

Bisher haben wir die Begriffe Druck, Arbeit und Volumen präzise definiert und als Funktionen bzw. Integrale dargestellt. Den Begriff des Drucks hat uns die Mechanik zu Verfügung gestellt, er basiert auf dem Kraftbegriff, ebenso der Begriff der Arbeit. Wärme ist kein Begriff der Mechanik. Bei der Verwendung des Begriffs der Wärme und den der wärmeleitenden (diathermen) Wand haben wir bisher an unserem Alltagsverständnis angeknüpft. Wir wissen, wie wir Dinge erwärmen (z. B. in die Sonne oder über ein Feuer halten), aber wir haben bisher nicht definiert, was Wärme ist, bzw. wie man sie misst. Im Alltag verwenden wir die Adjektive „warm“ und „kalt“, offensichtlich werden diese **qualitativen**, d. h. nur vergleichenden Begriffe, in der Thermodynamik durch den **quantitativen** Begriff der Temperatur ersetzt, der präzise durch Zahlen ausgedrückt werden kann. Wie und warum das geht, davon handelt der **0. Hauptsatz der Thermodynamik**.

Die Besonderheit der thermodynamischen Hauptsätze ist, dass sie zunächst nur Aussagen über die Existenz bestimmter Größen machen. Der 0. Hauptsatz sagt, dass es eine Eigenschaft  $T$  gibt, und dass diese eine Funktion von Druck und Volumen ist,  $T(p, V)$ . Wie diese Funktion genau aussieht, das sagt er nicht. Solche Funktionen erhält man nur für sehr einfache Modelle der Materie, das Modell des **idealen Gases** und das des **realen Gases**. Für andere Stoffklassen wird es schon schwieriger, hier wird man auf **Materialkonstanten** verwiesen.

Die allgemeine Formulierung der sogenannten **Zustandsgleichungen** führt mathematisch auf die **vollständigen Differentiale**. Dieses mathematische Konzept, das zentral für die Thermodynamik ist, wird am Beispiel der Funktion  $T(p, V)$  eingeführt.

---

## 2.1 Wie „warm“?

Nun kann man sagen, wir wissen doch alle was Temperatur ist, wozu hier noch ein extra Kapitel darüber und wieso ein extra Hauptsatz? Dies hat folgende Gründe:

