

2 Klassische Thermodynamik

Die Thermodynamik befasst sich mit den Eigenschaften von makroskopischen Systemen wie Festkörpern, Flüssigkeiten oder Gasen. Systeme im Gleichgewicht werden aus makroskopischer Sicht durch stationäre Zustände beschrieben, die durch einen relativ kleinen Satz von **Zustandsvariablen** charakterisiert werden. Im einfachsten Fall (eine bestimmte Substanz, ein Aggregatzustand) sind dies:

Die absolute Temperatur T des Systems¹

Das Volumen V der festen Substanz oder des Behälters

Der Druck p auf die Substanz oder der Substanz auf den Behälter²

Die Anzahl der Atome oder Moleküle der Substanz, die Teilchenzahl N

In der Nichtgleichgewichtsthermodynamik steht die Diskussion der Zeitentwicklung der Systeme im Vordergrund. Bei der Erwärmung eines Gasvolumens ändert sich die Bewegung der Gasteilchen im Mittel mit der Zeit. Die Frage der Nichtgleichgewichtsthermodynamik lautet: In welcher Weise? Wird die Erwärmung abgebrochen und das (isolierte) System sich selbst überlassen, so stellt sich nach einer bestimmten Relaxationszeit wieder ein stationärer Zustand mit anderen Werten der Zustandsvariablen ein. Es ist möglich, den Anfangs- und den Endzustand im Rahmen der Gleichgewichtsthermodynamik zu diskutieren und zu vergleichen, auch wenn der eigentliche dynamische Prozess, der die zwei Zustände verbindet, nicht betrachtet wird.

Klammert man also die Diskussion des Prozesses von dem anfänglichen Gleichgewichtszustand zu dem Endzustand aus, so kann man sich auf die Betrachtung von Gleichgewichtszuständen beschränken.

¹Die absolute Temperaturskala, die Kelvinskala mit der Bezeichnung K, unterscheidet sich von der Celsiusskala lediglich durch eine Verschiebung des Nullpunktes. Der absolute Nullpunkt, der Nullpunkt der Kelvinskala, ist festgelegt auf $T_0 = 0 \text{ K} = -273.15 \text{ }^\circ\text{C}$.

²Im SI-System wird der Druck in Pascal (Pa) gemessen. Die Einheit 1 Pa entspricht $1 \text{ N/m}^2 = \text{J/m}^3$. Eine in der Technik oft benutzte Einheit ist bar mit $1 \text{ bar} = 100\,000 \text{ Pa}$. Weitere in der Praxis benutzte Einheiten sind Torr, Atmosphäre (at) und pound per square inch (psi).

2.1 Zustandsgleichungen

Die Gleichgewichtszustände werden durch eine (als kanonisch bezeichnete) Zustandsgleichung charakterisiert, für ein einkomponentiges System zum Beispiel in der Form

$$f(N, p, T, V) = 0. \quad (2.1)$$

Es wäre wünschenswert, wenn man für eine Substanz (zum Beispiel H_2O) eine einzige analytische Funktion angeben könnte, die alle drei Aggregatzustände (gasförmig, flüssig und fest) beschreibt. Eine derartige Funktion ist nicht bekannt. Einige Beispiele für Zustandsgleichungen der Gasphase sind die folgenden:

- Die einfachste Gleichung dieser Art ist die Zustandsgleichung eines idealen klassischen Gases³

$$pV = Nk_B T. \quad (2.2)$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante

$$k_B = 1.3806 \cdot 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}.$$

In einer äquivalenten Version der Gleichung (2.2) tritt die Molzahl $n = N/N_0$ auf, die auf die Avogadrozahl N_0

$$N_0 = 6.0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Bezug nimmt. Man schreibt

$$pV = nRT$$

mit der Gaskonstanten

$$R = k_B N_0 = 8.3143 \cdot 10^7 \text{ erg (mol K)}^{-1} = 8.3143 \text{ J (mol K)}^{-1}.$$

In einer weiteren Variante benutzt man das molare Volumen $v = V/n$ mit

$$pv = RT.$$

Reale Gase erfüllen diese Zustandsgleichung jedoch nur im Grenzfall hoher Temperaturen.

