \sum_{i=1}^m N_i \mu_i + kT \sum_{i=1}^m N_i \ln \frac{N_i}{N} \quad (2.25.6)$$

Das Gleichgewicht des Systems ist durch das Minimum von G gegeben. Durch den Term der Mischungsentropie wird keine chemische Reaktion vollständig ablaufen. Beim Knallgas zum Beispiel liegt das Gleichgewicht sehr weit bei H_2O . Trotzdem verbleiben nicht reagierte Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle.

Zur Berechnung des Gleichgewichtes verwenden wir

$$dG = \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right) dN_i \quad (2.25.7)$$

Eine Komponente $x_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)$ ist dann (wobei $N = \sum_{i=1}^m N_i$ ist)

$$\begin{aligned}
x_i &= \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right) \\
&= \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\sum_{i=1}^m N_i \mu_i + kT \sum_{i=1}^m N_i \ln \frac{N_i}{N} \right) \\
&= \frac{\partial}{\partial N_i} \left(\sum_{i=1}^m N_i \mu_i + kT \sum_{i=1}^m N_i \ln N_i - kT \sum_{i=1}^m N_i \ln \left(\sum_{i=1}^m N_i \right) \right) \\
&= \mu_i + kT \ln N_i + kT N_i \frac{1}{N_i} - kT \ln \left(\sum_{i=1}^m N_i \right) - kT \sum_{j=1}^m N_j \frac{1}{\sum_{i=1}^m N_i} \\
&= \mu_i + kT \ln N_i + kT - kT \ln N - kT \sum_{j=1}^m \frac{N_j}{N}
\end{aligned}$$

In jedem Summanden, ausser dem letzten, bleibt nur der Term mit N_i nach dem Ableiten übrig. Im letzten Summanden kann man für beliebige N_j nach N_i ableiten, da N_i im Logarithmus vorkommt. Damit wird

$$\begin{aligned}
dG &= \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right) dN_i \\
&= \sum_{i=1}^m \left(\mu_i + kT \ln N_i + kT - kT \ln N - kT \sum_{j=1}^m \frac{N_j}{N} \right) dN_i \\
&= \sum_{i=1}^m \left(\mu_i + kT \ln N_i + kT - kT \ln N - kT \frac{N}{N} \right) dN_i \\
&= \sum_{i=1}^m (\mu_i + kT \ln N_i - kT \ln N) dN_i \tag{2.25.8}
\end{aligned}$$

mit

$$dN_i = b_i \lambda \tag{2.25.9}$$

erhalten wir

$$dG = \left(\sum_{i=1}^m \mu_i b_i + kT \sum_{i=1}^m b_i \ln N_i - kT \sum_{i=1}^m b_i \ln N \right) \lambda \tag{2.25.10}$$

Da $dG = 0$ im Gleichgewicht ist, erhalten wir für $\lambda \neq 0$

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^m \mu_i b_i + kT \sum_{i=1}^m b_i \ln N_i - kT \sum_{i=1}^m b_i \ln N &= 0 \\
-\sum_{i=1}^m \mu_i b_i + kT \sum_{i=1}^m b_i \ln \left(\sum_{i=1}^m N_i \right) &= kT \sum_{i=1}^m b_i \ln N_i \\
\left(\sum_{i=1}^m N_i \right)^{\sum_{i=1}^m b_i} \exp \left(-\frac{\sum_{i=1}^m \mu_i b_i}{kT} \right) &= \prod_{i=1}^m N_i^{b_i} \tag{2.25.11}
\end{aligned}$$

Das MASSENWIRKUNGSGESETZ lautet

$$\left(\sum_{i=1}^m N_i \right)^{\sum_{i=1}^m b_i} \exp \left(- \frac{\sum_{i=1}^m \mu_i b_i}{kT} \right) = \prod_{i=1}^m N_i^{b_i} \quad (2.25.12)$$

Bei abgeschlossenen Systemen ist die Grösse

$$K^{-1} = \left(\sum_{i=1}^m N_i \right)^{\sum_{i=1}^m b_i} \exp \left(\frac{-\sum_{i=1}^m \mu_i b_i}{kT} \right) = K^{-1}(T, p) = \text{konstant}$$

konstant. K heisst die MASSENWIRKUNGSKONSTANTE. Sie ist

$$K = \left(\sum_{i=1}^m N_i \right)^{-\sum_{i=1}^m b_i} \exp \left(\frac{\sum_{i=1}^m \mu_i b_i}{kT} \right) \quad (2.25.13)$$

Beispiel:

Für die Knallgasreaktion gilt $-2H_2 - O_2 + 2H_2O = 0$ wobei $\sum b_i = 1$. Daraus folgt

$$(N_{O_2} + N_{H_2} + N_{H_2O}) \cdot \exp \left(- \frac{\mu_{O_2} + 2\mu_{H_2} - 2\mu_{H_2O}}{kT} \right) = \frac{N_{H_2}^2 N_{O_2}}{N_{H_2O}^2} \quad (2.25.14)$$

Nur wenn $\sum b_i \neq 0$ ist, ist das Reaktionsgleichgewicht unabhängig vom Druck. In allen anderen Fällen kann über den Druck p die Gleichgewichtslage der chemischen Reaktion eingestellt werden.

2.25.1. Reaktionsenthalpie

Wir können Gleichung (2.25.14) auch mit molaren Grössen schreiben

$$(n_{O_2} + n_{H_2} + n_{H_2O}) \cdot \exp \left(- \frac{\hat{g}_{O_2} + 2\hat{g}_{H_2} - 2\hat{g}_{H_2O}}{RT} \right) = \frac{n_{H_2}^2 n_{O_2}}{n_{H_2O}^2} \quad (2.25.15)$$

Wenn die molaren Enthalpien der EDUKTE (Ausgangsstoffe) gross gegen die molaren Enthalpien der PRODUKTE sind, liegt das Gleichgewicht bei den Produkten. Formulierung mit der Gleichgewichtskonstante K

$$K(T) = \frac{n_{H_2O}^2}{n_{H_2}^2 n_{O_2}} = (n_{O_2} + n_{H_2} + n_{H_2O})^{-1} \cdot \exp \left(\frac{\hat{g}_{O_2} + 2\hat{g}_{H_2} - 2\hat{g}_{H_2O}}{RT} \right) \quad (2.25.16)$$

Wenn K gross ist, liegt das Gleichgewicht bei H_2O .

Wenn K klein ist verschiebt sich das Gleichgewicht zu H_2 , O_2

Aus den thermodynamischen Potentialen erhalten wir den Zusammenhang

$$\Delta H - T\Delta S = \Delta G \quad (2.25.17)$$

ΔH ist die freiwerdende REAKTIONSENTHALPIE, da die Entropieänderung nicht als Wärme messbar ist. Wir haben also

$$\Delta G = \left(\sum_{i=1}^m \hat{g}_i b_i + RT \sum_{i=1}^m b_i \ln n_i - RT \sum_{i=1}^m b_i \ln n \right) \quad (2.25.18)$$

Diese Gleichung kann mit der MASSENWIRKUNGSKONSTANTE K umgeschrieben werden.

$$\Delta G = RT \ln K + RT \sum_{i=1}^m b_i \ln n_i \quad (2.25.19)$$

Abhängig von den n_i 's kann ΔG positiv oder negativ sein. Der Standard-Wert für die freie Enthalpie pro mol wird üblicherweise mit

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (2.25.20)$$

bezeichnet. Wenn wir ΔG mit den Enthalpien schreiben, bekommen wir

$$K = \left(\sum N_i \right)^{-\sum b_i} \exp \left(-\frac{\sum \hat{h}_i b_i}{kT} + \frac{\sum b_i \hat{s}_i}{R} \right) \quad (2.25.21)$$

wobei \hat{h}_i die molare Enthalpie und \hat{s}_i die molare Entropie ist.

Man bekommt $\Delta H = \sum \hat{h}_i b_i$, wenn man $\ln K$ gegen $\frac{1}{T}$ aufträgt (Arrhenius-Darstellung)

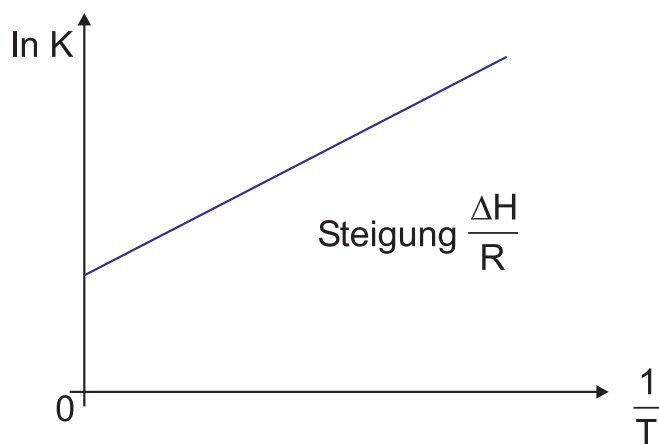


Abb. 2.67.: ΔH aus der ARRHENIUS-DARSTELLUNG

Zusammengefasst bedeutet dies

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T^{-1}} = \frac{\Delta H}{R} \quad (2.25.22)$$

VAN'T HOFF-GLEICHUNG

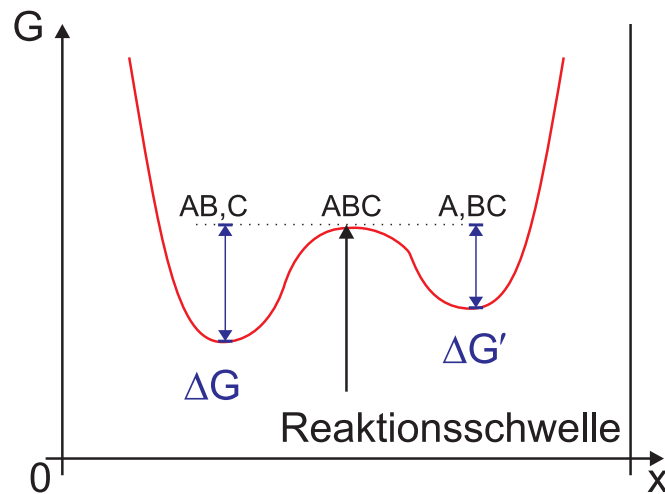


Abb. 2.68.: Reaktionskoordinaten

Chemische Reaktionen können mit Reaktionskoordinaten wie in der Abbildung 2.68 beschrieben werden. Die Ausgangsstoffe auf der linken Seite müssen dabei die Barriere ΔG überwinden, um nach rechts reagieren zu können. Umgekehrt ist die Barriere $\Delta G' < \Delta G$. Die Anzahl Teilchen, die die Barriere überwinden können ist proportional zu

$$P(\text{Reaktion links} \rightarrow \text{rechts}) \propto e^{-\Delta G/(kT)}$$

oder

$$P(\text{Reaktion rechts} \rightarrow \text{links}) \propto e^{-\Delta G'/(kT)}$$

Im Zwischenzustand bei der Reaktionsschwelle bilden sich temporäre Gebilde, die heute mit FEMTOSEKUNDEN-SPEKTROSKOPIE ($\tau = 1 \dots 10 \text{ fs}$) zeitaufgelöst untersucht werden können.

2.26. Osmose

Es gibt Materialien, die nur gewisse Moleküle passieren lassen:

- Haut
- Zellmembranen
- Zeolithe

Dabei versucht das System, die Konzentrationen der gelösten Stoffe anzugleichen. Wasser bewegt sich zum Beispiel aus den Salatblättern in die Salatsauce: der Salat wird welk.

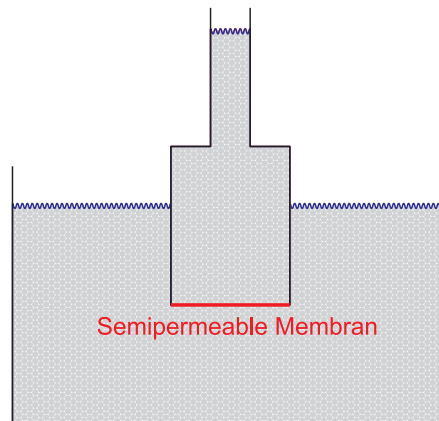


Abb. 2.69.: Pfeffersche Zelle

Mit der PFEFFERSCHEN ZELLE kann der osmotische Druck gemessen werden. Er beträgt

$$p_{osm} = nkT \quad (2.26.1)$$

Begründung: Moleküle die auf die semipermeable Membrane treffen erzeugen den gleichen Druck wie ein ideales Gas.

2.27. Mischungen

Wir betrachten Mischungen bei konstantem Druck. Zwei Stoffe mit den Teilchenzahlen N_1 und N_2 sollen gemischt werden, wobei die beiden Stoffe nicht reagieren sollen. Es gilt also

$$N_1 + N_2 = N$$

Wir definieren die Molenbrüche

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{N_1}{N} \\ x_2 &= \frac{N_2}{N} \end{aligned} \quad (2.27.1)$$

Dabei ist $x_1 + x_2 = 1$.

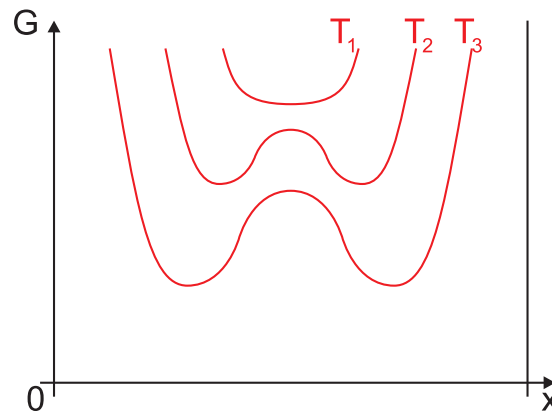


Abb. 2.70.: Freie Enthalpie G als Funktion der Temperatur bei Mischungen

Abbildung 2.70 zeigt den Verlauf der freien Enthalpie für mehrere Temperaturen. Im Gleichgewicht ist G minimal. In unserer Abbildung bedeutet dies, dass die Minima die bevorzugten Zustände sind. Zur Bestimmung des Gleichgewichtes sind die folgenden Bedingungen notwendig und hinreichend:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_1}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}\right) > 0 \quad \Rightarrow \text{Minimum} \quad (2.27.2)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_1}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}\right) < 0 \quad \Rightarrow \text{Maximum} \quad (2.27.3)$$

Damit wir eine stabile Gleichgewichtslage haben, muss offensichtlich

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}\right) > 0$$

sein.

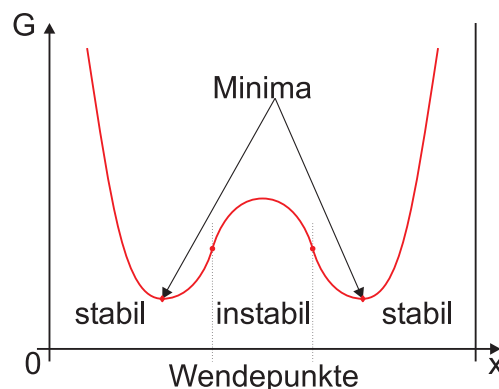


Abb. 2.71.: Stabilitätsbedingung für die freie Enthalpie

Abbildung 2.71 zeigt die Bereiche, in denen $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}\right) > 0$ gilt. Mischungen sind nur in diesen Bereichen stabil. Ausserhalb trennen sie sich in zwei (oder mehrere) Phasen auf. Man nennt den Vorgang **ENTMISCHUNG**.

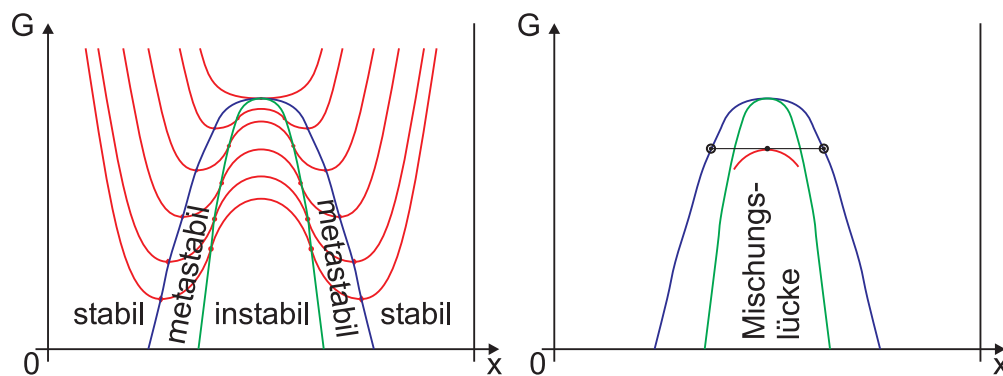


Abb. 2.72.: Stabile, metastabile und instabile Bereiche. Rechts ist die MISCUNGSLÜCKE gezeigt.

Abbildung 2.72 zeigt, dass es zwischen den instabilen und den stabilen Bereichen noch metastabile Bereiche sind. Metastabile Bereiche sind Bereiche, die bei sehr kleinen Störungen stabil, bei größeren Störungen jedoch instabil sind. Bei einer Umgebungsbedingung ist G fix. Die horizontale Gerade zeigt für ein G , wie sich das System als Funktion von $x = x_1$ positioniert. Die Punkte mit \odot zeigen zwei koexistierende stabile Phasen. Der Punkt mit \bullet zeigt eine instabile Phase.

2.27.1. Hebelgesetz

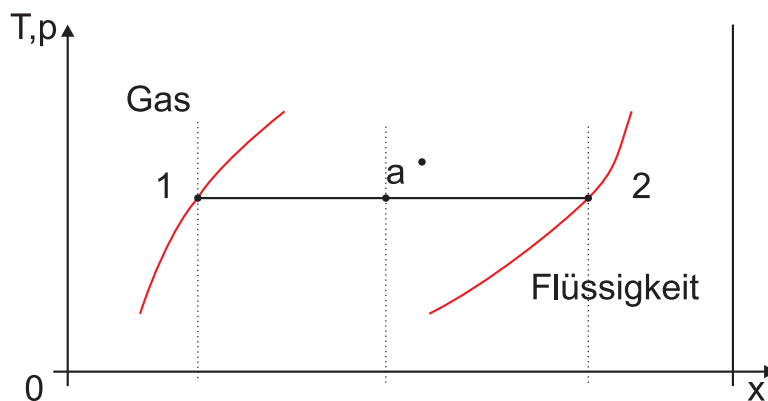


Abb. 2.73.: Hebelgesetz für Phasendiagramme

Wenn wie in Abbildung 2.73 zwei Phasen bei 1 und 2 koexistieren und das System eine Mischung mit $x_0 = x = a$ darstellt, kann mit dem HEBELGESETZ die Zusammensetzung bestimmt werden.

In diesem Beispiel wollen wir annehmen, dass wir eine Mischung aus der Flüssigphase und der Gasphase haben. Die Konzentration der Gasphase sei x_G , die der Flüssigphase x_{fl} . Vom Stoff 1 gibt es $N \cdot x_0$ Moleküle, vom Stoff 2 $N(1 - x_0)$. Insgesamt seien N_G Moleküle in der Gasphase, von beiden Komponenten eine noch unbekannte Anzahl. Ebenso seien insgesamt N_{fl} Moleküle in der Flüssigphase. Die Summe aller Moleküle ist konstant, also

$$N = N_G + N_{fl} = Nx_0 + N(1 - x_0)$$

	Gasphase	Flüssigphase
Stoff 1	$x_G \cdot N_G$	$x_{fl} \cdot N_{Fl}$
Stoff 2	$(1 - x_G) N_G$	$(1 - x_{fl}) \cdot N_{Fl}$

Die Gesamtmenge aller Stoffe ist erhalten (STOFFERHALTUNG). Dies führt zu

$$\begin{aligned} x_G N_G + x_{fl} \cdot N_{Fl} &= x_0 N \\ N_G + N_{Fl} &= N \end{aligned} \quad (2.27.4)$$

Weiter können wir umformen

$$\begin{aligned} x_G N_G + x_{fl} N_{Fl} &= x_0 \cdot N \\ (x_{fl} - x_G) N_{Fl} &= (x_0 - x_G) N \\ N_{Fl} &= \frac{x_0 - x_G}{x_{fl} - x_G} N \\ N_G &= \frac{x_{fl} - x_0}{x_{fl} - x_G} N \end{aligned} \quad (2.27.5)$$

Gleichung (2.27.5) heisst das Hebelgesetz. Es zeigt, wie die Konzentrationen von zwei Phasen im Gleichgewicht ausgerechnet werden können. In der Nähe von 2 gibt es fast nur die Flüssigphase, in der Nähe von 1 fast nur die Gasphase.