- **Subjektivität:** Die Empfindung von „warm“ ist subjektiv. Eisen und Wolle bei 0°Celsius unterscheiden sich sehr im Wärmeempfinden. Zwei Menschen kommen zu unterschiedlichen Einschätzung, aber auch ein Mensch kann in der Wärmeempfindung differieren, je nachdem ob er gerade friert oder ihm warm ist.
- **Wärmekapazität:** Wenn man einem Kilogramm Eisen und Wasser jeweils die gleiche Wärmemenge zuführt (z. B. gleich lange mit Hilfe derselben Wärmequelle erhitzt), haben sie am Ende nicht die gleiche Temperatur. Offensichtlich muss man den Gegenständen unterschiedlich viel Wärme zuführen, um sie auf die gleiche Temperatur zu bringen. Haben dann unterschiedliche Körper gleicher Temperatur unterschiedlich viel Wärme gespeichert? Der naive Begriff der Wärmemenge und der der Temperatur fallen offensichtlich nicht zusammen.
- **Universalität** „Warm“ könnte nun eine Eigenschaft wie „hart“ oder „beständig“ sein. „Hart“ oder „beständig“ sind nun aber keine universellen physikalische Eigenschaften, die durch fundamentale Variable bezeichnet werden. Wieso gibt es eine universelle Eigenschaft „Temperatur“, die alle Gegenstände besitzen? Was ist der Unterschied zur Eigenschaft „hart“, die sehr von Definitionen und Messverfahren abhängt? Es gibt keine grundlegende physikalische Variable, die „hart“ quantifiziert.<sup>1</sup> Unterschiedliche Eigenschaften können demnach unterschiedlichen physikalischen Status haben, sie können objektiv als grundlegende Eigenschaften vorliegen, sie können abhängig von einem bestimmten Messverfahren definierbar sein („hart“), oder sie können physikalisch undefinierbar sein. Die Temperatur hängt offensichtlich mit einer Empfindung zusammen, aber nicht jeder Empfindung resultiert aus einer korrespondierende Eigenschaft in der Natur. Denken sie dazu z. B. an Geruchsempfindungen. Oder auch, etwas weiter weg, als Analog von „warm“ an das Wort „schön“. Wir können problemlos Dinge als schöner oder weniger schön klassifizieren, und oft auch untereinander übereinstimmen. Das heißt aber nicht, dass es etwas wie „objektive Schönheit“ gibt, die universell in den Dingen zu finden ist. Was für eine Eigenschaft also ist „warm“?
- **Definition, Interpretation und Messung:** Wenn wir einen Begriff in der Wissenschaft einführen müssen wir ihn definieren, aufzeigen wie man ihn misst und dann auch interpretieren. Zur Einführung in der Theorie brauchen wir jedoch eine Definition, wie beim Druck: Druck ist „Kraft pro Fläche“. Wir Fragen zum einen nach einer genauen Definition, zum anderen aber nach der Bedeutung. Was ist also Temperatur? Antwort: ein Maß für Wärme. Aber was ist dann Wärme? Definieren Sie dies durch andere Begriffe der Physik! Geht nicht? Genau! Die Temperatur ist kein „Ding“, auf das man einfach zeigen kann, offensichtlich kann man Temperatur nicht so einfach auf andere Eigenschaften oder andere physikalische/geometrische Größen zurückführen. Die Temperaturdefinition, wie wir unten sehen werden, hat etwas Eigenartiges. Wir bekommen

---

<sup>1</sup>Es gibt verschiedene Verfahren, die Härte eines Gegenstandes zu klassifizieren. Verschiedene Verfahren klassifizieren auf unterschiedliche Weise. Die Eigenschaft Härte ist also keine universelle physikalische Eigenschaft, sondern hängt von Definitionen und Messverfahren ab, auf die man sich geeinigt hat. Härte ist eine Konvention.

keine explizite Definition, sondern nur die recht abstrakte Aussage, dass im **thermodynamischen Gleichgewicht** die Temperatur existiert. Dies hinterlässt viele Leute unzufrieden.

Bei der **Interpretation** fragt man nach der **Bedeutung**, man möchte wissen, was Temperatur „seinem Wesen nach“ ist. Druck können wir als Kraft verstehen, wie kann man Temperatur verstehen? Auch hier bleibt eine Leerstelle. Wenn man etwas nicht durch eine explizite Definition klären kann, vielleicht kann man es festlegen, indem man angibt wie man es misst?<sup>2</sup>

Was misst man also, wenn man  $T$  misst? Dabei fällt auf, dass wir so etwas wie  $T$  gar nicht direkt messen, ein Thermometer „misst“ keine Temperatur. Ein Thermometer misst z. B. die Längenausdehnung eines Körpers (d. h. die Volumenausdehnung einer Flüssigkeit, eines Gases oder eines Festkörpers). Man misst also gar nicht  $T$  „direkt“, sondern  $p$  oder  $V$ . Wie ist das möglich? Kommt man da nicht in einen Zirkel? Man möchte eine neue Eigenschaft einführen (definieren), misst aber dabei nur die schon bekannten Eigenschaften. Wie geht das?

Der Übergang von qualitativen/vergleichenden (komparativen) Begriffen warm/kalt zu einem quantitativen Begriff der Temperatur ist eine außerordentliche Kulturleistung gewesen. Temperatur ist nichts, was man so einfach in den Gegenständen findet, es ist eine komplexe Konstruktion, es ist ein Maß für den umgangssprachlichen Begriff „warm“. Genau das wollen wir hier nachzeichnen, weil es auch ein Licht auf die anderen Schlüsselbegriffe der Thermodynamik wirft.