Da alle auftretenden Zustandsvariablen positiv definit sind, werden die Gleichgewichtszustände eines (idealen) Gases durch eine Fläche in dem ersten Oktanten des pTV -Raumes dargestellt. Die Zustandsfläche für das ideale Gas ist in Abbildung 2.1 zu sehen. Eine Gleichung der Form (2.1) kann auch mittels Projektion von Schnitten durch die Fläche auf eine Koordinatenebene charakterisiert werden. Ein Beispiel für eine derartige Projektion sind die Isothermen, Kurven mit $T = \text{const.}$ in der pV -Ebene. Abbildung 2.2 zeigt die Isothermen des idealen Gases.

³Ein Gas aus punktförmigen, nichtwechselwirkenden Teilchen, die elastisch zusammenstoßen (Kap. 6).

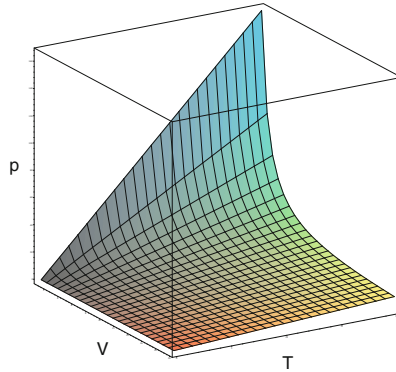


Abb. 2.1. Die pTV -Fläche eines idealen Gases

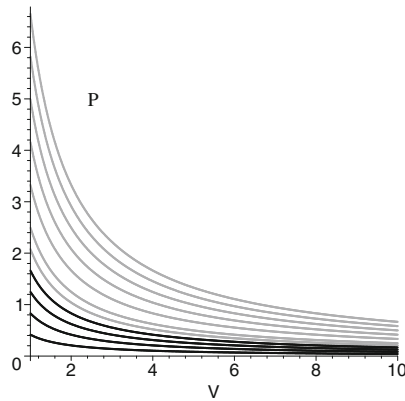


Abb. 2.2. Die Isothermen eines idealen Gases (Druck in kPa, Volumen in m^3) bezogen auf 1 mol in dem Bereich $T = 50 \text{ K}$ bis 800 K

- Eine Zustandsgleichung, die eine bessere Beschreibung von realen Gasen liefert, ist die van der Waals-Zustandsgleichung⁴

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (2.3)$$

beziehungsweise in den ursprünglichen Variablen N und V

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - (nb)) = Nk_B T.$$

Die empirischen Konstanten, der Kohäsionsdruck a und das Kovolumen b , charakterisieren das jeweilige Gas. Sie werden (bezogen auf 1 mol der

⁴Van der Waals' Doktorarbeit, veröffentlicht 1873 bei Sijthoff in Leiden. (Deutsche Übersetzung: Die Kontinuität des gasförmigen und des flüssigen Zustands, veröffentlicht 1881 bei Barth in Leipzig).

Tabelle 2.1. Eine Auswahl von Parametern für die van der Waals-Gleichung

	$a[10^{-3} J m^3]$	$b[10^{-3} m^3]$
Helium (He)	3.45	0.0237
Argon (Ar)	136.3	0.0322
Wasserstoff (H ₂)	24.7	0.0155
Sauerstoff (O ₂)	137.8	0.0318
Wasser (H ₂ O)	557.3	0.0301
Chlor (Cl ₂)	657.4	0.0562
Benzol (C ₆ H ₆)	52.74	0.3043

Substanzen in Gasform) in den SI- oder MKS-Einheiten

$$[a] = [pV^2] = J m^3 \quad \text{und} \quad [b] = m^3$$

gemessen. Einige Beispiele für die Parameter a und b sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Die Korrektur des Volumenbeitrags berücksichtigt die Tatsache, dass die Gasatome oder Gasmoleküle eine endliche Ausdehnung haben, sodass das Gas nur auf ein Minimalvolumen $V_{min} = nb$ komprimiert werden kann. Die Korrektur des Druckbeitrags modelliert die Wirkung der attraktiven, interatomaren bzw. intermolekularen Kräfte. Eine einfache Begründung der Form dieses Beitrags beruht auf der Aussage, dass infolge der wechselseitigen Anziehung der Druck eines wechselwirkenden Gases (auf die Gefäßwände) leicht reduziert wird. Die Reduktion ist proportional zu der Wahrscheinlichkeit, dass Gasatome nahe zusammen sind, also proportional zu dem Quadrat der Teilchendichte n