2.27.2. Kategorisierung von Diagrammen

2.27.2.1. Zwei Komponenten, beliebig mischbar, flüssige und gasförmige Phasen, geschlossenes Gefäss

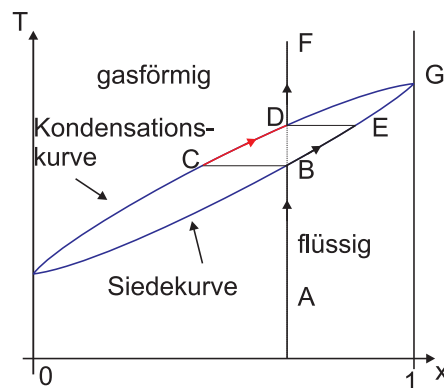


Abb. 2.74.: Phasendiagramm für beliebig mischbare Substanzen

Abbildung 2.74 zeigt das Phasendiagramm der flüssigen und gasförmigen Phase zweier Substanzen, die beliebig mischbar sind. Die untere Phasenlinie heisst Siedekurve (Bei Annäherung von tiefen Temperaturen beginnt bei Erreichen der Kurve das Sieden), die obere Kondensationskurve (Bei Annäherung von hohen Temperaturen beginnt bei Erreichen der Kurve die Kondensation). Beim Erwärmen über die „Siedetemperatur“ geschieht folgendes:

1. Die Ursprungskonzentration ändert sich auf der senkrechten Linie von A nach B nicht.

2. Bei B beginnt die Mischung zu siedern. Sie teilt sich in die Gasphase (bei C) und die Flüssigphase (bei B) auf.
3. Flüssige und gasförmige Phase koexistieren zwischen B und D . Ihre Anteile werden durch das Hebelgesetz gegeben.
4. Die flüssige Phase bewegt sich auf der Linie BE , die gasförmige Phase auf der Linie CD .
5. Wenn die Gasphase D erreicht, ist alle Flüssigkeit verdampft.

Bemerkung:

Wird das Verdampfungsexperiment mit einem offenen Gefäß durchgeführt, reduziert sich die Konzentration der Gasphase durch Diffusion. Deshalb verschwindet die Flüssigphase erst bei G .

2.27.2.2. Zwei Komponenten, beliebig mischbar, Punkt gleicher Konzentration

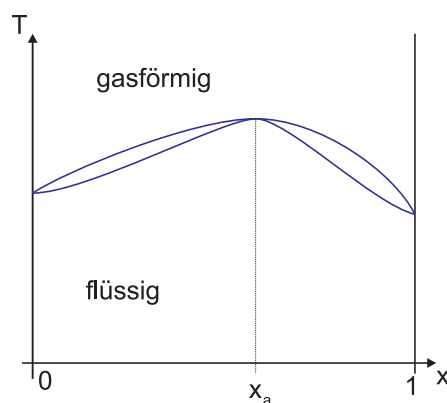


Abb. 2.75.: Mischung mit azeotropem Punkt

Abbildung 2.75 zeigt das Phasendiagramm beliebig mischbarer Flüssigkeiten mit einem azeotropen Punkt x_a . Bei x_a ist die Siedetemperatur maximal. Eine Mischung mit dem Mischungsverhältnis x_a heisst AZEOTROP. Der Siedevorgang kann sowohl bei reinen Phasen wie auch in x_a enden.

Bemerkung:

Das Wasser-Alkohol-Gemisch ist azeotrop. Bei 96 % Alkohol ist die Siedetemperatur maximal. Deshalb kann man die Alkoholkonzentration beim Destillieren nicht über diese Grenze erhöhen.

2.27.2.3. Zwei Komponenten, kritischer Punkt

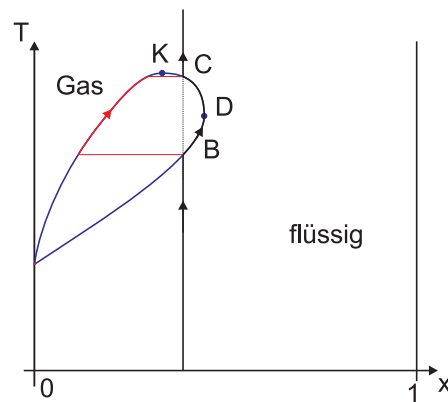


Abb. 2.76.: Rückläufige Kondensation

Wenn bei dem Phasendiagramm aus Abbildung 2.76 eine Flüssigkeit entlang des schwarzen Weges erwärmt wird, beginnt sie bei B zu siedend. Der Anteil der Gasphase und der Flüssigkeit wird mit dem Hebelgesetz gegeben. Nach Einsetzen des Siedens nimmt das Gasvolumen zuerst zu, dann (über dem Punkt D) wieder ab. Bei C ist die Flüssigkeit wieder homogen (RÜCKLÄUFIGE KONDENSATION).

2.27.2.4. Zwei Komponenten, kritischer Punkt, Mischungslücke

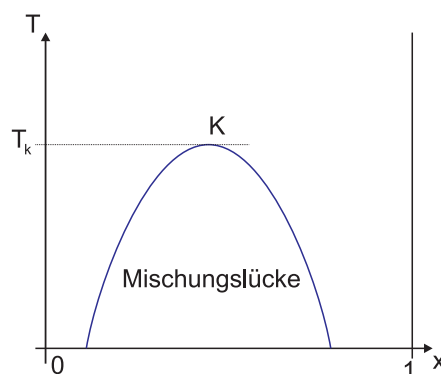


Abb. 2.77.: Binäre Mischung mit einer Mischungslücke

Substanzen mit einem Phasendiagramm wie in Abbildung 2.77 haben eine MISCUNGSLÜCKE. Wenn die Temperatur über der kritischen Temperatur T_k liegt, sind die beiden Substanzen in jedem Verhältnis mischbar. Unter T_k sind nur die Mischverhältnisse links und rechts der Mischungslücke realisierbar.

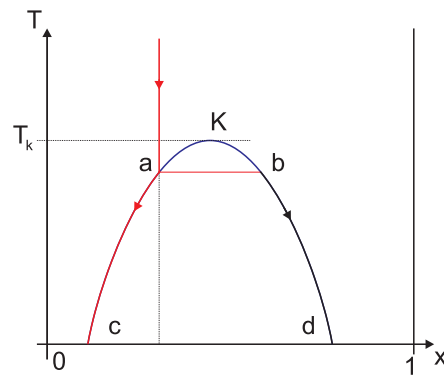


Abb. 2.78.: Entmischung an der Mischungslücke

Wenn die Substanz in der Abbildung 2.78 abgekühlt wird, trifft sie bei a auf die Phasengrenze der Mischungslücke. Nach dem Hebelgesetz spaltet sie sich in zwei Substanzen mit unterschiedlicher Konzentration auf (a und b). Die eine Substanz kühlt entlang der Linie ac , die andere entlang der Linie bd .

Neben der in Abbildung 2.77 gezeigten Mischungslücke sind (mindestens) zwei weitere Arten möglich.

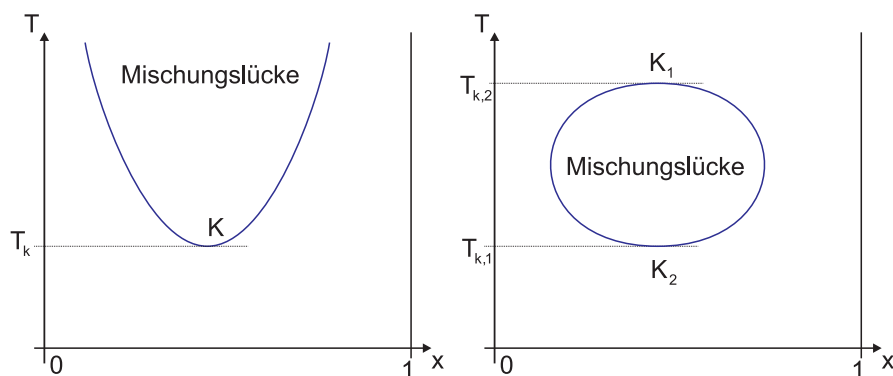


Abb. 2.79.: Links: Mischungslücke bei hohen Temperaturen, Rechts Mischungslücke in einem begrenzten Temperaturbereich (Bsp: Nikotin).

2.27.2.5. Beliebige Mischbarkeit in der Flüssigkeit, bedingte Mischbarkeit der Festkörper

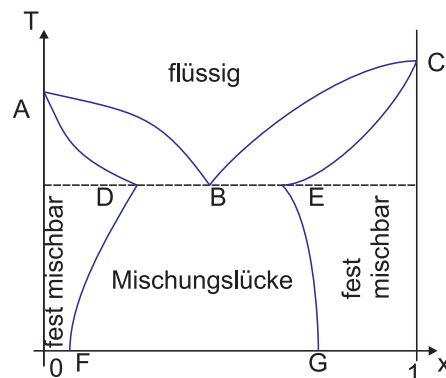


Abb. 2.80.: Phasendiagramm mit einem eutektischen Punkt

B ist ein eutektischer Punkt. Dies ist ein Tripelpunkt, bei dem eine flüssige und zwei feste Phasen sich im Gleichgewicht befinden.

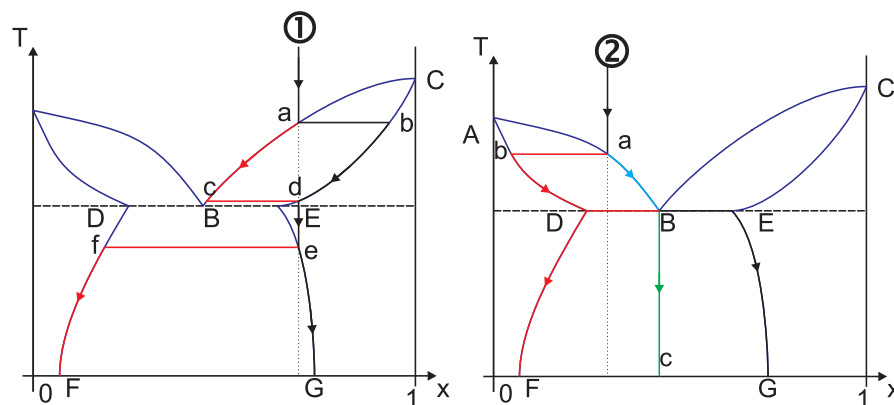


Abb. 2.81.: Wege durch die Phasendiagramme

Abbildung 2.81 zeigt zwei Wege durch das Phasendiagramm. Wir betrachten das linke Diagramm. Wird die Mischung mit dem Mischungsverhältnis ① abgekühlt, trifft sie bei *a* auf die Phasengrenze. Die flüssige Mischung trennt sich in zwei Komponenten auf. Auf dem linken Ast *ac* wird die flüssige Komponente mit abnehmendem *x* abgekühlt, Auf dem rechten Ast *bd* wird die feste Komponente abgekühlt. Der Anteil der beiden Phasen ergibt sich durch das Hebelgesetz. Bei *d* hat die feste Phase die gleiche Zusammensetzung wie die Flüssigkeit am Anfang. Die Flüssige Phase verschwindet deshalb bei *c*. Das Weitere Abkühlen lässt die nun feste Phase bei *e* wieder auf eine Phasengrenze treffen. Auch wenn die Mischung fest ist, heisst das nicht, dass Atome sich nicht bewegen können. Lokal, in kleinen Bereichen, ergibt sich eine Phasentrennung. Die beiden Phasen bewegen sich entlang der Linien *fF* sowie *eG*. Wieder wird der Anteil der beiden Phasen durch das Hebelgesetz gegeben.

Im rechten Diagramm in der Abbildung 2.81 betrachten wir ein anderes Mischungsverhältnis ② mit kleinerem x . Die Mischung wird abgekühlt und trifft bei b auf eine Phasengrenze. Sie teilt sich in einen festen Anteil bei a und einen flüssigen Anteil bei a auf. Die flüssige Phase kühlt sich weiter ab und trifft bei B auf den eutektischen Punkt. Die linke Phase hat sich dabei entlang bD abgekühlt. Die Anteile ergeben sich aus dem Hebelgesetz. Am eutektischen Punkt erstarrt die Flüssigkeit schlagartig. Es gibt keine Entmischung und das Eutektikum bleibt auch bei tieferen Temperaturen erhalten. Die Feste Phase bei D wird weiter abgekühlt nach F . Lokal tritt Phasentrennung auf zu der Phase entlang der Linie EG . Die Anteile dieser Phasen müssen wieder mit dem Hebelgesetz berechnet werden.

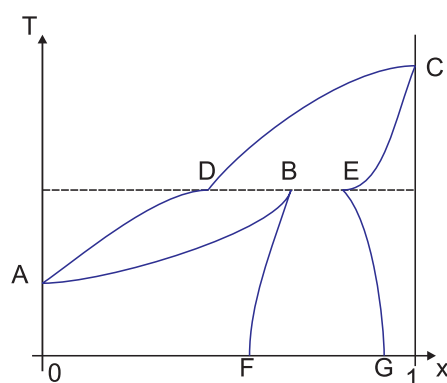


Abb. 2.82.: Alternative Lage der Grenzlinien (Vergleich zu Abbildung 2.80)

Hier ist

B ein Tripelpunkt, der eine flüssige und 2 feste Phasen trennt.

Bemerkung:

B kann in der Temperatur nicht höher liegen als A oder C .

2.27.2.6. keine Mischbarkeit im festen Zustand

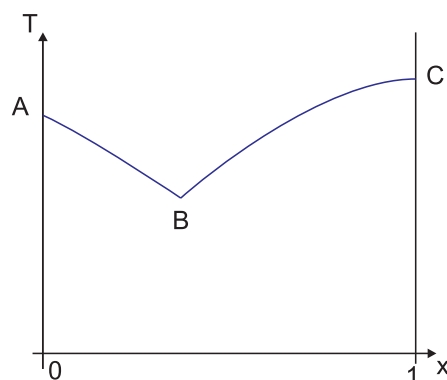


Abb. 2.83.: Phasendiagramm mit unmischbarer fester Phase

2.27.2.7. Beliebige Mischbarkeit in flüssigem Zustand, keine Mischbarkeit im festen Zustand, aber chem. Verbindung

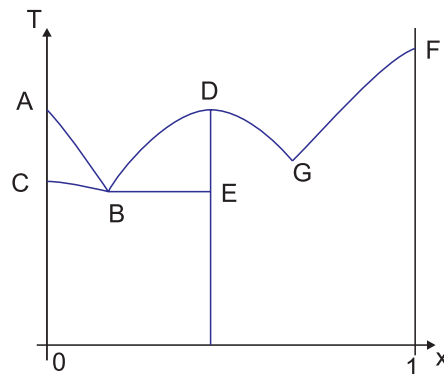


Abb. 2.84.: Phasendiagramm mit chemischer Verbindung

Bei diesem Diagramm sollen zwei Substanzen im flüssigen Zustand beliebig mischbar sein. Im festen Zustand sind sie nicht mischbar, gehen aber eine chemische Verbindung ein.

B,G sind Tripelpunkte (flüssig, fest rein, fest (chem. Verbindung))

DBE ist das Gebiet mit einem Gleichgewicht zwischen der chemischen Phase und der flüssigen Phase

ABC ist das Gleichgewichtsgebiet zwischen einer reinen Phase und einer flüssigen Phase

unter CBE liegt das Gleichgewichtsgebiet zwischen reiner Phase und der chemischen Verbindung.

2.27.2.8. Keine Mischbarkeit im festen Zustand, Mischungslücke in Flüssigkeit

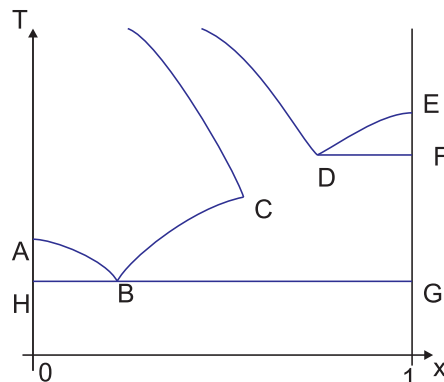


Abb. 2.85.: Phasendiagramm mit 2 Tripelpunkten

Dieses Diagramm hat zwei Tripelpunkte

- B** Bei B treffen sich zwei feste und eine flüssige Phase.
- D** Hier treffen sich zwei flüssige und eine feste Phase.

A. Begriffe

Die Buchstaben der deutschen Sprache und diejenigen der griechischen Sprache reichen nicht aus, um alle physikalischen und mathematischen Grössen mit eindeutigen Symbolen zu versehen. Manchmal erschliesst sich die Bedeutung eines Symbols nur aus seinem Kontext.

Symbol	Name	Einheit	Wert, Bemerkungen
0	Nullpunkt von Koordinatensystemen		
$\langle x \rangle$	Mittelwert der Grösse x		
\dot{x}	erste Ableitung nach der Zeit		
\ddot{x}	zweite Ableitung nach der Zeit		
f'	erste Ableitung		(meistens nach x)
f''	zweite Ableitung		(meistens nach x)
+	Additionszeichen		
\cdot	Multiplikationszeichen		
\cdot	Skalare Multiplikation zweier Vektoren		$\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b}$
\times	Vektorprodukt zweier Vektoren		$\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}$
\overline{AB}	Länge der Strecke zwischen A und B		
$ x $	Betrag einer Zahl, eines Vektors oder einer komplexen Zahl		
\bar{x}	das konjugiert Komplexe von x		
\sqrt{x}	Quadratwurzel		
<hr/>			
A			
α	ein Winkel	$1 = rad$	
α	der erste Eulersche Winkel	$1 = rad$	
α	die Winkelbeschleunigung	$\frac{1}{s^2} = \frac{rad}{s^2}$	

Symbol	Name	Einheit	Wert, Bemerkungen
\mathbf{a}	Beschleunigungsvektor	$\frac{m}{s^2}$	
a	Betrag des Beschleunigungsvektors	$\frac{m}{s^2}$	$a = \mathbf{a} $
a	eine unbestimmte Zahl		
da	Flächenelement	m^2	
\mathbf{a}_S	Beschleunigungsvektor des Schwerpunktes	$\frac{m}{s^2}$	
\mathbf{a}_T	Beschleunigungsvektor zur Trägheitskraft	$\frac{m}{s^2}$	
$\arccos(x)$	Arcuscosinus		
$\arcsin(x)$	Arcussinus		
$\arctan(x)$	Arcustangens		
A	ein Punkt		
A	eine Fläche	m^2	
A	Beobachter		bei der Diskussion der speziellen Relativität
A	Amplitude		
B			
β	ein Winkel	$1 = rad$	
β	der zweite Eulersche Winkel	$1 = rad$	
β	Kompressibilität	$\frac{m^2}{N}$	
$\boldsymbol{\beta}$	Vektor	m	
b	eine unbestimmte Zahl		
b	eine Bahnkurve		
b	Widerstandsbeiwert (Strömung)	$N \cdot \left(\frac{s}{m}\right)^n$	
b	Koeffizient der geschwindigkeitsproportionalen Dämpfung	$\frac{Ns}{m} = \frac{kg}{s}$	
B	ein Punkt		
B	Beobachter		bei der Diskussion der speziellen Relativität

Symbol	Name	Einheit	Wert, Bemerkungen
γ			
γ	ein Winkel	$1 = rad$	
γ	der dritte Eulersche Winkel	$1 = rad$	
<hr/>			
c			
$\cos(\varphi)$	Cosinus		
c	eine unbestimmte Zahl		
c	die Lichtgeschwindigkeit	$\frac{m}{s}$	$c = 2.99792458 \cdot 10^8 \frac{m}{s}$
c	Konstante im Boyle-Mariotte-Gesetz	Nm	
c	spezifische Wärmekapazität (allgemein)	$\frac{J}{K\ kg} = \frac{m^2}{s^2 K}$	
c_V	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen	$\frac{J}{K\ kg} = \frac{m^2}{s^2 K}$	
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	$\frac{J}{K\ kg} = \frac{m^2}{s^2 K}$	
c_{mol}	molare Wärmekapazität (allgemein)	$\frac{J}{K\ mol}$	
$c_{V,mol}$	molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen	$\frac{J}{K\ mol}$	
$c_{p,mol}$	molare Wärmekapazität bei konstantem Druck	$\frac{J}{K\ mol}$	
<hr/>			
C			
C	ein Punkt		
C	Wärmekapazität (allgemein)	$\frac{J}{K}$	
C_V	Wärmekapazität bei konstantem Volumen	$\frac{J}{K}$	
C_p	Wärmekapazität bei konstantem Druck	$\frac{J}{K}$	
<hr/>			
D			
div	Divergenz	$\frac{1}{m}$	
δ	Phase	$1 = rad$	
Δx	Kleine Grösse in der Variablen x		
$\frac{df}{dx}$	Ableitung von f nach x		