---

## 2.2 Die Temperatur

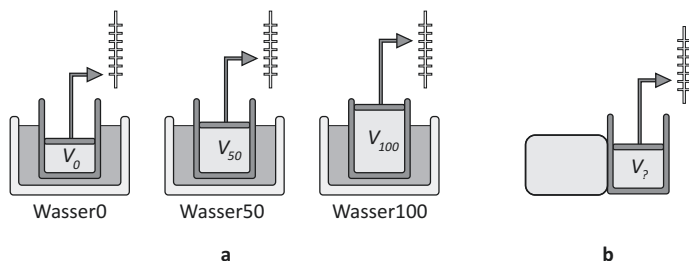
Wir haben oben von einem „Wärmezustand“ thermodynamischer Systeme gesprochen, den wir nun genauer einführen wollen. Die Einführung geschieht durch Festlegungen und Definitionen, braucht aber auch ein Messgerät. Wir brauchen etwas, das bei verschiedenen warmen Gegenständen unterschiedliche Zahlen anzeigt.

### 2.2.1 Ein empirisches Vorgehen

Eine Besonderheit thermodynamischer Systeme besteht darin, dass sie sich i. A. ausdehnen, wenn sie erwärmt werden. Sie ändern also Volumen oder Länge, und die kann man messen. Kann man also eine Luftpumpe als Temperaturmessgerät verwenden? Wenn man diese erwärmt, drückt sich der Kolben heraus. Wenn man das reibungsfrei macht, kann man dann die Ausdehnung als Maß für die Erwärmung verwenden?

---

<sup>2</sup>Im Gegensatz zu einer expliziten Definition wie bei dem Druck, der auf andere bekannte Begriffe (Kraft, Fläche) zurückgeführt wird, nennt man solch ein Vorgehen **operationale Definition**. Dabei wird nicht gesagt, was der Begriff bedeutet, sondern wie man ihn misst. Es wird eine Operation zur Bestimmung der numerischen Werte angegeben.



**Abb. 2.1** (a) Luftpumpe in Wasser0, Wasser50 und Wasser100, (b) Kontakt der Pumpe mit einem Gegenstand

Wie kann man das realisieren? Wir brauchen zunächst zwei Referenzpunkte, z. B. kochendes und gefrierendes Wasser. Nun bringen wir unsere Pumpe einmal mit dem gefrierenden Wasser in Kontakt, messen die Länge (Volumen  $V_0$ ), und dann mit dem kochenden, messen die Länge (Volumen  $V_{100}$ ), und teilen die Wärmeausdehnung in 100 Einheiten. Entsprechend bezeichnen wir die Volumina der Pumpe  $V_0, V_1, \dots, V_{100}$ , wie in [Abb. 2.1a](#) skizziert. Wir wollen die entsprechenden Wasserzustände Wasser0, Wasser1 ... Wasser100 nennen. Durch die Wahl des Referenzsystems und die Unterteilung in 100 Einheiten haben wir die CelsiusSkala eingeführt. Wir sagen, das System Wasser50 hat die Temperatur 50 Grad (Celsius). Damit haben wir die Pumpe als Messgerät geeicht (Eichung), wir haben zunächst Folgendes erreicht:

- Wir haben nun ein Gerät, das uns für Wasser ein Maß für dessen Wärme anzeigt, wobei die Skala und die Referenzpunkte Konvention sind.
- Und nun können wir die Pumpe an einen beliebigen Wasserbottich halten, wie in [Abb. 2.1c](#) skizziert, und haben eine **empirische Temperaturskala**

$$T = a_{gas} (\Delta V + V_0^{gas}). \quad (2.1)$$

definiert. Man misst die Volumenausdehnung  $\Delta V$  in Bezug auf das Gasvolumen  $V_0^{gas}$ , bei dem die Pumpe in Kontakt mit Wasser0 ist. Man findet ein Volumen  $V_0^{gas} + \Delta V$  und der Maßstab sagt, das Wasser in dem Bottich hat die Temperatur X Grad. Diese Umrechnung von Volumen in Grad macht die Konstante  $a_{Gas}$ .