$$n^2 = \left(\frac{N}{V}\right)^2 = \left(\frac{N_0}{v}\right)^2.$$

Anhand der Isothermen des van der Waals-Gases mit den Parametern für Argon in Abb. 2.3a erkennt man, dass sich die Isothermen eines durch die van der Waals-Gleichung beschriebenen Gases für höhere Temperaturen nicht wesentlich von denen eines idealen Gases unterscheiden. Die

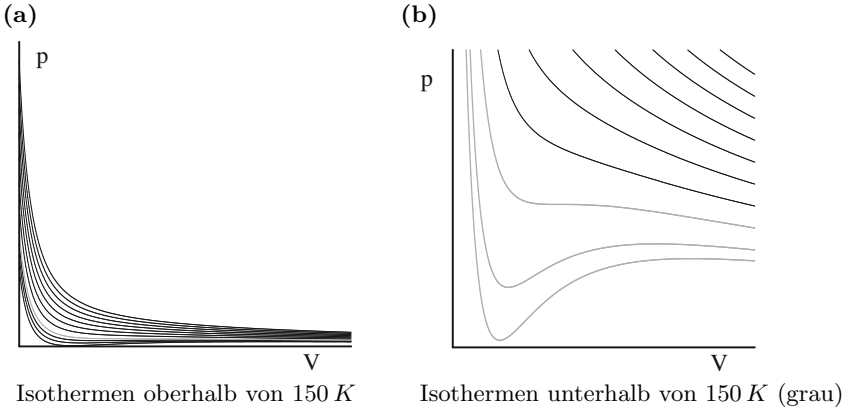


Abb. 2.3. Die Isothermen für Argon interpretiert als ein van der Waals-Gas

zusätzlichen Terme bedingen jedoch einen Unterschied bei tieferen Temperaturen. Die Isothermen eines van der Waals-Gases besitzen unterhalb einer kritischen Temperatur T_W einen Wendepunkt. Die in Tab. 2.1 zitierten Parameter ergeben zum Beispiel für Argon eine kritische Temperatur von ungefähr 150 K, also einen Wert oberhalb des normalen verflüssigten Zustands, dessen Siedepunkt bei 87.5 K liegt. Innerhalb eines Volumenbereiches treten ein Maximum und ein Minimum des Drucks auf. Dieses Verhalten ist in Abb. 2.3b verdeutlicht. Eine positive Steigung der Isothermen⁵ zeigt eine Instabilität an. Bei Kompression würde sich der Druck verringern – ein Phänomen, das nie beobachtet wurde. Offensichtlich ist eine Korrektur des van der Waals-Modells notwendig, die in Abschn. 2.5 unter dem Stichwort 'Phasenübergänge' besprochen wird.

- Eine nützliche Form der Zustandsgleichung für reale Gase stellt die *Virialentwicklung*

$$pv = RT \left\{ 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots \right\} \quad (2.4)$$

dar. Dies ist eine Entwicklung nach Potenzen von $1/v$ oder Potenzen der Dichte, die die Abweichung von dem idealen Gasgesetz angibt. Diese Entwicklung kann die Wechselwirkung zwischen den Konstituenten in einem realen Gas auf eine systematischere Weise als in der van der Waals-Gleichung berücksichtigen. Sie wird zur Diskussion von Näherungsmethoden für reale Gase auf statistischer Grundlage eingesetzt (Kap.8).