Symbol	Name	Einheit	Wert, Bemerkungen
$\frac{\partial f}{\partial x}$	partielle Ableitung von f nach x		
df	totales Differential der Funktion f		$df = \sum \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i$
d	eine Länge	m	
d_{eff}	effektiver Durchmesser eines Moleküls	m	
D	Winkelrichtgrösse	$\frac{Nm}{rad}$	
E			
ϵ	Winkel	$1 = rad$	
ϵ	relative Dehnung	1	
ϵ_B	Bruchdehnung	1	
η	Scherviskosität	$\frac{Ns}{m^2}$	
e^x	Exponentialfunktion		
\mathbf{e}	ein (Koordinaten-) Einheitsvektor		
E	der Elastizitätsmodul	$\frac{N}{m^2}$	heisst auch Young's Modul
$E_{i,j,k,\ell}$	Elastizitätstensor (4. Stufe)	$\frac{N}{m^2}$	
E	Energie	$J = \frac{m^2 kg}{s^2}$	Joule
E_{kin}	kinetische Energie	$J = \frac{m^2 kg}{s^2}$	$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2$
E_{pot}	potentielle Energie	$J = \frac{m^2 kg}{s^2}$	$E_{pot} = - \int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s}$
E_{innen}	innere Energie	$J = \frac{m^2 kg}{s^2}$	(z.B. Wärme, mechanische Spannungen)
F			
ϕ	eine der Koordinaten („Längengrad“) bei Zylinderkoordinaten und Kugelkoordinaten	$1 = rad$	Winkel zwischen der Projektion von r auf die xy -Ebene und der x -Achse
ϕ	ein Winkel	$1 = rad$	
$\phi(\mathbf{r})$	das Gravitationspotential	$\frac{J}{kg} = \frac{m^2}{s^2}$	$\phi(\mathbf{r}) = \frac{E_{pot, Gravitation}}{m_0}$
ϕ	Fluss	$\frac{kg}{s}$	

Symbol	Name	Einheit	Wert, Bemerkungen
φ	ein Winkel	$1 = rad$	
f	Steigung der Weltlinie	1	
f	Faktor der Lorentzkontraktion	1	
F	Kraft $N = \frac{m \, kg}{s^2}$	$F = \mathbf{F} $	
\mathbf{F}	Kraftvektor $N = \frac{m \, kg}{s^2}$	Newton	
F_C	Corioliskraft $N = \frac{m \, kg}{s^2}$	$F_C = \mathbf{F}_C $	
\mathbf{F}_C	Corioliskraftvektor $N = \frac{m \, kg}{s^2}$	Newton	
\mathbf{F}_{ai}	Kraftvektoren der äusseren Kräfte bei einem Teilchensystem	$N = \frac{m \, kg}{s^2}$	Newton
\mathbf{F}_{ij}	Kraftvektoren der inneren Kräfte bei einem Teilchensystem	$N = \frac{m \, kg}{s^2}$	Newton
\mathbf{F}_a	Kraftvektor der resultierenden äusseren Kraft	$N = \frac{m \, kg}{s^2}$	Newton
\mathbf{F}_D	Kraftvektor der Dämpfungskraft	$N = \frac{m \, kg}{s^2}$	Newton
\mathbf{F}_G	Gewichtskraft	$N = \frac{m \, kg}{s^2}$	Newton
\mathbf{F}_G	Gleitreibungskraft	$N = \frac{m \, kg}{s^2}$	Newton
\mathbf{F}_H	Haftreibungskraft	$N = \frac{m \, kg}{s^2}$	Newton
\mathbf{F}_R	Kraftvektor der Rückstosskraft	$N = \frac{m \, kg}{s^2}$	Newton
\mathbf{F}_R	Rollreibungskraft	$N = \frac{m \, kg}{s^2}$	Newton
\mathbf{F}_T	Trägheitskraft	$N = \frac{m \, kg}{s^2}$	Newton
$\mathbf{F}_V(\mathbf{r})$	Volumenkraft	$\frac{N}{m^3} = \frac{kg}{m^2 \, s^2}$	Newton
<hr/>			
G			
grad	Gradient	$\frac{1}{m}$	
Γ	Zirkulation	$\frac{m^2}{s}$	
\mathbf{g}	Feldvektor des Gravitationsfeldes	$\frac{m}{s^2}$	
g	Betrag des Feldvektors des Gravitationsfeldes	$\frac{m}{s^2}$	$g = 9.81 \frac{m}{s^2}$
G	Gebiet		

Symbol	Name	Einheit	Wert, Bemerkungen
G	Gravitationskonstante	$\frac{m^3 kg}{s^2}$	$G = 6.6742 \cdot 10^{-11} \frac{m^3 kg}{s^2}$
G	der Schubmodul oder der Torsionsmodul	$\frac{N}{m^2}$	
H			
h	Höhe der Flüssigkeits- säule	m	
I			
\int	Integralzeichen		
\oint	Linienintegral entlang eines geschlossenen Weges		
i	Laufindex		$i \in \mathbb{Z}$
i	die imaginäre Einheit	1	$i = \sqrt{-1}$ (Schreibweise in der Mathematik und in der Physik)
I	Strom	A	(Ampère)
I	Lichtstärke	cd	(candela)
I	Trägheitsmoment	$m^2 kg$	
I_S	Trägheitsmoment be- züglich des Schwerpunk- tes	$m^2 kg$	
\overleftrightarrow{I}_0	Trägheitstensor	$m^2 kg$	
J			
j	Laufindex		$j \in \mathbb{Z}$
j	die imaginäre Einheit	1	$j = \sqrt{-1}$ (Schreibweise in der Elektrotechnik)
j	Stromdichte	$\frac{kg}{m^2 s}$	
K			
κ	Kompressibilität	$\frac{m^2}{N} = \frac{m s^2}{kg}$	
k	eine Konstante		
k	Laufindex		$k \in \mathbb{Z}$
k	Federkonstante	$\frac{N}{m} = \frac{kg}{s^2}$	

Symbol	Name	Einheit	Wert, Bemerkungen
k	Wellenzahl	$\frac{1}{m}$	oft verwenden Spektroskopiker cm^{-1}
\mathbf{k}	Wellenvektor	$\frac{1}{m}$	$k = \mathbf{k} $
<hr/>			
L			
λ	Wellenlänge	m	
Δ	Laplace-Operator	$\frac{1}{m^2}$	$\Delta = \text{div grad}$
ℓ	Länge	m	
l	Länge	m	
$\ln(x)$	natürlicher Logarithmus		
$\lim_{x \rightarrow 0} f(x)$	Limes (Grenzwert) von $f(x)$ wenn x gegen 0 geht		
\mathbf{L}	Drehimpuls	$\frac{m^2 kg}{s}$	
\mathbf{L}_0	Drehimpuls bezüglich des Punktes 0	$\frac{m^2 kg}{s}$	
L	Länge	m	
L	Pendellänge	m	
<hr/>			
M			
μ	Massenbelegung eines Seils	$\frac{kg}{m}$	$\mu = \rho A$
μ	Poissonzahl oder Querkontraktionszahl	1	
μ	Reduzierte Masse	kg	
μ_G	Gleitreibungskoeffizient		
μ_H	Haftreibungskoeffizient		
μ_R	Rollreibungskoeffizient		
m	Masse	kg	(Kilogramm)
m_0	Ruhemasse	kg	(Kilogramm)
m_s	schwere Masse	kg	(Kilogramm)
m_t	träge Masse	kg	(Kilogramm)
m_E	Masse der Erde	kg	$m_E = 5,98 \cdot 10^{24} kg$

Symbol	Name	Einheit	Wert, Bemerkungen
m_M	Masse des Mondes	kg	$m_M = 7,3 \cdot 10^{22} kg$
M	Metazentrum eines schwimmenden Körpers		
N			
ν	Frequenz	$Hz = \frac{1}{s}$	
n	Anzahl		$j \in \mathbb{N}$
n	Stoffmenge	mol	(Mol)
\mathbf{n}	Normaleneinheitsvektor		
O			
$O(n)$	vernachlässigte Terme der Ordnung n		
P			
π	Verhältnis zwischen Kreisumfang und Durchmesser		$\pi = 3,141592653589793$
p	Impuls	$\frac{m \, kg}{s}$	$p = mv$
p	Druck	$Pa = \frac{N}{m^2} = \frac{kg}{m \, s^2} = \frac{J}{m^3}$	(Pascal)
P	ein Punkt		
P	Leistung	$W = \frac{J}{s} = \frac{m^2 \, kg}{s^3}$	Watt
Q			
Q	ein Punkt		
Q	Güte	1	
R			
rot	Rotation		
ρ	die Radius-Koordinate in Zylinderkoordinaten	m	
$\rho(\mathbf{r})$	die Massendichte	$\frac{kg}{m^3}$	
$\rho_m(\mathbf{r})$	die Massendichte	$\frac{kg}{m^3}$	
\mathbf{r}	Ortsvektor	m	

Symbol	Name	Einheit	Wert, Bemerkungen
r	Betrag des Ortsvektors	m	
r	die Radius-Koordinate in Kugelkoordinaten	m	
\mathbf{r}_S	Ortsvektor des Schwer- punktes	m	
r_E	Erdradius	m	$r_E = 6.38 \cdot 10^6 m$
r_M	Radius des Mondes	m	$r_M = 1.74 \cdot 10^6 m$
r_{EM}	Abstand Erde-Mond	m	$r_{EM} = 3.84 \cdot 10^8 m$
$R(s)$	Krümmungsradius	m	
R	Radius einer Kugel	m	
R	Erdradius	m	$R = r_E = 6.38 \cdot 10^6 m$
Re	Reynoldszahl	1	
<hr/>			
S			
$\sin(\varphi)$	Sinus		
Σ	Summenzeichen		
σ	Spannung	$\frac{N}{m^2}$	
σ_s	Oberflächenspannung	$\frac{N}{m}$	
σ_F	Festigkeitsgrenze oder Fließgrenze	$\frac{N}{m^2}$	
σ_P	Proportionalitätsgrenze	$\frac{N}{m^2}$	
σ_S	Streckgrenze	$\frac{N}{m^2}$	
σ_x	Standardabweichung des Messwertes x		
$\sigma_{\langle x \rangle}$	Standardabweichung des Mittelwertes $\langle x \rangle$		
s	Strecke entlang einer Bahn	m	
ds	differentielle Länge ent- lang einer Bahn	m	
S	Schwerpunkt		
S	eine geschlossene Ober- fläche		
<hr/>			
T			

Symbol	Name	Einheit	Wert, Bemerkungen
θ	eine der sphärischen Koordinaten („90°-Breitengrad“)	$1 = rad$	(Winkel zwischen z -Achse und r)
θ	ein Winkel	$1 = rad$	(Winkel zwischen z -Achse und r)
τ	Tangenteneinheitsvektor		
τ	Scherspannung oder Schubspannung	$\frac{N}{m^2} = \frac{kg}{m s^2}$	(z.B. radioaktiver Zerfall)
τ	Zeitkonstante	s	(z.B. radioaktiver Zerfall)
τ	Zeit	s	(z.B. in Integralen)
$\hat{\tau}$	Zeit	s	(z.B. in Integralen)
Θ	Winkel	$1 = rad$	
t	Zeit	s	(Sekunde)
t_0	Zeit	s	(Sekunde)
$\tan(\varphi)$	Tangens		
T	Temperatur	K	(Kelvin)
T	Zeit	s	
T	Gesamtdauer	s	
T	Periodendauer	s	
\mathbf{T}	Drehmoment	$Nm = \frac{m^2 kg}{s^2}$	$T = \frac{dL}{dt}$
\mathbf{T}_0	Drehmoment bezüglich des Punktes 0	$Nm = \frac{m^2 kg}{s^2}$	$T_0 = \frac{dL_0}{dt}$
U			
\mathbf{u}	Geschwindigkeitsvektor	$\frac{m}{s}$	
u	Betrag des Geschwindigkeitsvektors	$\frac{m}{s}$	$u = \mathbf{u} $
U	Geschwindigkeitspotential	$\frac{m^2}{s}$	
V			
v	Betrag des Geschwindigkeitsvektors	$\frac{m}{s}$	$v = \mathbf{v} $
\mathbf{v}	Geschwindigkeitsvektor	$\frac{m}{s}$	

Symbol	Name	Einheit	Wert, Bemerkungen
v_0	Anfangsgeschwindigkeit	$\frac{m}{s}$	
\mathbf{v}_S	Geschwindigkeitsvektor des Schwerpunktes	$\frac{m}{s}$	
W			
ω	Winkelgeschwindigkeit	$\frac{1}{s} = \frac{rad}{s}$	$\omega = \dot{\phi}$
w	Energiedichte der elastischen Deformation	$\frac{N}{m^2}$	
w	Betrag des Geschwindigkeitsvektors	$\frac{m}{s}$	$w = \mathbf{w} $
\mathbf{w}	Geschwindigkeitsvektor	$\frac{m}{s}$	
W	Arbeit	$J = \frac{m^2 kg}{s^2}$	
X			
x	Ortskoordinate bei kartesischen Koordinaten	m	(Meter)
x_0	Ausgangsposition	m	
Y			
y	Ortskoordinate bei kartesischen Koordinaten	m	(Meter)
Z			
ζ	Volumenviskosität	$\frac{N s}{m^2}$	
z	Ortskoordinate bei kartesischen Koordinaten und Zylinderkoordinaten	m	(Meter)
z	eine allgemeine komplexe Zahl		

B. Skalarprodukt und Vektorprodukt in kartesischen Koordinaten

Wir betrachten die zwei Vektoren

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{pmatrix}$$

Das Skalarprodukt zweier Vektoren \mathbf{a} und \mathbf{b} ist

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z$$

Das Vektorprodukt der beiden Vektoren ist

$$\mathbf{a} \times \mathbf{b} = \begin{pmatrix} a_y b_z - a_z b_y \\ a_z b_x - a_x b_z \\ a_x b_y - a_y b_z \end{pmatrix}$$

C. Differentiation und Integration

C.1. Differentiationsregeln

Einige Differentiationsregeln sind

Definition der Ableitung	$u = f(t)$	$u' = \frac{du}{dt} = f'(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{f(t+\Delta t) - f(t)}{\Delta t}$
Partielle Ableitung	$u = f(x, y, z, \dots, t)$	$\frac{\partial u}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x+\Delta x, y, z, \dots, t) - f(x, y, z, \dots, t)}{\Delta x}$
Andere Schreibweise	$u = f(t)$	$\frac{du}{dt} = \frac{d}{dt}u = \frac{d}{dt}f(t)$
Konstanter Faktor	$u = f(x), c = \text{const}$	$\frac{dcu}{dx} = c \frac{du}{dx}$
Summenregel	$u = f(t), v = g(t)$	$\frac{d(u+v)}{dt} = \frac{du}{dt} + \frac{dv}{dt}$
Produktregel	$u = f(t), v = g(t)$	$\frac{d(uv)}{dt} = u \frac{dv}{dt} + v \frac{du}{dt}$
Bruch	$u = f(t), v = g(t)$	$\frac{d}{dt} \left(\frac{u}{v} \right) = \frac{v \frac{du}{dt} - u \frac{dv}{dt}}{v^2}$
Kettenregel	$u = f(v), v = g(t)$	$\frac{df(g(t))}{dt} = \frac{df(v)}{dv} \frac{dv}{dt} = \frac{df(v)}{dv} \frac{dg(t)}{dt}$
logarithmische Ableitung	$u = f(x)$	$\frac{d \ln u}{dx} = \frac{\frac{dy}{dx}}{y}$

Tab. C.1.: Differentiationsregeln

C.2. Differentiation einfacher Funktionen

Funktion	n-te Ableitung
x^m	$m(m-1)(m-2)\dots(m-n+1)x^{m-n}$ bei ganzzahligem m und n und $m > n$ ist die n-te Ableitung null
$\ln x$	$(-1)^{n-1}(n-1)! x^{-n}$
$\log_a(x)$	$(-1)^{n-1} \frac{(n-1)!}{\ln a} x^{-n}$
e^{kx}	$k^n e^{kx}$
a^{kx}	$(k \ln a)^n a^{kx}$
$\sin(kx)$	$k^n \sin\left(kx + \frac{n\pi}{2}\right)$
$\cos(kx)$	$k^n \cos\left(kx + \frac{n\pi}{2}\right)$

Tab. C.2.: Ableitung einiger Funktionen

Beispiel:

$$y = (5x^2 - 3x + 2)^{6x}$$

soll differenziert werden. Wir verwenden die logarithmische Ableitung.

$$\ln(y) = 6x \ln(5x^2 - 3x + 2) \quad \left| \frac{d}{dx} \right.$$

$$\frac{d}{dx} (\ln(y)) = \frac{d}{dx} (6x \ln(5x^2 - 3x + 2)) \quad \left| \text{ableiten, Produktregel rechts} \right.$$

$$\frac{y'}{y} = 6 \ln(5x^2 - 3x + 2) + 6x \frac{d \ln(5x^2 - 3x + 2)}{dx} \quad \left| \text{Kettenregel ganz rechts} \right.$$

$$\frac{y'}{y} = 6 \ln(5x^2 - 3x + 2) + 6x \frac{1}{5x^2 - 3x + 2} \frac{d(5x^2 - 3x + 2)}{dx}$$

$$\frac{y'}{y} = 6 \ln(5x^2 - 3x + 2) + 6x \frac{1}{5x^2 - 3x + 2} (10x - 3) \quad \left| * y \right.$$

$$\frac{dy}{dx} = y' = 6y \ln(5x^2 - 3x + 2) + 6yx \frac{10x - 3}{5x^2 - 3x + 2} \quad \left| y \text{ einsetzen} \right.$$

$$y' = 6(5x^2 - 3x + 2)^{6x} \ln(5x^2 - 3x + 2) + 6(5x^2 - 3x + 2)^{6x} x \frac{10x - 3}{5x^2 - 3x + 2}$$

$$y' = 6(5x^2 - 3x + 2)^{6x} \left[\ln(5x^2 - 3x + 2) + \frac{10x - 3}{5x^2 - 3x + 2} \right]$$

C.3. Taylorreihe und Reihen

Definition

$$f(x) = f(a) + \frac{x-a}{1!} f'(a) + \frac{(x-a)^2}{2!} f''(a) + \dots + \frac{(x-a)^n}{n!} f^{(n)}(a) + \dots$$

andere Schreibweise

$$f(x + \Delta x) = f(x) + \frac{\Delta x}{1!} f'(x) + \frac{(\Delta x)^2}{2!} f''(x) + \dots + \frac{(\Delta x)^n}{n!} f^{(n)}(x) + \dots$$

Beispiel

$$\begin{aligned} f(x + \Delta x) &= \sin(x + \Delta x) \\ &= \sin(x) + \frac{\Delta x}{1!} \cos(x) + \frac{(\Delta x)^2}{2!} f''(x) + \dots \\ &\quad + (-1)^n \frac{(\Delta x)^{2n}}{(2n)!} \sin(x) + \dots + (-1)^n \frac{(\Delta x)^{2n+1}}{(2n+1)!} \cos(x) + \dots \end{aligned}$$

Spezialfall: $x = 0$

$$\sin(\Delta x) = \Delta x - \frac{1}{3!} (\Delta x)^3 + \frac{1}{5!} (\Delta x)^5 + \dots + (-1)^n \frac{(\Delta x)^{2n+1}}{(2n+1)!} + \dots$$