Alles klar, warum dann aber noch der 0. Hauptsatz?

**Problem 1: Materialabhängigkeit** Wir haben oben ein Gasthermometer geeicht und dabei Luft verwendet. Für verschiedene Gase findet leicht unterschiedliche Temperaturangaben, mit diesen kleinen Abweichungen hat man lange Zeit gelebt.<sup>3</sup> Nun verwenden wir aber irgendeine andere Flüssigkeit, und eichen die Länge der Säule wie oben:

<sup>3</sup>Dies ist schön dargestellt in: Max Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, und Hasok Chang, *Inventing Temperatur: Measurement and Scientific Progress*.

$$T = a_{Fl} \left( \Delta V + V_0^{Fl} \right).$$

Durch diese Eichung wird sichergestellt dass das Gas und Flüssigkeitsthermometer in dem Bereich zwischen 0 und 100 Grad gleiche Temperaturangaben machen, aber nun kann es sein, dass sie außerhalb dieses Bereichs nicht mehr übereinstimmen. Heißt das, man kann eine Temperatur nur in Bezug auf ein bestimmtes Messgerät (Material) einführen, wie es das Beispiel der Eigenschaft „Härte“ zeigt? Dann hätte man eine Gastemperatur und eine Flüssigkeitstemperatur, Temperatur wäre keine universell definierte Größe, die man durch eine Variable  $T$  angeben kann.

Das  $a$  wurde als Konstante angesetzt, woher weiss man das? Was wenn  $a$  selber davon abhängt, wie warm das Thermometer gerade ist? Kann man dann noch eichen? Zwischen 0 und 100 Grad hat man eine lineare Volumenausdehnung wenn dies bei 200 Grad nicht mehr so ist, was macht man dann? Man könnte dann das  $a_{Fl}(T)$  so anpassen, dass das Flüssigkeitsthermometer die Angaben des Gasthermometers reproduziert. Dann hätte man die Gastemperatur als Referenz zur Eichung verwendet, aber woher weiss man, dass das die richtige Referenz für die Einführung einer universellen Temperatur ist? Dies zeigt, dass man die **Universalität** der Temperatur nicht empirisch bestimmen kann. Diese muss anders garantiert sein.

**Problem 2: Spezifizität der thermischen Wechselwirkung** Wenn man zwei Gegenstände in thermischen Kontakt bringt, wird einer kälter und der andere wärmer, umgangssprachlich sagt man, es fließt Wärme von einem zu dem anderen Körper. Wie wir oben gesehen haben, kann bei unterschiedlichen Materialien die gleiche Wärmemenge zu einer unterschiedlichen Temperaturerhöhung führen. Nun könnte es sein, dass unterschiedliche Materialien untereinander eine unterschiedliche thermische Wechselwirkung haben. Woher weiß man, dass wenn das Gasthermometer an einen Eisenklotz gehalten wird und es „50“ anzeigt, es dann dieselbe Temperatur wie Wasser 50 hat? Prinzipiell wäre es möglich, dass aufgrund einer spezifischen Wechselwirkung ein Flüssigkeits- und Gas-Thermometer zwar durch die Eichung bei Wasser das gleiche anzeigen, aber nicht, wenn sie an Eisen gehalten werden. Kann man das ausschließen?

Und wenn wir konsistente Angaben bekommen, wieso dürfen wir dann sagen, die beiden haben die gleiche Temperatur? Kann man nun sagen, der Gegenstand **hat** eine bestimmte Eigenschaft, die Temperatur genannt wird?