Die Virialform der van der Waals-Gleichung (2.3) gewinnt man durch direkte Umschreibung

$$pv = -\frac{a}{v} + nRT \left(1 - \frac{b}{v} \right)^{-1}$$

⁵Siehe auch die Definition der isothermen Kompressibilität in Abschn. 2.2.2.

und Entwicklung

$$p v = n R T \left(1 + \frac{1}{v} \left(b - \frac{a}{n R T} \right) + \frac{1}{v^2} b^2 + \dots \right). \quad (2.5)$$

- Eine empirisch ermittelte Zustandsgleichung, die die Gleichgewichtszustände für reale Gase über einen weiten pTV -Bereich recht gut wiedergibt, ist die *Beattie-Bridgeman-Gleichung*⁶. Sie beruht auf einer modifizierten Virialform

$$p v = R T \frac{\left(1 - \frac{c'}{v T^3} \right)}{v} \left[v + B_0 \left(1 - \frac{b'}{v} \right) \right] - \frac{A_0 \left(1 - \frac{a'}{v} \right)}{v} \quad (2.6)$$

mit fünf Parametern (Beispiele in Tab. 2.2), die für das jeweilige Gas zu bestimmen sind.

Tabelle 2.2. Parameter der Beattie-Bridgeman-Gleichung

	A_0	a'	B_0	b'	c'
Helium	2.10	0.060	0.014	0	40
Wasserstoff (H ₂)	20.01	−0.005	0.021	−0.044	504
Sauerstoff (O ₂)	151, 09	0.026	0.646	0.004	4800

Weitere Zustandsgleichungen mit einer größeren Anzahl von Parametern, die zum Beispiel zur Charakterisierung der Gas- und der Flüssigkeitsphasen von leichten Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden, basieren auf Varianten einer Gleichung mit acht Parametern von Benedict, Webb und Rubin⁷.

- Eine Verallgemeinerung der Zustandsgleichung ist notwendig, wenn man Gasgemische diskutiert. Für jede Komponente muss man den Partialdruck p_i und die Teilchenzahl N_i bezogen auf das Gesamtvolumen V und die Gesamttemperatur T benutzen, sodass die Zustandsgleichung die Form $f(p_1, p_2, \dots, N_1, N_2, \dots, T, V) = 0$ hat.

⁶J.A. Beattie und O.C. Bridgeman, J. Am. Chem. Soc., **49**, S. 1665 (1927).

⁷M. Benedict, G.B. Webb, L.C. Rubin, J. Chem. Phys., **8**, S. 334 (1940).

2.2 Zustandsänderungen: Der erste Hauptsatz

Ein Hauptanliegen der Thermodynamik ist die Diskussion von Zustandsänderungen in makroskopischen Systemen, und zwar für den Fall, dass der Anfangszustand und der Endzustand jeweils ein Gleichgewichtszustand ist, der Anfangs- und der Endzustand also Punkten auf der pTV -Fläche entsprechen. Man kann zwei Prozesstypen unterscheiden:

- Änderungen des Systems, die in infinitesimalen Schritten eine Folge von Gleichgewichtszuständen durchlaufen – die also durch Kurven auf der Zustandsfläche beschrieben werden. Solche Prozesse bezeichnet man als *reversibel*. Sie sind in der Natur nur näherungsweise realisierbar, werden jedoch in der theoretischen Diskussion eingesetzt.
- Änderungen eines Systems entlang einer beliebigen Kurve im pTV -Raum, die einer Abfolge von Nichtgleichgewichtszuständen entsprechen, aber (nach einem endlichen Zeitintervall) in einem Gleichgewichtszustand enden. Solche Prozesse bezeichnet man als *irreversibel*. Ein einfaches Beispiel ist in Abb. 2.4 angedeutet: Ein (ideales) Gas ist bei p_1 , T_1 in einem Volumen V_1 eingeschlossen. Das Volumen wird vergrößert, indem man eine Trennwand zu einem (evakuierten) Volumen V'_1 durchstößt. Während des Ausströmens liegt (offensichtlich) kein Gleichgewichtszustand vor. Erst nach einer gewissen Relaxationszeit wird sich ein stationärer Endzustand, charakterisiert durch die Variablen p_2 , T_2 , $V_2 = V_1 + V'_1$, die eine Zustandsgleichung erfüllen, einstellen. Eine Umkehrung des Prozesses (das Gas sammelt sich spontan wieder in dem Volumen V_1) findet nicht statt.