C.4. Einige Reihen

Funktion	Potenzreihe	Konvergenz
$(1 \pm x)^m$	$1 \pm mx + \frac{m(m-1)}{2!}x^2 \pm \frac{m(m-1)(m-2)}{3!}x^3 + \dots$ $+ (\pm 1)^n \frac{m(m-1)\dots(m-n+1)}{n!}x^n + \dots$	$ x \leq 1$
$\sin(x + \Delta x)$	$\sin(x) + \frac{\Delta x}{1!}\cos(x) + \frac{(\Delta x)^2}{2!}f''(x) + \dots$ $+ \frac{(\Delta x)^n}{(n)!}\sin(x + \frac{\pi n}{2}) + \dots$	$ \Delta x < \infty$
$\cos(x + \Delta x)$	$\cos(x) - \Delta x \sin(x) - \frac{\Delta x^2 \cos(x)}{2!} + \frac{\Delta x^3 \sin(x)}{3!}$ $+ \frac{\Delta x^4 \cos(x)}{4!} - \dots + \frac{\Delta x^n \cos(x + \frac{n\pi}{2})}{n!} \pm \dots$	$ \Delta x < \infty$
$\tan x$	$x + \frac{1}{3}x^3 + \frac{2}{15}x^5 + \frac{17}{315}x^7 + \frac{62}{2835}x^9 \dots$	$ x < \frac{\pi}{2}$
$\cot x$	$\frac{1}{x} - \left[\frac{x}{3} + \frac{x^3}{45} + \frac{2x^5}{945} + \frac{x^7}{4725} \dots \right]$	$0 < x < \pi$
e^x	$1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \dots$	$ x < \infty$
$a^x = e^{x \ln a}$	$1 + \frac{x \ln a}{1!} + \frac{(x \ln a)^2}{2!} + \frac{(x \ln a)^3}{3!} + \frac{(x \ln a)^4}{4!} + \dots$	$ x < \infty$
$\ln x$	$2 \left[\frac{x-1}{x+1} + \frac{(x-1)^3}{3(x+1)^3} + \frac{(x-1)^5}{5(x+1)^5} + \dots \right]$ $+ \frac{(x-1)^{2n+1}}{(2n+1)(x+1)^{2n+1}} + \dots$	$x > 0$
$\ln x$	$(x-1) - \frac{(x-1)^2}{2} + \frac{(x-1)^3}{3} + \dots$ $+ (-1)^{n+1} \frac{(x-1)^n}{n} + \dots$	$0 < x \leq 2$
$\ln x$	$\frac{x-1}{x} + \frac{1}{2} \left(\frac{x-1}{x} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{x-1}{x} \right)^3 + \dots$ $+ \frac{1}{n} \left(\frac{x-1}{x} \right)^n + \dots$	$x > \frac{1}{2}$
$\ln(1+x)$	$x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$ $+ (-1)^{n+1} \frac{x^n}{n} + \dots$	$-1 < x \leq 1$
$\arcsin x$	$x + \frac{x^3}{2 \cdot 3} + \frac{1 \cdot 3x^5}{2 \cdot 4 \cdot 5} + \frac{1 \cdot 3 \cdot 5x^7}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 7} + \dots$	$ x < 1$
$\arccos x$	$\frac{\pi}{2} - \left[x + \frac{x^3}{2 \cdot 3} + \frac{1 \cdot 3x^5}{2 \cdot 4 \cdot 5} + \frac{1 \cdot 3 \cdot 5x^7}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 7} + \dots \right]$	$ x < 1$
$\arctan x$	$x - \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{5} - \dots + (-1)^n \frac{x^{2n+1}}{2n+1} + \dots$	$ x < 1$

Tab. C.3.: Reihenentwicklungen

C.5. Ableitungen in drei Dimensionen

C.5.1. Gradient in kartesischen Koordinaten

Wenn wir eine Funktion $y = f(x)$ als Höhenprofil in einer zweidimensionalen Landschaft auffassen, dann ist

$$\frac{df(x)}{dx}$$

die Steigung dieses Profils an der Stelle x . $f(x)$ ist die Höhenangabe über einer eindimensionalen Grundfläche.

Wir können eine Funktion $f(x, y)$ als Höhenangabe über einer zweidimensionalen Grundfläche betrachten.

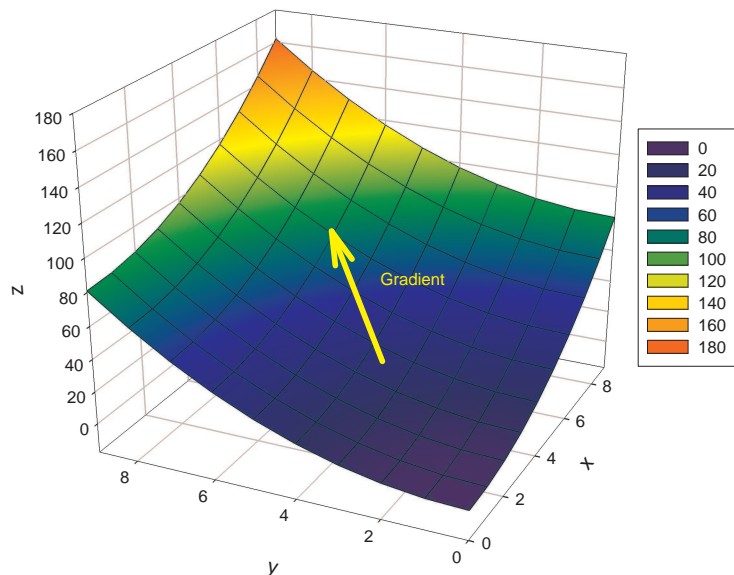


Abb. C.1.: Gradient als Richtung der stärksten Steigung

Die Funktion **Gradient** berechnet das stärkste Gefälle einer Höhenlandschaft über einer zweidimensionalen Ebene. Sie ist definiert:

$$\mathbf{grad} f = \begin{pmatrix} \frac{\partial f(x,y)}{\partial x} \\ \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} \end{pmatrix}$$

Eine skalare Funktion $f(x, y, z)$ definiert eine „Höhenlandschaft“ über einer dreidimensionalen Grundfläche. Sie kann nicht mit einfachen Mitteln visualisiert werden. Hier ist die Definition

Gradient einer skalaren Funktion $f(x, y, z)$ von drei Variablen

$$\text{grad } f = \begin{pmatrix} \frac{\partial f(x,y,z)}{\partial x} \\ \frac{\partial f(x,y,z)}{\partial y} \\ \frac{\partial f(x,y,z)}{\partial z} \end{pmatrix}$$

C.5.2. Divergenz in kartesischen Koordinaten

Wir betrachten eine Vektorfunktion

$$\mathbf{f}(x, y) = \begin{pmatrix} f_x(x, y) \\ f_y(x, y) \end{pmatrix}$$

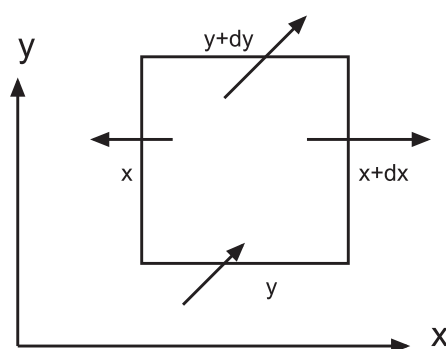


Abb. C.2.: Vektorfeld mit Umrandung

Wenn wir die Umrandung betrachten, dann sehen wir, dass netto etwas aus ihr herausfließt. In die x -Richtung heisst das, dass

$$F_x \cdot dx = f_x(x + dx, y) - f_x(x, y)$$

fließt.

In die y -Richtung müssen wir die schräg liegenden Vektoren aufteilen. Die x -Komponente, $f_x(x, y)$ und $f_x(x, y + dy)$ ist parallel zur oberen und unteren Umrandung. Sie trägt nichts zum Fluss bei. Also gilt auch für die y -Richtung

$$F_y \cdot dy = f_y(x, y + dy) - f_y(x, y)$$

Die Grösse $F = F_x + F_y$ nennen wir Divergenz oder Quellstärke. Sie ist also

Divergenz oder Quellstärke in 2 Dimensionen

$$\operatorname{div} \mathbf{f}(x, y) = \frac{\partial f_x(x, y)}{\partial x} + \frac{\partial f_y(x, y)}{\partial y}$$

Eine analoge Überlegung kann man sich in drei Dimensionen machen. Die Vektorfunktion ist dann

$$\mathbf{f}(x, y, z) = \begin{pmatrix} f_x(x, y, z) \\ f_y(x, y, z) \\ f_z(x, y, z) \end{pmatrix}$$

Wir definieren

Divergenz einer Vektorfunktion $\mathbf{f}(x, y, z)$ in drei Dimensionen

$$\operatorname{div} \mathbf{f}(x, y, z) = \frac{\partial f_x(x, y, z)}{\partial x} + \frac{\partial f_y(x, y, z)}{\partial y} + \frac{\partial f_z(x, y, z)}{\partial z}$$

C.5.3. Rotation in kartesischen Koordinaten

Wir betrachten wieder eine zweidimensionale Vektorfunktion

$$\mathbf{f}(x, y) = \begin{pmatrix} f_x(x, y) \\ f_y(x, y) \end{pmatrix}$$

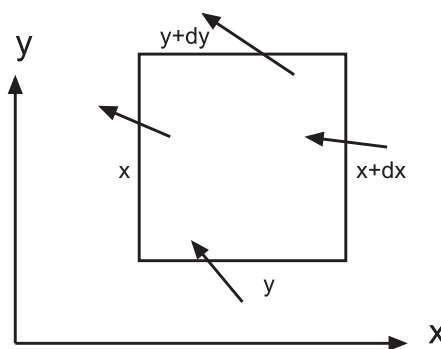


Abb. C.3.: Drehung eines schwimmenden Klotzes, Rotation

Wir nehmen nun an, dass die durch $\mathbf{f}(x, y)$ definierten Strömungen den rechteckigen schwimmenden Klotz beeinflussen. So wie die Vektoren gezeichnet sind, wird er sich drehen. Seine Drehachse zeigt aus der Zeichenebene heraus, also die z -Richtung. Die Drehung hat etwas zu tun mit den Größen

$$R_y dx = f_y(x + dx, y) - f_y(x, y)$$

und

$$R_x dy = -(f_x(x, y + dy) - f_x(x, y))$$

Um bei gleicher Drehrichtung (positiv ist im Gegenuhrzeigersinn) eine positive Grösse zu haben, wird bei R_x ein „–“ eingefügt. Die Stärke der Drehung ist also

Rotation in zwei Dimensionen

$$R = \frac{\partial f_y(x, y)}{\partial x} - \frac{\partial f_x(x, y)}{\partial y}$$

Für eine dreidimensionale Vektorfunktion

$$\mathbf{f}(x, y, z) = \begin{pmatrix} f_x(x, y, z) \\ f_y(x, y, z) \\ f_z(x, y, z) \end{pmatrix}$$

kann man sich überlegen, dass die gleichen Überlegungen wie für die xy -Ebene auch für die xz -Ebene (Rotation um y) und die yz -Ebene (Rotation um x) gelten. Wir definieren also

Rotation in drei Dimensionen

$$\mathbf{rot} \mathbf{f}(x, y, z) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_z(x, y, z)}{\partial y} - \frac{\partial f_y(x, y, z)}{\partial z} \\ \frac{\partial f_x(x, y, z)}{\partial z} - \frac{\partial f_z(x, y, z)}{\partial x} \\ \frac{\partial f_y(x, y, z)}{\partial x} - \frac{\partial f_x(x, y, z)}{\partial y} \end{pmatrix}$$

Man kann sich die Berechnung gut merken mit

Gedankenstütze für Rotation

$$\mathbf{rot} \mathbf{f}(x, y, z) = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} f_x(x, y, z) \\ f_y(x, y, z) \\ f_z(x, y, z) \end{pmatrix}$$

D. Identitäten mit Vektorprodukt, Gradient, Divergenz und Rotation

$$\boldsymbol{a} \times (\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}) = \boldsymbol{b}(\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{c}) - \boldsymbol{c}(\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b}) \quad (\text{D.0.1})$$

$$\text{grad } (\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b}) = \boldsymbol{b} \cdot (\text{grad } \boldsymbol{a}) + \boldsymbol{a} \cdot (\text{grad } \boldsymbol{b}) + \boldsymbol{b} \times (\text{rot } \boldsymbol{a}) + \boldsymbol{a} \times (\text{rot } \boldsymbol{b}) \quad (\text{D.0.2})$$

$$\nabla (\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{b}) = (\boldsymbol{b} \cdot \nabla) \boldsymbol{a} + (\boldsymbol{a} \cdot \nabla) \boldsymbol{b} + \boldsymbol{a} \times (\nabla \times \boldsymbol{b}) + \boldsymbol{b} \times (\nabla \times \boldsymbol{a}) \quad (\text{D.0.3})$$

$$\text{grad } (\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{a}) = 2\boldsymbol{a} \cdot (\text{grad } \boldsymbol{a}) + 2\boldsymbol{a} \times (\text{rot } \boldsymbol{a}) \quad (\text{D.0.4})$$

$$\nabla (\boldsymbol{a} \cdot \boldsymbol{a}) = 2(\boldsymbol{a} \cdot \nabla) \boldsymbol{a} + 2\boldsymbol{a} \times (\nabla \times \boldsymbol{a}) \quad (\text{D.0.5})$$

E. Rechnen mit Integralen

(Siehe Bronstein, Taschenbuch der Mathematik [[Bro+08](#), pp. 447])
Konstanter Faktor

$$\int a f(x) dx = a \int f(x) dx$$

Integral einer Summe oder Differenz

$$\int [u(x) + v(x) - w(x)] dx = \int u(x) dx + \int v(x) dx - \int w(x) dx$$

Substitutionsmethode

Sei $y = \phi(x)$

$$\int f(y) dy = \int f[\phi(x)] \phi'(x) dx$$

Partielle Inte der Kettenregel der Differentiation

$$\int u(x) v'(x) dx = u(x) v(x) - \int v(x) u'(x) dx$$

$$\int \frac{f'(x)}{f(x)} dx = \int \frac{df(x)}{f(x)} = \ln[f(x)] + C$$

E.1. Unbestimmte Integrale

(Siehe Bronstein, Taschenbuch der Mathematik [Bro+08, pp. 445])

Funktion	Integral
x^n	$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} \quad n \neq -1$
$\frac{1}{x}$	$\int \frac{dx}{x} = \ln x $
$\sin(x)$	$\int \sin(x) dx = -\cos(x)$
$\cos(x)$	$\int \cos(x) dx = \sin(x)$
$\tan(x)$	$\int \tan(x) dx = -\ln \cos(x) $
$\cot(x)$	$\int \cot(x) dx = \ln \sin(x) $
$\frac{1}{\cos^2(x)}$	$\int \frac{dx}{\cos^2(x)} = \tan(x)$
$\frac{1}{\sin^2(x)}$	$\int \frac{dx}{\sin^2(x)} = -\cot(x)$
$\frac{1}{a^2+x^2}$	$\int \frac{dx}{a^2+x^2} = \frac{1}{a} \arctan \frac{x}{a}$
e^x	$\int e^x dx = e^x$
a^x	$\int a^x dx = \frac{a^x}{\ln a}$
$\ln x$	$\int \ln x dx = x \ln x - x$
$x e^{a x}$	$\int x e^{a x} dx = \frac{x}{a} e^{a x} - \frac{1}{a^2} e^{a x}$

Tab. E.1.: Unbestimmte Integrale I

Funktion	Integral
$\sinh x$	$\int \sinh x dx = \cosh x$
$\cosh x$	$\int \cosh x dx = \sinh x$
$\tanh x$	$\int \tanh x dx = \ln \cosh x $
$\coth x$	$\int \coth x dx = \ln \sinh x $
$\frac{1}{\cosh^2 x}$	$\int \frac{dx}{\cosh^2 x} = \tanh x$
$\frac{1}{\sinh^2 x}$	$\int \frac{dx}{\sinh^2 x} = -\coth x$
$\frac{1}{\sqrt{a^2 - x^2}}$	$\int \frac{dx}{\sqrt{a^2 - x^2}} = \arcsin \frac{x}{a}$

Tab. E.2.: Unbestimmte Integrale II

E.2. Berechnung von Linienintegralen

Gegeben sei ein Vektorfeld $\mathbf{F}(\mathbf{r})$. Zu berechnen sei das Linienintegral

$$\int_{\mathbf{r}_1, b}^{\mathbf{r}_2} \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}$$

zwischen den Punkten \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 entlang der Bahn b . Wir nehmen an, dass die Bahn b mit der Bahnlänge s parametrisiert sei. Dann ist $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \mathbf{F}(\mathbf{r}(s))$ und der Tangenteneinheitsvektor ist

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{d\mathbf{r}}{ds}$$

Mit $\mathbf{r}(s_1) = \mathbf{r}_1$ und $\mathbf{r}(s_2) = \mathbf{r}_2$ ist das Linienintegral

$$\int_{\mathbf{r}_1, b}^{\mathbf{r}_2} \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = \int_{s_1}^{s_2} \mathbf{F}(\mathbf{r}(s)) \cdot \boldsymbol{\tau}(s) ds \quad (\text{E.2.1})$$

E.3. Berechnung der Fläche unter der Gausskurve

Gesucht ist

$$G = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-A x^2} dx$$

Dieses Integral kann in einer Dimension nicht gelöst werden. In zwei Dimensionen (x und y) können wir schreiben (G_x ist das Integral mit der Variable x geschrieben)

$$\begin{aligned} G_x \cdot G_y &= \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-A x^2} dx \right] \cdot \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-A y^2} dy \right] \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-A x^2} e^{-A y^2} dx dy \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-A (x^2 + y^2)} dx dy \end{aligned}$$

Wir schreiben nun $G_x \cdot G_y$ in Zylinderkoordinaten. Aus der Jacobi-Determinante bekommt man

$$dx dy = r dr d\phi$$

Also haben wir

$$\begin{aligned} G_x \cdot G_y &= \int_0^{2\pi} \int_0^\infty e^{-A r^2} r \, dr \, d\phi \\ &= 2\pi \int_0^\infty e^{-A r^2} r \, dr \end{aligned}$$

Nun ist aber

$$\frac{d}{dr} e^{-A r^2} = -2A r e^{-A r^2}$$

und damit

$$\int r e^{-A r^2} dr = -\frac{1}{2A} e^{-A r^2}$$

Wir bekommen also

$$G_x \cdot G_y = 2\pi \left(-\frac{1}{2A} e^{-A r^2} \right)_0^\infty = \frac{\pi}{A}$$

Schliesslich ist mit $G = \sqrt{G_x \cdot G_y}$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-A x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad (\text{E.3.1})$$

Das wichtige Integral von 0 nach unendlich hat dann den Wert

$$\int_0^\infty e^{-A x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad (\text{E.3.2})$$

E.4. Mittlerer Geschwindigkeitsbetrag der Maxwell-Boltzmann-Verteilung

Wir berechnen

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \int_0^\infty v f(v) \, dv \\ &= \int_0^\infty v \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \, dv \\ &= \int_0^\infty \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \, dv \\ &= \int_0^\infty B v^3 e^{-A v^2} \, dv \end{aligned}$$

mit $A = \frac{m}{2kT}$ und $B = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT}\right)^{\frac{3}{2}}$. Zur Lösung machen wir die Substitution $x = v^2$. Dann ist $2v \, dv = dx$. Das Integral wird dann durch partielle Integration gelöst

$$\begin{aligned}
 \langle v \rangle &= \frac{B}{2} \int_0^\infty x e^{-A x} \\
 &= \frac{B}{2} \left[x \frac{1}{-A} e^{-A x} \Big|_0^\infty - \frac{1}{-A} \int_0^\infty e^{-A x} dx \right] \\
 &= \frac{B}{2} \left[-\frac{x}{A} e^{-A x} \Big|_0^\infty + \frac{1}{A} \frac{1}{-A} e^{-A x} \Big|_0^\infty \right] \\
 &= \frac{B}{2} \left[0 - \frac{1}{A^2} (-1) \right] \\
 &= \frac{B}{2 A^2}
 \end{aligned}$$

Zurück eingesetzt ergibt

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (\text{E.4.1})$$

F. Umrechnungen zwischen kartesischen, sphärischen und zylindrischen Koordinatensystemen

(Siehe Bronstein, Taschenbuch der Mathematik [Bro+08, pp. 218])

(Siehe Bronstein, Taschenbuch der Mathematik [Bro+08, pp. 667])

Definitionen

Kartesisches System

$$\mathbf{V}_c = V_x \mathbf{e}_x + V_y \mathbf{e}_y + V_z \mathbf{e}_z$$

Sphärisches System

$$\mathbf{V}_s = V_r \mathbf{e}_r + V_\phi \mathbf{e}_\phi + V_\theta \mathbf{e}_\theta$$

Zylindrisches System

$$\mathbf{V}_z = V_r \mathbf{e}_r + V_\phi \mathbf{e}_\phi + V_z \mathbf{e}_z$$

Die Transformation zwischen den Koordinatensystemen läuft auf eine allgemeine Drehung der Koordinaten im Raum hinaus.