**Problem 3: Hysterese** Am Beispiel der Arbeit haben wir gesehen, dass diese keine Funktion des Zustands ist, was für die Wärme, wie wir später sehen werden, ebenso gilt. Unser Wärmeempfinden hängt davon ab, was wir vorher angefasst haben. Ein Gegenstand fühlt sich unterschiedlich warm an, wenn wir vorher die Hand in Eiswasser oder warmes Wasser getaucht haben. Es könnte also sogenannte Hystereseeffekte geben, sodass die angezeigte Temperatur davon abhängt, was man vorher gemessen hat. Dies muss ausgeschlossen werden, wie wir sehen werden ist für die Temperaturmessung zentral, dass  $T$  nur eine Funktion des Zustands ( $p, V$ ), und nicht wegabhängig ist.

**Problem 4: Konstanz der Fixpunkte** Wir haben oben den Gefrierpunkt und Siedepunkt des Wassers als Fixpunkte der Eichung verwendet. Wenn man aber noch keinen Temperaturbegriff hat, woher weiß man dann, dass die Fixpunkte konstant sind? Woher weiß man, dass Wasser immer bei  $0^\circ$  friert und bei  $100^\circ$  verdampft?<sup>4</sup> Die Fixpunkte hängen ja in der Tat vom Druck und der „Reinheit“ des Wassers ab.

All das wirft die Frage auf, ob es wirklich eine universelle Eigenschaft  $T$  gibt, die alle Gegenstände gemeinsam haben, wenn sie in einem thermodynamischen Kontakt sind. Gibt es einen universellen Maßstab, oder gibt es immer nur relative Temperaturen, bezogen auf ein Material/Messverfahren?<sup>5</sup> Der 0. Hauptsatz enthebt uns all dieser Zweifel und zeigt mathematisch, dass es eine solche Größe Temperatur gibt. Wie er das macht, bleibt aus den oben genannten Gründen z.T. unbefriedigend. Er gibt keine inhaltlich explizite Definition, die die Temperatur auf andere Begriffe zurückführt, er sagt uns nicht, was  $T$  ist. Aber er führt  $T$  mathematisch auf  $p$  und  $V$  zurück, und das reicht für die Verwendung von  $T$  als objektive Größe. Er bietet ein Verfahren,

- das die Temperaturmessung der Zirkularität enthebt,
- das eine objektive Messgröße bereitstellt,
- die aus dem qualitativen Begriffen warm/kalt eine quantitative Größe macht, die unabhängig vom Messverfahren ist.

---

## 2.3 0. Hauptsatz der Thermodynamik: Thermisches Gleichgewicht

Wir führen zunächst den Begriff **thermisches Gleichgewicht** ein: Zwei Körper sind in einem thermischen Kontakt, wenn sie durch eine diatherme Wand getrennt sind. Dadurch wird eine sogenannte **thermische Wechselwirkung** ermöglicht. Als dessen Folge werden sich ihre thermodynamischen Parameter  $p$  und  $V$  ändern.

Nach einer gewissen Zeit (Relaxationszeit, wie oben beim mechanischen Gleichgewicht) stellt sich das thermische Gleichgewicht ein. Im Gleichgewicht ändern sich  $p$  und  $V$  nicht mehr, sie stellen sich auf konstante Werte ein. Zunächst soll der 0. Hauptsatz vorgestellt werden:

---

<sup>4</sup>Der historische Weg dorthin war sehr mühsam. Es war ein langer Prozess, diese beiden Fixpunkte technisch wirklich stabil zu bekommen, das ist sehr schön dargestellt in: Hasok Chang, *Inventing Temperature: Measurement and Scientific Progress*.