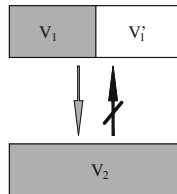


Abb. 2.4. Beispiel für einen einfachen irreversiblen Prozess

2.2.1 Der Energiesatz der Thermodynamik

Zur Analyse von Prozessen ist der Energiesatz zuständig, und zwar unabhängig von der Tatsache, ob der Prozess reversibel oder irreversibel abläuft. Man bezeichnet den Energiesatz in diesem Zusammenhang als den *ersten Hauptsatz der Thermodynamik*. Er lautet im einfachsten Fall in differentieller Form: In einem abgeschlossenen System gilt

$$dU = dQ + dA . \quad (2.7)$$

Die Formel steht für die Aussage: Die innere Energie (U) eines Systems kann geändert werden, indem man

- dem System (z.B. durch Kontakt) Wärme (Q) zu- oder abführt und/oder
- an dem System (mechanische) Arbeit (A) leistet.

Die Erkenntnis, dass Wärme und mechanische Energie verschiedene Energieformen darstellen, die ineinander übergeführt werden können, wurde erstmals 1842 von Robert Mayer ausgesprochen. Indirekt formulierte R. Mayer somit den ersten Hauptsatz der Thermodynamik⁸. Mayer veröffentlichte 1845 einen Wert von $1 \text{ cal} = 4.162 \text{ J}$ für den Zahlenwert des Wärmeäquivalents, des Umrechnungsfaktors von mechanischen Energieeinheiten in die Wärmeinheit Kalorie. Das Wärmeäquivalent wurde – infolge von leichten Variationen in der Definition der Kalorie – durch internationale Konvention auf $1 \text{ cal} = 4.182 \text{ J}$ festgelegt. Gleichzeitig wurde jedoch die Kalorie offiziell durch das Joule ersetzt.

Für ein einkomponentiges System kann man die Diskussion auch auf der Basis von molaren Größen (mit $du = dU/n$ etc.) führen

$$du = dq + da . \quad (2.8)$$

Die Form (2.7) des Hauptsatzes beinhaltet die Annahme, dass sich die Teilchenzahl in dem System nicht ändert ($dN = 0$). Ändert sich die Teilchenzahl, so muss der Hauptsatz um einen Term

$$dU = dQ + dA + dE_N ,$$

der die Änderung der inneren Energie mit der Teilchenzahl wiedergibt, ergänzt werden. Besteht das System aus mehreren Komponenten, so muss unter Umständen ein erweiterter Ansatz benutzt werden (siehe Abschn. 2.4). Dies ist zweckmäßig, falls sich die Zusammensetzung des Systems bei chemischen oder nuklearen Reaktionen ändert. Die Arbeitsleistung dA kann entweder durch die Einwirkung von äußeren Feldern oder durch Kompression/Expansion erbracht werden. In dem zweiten Fall gilt

$$dA = -pdV . \quad (2.9)$$

Das Minuszeichen entspricht dem Sachverhalt, dass für eine negative Volumenänderung dV (das System wird komprimiert) die Arbeitsleistung (an dem System) positiv ist und die innere Energie vergrößert wird.

Der erste Hauptsatz ist subtiler, als es der Hinweis auf den Energiesatz der Mechanik andeutet. Da die innere Energie eines *abgeschlossenen Systems*

⁸J.R. von Mayer, Ann. Chem. und Pharm., (Maiheft, 1842) und die Schrift 'Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhang mit dem Stoffwechsel', erschienen 1845, im Verlag C. Drechsler in Heilbronn.

konstant ist, muss U eine Funktion der Zustandsvariablen sein, im einfachsten Fall also

$$U = U(\mathbf{p}, T, V) \quad (2.10)$$

oder allgemeiner

$$U = U(N, \mathbf{p}, T, V) . \quad (2.11)$$

Für das einfachste System, das ideale klassische Gas, wird zum Beispiel die innere Energie durch die Formel

$$U = \frac{3}{2} k_B N T \quad (2.12)$$

beschrieben, ist also proportional zu der Temperatur und der Anzahl der Teilchen⁹.