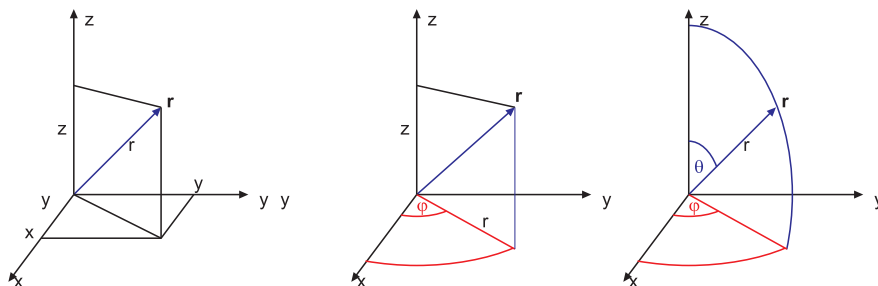


Abb. F.1.: Definition der Koordinatensysteme. Links: kartesisches System. Mitte: Zylinderkoordinaten. Rechts: Kugelkoordinaten

F.1. Vom kartesischen ins sphärische System

$$V_r = V_x \sin \theta \cos \phi + V_y \sin \theta \sin \phi + V_z \cos \theta \quad (\text{F.1.1})$$

$$V_\theta = V_x \cos \theta \cos \phi + V_y \cos \theta \sin \phi - V_z \sin \theta \quad (\text{F.1.2})$$

$$V_\phi = -V_x \sin \phi + V_y \cos \phi \quad (\text{F.1.3})$$

$$(\text{F.1.4})$$

F.2. Vom sphärischen ins kartesische System

$$V_x = V_r \sin \theta \cos \phi + V_\theta \cos \theta \cos \phi - V_\phi \sin \phi \quad (\text{F.2.1})$$

$$V_y = V_r \sin \theta \sin \phi + V_\theta \cos \theta \sin \phi + V_\phi \cos \phi \quad (\text{F.2.2})$$

$$V_z = V_r \cos \theta - V_\theta \sin \theta \quad (\text{F.2.3})$$

$$(\text{F.2.4})$$

F.3. Vom kartesischen ins zylindrische System

$$V_\rho = V_x \cos \phi + V_y \sin \phi \quad (\text{F.3.1})$$

$$V_\phi = -V_x \sin \phi + V_y \cos \phi \quad (\text{F.3.2})$$

$$V_z = V_z \quad (\text{F.3.3})$$

$$(\text{F.3.4})$$

F.4. Vom zylindrischen ins kartesische System

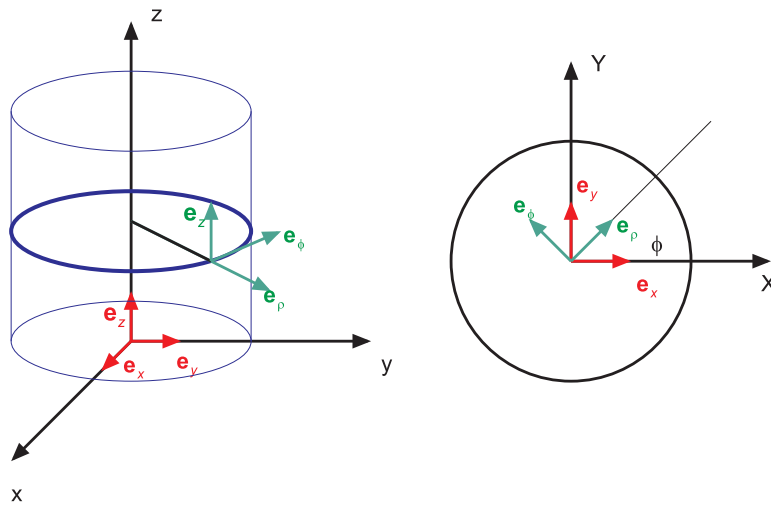


Abb. F.2.: Umrechnung der Koordinaten

$$V_x = V_\rho \cos \phi - V_\phi \sin \phi \quad (\text{F.4.1})$$

$$V_y = V_\rho \sin \phi + V_\phi \cos \phi \quad (\text{F.4.2})$$

$$V_z = V_z \quad (\text{F.4.3})$$

$$(\text{F.4.4})$$

F.5. Vom sphärischen ins zylindrische System

$$V_\rho = V_r \sin \theta + V_\theta \cos \theta \quad (\text{F.5.1})$$

$$V_\phi = V_\phi \quad (\text{F.5.2})$$

$$V_z = V_r \cos \theta - V_\theta \sin \theta \quad (\text{F.5.3})$$

$$(\text{F.5.4})$$

F.6. Vom zylindrischen ins sphärische System

$$V_r = V_\rho \sin \theta + V_z \cos \theta \quad (\text{F.6.1})$$

$$V_\theta = V_\rho \cos \theta - V_z \sin \theta \quad (\text{F.6.2})$$

$$V_\phi = V_\phi \quad (\text{F.6.3})$$

$$(\text{F.6.4})$$

G. Geschwindigkeiten und Beschleunigungen in Kugelkoordinaten

Wir betrachten die Definition der Kugelkoordinaten

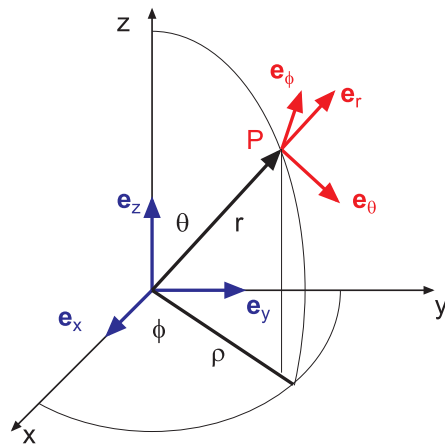
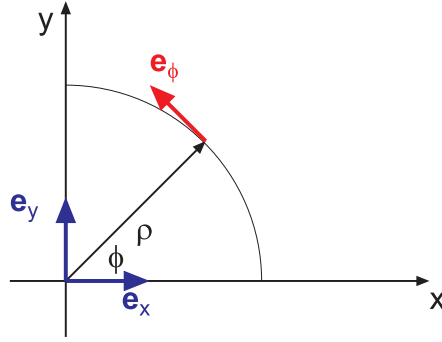


Abb. G.1.: Mitgeführtes orthogonales Koordinatensystem und kartesisches Koordinatensystem

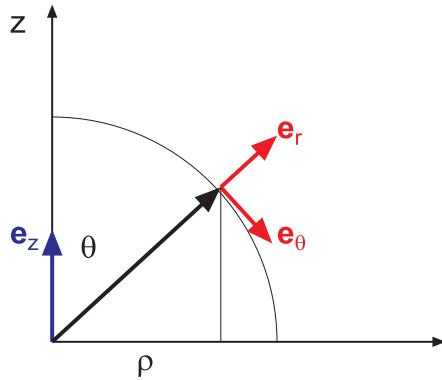
Gegeben sind einerseits die kartesischen Koordinaten x , y und z , andererseits die Kugelkoordinaten r , ϕ , und θ . Am Punkt P definieren wir ein mitgeführtes kartesisches Koordinatensystem. Seine Orientierung hängt also von der Zeit ab! Beide Koordinatensysteme sind jeweils durch ein Tripel von Einheitsvektoren gegeben, die jeweils gegenseitig orthogonal sind. Die Einheitsvektoren sind im kartesischen System \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y und \mathbf{e}_z und im mitgeführten kartesischen System \mathbf{e}_r , \mathbf{e}_ϕ und \mathbf{e}_θ .

Abb. G.2.: Betrachtung in der xy -Ebene für \mathbf{e}_ϕ

Wir betrachten zuerst die xy -Ebene. Die Projektion des Ortsvektors \mathbf{r} auf diese Ebene nennen wir ρ . Wir erhalten also die Beziehungen (Einheitsvektoren!)

$$\mathbf{e}_\phi = -\sin(\phi)\mathbf{e}_x + \cos(\phi)\mathbf{e}_y \quad (\text{G.0.1})$$

$$\boldsymbol{\rho} = \cos(\phi)\mathbf{e}_x + \sin(\phi)\mathbf{e}_y \quad (\text{G.0.2})$$

Abb. G.3.: Betrachtung in der ρz -Ebene zur Bestimmung von \mathbf{e}_r und \mathbf{e}_θ

Wir betrachten nun die Ebene gebildet aus den Vektoren $\boldsymbol{\rho}$ und \mathbf{e}_z . In dieser Darstellung ist \mathbf{e}_r radial und \mathbf{e}_θ zeigt in die Richtung der positiven θ -Koordinate. Dadurch ist auch \mathbf{e}_r , \mathbf{e}_θ und \mathbf{e}_ϕ in dieser Reihenfolge ein orthogonales Rechtssystem. Aus der Abbildung liest man

$$\mathbf{e}_r = \cos(\theta)\mathbf{e}_z + \sin(\theta)\boldsymbol{\rho} \quad (\text{G.0.3})$$

$$\begin{aligned} &= \cos(\theta)\mathbf{e}_z + \sin(\theta)(\cos(\phi)\mathbf{e}_x + \sin(\phi)\mathbf{e}_y) \\ &= \sin(\theta)\cos(\phi)\mathbf{e}_x + \sin(\theta)\sin(\phi)\mathbf{e}_y + \cos(\theta)\mathbf{e}_z \\ \mathbf{e}_\theta &= -\sin(\theta)\mathbf{e}_z + \cos(\theta)\boldsymbol{\rho} \quad (\text{G.0.4}) \\ &= -\sin(\theta)\mathbf{e}_z + \cos(\theta)(\cos(\phi)\mathbf{e}_x + \sin(\phi)\mathbf{e}_y) \\ &= \cos(\theta)\cos(\phi)\mathbf{e}_x + \cos(\theta)\sin(\phi)\mathbf{e}_y - \sin(\theta)\mathbf{e}_z \end{aligned}$$

Dabei merken wir uns, dass θ und ϕ Funktionen der Zeit sind. Zusammenfassend

erhalten wir

$$\mathbf{e}_r = \sin(\theta) \cos(\phi) \mathbf{e}_x + \sin(\theta) \sin(\phi) \mathbf{e}_y + \cos(\theta) \mathbf{e}_z \quad (\text{G.0.5})$$

$$\mathbf{e}_\theta = \cos(\theta) \cos(\phi) \mathbf{e}_x + \cos(\theta) \sin(\phi) \mathbf{e}_y - \sin(\theta) \mathbf{e}_z \quad (\text{G.0.6})$$

$$\mathbf{e}_\phi = -\sin(\phi) \mathbf{e}_x + \cos(\phi) \mathbf{e}_y \quad (\text{G.0.7})$$

Wir wissen, dass \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y und \mathbf{e}_z ein orthogonales Koordinatensystem ist. Also ist insbesondere $1 = \mathbf{e}_x \cdot \mathbf{e}_x = \mathbf{e}_y \cdot \mathbf{e}_y = \mathbf{e}_z \cdot \mathbf{e}_z$ und $0 = \mathbf{e}_x \cdot \mathbf{e}_y = \mathbf{e}_y \cdot \mathbf{e}_z = \mathbf{e}_z \cdot \mathbf{e}_x$. Wenn wir mit diesem Wissen $\mathbf{e}_r \cdot \mathbf{e}_r$, $\mathbf{e}_\theta \cdot \mathbf{e}_\theta$ und $\mathbf{e}_\phi \cdot \mathbf{e}_\phi$ sowie $\mathbf{e}_r \cdot \mathbf{e}_\theta$, $\mathbf{e}_\theta \cdot \mathbf{e}_\phi$ und $\mathbf{e}_\phi \cdot \mathbf{e}_r$ berechnen, können wir zeigen, dass auch das Koordinatensystem \mathbf{e}_r , \mathbf{e}_θ und \mathbf{e}_ϕ ein orthogonales Koordinatensystem ist.

Wenn wir dieses Gleichungssystem nach \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y und \mathbf{e}_z auflösen, erhalten wir die Umkehrrelationen

$$\mathbf{e}_x = \sin(\theta) \cos(\phi) \mathbf{e}_r + \cos(\theta) \cos(\phi) \mathbf{e}_\theta - \sin(\phi) \mathbf{e}_\phi \quad (\text{G.0.8})$$

$$\mathbf{e}_y = \sin(\theta) \sin(\phi) \mathbf{e}_r + \cos(\theta) \sin(\phi) \mathbf{e}_\theta + \cos(\phi) \mathbf{e}_\phi \quad (\text{G.0.9})$$

$$\mathbf{e}_z = \cos(\theta) \mathbf{e}_r - \sin(\theta) \mathbf{e}_\theta \quad (\text{G.0.10})$$

Durch Rückeinsetzen kann man sich überzeugen, dass dies konsistente Formulierungen sind.

G.1. Geschwindigkeiten

Wir wissen, dass in kartesischen Koordinaten

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = x \mathbf{e}_x + y \mathbf{e}_y + z \mathbf{e}_z \quad (\text{G.1.1})$$

der Ortsvektor ist. Die Geschwindigkeit ist dann

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \begin{pmatrix} \frac{dx}{dt} \\ \frac{dy}{dt} \\ \frac{dz}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{x} \\ \dot{y} \\ \dot{z} \end{pmatrix} = \dot{x} \mathbf{e}_x + \dot{y} \mathbf{e}_y + \dot{z} \mathbf{e}_z \quad (\text{G.1.2})$$

Wir verwenden die Beziehungen

$$x = r \sin(\theta) \cos(\phi) \quad (\text{G.1.3})$$

$$y = r \sin(\theta) \sin(\phi) \quad (\text{G.1.4})$$

$$z = r \cos(\theta) \quad (\text{G.1.5})$$

und leiten sie ab. Wir erhalten

$$\dot{x} = \dot{r} \sin(\theta) \cos(\phi) + r \cos(\theta) \cos(\phi) \dot{\theta} - r \sin(\theta) \sin(\phi) \dot{\phi} \quad (\text{G.1.6})$$

$$\dot{y} = \dot{r} \sin(\theta) \sin(\phi) + r \cos(\theta) \sin(\phi) \dot{\theta} + r \sin(\theta) \cos(\phi) \dot{\phi} \quad (\text{G.1.7})$$

$$\dot{z} = \dot{r} \cos(\theta) - r \sin(\theta) \dot{\theta} \quad (\text{G.1.8})$$

Wir setzen in die Gleichung G.1.2 die Gleichungen G.0.8, G.0.9, G.0.10, G.1.6, G.1.7 und G.1.8 ein und ordnen nach \mathbf{e}_r , \mathbf{e}_θ und \mathbf{e}_ϕ .

$$\begin{aligned} \mathbf{v} &= \dot{x} \mathbf{e}_x + \dot{y} \mathbf{e}_y + \dot{z} \mathbf{e}_z \quad (\text{G.1.9}) \\ &= \dot{x} [\sin(\theta) \cos(\phi) \mathbf{e}_r + \cos(\theta) \cos(\phi) \mathbf{e}_\theta - \sin(\phi) \mathbf{e}_\phi] \\ &\quad + \dot{y} [\sin(\theta) \sin(\phi) \mathbf{e}_r + \cos(\theta) \sin(\phi) \mathbf{e}_\theta + \cos(\phi) \mathbf{e}_\phi] \\ &\quad + \dot{z} [\cos(\theta) \mathbf{e}_r - \sin(\theta) \mathbf{e}_\theta] \\ &= [\dot{x} \sin(\theta) \cos(\phi) + \dot{y} \sin(\theta) \sin(\phi) + \dot{z} \cos(\theta)] \mathbf{e}_r \\ &\quad + [\dot{x} \cos(\theta) \cos(\phi) + \dot{y} \cos(\theta) \sin(\phi) - \dot{z} \sin(\theta)] \mathbf{e}_\theta \\ &\quad + [-\dot{x} \sin(\phi) + \dot{y} \cos(\phi)] \mathbf{e}_\phi \end{aligned}$$

Der Übersichtlichkeit halber berechnen wir nun die drei Komponenten \mathbf{e}_r , \mathbf{e}_θ und \mathbf{e}_ϕ getrennt. Wir beginnen mit \mathbf{e}_r .

$$\begin{aligned} v_r &= \dot{x} \sin(\theta) \cos(\phi) + \dot{y} \sin(\theta) \sin(\phi) + \dot{z} \cos(\theta) \quad (\text{G.1.10}) \\ &= [\dot{r} \sin(\theta) \cos(\phi) + r \cos(\theta) \cos(\phi) \dot{\theta} - r \sin(\theta) \sin(\phi) \dot{\phi}] \sin(\theta) \cos(\phi) \\ &\quad + [\dot{r} \sin(\theta) \sin(\phi) + r \cos(\theta) \sin(\phi) \dot{\theta} + r \sin(\theta) \cos(\phi) \dot{\phi}] \sin(\theta) \sin(\phi) \\ &\quad + [\dot{r} \cos(\theta) - r \sin(\theta) \dot{\theta}] \cos(\theta) \\ &= \dot{r} [\sin(\theta) \cos(\phi) \sin(\theta) \cos(\phi) + \sin(\theta) \sin(\phi) \sin(\theta) \sin(\phi) + \cos(\theta) \cos(\theta)] \\ &\quad + r \dot{\theta} [\cos(\theta) \cos(\phi) \sin(\theta) \cos(\phi) + \cos(\theta) \sin(\phi) \sin(\theta) \sin(\phi) - \sin(\theta) \cos(\theta)] \\ &\quad + r \dot{\phi} [-\sin(\theta) \sin(\phi) \sin(\theta) \cos(\phi) + \sin(\theta) \cos(\phi) \sin(\theta) \sin(\phi)] \\ &= \dot{r} [\sin^2(\theta) \cos^2(\phi) + \sin^2(\theta) \sin^2(\phi) + \cos^2(\theta)] \\ &\quad + r \dot{\theta} [\cos(\theta) \cos^2(\phi) \sin(\theta) + \cos(\theta) \sin^2(\phi) \sin(\theta) - \sin(\theta) \cos(\theta)] \\ &\quad + r \dot{\phi} [-\sin^2(\theta) \sin(\phi) \cos(\phi) + \sin^2(\theta) \sin(\phi) \cos(\phi)] \\ &= \dot{r} [\sin^2(\theta) (\cos^2(\phi) + \sin^2(\phi)) + \cos^2(\theta)] \\ &\quad + r \dot{\theta} [\cos(\theta) \sin(\theta) [\cos^2(\phi) + \sin^2(\phi)] - \sin(\theta) \cos(\theta)] \\ &= \dot{r} [\sin^2(\theta) + \cos^2(\theta)] + r \dot{\theta} [\cos(\theta) \sin(\theta) - \sin(\theta) \cos(\theta)] \\ &= \dot{r} \end{aligned}$$

Wir fahren mit \mathbf{e}_θ weiter.

$$\begin{aligned}
v_\theta &= \dot{x} \cos(\theta) \cos(\phi) + \dot{y} \cos(\theta) \sin(\phi) - \dot{z} \sin(\theta) \quad (\text{G.1.11}) \\
&= \left[\dot{r} \sin(\theta) \cos(\phi) + r \cos(\theta) \cos(\phi) \dot{\theta} - r \sin(\theta) \sin(\phi) \dot{\phi} \right] \cos(\theta) \cos(\phi) \\
&\quad + \left[\dot{r} \sin(\theta) \sin(\phi) + r \cos(\theta) \sin(\phi) \dot{\theta} + r \sin(\theta) \cos(\phi) \dot{\phi} \right] \cos(\theta) \sin(\phi) \\
&\quad - \left[\dot{r} \cos(\theta) - r \sin(\theta) \dot{\theta} \right] \sin(\theta) \\
&= \dot{r} [\sin(\theta) \cos(\phi) \cos(\theta) \cos(\phi) + \sin(\theta) \sin(\phi) \cos(\theta) \sin(\phi) - \cos(\theta) \sin(\theta)] \\
&\quad + r \dot{\theta} [\cos(\theta) \cos(\phi) \cos(\theta) \cos(\phi) + \cos(\theta) \sin(\phi) \cos(\theta) \sin(\phi) + \sin(\theta) \sin(\theta)] \\
&\quad + r \dot{\phi} [-r \sin(\theta) \sin(\phi) \cos(\theta) \cos(\phi) + \sin(\theta) \cos(\phi) \cos(\theta) \sin(\phi)] \\
&= \dot{r} [\sin(\theta) \cos(\theta) \cos^2(\phi) + \sin(\theta) \cos(\theta) \sin^2(\phi) - \cos(\theta) \sin(\theta)] \\
&\quad + r \dot{\theta} [\cos^2(\theta) \cos^2(\phi) + \cos^2(\theta) \sin^2(\phi) + \sin^2(\theta)] \\
&\quad + r \dot{\phi} [-r \sin(\theta) \sin(\phi) \cos(\theta) \cos(\phi) + \sin(\theta) \sin(\phi) \cos(\theta) \cos(\phi)] \\
&= \dot{r} [\sin(\theta) \cos(\theta) - \cos(\theta) \sin(\theta)] \\
&\quad + r \dot{\theta} [\cos^2(\theta) + \sin^2(\theta)] \\
&= r \dot{\theta}
\end{aligned}$$