<sup>5</sup>Dies wäre nicht verwunderlich, viele Eigenschaften hängen vom Messverfahren ab, und sind nur durch Konvention zu vereinheitlichen, denken Sie z. B. an technische Standards am Beispiel der „Härte“ von oben. Es würde für viele Anwendungen schon reichen, wenn man sich auf einen Standard einigt. Beispiel Fieber: *Wenn sich das Flüssigkeitsthermometer um  $y$  cm oder das Gas-thermometer um  $x$  cm ausdehnt, bist Du tot!* Mehr muss man an der Stelle nicht wissen, an der Stelle wäre es Ihnen egal, ob die Temperatur nun objektiv existiert oder nicht. Aber der physikalische Temperaturbegriff will mehr, er sagt dass es eine objektive Größe Temperatur gibt.

### 0. Hauptsatz der Thermodynamik:

**Stehen zwei Körper mit einem Dritten in einem thermischen Gleichgewicht, so sind sie auch untereinander in einem thermischen Gleichgewicht.**

Als direkte Folge dieses Hauptsatzes, wie in [Abschn. 2.3.1](#) ausgeführt, ergibt sich Folgendes:

- Aus dem thermischen Gleichgewicht folgt, dass die drei Körper eine gemeinsame Eigenschaft  $T$  haben, die Temperatur genannt wird.  
*Wenn also ein Thermometer im thermischen Gleichgewicht mit einem Eisenstück und einem Wasserbottich ist, so haben die beiden die gleiche Temperatur, die über eine Skala am Thermometer angezeigt wird. Dies ist die Grundlage der Temperaturmessung.*
- Dieses  $T$  ist eine Funktion der Variablen  $p$  und  $V$ . Da  $p$  und  $V$  den Zustand des Systems angeben, nennt man

$$T(p, V)$$

eine **Zustandsfunktion**. Der Wert von  $T(p, V)$  ist durch die Werte von  $p$  und  $V$  eindeutig bestimmt.  $T$  hängt nur von  $p$  und  $V$  ab, von nichts sonst!

- Diese Funktion kann nach  $p$  oder  $V$  aufgelöst werden und wir erhalten die **Zustandsfunktionen**

$$p(V, T) \quad V(p, T) \quad T(p, V) \quad (2.2)$$

die eine vollständige Beschreibung des thermodynamischen Zustands erlauben. Diese Zustandsfunktionen sagen aus, das z. B.  $T$  eine Funktion von  $p$  und  $V$  ist. Wenn man das explizit als Gleichung hinschreiben kann, hat man eine sogenannte **Zustandsgleichung**. Der 0. Hauptsatz impliziert also die **Existenz von Zustandsgleichungen**, die zentral für den Formalismus der Thermodynamik sind. Man kann dann  $T(p, V)$  eines Materials verwenden, um eine Temperaturskala zu definieren.

Der 0. Hauptsatz erlaubt es nun zunächst nur zu sagen, wann Körper die gleiche Temperatur haben: nämlich wenn sie im Gleichgewicht sind. Bitte beachten Sie, dass außerhalb des Gleichgewichts Temperatur NICHT definiert ist. Die gesamte Thermodynamik, so wie wir sie hier lernen, gilt nur im Gleichgewicht.

### Wichtig

Nur im Gleichgewicht gilt, dass die thermischen Eigenschaften von Körpern durch einige wenige Variable,  $p$ ,  $V$  und  $T$  bestimmt sind. Sobald man das Gleichgewicht verlässt, gilt das nicht mehr. Dann benötigt man mehr

Variablen. So ist der Druck z. B. nicht mehr konstant im Volumen, man könnte hier eine komplexere Druckverteilung finden, deren Beschreibung dann mehr Parameter benötigt. Ebenso für die Temperatur.