Die Aussagen (2.10) oder (2.11) zeigen, dass dU ein exaktes (totales) Differential der thermodynamischen Variablen ist. Für die Änderung zwischen zwei Gleichgewichtszuständen i und f gilt also

$$\int_i^f dU = U_f - U_i ,$$

unabhängig von dem Weg, den der Prozess im \mathbf{pTV} -Raum beschreibt. Die an dem System geleistete Arbeit und/oder die zu- und abgeführte Wärme sind hingegen keine exakten Differentiale. Sowohl die Arbeitsleistung als auch die Wärmeänderung sind im Allgemeinen von dem Weg des Integrals in der \mathbf{pTV} -Welt abhängig. Es spielt eine Rolle, ob der Integrationsweg entlang einer Isotherme in der \mathbf{pV} -Ebene verläuft oder Isothermen kreuzt. Diese Größen sind somit keine Funktionen der Zustandsvariablen alleine. Man bringt diesen Sachverhalt zum Ausdruck, indem man anstelle der Differentiale dX die Bezeichnung δX ¹⁰,

$$dU = \delta Q + \delta A , \quad (2.13)$$

um daran zu erinnern, dass

$$\int_i^f \{\delta Q + \delta A\}_{\text{Weg}} = U_f - U_i$$

gilt, falls die Anfangs- und die Endsituation durch einen Gleichgewichtszustand charakterisiert werden.

⁹Diese Formel wird in Abschn. 4.2.4 auf der Basis der Boltzmann-Maxwell-Verteilung und in Abschn. 6.1 auf der Basis einer klassischen, kanonischen Verteilungsfunktion gewonnen.

¹⁰In der Literatur findet man auch alternative Schreibweisen.

Eine Konsequenz des ersten Hauptsatzes ist die Aussage, dass es nicht möglich ist, ein Perpetuum mobile erster Art zu konstruieren. Durchläuft ein System einen Kreisprozess, so gilt mit $i \equiv f$

$$U_i = U_f \quad \text{beziehungsweise} \quad \oint \{\delta Q + \delta A\}_{\text{weg}} = 0 ,$$

unabhängig davon, ob der Prozess reversibel oder irreversibel ist. Keine Vorrichtung (in dem üblichen Sprachgebrauch 'Maschine'), die mit einem Kreisprozess arbeitet, wird mehr Arbeit leisten, als man (mittels Wärmezufuhr) aufbringt oder umgekehrt.

2.2.2 Responsfunktionen

Ist die Funktion $U(p, T, V)$ bekannt, so ist man in der Lage, verschiedene Prozesse zu analysieren. Eine der Aufgaben der statistischen Mechanik ist es, diese Funktion ab initio zu berechnen. In der phänomenologischen Thermodynamik versucht man, durch die Betrachtung von speziellen Prozessen, Information über die partiellen Ableitungen dieser Funktion zu gewinnen und daraus die Funktion selbst zu extrahieren. Da man mithilfe der Zustandsgleichung die Funktion U durch alle möglichen Variablenpaare ausdrücken kann,

$$\left. \begin{array}{l} U = U(p, T, V) \\ f(p, T, V) = 0 \end{array} \right\} \rightarrow U = U(p, V), U(p, T), U(V, T) ,$$

wird die innere Energie auf diese Weise für ausgewählte Punkte auf der Zustandsfläche angesprochen. Wählt man zum Beispiel T und V als Variablenpaar aus, so folgt für das totale Differential der Funktion U

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U(V, T)}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial U(V, T)}{\partial V} \right) dV \\ &\equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV . \end{aligned} \tag{2.14}$$

Um zu vermeiden, dass man die gewählten Variablenpaare explizit ausschreiben muss, ist es zweckmäßig, die zweite unabhängige Variable, die bei der partiellen Differentiation konstant gehalten wird, als Index anzugeben, um Kombinationen wie

$$\left(\frac{\partial U(V, T)}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial U(p, T)}{\partial T} \right) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$$

unterscheiden zu können. Eine Aussage wie (2.14) ist sowohl für reversible als auch irreversible Prozesse mit Anfangs- und Endpunkt auf der Zustandsfläche gültig, da dU ein exaktes Differential ist.

Theoretische Physik 4

Statistische Mechanik und Thermodynamik

Dreizler, R.M.; Lüdde, C.S.

2016, XII, 378 S. 133 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-642-12745-8