Wir schliessen mit \mathbf{e}_ϕ .

$$\begin{aligned}
v_\phi &= -\dot{x} \sin(\phi) + \dot{y} \cos(\phi) \quad (\text{G.1.12}) \\
&= -\left[\dot{r} \sin(\theta) \cos(\phi) + r \cos(\theta) \cos(\phi) \dot{\theta} - r \sin(\theta) \sin(\phi) \dot{\phi} \right] \sin(\phi) \\
&\quad + \left[\dot{r} \sin(\theta) \sin(\phi) + r \cos(\theta) \sin(\phi) \dot{\theta} + r \sin(\theta) \cos(\phi) \dot{\phi} \right] \cos(\phi) \\
&= \dot{r} [-\sin(\theta) \cos(\phi) \sin(\phi) + \sin(\theta) \sin(\phi) \cos(\phi)] \\
&\quad + r \dot{\theta} [-\cos(\theta) \cos(\phi) \sin(\phi) + \cos(\theta) \sin(\phi) \cos(\phi)] \\
&\quad + r \dot{\phi} [\sin(\theta) \sin(\phi) \sin(\phi) + \sin(\theta) \cos(\phi) \cos(\phi)] \\
&= r \dot{\phi} [\sin(\theta) \sin^2(\phi) + \sin(\theta) \cos^2(\phi)] \\
&= r \sin(\theta) \dot{\phi}
\end{aligned}$$

Zusammenfassend haben wir

$$\begin{aligned}
\mathbf{v} &= v_r \mathbf{e}_r + v_\theta \mathbf{e}_\theta + v_\phi \mathbf{e}_\phi \quad (\text{G.1.13}) \\
&= \dot{r} \mathbf{e}_r + r \dot{\theta} \mathbf{e}_\theta + r \sin(\theta) \dot{\phi} \mathbf{e}_\phi
\end{aligned}$$

G.2. Beschleunigung

Die Beschleunigung ist in kartesischen Koordinaten

$$\mathbf{a} = \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \begin{pmatrix} \frac{d^2 x}{dt^2} \\ \frac{d^2 y}{dt^2} \\ \frac{d^2 z}{dt^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \ddot{x} \\ \ddot{y} \\ \ddot{z} \end{pmatrix} = \ddot{x} \mathbf{e}_x + \ddot{y} \mathbf{e}_y + \ddot{z} \mathbf{e}_z \quad (\text{G.2.1})$$

Wir verwenden die Beziehungen

$$x = r \sin(\theta) \cos(\phi) \quad (\text{G.2.2})$$

$$y = r \sin(\theta) \sin(\phi) \quad (\text{G.2.3})$$

$$z = r \cos(\theta) \quad (\text{G.2.4})$$

und leiten sie zweimal ab. Wir erhalten aus

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \dot{r} \sin(\theta) \cos(\phi) + r \cos(\theta) \cos(\phi) \dot{\theta} - r \sin(\theta) \sin(\phi) \dot{\phi} \\ \dot{y} &= \dot{r} \sin(\theta) \sin(\phi) + r \cos(\theta) \sin(\phi) \dot{\theta} + r \sin(\theta) \cos(\phi) \dot{\phi} \\ \dot{z} &= \dot{r} \cos(\theta) - r \sin(\theta) \dot{\theta} \end{aligned}$$

die Gleichungen

$$\begin{aligned} \ddot{x} &= \ddot{r} \sin(\theta) \cos(\phi) + \dot{r} \cos(\theta) \cos(\phi) \dot{\theta} - \dot{r} \sin(\theta) \sin(\phi) \dot{\phi} \quad (\text{G.2.5}) \\ &\quad + \dot{r} \cos(\theta) \cos(\phi) \dot{\theta} - r \sin(\theta) \cos(\phi) \dot{\theta}^2 - r \cos(\theta) \sin(\phi) \dot{\phi} \dot{\theta} + r \cos(\theta) \cos(\phi) \ddot{\theta} \\ &\quad - \dot{r} \sin(\theta) \sin(\phi) \dot{\phi} - r \cos(\theta) \sin(\phi) \dot{\phi} \dot{\theta} - r \sin(\theta) \cos(\phi) \dot{\phi}^2 - r \sin(\theta) \sin(\phi) \ddot{\phi} \\ &= \ddot{r} \sin(\theta) \cos(\phi) \\ &\quad + \dot{r} \dot{\theta} [\cos(\theta) \cos(\phi) + \cos(\theta) \cos(\phi)] \\ &\quad + \dot{r} \dot{\phi} [-\sin(\theta) \sin(\phi) - \sin(\theta) \sin(\phi)] \\ &\quad + r \dot{\theta}^2 [-\sin(\theta) \cos(\phi)] \\ &\quad + r \dot{\phi} \dot{\theta} [-\cos(\theta) \sin(\phi) - \cos(\theta) \sin(\phi)] \\ &\quad + r \ddot{\theta} [\cos(\theta) \cos(\phi)] \\ &\quad + r \dot{\phi}^2 [-\sin(\theta) \cos(\phi)] \\ &\quad + r \ddot{\phi} [-\sin(\theta) \sin(\phi)] \\ &= \ddot{r} \sin(\theta) \cos(\phi) + 2\dot{r} \dot{\theta} \cos(\theta) \cos(\phi) - 2\dot{r} \dot{\phi} \sin(\theta) \sin(\phi) - r \dot{\theta}^2 \sin(\theta) \cos(\phi) \\ &\quad - 2r \dot{\phi} \dot{\theta} \cos(\theta) \sin(\phi) + r \ddot{\theta} \cos(\theta) \cos(\phi) - r \dot{\phi}^2 \sin(\theta) \cos(\phi) - r \ddot{\phi} \sin(\theta) \sin(\phi) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
\ddot{y} &= \ddot{r} \sin(\theta) \sin(\phi) + \dot{r} \cos(\theta) \sin(\phi) \dot{\theta} + \dot{r} \sin(\theta) \cos(\phi) \dot{\phi} \\
&\quad + \dot{r} \cos(\theta) \sin(\phi) \ddot{\theta} - r \sin(\theta) \sin(\phi) \dot{\theta}^2 + r \cos(\theta) \cos(\phi) \dot{\theta} \dot{\phi} + r \cos(\theta) \sin(\phi) \ddot{\theta} \\
&\quad + \dot{r} \sin(\theta) \cos(\phi) \dot{\phi} + r \cos(\theta) \cos(\phi) \dot{\theta} \dot{\phi} - r \sin(\theta) \sin(\phi) \dot{\phi}^2 + r \sin(\theta) \cos(\phi) \ddot{\phi} \\
&= \ddot{r} \sin(\theta) \sin(\phi) \\
&\quad + \dot{r} \dot{\theta} [\cos(\theta) \sin(\phi) + \cos(\theta) \sin(\phi)] \\
&\quad + \dot{r} \dot{\phi} [\sin(\theta) \cos(\phi) + \sin(\theta) \cos(\phi)] \\
&\quad - r \dot{\theta}^2 \sin(\theta) \sin(\phi) \\
&\quad + r \dot{\theta} \dot{\phi} [\cos(\theta) \cos(\phi) + \cos(\theta) \cos(\phi)] \\
&\quad + r \cos(\theta) \sin(\phi) \ddot{\theta} \\
&\quad - r \dot{\phi}^2 \sin(\theta) \sin(\phi) \\
&\quad + r \sin(\theta) \cos(\phi) \ddot{\phi} \\
&= \ddot{r} \sin(\theta) \sin(\phi) + 2 \dot{r} \dot{\theta} \cos(\theta) \sin(\phi) + 2 \dot{r} \dot{\phi} \sin(\theta) \cos(\phi) - r \dot{\theta}^2 \sin(\theta) \sin(\phi) \\
&\quad + 2 r \dot{\theta} \dot{\phi} \cos(\theta) \cos(\phi) + r \ddot{\theta} \cos(\theta) \sin(\phi) - r \dot{\phi}^2 \sin(\theta) \sin(\phi) + r \ddot{\phi} \sin(\theta) \cos(\phi)
\end{aligned} \tag{G.2.6}$$

sowie

$$\begin{aligned}
\ddot{z} &= \ddot{r} \cos(\theta) - \dot{r} \sin(\theta) \dot{\theta} \\
&\quad - \dot{r} \sin(\theta) \ddot{\theta} - r \cos(\theta) \dot{\theta}^2 - r \sin(\theta) \ddot{\theta} \\
&= \ddot{r} \cos(\theta) - 2 \dot{r} \sin(\theta) \dot{\theta} - r \cos(\theta) \dot{\theta} - r \sin(\theta) \ddot{\theta}
\end{aligned} \tag{G.2.7}$$

Wir setzen in die Gleichung G.2.1 die Gleichungen G.0.8, G.0.9, G.0.10, G.2.5, G.2.6 und G.2.7 ein und ordnen nach \mathbf{e}_r , \mathbf{e}_θ und \mathbf{e}_ϕ .

$$\begin{aligned}
\mathbf{a} &= \ddot{x} \mathbf{e}_x + \ddot{y} \mathbf{e}_y + \ddot{z} \mathbf{e}_z \\
&= \ddot{x} [\sin(\theta) \cos(\phi) \mathbf{e}_r + \cos(\theta) \cos(\phi) \mathbf{e}_\theta - \sin(\phi) \mathbf{e}_\phi] \\
&\quad + \ddot{y} [\sin(\theta) \sin(\phi) \mathbf{e}_r + \cos(\theta) \sin(\phi) \mathbf{e}_\theta + \cos(\phi) \mathbf{e}_\phi] \\
&\quad + \ddot{z} [\cos(\theta) \mathbf{e}_r - \sin(\theta) \mathbf{e}_\theta] \\
&= [\ddot{x} \sin(\theta) \cos(\phi) + \ddot{y} \sin(\theta) \sin(\phi) + \ddot{z} \cos(\theta)] \mathbf{e}_r \\
&\quad + [\ddot{x} \cos(\theta) \cos(\phi) + \ddot{y} \cos(\theta) \sin(\phi) - \ddot{z} \sin(\theta)] \mathbf{e}_\theta \\
&\quad + [-\ddot{x} \sin(\phi) + \ddot{y} \cos(\phi)] \mathbf{e}_\phi
\end{aligned} \tag{G.2.8}$$

Der Übersichtlichkeit halber berechnen wir nun die drei Komponenten \mathbf{e}_r , \mathbf{e}_θ und \mathbf{e}_ϕ getrennt. Wir beginnen mit \mathbf{e}_r .

$$a_r = \ddot{x} \sin(\theta) \cos(\phi) + \ddot{y} \sin(\theta) \sin(\phi) + \ddot{z} \cos(\theta) \quad (\text{G.2.9})$$

$$= \left[\ddot{r} \sin(\theta) \cos(\phi) + 2\dot{r}\dot{\theta} \cos(\theta) \cos(\phi) - 2\dot{r}\dot{\phi} \sin(\theta) \sin(\phi) - r\dot{\theta}^2 \sin(\theta) \cos(\phi) \right. \\ \left. - 2r\dot{\phi}\dot{\theta} \cos(\theta) \sin(\phi) + r\ddot{\theta} \cos(\theta) \cos(\phi) \right. \\ \left. - r\dot{\phi}^2 \sin(\theta) \cos(\phi) - r\ddot{\phi} \sin(\theta) \sin(\phi) \right] \sin(\theta) \cos(\phi) \quad (\text{G.2.10})$$

$$+ \left[\ddot{r} \sin(\theta) \sin(\phi) + 2\dot{r}\dot{\theta} \cos(\theta) \sin(\phi) + 2\dot{r}\dot{\phi} \sin(\theta) \cos(\phi) \right. \\ \left. - r\dot{\theta}^2 \sin(\theta) \sin(\phi) + 2r\dot{\theta}\dot{\phi} \cos(\theta) \cos(\phi) \right. \\ \left. + r \cos(\theta) \sin(\phi) \ddot{\theta} - r\dot{\phi}^2 \sin(\theta) \sin(\phi) + r\ddot{\phi} \sin(\theta) \cos(\phi) \right] \sin(\theta) \sin(\phi) \\ + \left[\ddot{r} \cos(\theta) - 2\dot{r}\dot{\theta} \sin(\theta) - r\dot{\theta}^2 \cos(\theta) - r\ddot{\theta} \sin(\theta) \right] \cos(\theta) \\ = \ddot{r} [\sin(\theta) \cos(\phi) \sin(\theta) \cos(\phi) + \sin(\theta) \sin(\phi) \sin(\theta) \sin(\phi) + \cos(\theta) \cos(\theta)] \\ + 2\dot{r}\dot{\theta} [\cos(\theta) \cos(\phi) \sin(\theta) \cos(\phi) + \cos(\theta) \sin(\phi) \sin(\theta) \sin(\phi) - \sin(\theta) \cos(\theta)] \\ + 2\dot{r}\dot{\phi} [-\sin(\theta) \sin(\phi) \sin(\theta) \cos(\phi) + \sin(\theta) \cos(\phi) \sin(\theta) \sin(\phi)] \\ + r\dot{\theta}^2 [-\sin(\theta) \cos(\phi) \sin(\theta) \cos(\phi) - \sin(\theta) \sin(\phi) \sin(\theta) \sin(\phi) - \cos(\theta) \cos(\theta)] \\ + 2r\dot{\theta}\dot{\phi} [-\cos(\theta) \sin(\phi) \sin(\theta) \cos(\phi) + \cos(\theta) \cos(\phi) \sin(\theta) \sin(\phi)] \\ + r\ddot{\theta} [\cos(\theta) \cos(\phi) \sin(\theta) \cos(\phi) + \cos(\theta) \sin(\phi) \sin(\theta) \sin(\phi) - \sin(\theta) \cos(\theta)] \\ + r\dot{\phi}^2 [-\sin(\theta) \cos(\phi) \sin(\theta) \cos(\phi) - \sin(\theta) \sin(\phi) \sin(\theta) \sin(\phi)] \\ + r\ddot{\phi} [-\sin(\theta) \sin(\phi) \sin(\theta) \cos(\phi) + \sin(\theta) \cos(\phi) \sin(\theta) \sin(\phi)] \\ = \ddot{r} [\sin^2(\theta) \cos^2(\phi) + \sin^2(\theta) \sin^2(\phi) + \cos^2(\theta)] \\ + 2\dot{r}\dot{\theta} [\cos(\theta) \sin(\theta) \cos^2(\phi) + \cos(\theta) \sin(\theta) \sin^2(\phi) - \sin(\theta) \cos(\theta)] \\ + 2\dot{r}\dot{\phi} [-\sin^2(\theta) \sin(\phi) \cos(\phi) + \sin^2(\theta) \cos(\phi) \sin(\phi)] \\ + r\dot{\theta}^2 [-\sin^2(\theta) \cos^2(\phi) - \sin^2(\theta) \sin^2(\phi) - \cos^2(\theta)] \\ + r\ddot{\theta} [\cos(\theta) \sin(\theta) \cos^2(\phi) + \cos(\theta) \sin(\theta) \sin^2(\phi) - \sin(\theta) \cos(\theta)] \\ + r\dot{\phi}^2 [-\sin^2(\theta) \cos^2(\phi) - \sin^2(\theta) \sin^2(\phi)] \\ + r\ddot{\phi} [-\sin^2(\theta) \sin(\phi) \cos(\phi) + \sin^2(\theta) \cos(\phi) \sin(\phi)] \\ = \ddot{r} [\sin^2(\theta) + \cos^2(\theta)] \\ + 2\dot{r}\dot{\theta} [\cos(\theta) \sin(\theta) - \sin(\theta) \cos(\theta)] \\ + r\dot{\theta}^2 [-\sin^2(\theta) - \cos^2(\theta)] \\ + r\ddot{\theta} [\cos(\theta) \sin(\theta) - \sin(\theta) \cos(\theta)] \\ + r\dot{\phi}^2 [-\sin^2(\theta)] \\ = \ddot{r} - r\dot{\theta}^2 - r \sin^2(\theta) \dot{\phi}^2$$

und

$$\begin{aligned}
a_\theta &= \ddot{x} \cos(\theta) \cos(\phi) + \ddot{y} \cos(\theta) \sin(\phi) - \ddot{z} \sin(\theta) \quad (\text{G.2.11}) \\
&= \left[\ddot{r} \sin(\theta) \cos(\phi) + 2\dot{r}\dot{\theta} \cos(\theta) \cos(\phi) - 2\dot{r}\dot{\phi} \sin(\theta) \sin(\phi) - r\dot{\theta}^2 \sin(\theta) \cos(\phi) \right. \\
&\quad \left. - 2r\dot{\phi}\dot{\theta} \cos(\theta) \sin(\phi) + r\ddot{\theta} \cos(\theta) \cos(\phi) - r\dot{\phi}^2 \sin(\theta) \cos(\phi) - r\ddot{\phi} \sin(\theta) \sin(\phi) \right] \cos(\theta) \cos(\phi) \\
&\quad + \left[\ddot{r} \sin(\theta) \sin(\phi) + 2\dot{r}\dot{\theta} \cos(\theta) \sin(\phi) + 2\dot{r}\dot{\phi} \sin(\theta) \cos(\phi) - r\dot{\theta}^2 \sin(\theta) \sin(\phi) \right. \\
&\quad \left. + 2r\dot{\phi}\dot{\theta} \cos(\theta) \cos(\phi) + r\ddot{\theta} \cos(\theta) \sin(\phi) - r\dot{\phi}^2 \sin(\theta) \sin(\phi) + r\ddot{\phi} \sin(\theta) \cos(\phi) \right] \cos(\theta) \sin(\phi) \\
&\quad - \left[\ddot{r} \cos(\theta) - 2\dot{r}\dot{\theta} \sin(\theta) - r\dot{\theta} \cos(\theta) - r\ddot{\theta} \sin(\theta) \right] \sin(\theta) \\
&= \ddot{r} [\sin(\theta) \cos(\phi) \cos(\theta) \cos(\phi) + \sin(\theta) \sin(\phi) \cos(\theta) \sin(\phi) - \cos(\theta) \sin(\theta)] \\
&\quad + 2\dot{r}\dot{\theta} [\cos(\theta) \cos(\phi) \cos(\theta) \cos(\phi) + \cos(\theta) \sin(\phi) \cos(\theta) \sin(\phi) + \sin(\theta) \sin(\theta)] \\
&\quad + 2\dot{r}\dot{\phi} [-\sin(\theta) \sin(\phi) \cos(\theta) \cos(\phi) + \sin(\theta) \cos(\phi) \cos(\theta) \sin(\phi)] \\
&\quad + r\dot{\theta}^2 [-\sin(\theta) \cos(\phi) \cos(\theta) \cos(\phi) - \sin(\theta) \sin(\phi) \cos(\theta) \sin(\phi) + \cos(\theta) \sin(\theta)] \\
&\quad + 2r\dot{\phi}\dot{\theta} [-\cos(\theta) \sin(\phi) \cos(\theta) \cos(\phi) + \cos(\theta) \cos(\phi) \cos(\theta) \sin(\phi)] \\
&\quad + r\ddot{\theta} [\cos(\theta) \cos(\phi) \cos(\theta) \cos(\phi) + \cos(\theta) \sin(\phi) \cos(\theta) \sin(\phi) + \sin(\theta) \sin(\theta)] \\
&\quad + r\dot{\phi}^2 [-\sin(\theta) \cos(\phi) \cos(\theta) \cos(\phi) - \sin(\theta) \sin(\phi) \cos(\theta) \sin(\phi)] \\
&\quad + r\ddot{\phi} [-\sin(\theta) \sin(\phi) \cos(\theta) \cos(\phi) + \sin(\theta) \cos(\phi) \cos(\theta) \sin(\phi)] \\
&= \ddot{r} [\sin(\theta) \cos(\theta) \cos^2(\phi) + \sin(\theta) \cos(\theta) \sin^2(\phi) - \cos(\theta) \sin(\theta)] \\
&\quad + 2\dot{r}\dot{\theta} [\cos^2(\theta) \cos^2(\phi) + \cos^2(\theta) \sin^2(\phi) + \sin^2(\theta)] \\
&\quad + r\dot{\theta}^2 [-\sin(\theta) \cos(\theta) \cos^2(\phi) - \sin(\theta) \cos(\theta) \sin^2(\phi) + \cos(\theta) \sin(\theta)] \\
&\quad + r\ddot{\theta} [\cos^2(\theta) \cos^2(\phi) + \cos^2(\theta) \sin^2(\phi) + \sin^2(\theta)] \\
&\quad + r\dot{\phi}^2 [-\sin(\theta) \cos(\theta) \cos^2(\phi) - \sin(\theta) \cos(\theta) \sin^2(\phi)] \\
&= \ddot{r} [\sin(\theta) \cos(\theta) - \cos(\theta) \sin(\theta)] \\
&\quad + 2\dot{r}\dot{\theta} [\cos^2(\theta) + \sin^2(\theta)] \\
&\quad + r\dot{\theta}^2 [-\sin(\theta) \cos(\theta) + \cos(\theta) \sin(\theta)] \\
&\quad + r\ddot{\theta} [\cos^2(\theta) + \sin^2(\theta)] \\
&\quad - r\dot{\phi}^2 [\sin(\theta) \cos(\theta)] \\
&= 2\dot{r}\dot{\theta} + r\ddot{\theta} - r \sin(\theta) \cos(\theta) \dot{\phi}^2
\end{aligned}$$