### 2.3.1 Die Existenz von Zustandsgleichungen $T(V,p)$

*Dieser Abschnitt gibt den Beweis des gerade Gesagten. Es ist etwas technischer und kann daher beim ersten Lesen übersprungen werden.*

Betrachten wir nun ein wärmeisoliertes Gefäß in [Abb. 2.2a](#), das mit Gas gefüllt ist. Das Gewicht  $m$  führt zu einem bestimmten Druck  $p = m \cdot g/A$  in dem Gefäß, aufgrund dessen sich ein Volumen  $V$  einstellt. Verschiedene Gewichte  $m$  führen zu unterschiedlichen Volumina  $V$ . Ein  $p$  stellt ein bestimmtes  $V$  ein, wir haben in [Abschn. 1.4](#) für das ideale Gas im adiabatischen Zylinder folgende Abhängigkeit gefunden,

$$p \cdot V^\kappa = a \qquad p \cdot V^\kappa - a = 0$$

Dies kann man als Gleichung wie folgt schreiben:

$$f(p, V) = p \cdot V^\kappa - a = 0.$$

Die Funktion  $f(p, V)$  besagt nun, wie sich  $p$  und  $V$  abhängig voneinander ändern.

In [Abb. 2.2b](#) sind zwei solche Systeme dargestellt. Da sie gegeneinander wärmeisoliert sind, gelten diese Gleichungen unabhängig voneinander, d. h.

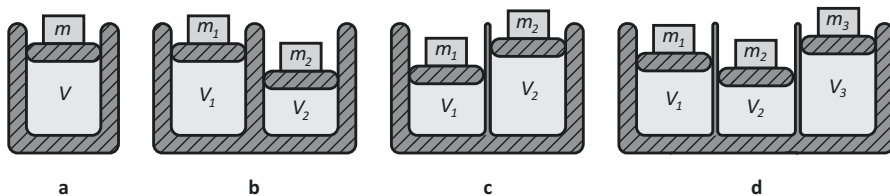
$$f(p_1, V_1) = 0, \qquad f(p_2, V_2) = 0.$$

Die  $V_i$  ändern sich gemäß der von außen wirkenden Kraft, was sich einstellt ist das anfangs diskutierte **mechanische Gleichgewicht**. Dieses hängt nur von den mechanischen Eingriffen von außen ab.

Wenn man aber nun die Zwischenwand wärmedurchlässig (diatherm) macht (bei festen  $p_1, p_2$ ), [Abb. 2.2c](#), werden sich die Volumina ändern, bis sie konstante Werte angenommen haben.<sup>6</sup>

---

<sup>6</sup>Nun erkennt man den Wert der Systemdefinitionen in [Abschn. 1.2](#) etwas besser. Für eine adiabatische Wand ist das Gleichgewicht nur durch die mechanischen Eingriffe definiert, z. B. durch Auflegen oder Herabnehmen von Gewichten, bei einer diathermen Wand hängt das Gleichgewicht zudem noch von dem Zustand des benachbarten Gefäßes ab. Umgekehrt kann man damit die adiabatische und diatherme Wand definieren: Eine adiabatische Wand ist gegeben, wenn sich der Zustand nur durch mechanische Eingriffe ändert, im anderen Fall ist es eine diatherme Wand.



**Abb. 2.2** (a) Isoliertes thermodynamisches System, (b) zwei Systeme, durch eine adiabatische Wand getrennt, zwei (c) bzw. (d) drei thermodynamische Systeme, durch diatherme Wände getrennt

### Definition

Diesen Zustand nennt man **thermisches Gleichgewicht**.