und schliesslich

$$\begin{aligned}
 a_\phi &= -\ddot{x} \sin(\phi) + \ddot{y} \cos(\phi) & (G.2.12) \\
 &= -\left[\ddot{r} \sin(\theta) \cos(\phi) + 2\dot{r}\dot{\theta} \cos(\theta) \cos(\phi) - 2\dot{r}\dot{\phi} \sin(\theta) \sin(\phi) - r\dot{\theta}^2 \sin(\theta) \cos(\phi) \right. \\
 &\quad \left. - 2r\dot{\phi}\dot{\theta} \cos(\theta) \sin(\phi) + r\ddot{\theta} \cos(\theta) \cos(\phi) - r\dot{\phi}^2 \sin(\theta) \cos(\phi) - r\ddot{\phi} \sin(\theta) \sin(\phi) \right] \sin(\phi) \\
 &\quad + \left[\ddot{r} \sin(\theta) \sin(\phi) + 2\dot{r}\dot{\theta} \cos(\theta) \sin(\phi) + 2\dot{r}\dot{\phi} \sin(\theta) \cos(\phi) - r\dot{\theta}^2 \sin(\theta) \sin(\phi) \right. \\
 &\quad \left. + 2r\dot{\phi}\dot{\theta} \cos(\theta) \cos(\phi) + r\ddot{\theta} \cos(\theta) \sin(\phi) - r\dot{\phi}^2 \sin(\theta) \sin(\phi) + r\ddot{\phi} \sin(\theta) \cos(\phi) \right] \cos(\phi) \\
 &= \ddot{r} [-\sin(\theta) \cos(\phi) \sin(\phi) + \sin(\theta) \sin(\phi) \cos(\phi)] \\
 &\quad + 2\dot{r}\dot{\theta} [-\cos(\theta) \cos(\phi) \sin(\phi) + \cos(\theta) \sin(\phi) \cos(\phi)] \\
 &\quad + 2\dot{r}\dot{\phi} [\sin(\theta) \sin(\phi) \sin(\phi) + \sin(\theta) \cos(\phi) \cos(\phi)] \\
 &\quad + r\dot{\theta}^2 [\sin(\theta) \cos(\phi) \sin(\phi) - \sin(\theta) \sin(\phi) \cos(\phi)] \\
 &\quad + 2r\dot{\phi}\dot{\theta} [\cos(\theta) \sin(\phi) \sin(\phi) + \cos(\theta) \cos(\phi) \cos(\phi)] \\
 &\quad + r\ddot{\theta} [-\cos(\theta) \cos(\phi) \sin(\phi) + \cos(\theta) \sin(\phi) \cos(\phi)] \\
 &\quad + r\dot{\phi}^2 [\sin(\theta) \cos(\phi) \sin(\phi) - \sin(\theta) \sin(\phi) \cos(\phi)] \\
 &\quad + r\ddot{\phi} [\sin(\theta) \sin(\phi) \sin(\phi) + \sin(\theta) \cos(\phi) \cos(\phi)] \\
 &= + 2\dot{r}\dot{\phi} [\sin(\theta) \sin^2(\phi) + \sin(\theta) \cos^2(\phi)] \\
 &\quad + 2r\dot{\phi}\dot{\theta} [\cos(\theta) \sin^2(\phi) + \cos(\theta) \cos^2(\phi)] \\
 &\quad + r\ddot{\phi} [\sin(\theta) \sin^2(\phi) + \sin(\theta) \cos^2(\phi)] \\
 &= + 2\dot{r}\dot{\phi} \sin(\theta) + 2r\dot{\phi}\dot{\theta} \cos(\theta) + r\ddot{\phi} \sin(\theta) \\
 &= [r\ddot{\phi} + 2\dot{r}\dot{\phi}] \sin(\theta) + 2r\dot{\phi}\dot{\theta} \cos(\theta)
 \end{aligned}$$

Zusammenfassend haben wir

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a} &= a_r \mathbf{e}_r + a_\theta \mathbf{e}_\theta + a_\phi \mathbf{e}_\phi & (G.2.13) \\
 &= \left[\ddot{r} - r\dot{\theta}^2 - r\sin^2(\theta)\dot{\phi}^2 \right] \mathbf{e}_r \\
 &\quad + \left[2\dot{r}\dot{\theta} + r\ddot{\theta} - r\sin(\theta)\cos(\theta)\dot{\phi}^2 \right] \mathbf{e}_\theta \\
 &\quad + \left[(r\ddot{\phi} + 2\dot{r}\dot{\phi}) \sin(\theta) + 2r\dot{\phi}\dot{\theta} \cos(\theta) \right] \mathbf{e}_\phi
 \end{aligned}$$

G.2.1. Interpretation

Wir teilen die Beschleunigung in drei Komponenten auf

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_p + \mathbf{a}_z + \mathbf{a}_c \quad (G.2.14)$$

Dies ist in der angegebenen Reihenfolge die Parallelbeschleunigung, die den Betrag der Geschwindigkeit erhöht, die Zentripetalbeschleunigung und die Coriolis-Beschleunigung.

Im Einzelnen haben wir

$$\mathbf{a}_p = \ddot{r}\mathbf{e}_r + r\ddot{\theta}\mathbf{e}_\theta + r\sin(\theta)\ddot{\phi}\mathbf{e}_\phi \quad (\text{G.2.15})$$

$$\mathbf{a}_z = -r\left[\dot{\theta}^2 + \sin^2(\theta)\dot{\phi}^2\right]\mathbf{e}_r - r\sin(\theta)\cos(\theta)\dot{\phi}^2\mathbf{e}_\theta \quad (\text{G.2.16})$$

$$\mathbf{a}_c = 2\dot{r}\dot{\theta}\mathbf{e}_\theta + 2\left[\dot{r}\sin(\theta) + r\dot{\theta}\cos(\theta)\right]\dot{\phi}\mathbf{e}_\phi \quad (\text{G.2.17})$$

H. Berechnungen in ebenen schiefwinkligen Dreiecken

(Siehe Bronstein, Taschenbuch der Mathematik [Bro+08, pp. 146])

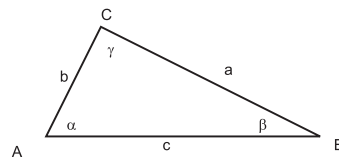


Abb. H.1.: DREIECK

halber Dreiecksumfang $s = \frac{a+b+c}{2}$

Radius des Umkreises $R = \frac{a}{2 \sin \alpha} = \frac{b}{2 \sin \beta} = \frac{c}{2 \sin \gamma}$

Radius des Inkreises $r = \sqrt{\frac{(s-a)(s-b)(s-c)}{s}} = s \tan \frac{\alpha}{2} \tan \frac{\beta}{2} \tan \frac{\gamma}{2} = 4R \sin \frac{\alpha}{2} \sin \frac{\beta}{2} \sin \frac{\gamma}{2}$

Flächeninhalt $S = \frac{1}{2}ab \sin \gamma = 2R^2 \sin \alpha \sin \beta \sin \gamma = rs = \sqrt{s(s-a)(s-b)(s-c)}$

Sinussatz $\frac{a}{\sin \alpha} = \frac{b}{\sin \beta} = \frac{c}{\sin \gamma} = 2R$
 R ist der Umkreisradius

Projektionssatz $c = a \cos \beta + b \cos \alpha$

Kosinussatz oder Satz des Pythagoras im schiefwinkligen Dreieck $c^2 = a^2 + b^2 - 2ab \cos \gamma$

Mollweidsche Gleichungen $(a+b) \sin \frac{\gamma}{2} = c \cos \left(\frac{\alpha-\beta}{2} \right)$
 $(a-b) \cos \frac{\gamma}{2} = c \sin \left(\frac{\alpha-\beta}{2} \right)$

Tangenssatz $\frac{a+b}{a-b} = \frac{\tan \frac{\alpha+\beta}{2}}{\tan \frac{\alpha-\beta}{2}}$

Halbwinkelsatz $\tan \frac{\alpha}{2} = \sqrt{\frac{(s-b)(s-c)}{s(s-a)}}$

Tangensformeln $\tan \alpha = \frac{a \sin \beta}{c - a \cos \beta} = \frac{a \sin \gamma}{b - a \cos \gamma}$

Beziehungen für halbe Winkel $\sin \frac{\alpha}{2} = \sqrt{\frac{(s-b)(s-c)}{bc}}$
 $\cos \frac{\alpha}{2} = \sqrt{\frac{s(s-a)}{bc}}$

(Siehe Bronstein, Taschenbuch der Mathematik [Bro+08, pp. 148])

	gegeben	Formeln
1.	1 Seite und 2 Winkel (a, α, β)	$\gamma = \pi - \alpha - \beta, b = \frac{a \sin \beta}{\sin \alpha}, c = \frac{a \sin \gamma}{\sin \alpha}, S = \frac{1}{2} ab \sin \gamma$
2.	2 Seiten und der eingeschlossene Winkel (a, b, γ)	$\tan \frac{\alpha - \beta}{2} = \frac{a - b}{a + b} \cot \frac{\gamma}{2}, \frac{\alpha + \beta}{2} = \frac{\pi}{2} - \frac{\gamma}{2}$ α und β werden aus $\alpha + \beta$ und $\alpha - \beta$ berechnet. $c = \frac{a \sin \gamma}{\sin \alpha}, S = \frac{1}{2} ab \sin \gamma$
3.	2 Seiten und der einer von ihnen gegenüberliegende Winkel (a, b, α)	$\sin \beta = \frac{b \sin \alpha}{a}$ Für $a \geq b$ ist $\beta < \frac{\pi}{2}$ und eindeutig bestimmt. Für $a < b$ sind die folgenden Fälle möglich: <ol style="list-style-type: none"> 1. β hat für $b \sin \alpha < a$ zwei Werte $\beta_2 = \pi - \beta_1$ 2. β hat genau einen Wert ($\frac{\pi}{2}$) für $b \sin \alpha = a$ 3. Für $b \sin \alpha > a$ ist es unmöglich, ein DREIECK zu konstruieren. $\gamma = \pi - \alpha - \beta, c = \frac{a \sin \gamma}{\sin \alpha}, S = \frac{1}{2} ab \sin \gamma$
4.	3 Seiten (a, b, c)	$r = \sqrt{\frac{(s-a)(s-b)(s-c)}{s}}, \tan \frac{\alpha}{2} = \frac{r}{s-a}, \tan \frac{\beta}{2} = \frac{r}{s-b},$ $\tan \frac{\gamma}{2} = \frac{r}{s-c}, S = rs = \sqrt{s(s-a)(s-b)(s-c)}$

Tab. H.1.: Formeln für schiefwinklige ebene Dreiecke

I. Mittelung über den Stossquerschnitt

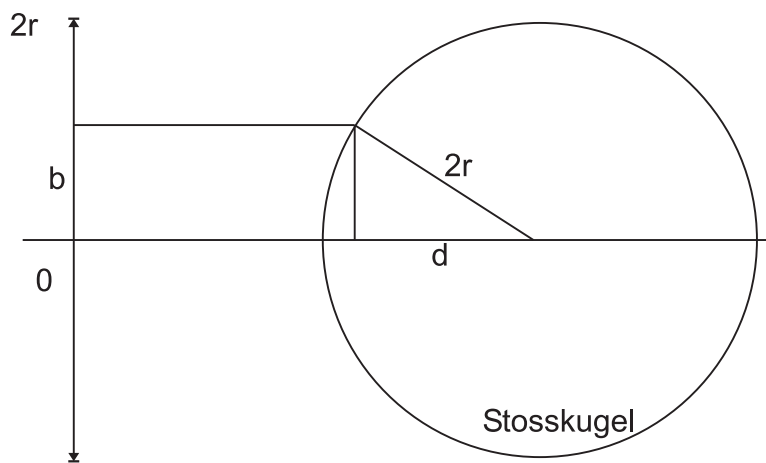


Abb. I.1.: Mittelung über den Stossquerschnitt

Bei jedem Stoss wird der Impuls um die Strecke d weiter transportiert (Siehe Abbildung I.1). Bei einem zentralen Stoss ist $d = 2r$, bei einem Stoss mit dem Stossparameter $b = 2r$ ist $d = 0$. d hängt wie folgt von b ab:

$$d^2 = (2r)^2 - b^2 = 4r^2 - b^2 \quad (\text{I.0.1})$$

Bei der Mittelung berücksichtigen wir die Zylindersymmetrie

$$\begin{aligned} \langle d \rangle &= \frac{1}{\pi(2r)^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2r} d(b) b \, db \, d\phi \\ &= \frac{1}{4\pi r^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2r} \sqrt{4r^2 - b^2} b \, db \, d\phi \\ &= \frac{2\pi}{4\pi r^2} \int_0^{2r} \sqrt{4r^2 - b^2} b \, db \\ &= \frac{1}{2r^2} \int_0^{2r} \sqrt{4r^2 - b^2} b \, db \end{aligned}$$

Dieses Integral kann mit der Substitution

$$x^2 = 4r^2 - b^2$$

und damit

$$2x \, dx = -2b \, db$$

gelöst werden. Die Grenzen transformieren sich wie $0 \rightarrow 2r$ und $2r \rightarrow 0$.

$$\begin{aligned}\langle d \rangle &= \frac{1}{2r^2} \int_0^{2r} \sqrt{4r^2 - b^2} \, b \, db \\ &= -\frac{1}{2r^2} \int_{2r}^0 x \, x \, dx \\ &= \frac{1}{2r^2} \int_0^{2r} x \, x \, dx \\ &= \frac{1}{2r^2} \frac{1}{3} (2r)^3 \\ &= \frac{4}{3} r\end{aligned}\tag{I.0.2}$$

J. Umrechnung der Lösungen des gedämpften harmonischen Oszillators

Die Lösungen für den Fall $\omega_0^2 > \frac{b^2}{4m^2}$ sind

$$x(t) = e^{-\frac{b}{2m}t} \left(A_{0,1} e^{it\sqrt{\omega_0^2 - \frac{b^2}{4m^2}}} + A_{0,2} e^{-it\sqrt{\omega_0^2 - \frac{b^2}{4m^2}}} \right) \quad (\text{J.0.1})$$

Mit den Abkürzungen $B = b/(2m)$ sowie $\omega' = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{b^2}{4m^2}}$ lautet die Gleichung (J.0.1)

$$x(t) = e^{-Bt} (A_{0,1} e^{i\omega' t} + A_{0,2} e^{-i\omega' t}) \quad (\text{J.0.2})$$

in der komplexen Schreibweise. Hier sind sowohl der Imaginärteil

$$x_i(t) = e^{-Bt} (A_{0,1} - A_{0,2}) \sin(\omega' t)$$

wie auch der Realteil

$$x_r(t) = e^{-Bt} (A_{0,1} + A_{0,2}) \cos(\omega' t)$$

Lösungen. Die vollständig geschriebene Lösung ist dann

$$x(t) = x_i(t) + x_r(t) = e^{-Bt} [(A_{0,1} - A_{0,2}) \sin(\omega' t) + (A_{0,1} + A_{0,2}) \cos(\omega' t)] \quad (\text{J.0.3})$$

Andererseits würde die Lösung mit cos geschrieben

$$x(t) = A_0 e^{-Bt} \cos(\omega' t + \delta) \quad (\text{J.0.4})$$

lauten. Hier sind sin und cos in der Phase δ versteckt. Den gemeinsamen Faktor e^{-Bt} können wir für die Umrechnung weglassen.

$$x(t) = A_0 e^{-Bt} [\cos(\omega' t) \cos(\delta) - \sin(\omega' t) \sin(\delta)] \quad (\text{J.0.5})$$

Wir vergleichen in den Gleichungen (J.0.3) und (J.0.5) die Vorfaktoren von sin und cos und erhalten

$$A_0 \cos(\delta) = A_{0,1} + A_{0,2} \quad (\text{J.0.6})$$

$$-A_0 \sin(\delta) = A_{0,1} - A_{0,2} \quad (\text{J.0.7})$$

Indem wir in Gleichung (J.0.6) die negierte zweite Zeile durch die erste teilen

bekommen wir

$$\tan(\delta) = \frac{A_{0,2} - A_{0,1}}{A_{0,2} + A_{0,1}} \quad (\text{J.0.8})$$

Quadrieren wir in Gleichung (J.0.6) beide Zeilen und addieren sie, erhalten wir

$$A_0^2 \cos^2(\delta) + A_0^2 \sin^2(\delta) = A_0^2 = (A_{0,1} + A_{0,2})^2 + (A_{0,1} - A_{0,2})^2 = 2(A_{0,1}^2 + A_{0,2}^2) \quad (\text{J.0.9})$$

oder, indem wir die positive Lösung verwenden,

$$A_0 = \sqrt{2} \sqrt{A_{0,1}^2 + A_{0,2}^2} \quad (\text{J.0.10})$$

K. Umrechnung von thermodynamischen Funktionen

(Siehe Handbook of Chemistry and Physics [WA80, pp. D-120])
Die folgenden Funktionen werden betrachtet:

p Druck

V Volumen

T Temperatur

ν Molzahl

S Entropie

U innere Energie

$c_{p,mol}$ molare Wärmekapazität bei konstantem Druck

α isobarer Volumenausdehnungskoeffizient

κ isotherme Kompressibilität

$H = U + pV$ Enthalpie

$F = U - TS$ freie Energie

$G = H - TS$ freie Enthalpie

Aus den folgenden Tabellen können die ersten Ableitungen von p , V , T , U , S , H , F und G als Funktion von $(\partial V/\partial T)_p$, $(\partial V/\partial p)_T$ und $(\partial H/\partial T)_p$ berechnet werden. Diese Größen können gemessen werden:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{isobare Volumenkompressibilität (K.0.1)}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad \text{isotherme Kompressibilität (K.0.2)}$$

$$\nu c_{p,mol} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{molare Wärmekapazität bei konstantem Druck (K.0.3)}$$

Beispiel:

Wir wollen $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$ als Funktion von T , p und V berechnen.

- In der Zeile **Konstante** geht man zu S . Am Kreuzungspunkt mit der Zeile **(Differential)** H findet man $-V\nu c_{p,mol}/T$.

- In der Zeile **Konstante** geht man zu S . Am Kreuzungspunkt mit der Zeile (**Differential**) p findet man $-\nu c_{p,mol}/T$.

- Das Resultat erhält man mit

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \frac{-V\nu c_{p,mol}/T}{-\nu c_{p,mol}/T} = V$$

Wir wollen $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ als Funktion von T , p und V berechnen.

- In der Zeile **Konstante** geht man zu T . Am Kreuzungspunkt mit der Zeile (**Differential**) S findet man $(\partial V/\partial T)_p$.

- In der Zeile **Konstante** geht man zu T . Am Kreuzungspunkt mit der Zeile (**Differential**) V findet man $-(\partial V/\partial p)_T$.

- Das Resultat erhält man mit

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

	Konstanten	
Differenzial	T	p
T	0	1
p	-1	0
V	$-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
S	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$	$\frac{\nu c_{p,mol}}{T}$
U	$T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$	$\nu c_{p,mol} - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
H	$-V + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$	$\nu c_{p,mol}$
F	$p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$	$-S - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
G	$-V$	$-S$

Tab. K.1.: Thermodynamische Relationen I

	Konstante
Differenzial	V
T	$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$
p	$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
V	0
S	$\left(\frac{1}{T}\right) \left[\nu c_{p,mol} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \right]$
U	$\nu c_{p,mol} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2$
H	$\nu c_{p,mol} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 - V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
F	$-S \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$
G	$-V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - S \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

Tab. K.2.: Thermodynamische Relationen II

	Konstante
Differenzial	S
T	$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$
p	$-\frac{\nu c_{p,mol}}{T}$
V	$\left(-\frac{1}{T}\right) \left[\nu c_{p,mol} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \right]$
S	0
U	$\left(\frac{p}{T}\right) \left[\nu c_{p,mol} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \right]$
H	$-\frac{V \nu c_{p,mol}}{T}$
F	$\left(\frac{1}{T}\right) \left[p \nu c_{p,mol} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + p T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 + T S \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right]$
G	$\left(-\frac{1}{T}\right) \left[\nu c_{p,mol} V - T S \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right]$

Tab. K.3.: Thermodynamische Relationen III

	Konstante
Differenzial	U
T	$-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$
p	$-\nu c_{p,mol} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$
V	$-\nu c_{p,mol} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2$
S	$\left(-\frac{p}{T} \right) \left[\nu c_{p,mol} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \right]$
U	0
H	$-V \left[\nu c_{p,mol} - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] - p \left[\nu c_{p,mol} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \right]$
F	$p \left[\nu c_{p,mol} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \right] + S \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right]$
G	$-V \left[\nu c_{p,mol} - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] + S \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right]$

Tab. K.4.: Thermodynamische Relationen IV

	Konstante
Differenzial	H
T	$V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$
p	$-\nu c_{p,mol}$
V	$-\nu c_{p,mol} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 + V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$
S	$\frac{V \nu c_{p,mol}}{T}$
U	$V \left[\nu c_{p,mol} - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left[\nu c_{p,mol} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \right] \right]$
H	0
F	$-\left[S + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] \times \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - p \nu c_{p,mol} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right]$
G	$-V \nu c_{p,mol} - V S + T S \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

Tab. K.5.: Thermodynamische Relationen V

	Konstanten
Differenzial	F
T	$-p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$
p	$S + p - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$
V	$S \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$
S	$\left(-\frac{1}{T} \right) \left[p \nu c_{p,mol} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + pT \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 + TS \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]$
U	$-p \left[\nu c_{p,mol} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \right] - S \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right]$
H	$\left[S + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] \times \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - p \nu c_{p,mol} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right]$
F	0
G	$S \left[V + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] + pV \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

Tab. K.6.: Thermodynamische Relationen VI

	Konstanten
Differenzial	G
T	V
p	S
V	$V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + S \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$
S	$\left(\frac{1}{T} \right) \left[\nu c_{p,mol} V - TS \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]$
U	$V \left[\nu c_{p,mol} - p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] - S \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right]$
H	$V \nu c_{p,mol} + VS - TS \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$
F	$-S \left[V + p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] + pV \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$
G	0

Tab. K.7.: Thermodynamische Relationen VII

Versuchsliste

1. Versuch Umwandlung von Energie in Wärme	11
--	----

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Wahrscheinlichkeitsdichte und Energieintervall	13
2.2.	Berechnung des Impulsübertrages auf die Wand	20
2.3.	Mechanische Arbeit und Wärmezufuhr erhöhen die innere Energie U	22
2.4.	Zustandsdiagramm $T(p, V)$ für das ideale Gas und adiabatische Änderungen für die Anzahl Freiheitsgrade $f = 3, f = 5, f = 6$ und $f = 20$	27
2.5.	Doppelt logarithmische Darstellung des Zustandsdiagramms $T(p, V)$ für das ideale Gas und adiabatische Änderungen für die Anzahl Freiheitsgrade $f = 3, f = 5, f = 6$ und $f = 20$	28
2.6.	Darstellung der häufigsten Typen von Zustandsänderungen	28
2.7.	Berechnung der Anzahl Vektoren in einem Geschwindigkeitsinter- vall	30
2.8.	Maxwell-Boltzmann-Verteilung für Wasserstoff H_2	31
2.9.	Kollision von Molekülen	33
2.10.	Brownsche Bewegung	36
2.11.	Diffusion: Teilchenströme nach links und rechts	39
2.12.	Teilchenströme bei Gravitation und Diffusion	42
2.13.	Arbeitszyklus eines Ottomotors	43
2.14.	Wärmestrom vom Wärmebad mit mechanischer Arbeit	44
2.15.	Schematische Funktion einer Carnot-Maschine	47
2.16.	Arbeitsdiagramm der Carnot-Maschine	47
2.17.	Mechanismus der Wärmeleitung in Isolatoren	49
2.18.	Wärmeleitung durch einen Stab	50
2.19.	Wärmeübergang zwischen zwei Körpern	51
2.20.	Anzahl Moleküle, die auf eine Fläche treffen	52
2.21.	Anzahl Atome auf einer Kugelfläche	53
2.22.	Reusenmaschine (analog zur Fischreuse)	55
2.23.	Reusenmaschine mit Dämpfung	56
2.24.	Ratschenmaschine nach Feynman	56
2.25.	Perpetuum Mobile mit Wechselstrom-Elektromotor	57
2.26.	Perpetuum Mobile zweiter Art mit idealer Diode.	57
2.27.	Überströmversuch	58
2.28.	Wahrscheinlichkeit von Makrozustände	61
2.29.	Ort x und Impuls p eines Teilchens	62
2.30.	Phasenraum eines Teilchens in einer eindimensionalen Welt.	62
2.31.	Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen in einem Volumen zu finden	63
2.32.	Skizze zweier thermodynamischer Systeme A und A' im Kontakt.	67
2.33.	Breite der Verteilungsfunktion	68
2.34.	Überströmversuch	70
2.35.	$p(E)$ und $\ln(p(E))$ für $\lambda = 0.001$ and $\tilde{E} = 2500$	76

2.36.	Gekoppeltes Systems, das durch einen Kolben getrennt ist	80
2.37.	Skizze einer Apparatur zur Messung der Entropie	82
2.38.	Entropiedifferenzmessung	83
2.39.	Entropiedifferenzmessung	83
2.40.	Entropiedifferenzmessung	83
2.41.	Mischung	87
2.42.	Teilen eines thermodynamischen Systems	90
2.43.	Eselsbrücke für thermodynamische Potentiale	97
2.44.	Die Maxwellrelation $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$	99
2.45.	Die Maxwellrelation $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$	99
2.46.	Die Maxwellrelation $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$	99
2.47.	Die Maxwellrelation $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$	99
2.48.	Federpendel ohne und mit Gravitationsfeld	100
2.49.	Einfluss der Gravitation auf die potentielle Energie beim Feder- Masse-Pendel.	101
2.50.	Geschwindigkeit der Impulsübertragung	109
2.51.	Isothermen von CO_2	111
2.52.	Vp -Diagramm	112
2.53.	Maxwellsche Konstruktion	112
2.54.	Amagat-Diagramm oder $pV(p)$ -Diagramm.	115
2.55.	Überströmversuch	116
2.56.	Modifizierter Überströmversuch	119
2.57.	Bewegung der Masse M durch die poröse Membran	119
2.58.	Kurven konstanter Enthalpie H	122
2.59.	Luftverflüssigung nach dem Linde-Verfahren	124
2.60.	Temperaturverlauf des Virialkoeffizienten $B_2(T)$	126
2.61.	Oberflächenspannung und potentielle Energie	127
2.62.	ZUSTANDSDIAGRAMM von Wasser	128
2.63.	Carnot-Prozess mit verdampfender Flüssigkeit	129
2.64.	Arrhenius-Darstellung des Dampfdrucks	131
2.65.	Reversible Entmischung mit teildurchlässigen Membranen	134
2.66.	Zweiphasensystem als System zweier Komponenten	140
2.67.	ΔH aus der ARRHENIUS-DARSTELLUNG	145
2.68.	Reaktionskoordinaten	146
2.69.	Pfeffersche Zelle	147
2.70.	Freie Enthalpie G als Funktion der Temperatur bei Mischungen	148
2.71.	Stabilitätsbedingung für die freie Enthalpie	148
2.72.	Mischungslücke	149
2.73.	Hebelgesetz für Phasendiagramme	149
2.74.	Phasendiagramm für beliebig mischbare Substanzen	150
2.75.	Mischung mit azeotropem Punkt	151
2.76.	Rückläufige Kondensation	152
2.77.	Binäre Mischung mit einer Mischungslücke	152
2.78.	Entmischung an der Mischungslücke	153
2.79.	Links: Mischungslücke bei hohen Temperaturen, Rechts Mischungs- lücke in einem begrenzten Temperaturbereich (Bsp: Nikotin).	153
2.80.	Phasendiagramm mit einem eutektischen Punkt	154

2.81.	Wege durch die Phasendiagramme	154
2.82.	Alternative Lage der Grenzlinien (Vergleich zu Abbildung 2.80) . .	155
2.83.	Phasendiagramm mit unmischbarer fester Phase	155
2.84.	Phasendiagramm mit chemischer Verbindung	156
2.85.	Phasendiagramm mit 2 Tripelpunkten	156
C.1.	Gradient als Richtung der stärksten Steigung	178
C.2.	Vektorfeld mit Umrandung	179
C.3.	Drehung eines schwimmenden Klotzes, Rotation	180
F.1.	Kartesisches, zylindrisches und sphärisches Koordinatensystem . .	191
F.2.	Umrechnung der Koordinaten	193
G.1.	Mitgeführtes Koordinatensystem	195
G.2.	Betrachtung in der xy -Ebene für \mathbf{e}_ϕ	196
G.3.	Betrachtung in der ρz -Ebene zur Bestimmung von \mathbf{e}_r und \mathbf{e}_θ . . .	196
H.1.	DREIECK	207
I.1.	Mittelung über den Stossquerschnitt	209

Tabellenverzeichnis

2.1.	Vergleich der Kelvin mit der Celsius-Skala	16
2.2.	Anzahl Freiheitsgrade	17
2.3.	Bedeutung der Symbole im ersten Hauptsatz	23
2.4.	Typische Zustandsänderungen	28
2.5.	Druckarbeit bei typischen Zustandsänderungen	29
2.6.	Kompressionsverhältnis und Wirkungsgrade	46
2.7.	Mikrozustände von 3 Teilchen	58
2.8.	Drei Mikrozustände, die einen Makrozustand bilden	59
2.9.	Makrozustände beim Überströmversuch mit drei Teilchen	59
2.10.	Binominalverteilung, 2 Kompartimente und 2-4 Teilchen	60
2.11.	Makrozustände bei drei Teilchen und zwei Zuständen	60
2.12.	Unterscheidung von reversiblen und irreversiblen Prozessen	66
2.13.	Gültigkeit der statistischen Beschreibung	67
2.14.	Wahrscheinlichkeiten und Entropien	70
2.15.	Beispiele für verallgemeinerte Kräfte	78
2.16.	Extensive und intensive Variablen	90
2.17.	Tabelle einiger Inversionstemperaturen T_i	122
2.18.	Vergleich der Virialkoeffizienten des idealen Gases, des van-der-Waals-Gases und eines realen Gases	125
2.19.	Arbeit bei der reversiblen Entmischung	134
C.1.	Differentiationsregeln	174
C.2.	Ableitung einiger Funktionen	175
C.3.	Reihenentwicklungen	177
E.1.	Unbestimmte Integrale I	186
E.2.	Unbestimmte Integrale II	187
H.1.	Formeln für schiefwinklige ebene Dreiecke	208
K.1.	Thermodynamische Relationen I	214
K.2.	Thermodynamische Relationen II	215
K.3.	Thermodynamische Relationen III	215
K.4.	Thermodynamische Relationen IV	216
K.5.	Thermodynamische Relationen V	216
K.6.	Thermodynamische Relationen VI	217
K.7.	Thermodynamische Relationen VII	217

Referenzen

- [AW95] G. B. Arfken und H. J. Weber. *Mathematical Methods for Physicists*. 4. Aufl. QA 401/1995 A. Academic Press, 1995 (siehe S. 10).
- [Bro+08] I. N. Bronštein u. a. *Taschenbuch der Mathematik*. 7. Aufl. QA 40/2008 B. Verlag Harri Deutsch, 2008 (siehe S. 10, 32, 60, 185, 186, 191, 207, 208).
- [Ein05] A. Einstein. „Über die von der molekularteoretischen Theorie der Wärme geforderten Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen“. In: *Annalen der Physik* 17 (1905), S. 891–921. DOI: 10.1002/andp.19053220806 (siehe S. 38).
- [Gia06] D. C. Giancoli. *Physik*. QC 21/2006 Gb Ex.2. Pearson Studium, 2006 (siehe S. 10).
- [HRW03] D. Halliday, R. Resnick und J. Walker. *Physik*. QC 21/2003 H. Wiley-VCH GmbH, 2003 (siehe S. 10).
- [Kän78] W. Känzig. *Physik II/2: Wärmelehre*. Verlag der Fachvereine Zürich, 1978, S. 139 (siehe S. 20).
- [Kne78] F. Kneubühl. *Repetitorium der Physik*. Teubner, 1978. DOI: 10.1007/978-3-322-84886-4 (siehe S. 10).
- [Kom96] M. Komma. *Moderne Physik mit Maple*. Int. Thomson Pub. Bonn, 1996 (siehe S. 10).
- [LS96] R. Langkau und W. Scobel. „Physik kompakt: Fluidodynamik und Wärmelehre“. In: vieweg, 1996. Kap. Gaskinetische Betrachtung der Transportphänomene, S. 180–188 (siehe S. 34, 36).
- [Mar14] O. Marti. *Mechanik - Vorlesungsskript*. Vorlesungsskripte Othmar Marti. Universität Ulm, 2014, S. 389. URL: <http://wwwex.physik.uni-ulm.de/lehre/krm-2014/krm-2014.pdf> (siehe S. 17, 38).
- [Mes06] D. Meschede. *Gerthsen Physik*. 23. Aufl. QC 21/2006 G-1 Ex.2. Springer Verlag, 2006. DOI: 10.1007/978-3-662-45977-5 (siehe S. 10, 108).
- [Rei65] F. Reif. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. McGraw Hill, 1965. DOI: 10.1063/1.3034084 (siehe S. 74, 77).
- [Sim90] K. Simonyi. *Kulturgeschichte der Physik*. Akadémiai Kiadó, Budapest und Urania-Verlag Leipzig/Jena/Berlin, 1990 (siehe S. 10).
- [Smo06] M. von Smoluchowski. „Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen“. In: *Annalen der Physik* 21 (1906), S. 756–780. DOI: 10.1002/andp.19063261405 (siehe S. 38).
- [Som77] A. Sommerfeld. *Theoretische Physik V, Thermodynamik*. Verlag Harri Deutsch, 1977 (siehe S. 138).

- [TM04] P. A. Tipler und G. Mosca. *Physik*. 2. Aufl. ISBN-13: 978-3827411648. Spektrum Verlag, 2004. DOI: [10.1007/978-3-8274-2236-1](https://doi.org/10.1007/978-3-8274-2236-1) (siehe S. 10).
- [WA80] R. C. Weast und M. J. Astle, Hrsg. *Handbook of Chemistry and Physics*. Bd. 61. CRC Press, 1980 (siehe S. 131, 213).

Stichwortverzeichnis

- Äquipartitionsgesetz, 17
- 1. Ficksche Gesetz in einer Dimension, 41
- Ableitung
 - drei Dimensionen, 178–181
- Adiabate, 28
- Adiabatenexponenten, 25
- adiabatische Zustandsänderungen, 25
- Aggregatzustand, 127
- Amagat-Diagramm, 115
- Arbeit, 10
- Arrhenius-Darstellung, 131, 145
- Avogadro-Zahl, 18
- azeotrop, 151
- Bernoulli, B., 21
- Beweglichkeit, 42
- Binnendruck, 110
- Boltzmannverteilung, 15
- Carnot-Maschine, 46, 128
- chemisches Potential, 137
- Clausius-Clapeyron-Gleichung, 129
- Daltonsches Gesetz, 132
- Differentiation, 173–181
 - einfache Funktionen, 175–176
 - Regeln, 174
- Differentiationsregeln, 174
- Diffusion, 135
- Diffusionskoeffizient, 40
- Dissoziationsenergie, 90
- Divergenz, 179–180
- Dreieck, 207, 208
 - schiefwinklig, 207–208
- Dulong-Petit, 19
- Edukte, 144
- Eigenvolumen, 21
- Einsteinbeziehung, 43
- Enthalpie, 103
- Entmischung, 148
- Entropie, 47
- Erstarren, 131
- Erster Hauptsatz, 23
- Eulerwinkel, 17
- Femtosekunden-Spektroskopie, 146
- freie Energie, 103
- freie Enthalpie, 103
- Freie Weglänge
 - Mittel, 35
- Freiheitsgrade, 131
- Gausskurve, 188–189
- gedämpfter harmonischer Oszillator, 211–212
- Gefrieren, 131
- Gesetz
 - Dalton, 132
- Gesetz von Dulong-Petit, 19
- Gibbs-Duhem-Gleichung, 138
- Gibbsche Phasenregel, 132
- Gibbsches Paradoxon, 136
- Gitterschwingungen, 48
- Gradient, 178–179
- Grundgleichung von D. Bernoulli, 21
- harmonischer Oszillator
 - gedämpft, 211–212
- Hebelgesetz, 149
- Identitäten
 - Vektoren, 183
- innere Energie, 22, 103
- Integrale
 - Rechenverfahren, 185
 - unbestimmt, 186–187
- Integration, 173–181
- Inversionskurve, 121
- irreversibel, 64

- Isentrope, 28
Isobare, 28
Isochore, 28
Isotherme, 28
isotherme Kompressibilität, 105
- Joule-Thomson-Effekt, 120
Joule-Thomson-Koeffizient, 121
- Kartesische Koordinaten, 171, 191–193
Kelvin, 16
Kelvin-Skala, 132
Koexistenzbereich, 127
Koordinaten
 kartesisch, 171
 kartesisch, 191–193
 sphärisch, 191–193
 zylindrisch, 191–193
Kovolumen, 111
kritischer Punkt, 113
- Legierung, 89
Linde-Verfahren, 124
Linienintegral, 188
- Makrozustand, 59
Massenwirkungsgesetz, 144
Massenwirkungskonstante, 144, 145
Maxwell-Boltzmann
 Mittlerer Geschwindigkeitsbetrag,
 189–190
Maxwellrelationen, 97
Maxwellsche Konstruktion, 112
Membrane, 134
Mikrozustand, 58
Mischungsentropie, 88, 136, 142
Mischungslücke, 149, 152
mol, 18
- Nebelkammer, 113
- Oszillator
 harmonisch
 gedämpft, 211–212
Otto-Zyklus, 45
- Paradoxon
 Gibbs, 136
Partialdruck, 135
Pfeffersche Zelle, 147
Phase, 127
- Phasenübergang, 112
Phasenregel
 Gibbs, 132
Phononen, 48
Produkte, 144
- rückläufige Kondensation, 152
Reaktionsenthalpie, 145
Reihen, 176–177
reversibel, 64
Rotation, 180–181
- Schärmittel, 37
Schiefwinkliges Dreieck, 207–208
Schmelzen, 131
SI-System, 24
Skalarprodukt, 171
Sphärische Koordinaten, 191–193
Stoffhaltung, 150
Stoßquerschnitt, 33
 Mittelung, 209–210
- Taylorreihe, 176–177
Temperatur, 11–19
Temperaturnullpunkt, 16
Tripelpunkt von Wasser, 132
- Umrechnung
 kartesisch zu sphärisch, 192
 kartesisch zu zylindrisch, 192
 sphärisch zu kartesisch, 192
 sphärisch zu zylindrisch, 193
 zylindrisch zu kartesisch, 193
 zylindrisch zu sphärisch, 193
- van't Hoff-Gleichung, 145
van-der-Waals-Gas, 108
van-der-Waals-Gleichung, 111
Vektoridentitäten, 183
Vektorprodukt, 171
Virialkoeffizienten, 125
- Wärmeenergie, 11–19
Wärmelehre, 11–157
Wärmeleitungsgleichung, 49
Wahrscheinlichkeitsdichte, 13
- Zustandsdiagramm, 128
Zylinderkoordinaten, 191–193