Gegenüber dem mechanische Gleichgewicht passiert hier etwas Neues: Man kann z. B.  $m_2$  größer machen, dann wird sich nicht nur  $V_2$  ändern, sondern auch  $V_1$ . Die Variablen der beiden Systeme sind nun gekoppelt. Im Gleichgewicht<sup>7</sup> gibt es dann eine Beziehung zwischen den Variablen, sie bedingen sich gegenseitig, sie sind damit nicht mehr voneinander unabhängig und man kann wie folgt schreiben:

$$f(p_1, V_1, p_2, V_2) = 0. \quad (2.3)$$

Diese Formel beschreibt das **thermische Gleichgewicht** zwischen System „1“ und „2“. Wenn man Volumen „1“ komprimiert, d. h.  $p_1$  erhöht, wird Volumen „2“ expandieren, wenn  $p_2$  (d. h.  $m_2$ ) gleich bleibt. Die Variablen sind also gekoppelt, sie sind nicht mehr unabhängig voneinander. Je drei Variablen, z. B.  $p_1, V_1, p_2$  legen die vierte, in dem Fall  $V_2$ , fest. Das ist durch die diatherme Wand, d. h. die thermische Wechselwirkung, wie oben eingeführt, bedingt. Für die drei thermisch gekoppelten Systeme in Abb. 2.2d erhält man dann zwei Gleichungen:

$$f(p_1, V_1, p_2, V_2) = 0, \quad g(p_3, V_3, p_2, V_2) = 0. \quad (2.4)$$

<sup>7</sup> Erfahrungsgemäß geht jedes **isolierte** System nach einer bestimmten Zeit, der **Relaxationszeit**, in den Gleichgewichtszustand über. Dies ist analog dem mechanischen Gleichgewicht, wie oben diskutiert.

Beispiele:

- Kurzes Erhitzen eines Topfes mit Wasser: Wie lange benötigt das System, eine gleichmäßige Temperatur zu haben?
- Schnelles Eindrücken eines Kolbens führt zu Verwirbelungen. Es dauert eine Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts. Dies ist ein wichtiges Beispiel. Wenn man den Kolben langsamer bewegt als die Relaxationszeit, wird das System immer im Gleichgewicht sein.
- Eiswürfel in einem Wasserglas.
- Wärmflasche in einem Bett.

Durch die obige Formulierung des 0. Hauptsatzes fordern wir, dass auch solche eine Gleichung für System 1 und 3 gilt,

$$h(p_1, V_1, p_3, V_3) = 0. \quad (2.5)$$

Nun können wir z. B. untersuchen, wie sich  $V_2$  einmal in Abhängigkeit von  $p_1, V_1, p_2$  und einmal in Abhängigkeit von  $p_3, V_3, p_2$  ändert. Dazu lösen wir  $f$  und  $g$  nach  $V_2$  auf und erhalten:

$$V_2 = F(p_1, V_1, p_2), \quad V_2 = G(p_3, V_3, p_2).$$

Die Funktionen  $F$  und  $G$  geben die Abhängigkeit von  $V_2$  von den anderen Variablen an.  $F$  erhält man aus  $f$ , wenn man nach  $V_2$  auflöst. Damit können wir  $V_2$  eliminieren und erhalten:

$$F(p_1, V_1, p_2) = G(p_3, V_3, p_2). \quad (2.6)$$

Das ist interessant:

- Die Funktion  $h$  (Gl. 2.5) stellt die Abhängigkeit der Variablen  $p_1, V_1, p_3, V_3$  untereinander dar: Man wähle nun jeweils einen Wert für  $V_1, p_3, V_3$ . Durch  $h$  ist der Wert für  $p_1$  dann bestimmt. Dies kann man nun für beliebige Werte von  $V_1, p_3, V_3$  durchspielen.
- Die neue Relation Gl. 2.6 macht das gleiche, auch sie stellt die Abhängigkeit der Variablen  $p_1, V_1, p_3, V_3$  untereinander dar. Sie hat aber noch den zusätzlichen Parameter  $p_2$ . Man wähle nun jeweils einen Wert für  $V_1, p_3, V_3$ . Durch Gl. 2.6 ist der Wert für  $p_1$  dann ebenfalls bestimmt. Das darf nun aber nicht von dem Wert von  $p_2$  abhängen, sonst gäbe es einen Widerspruch zur Gleichung  $h$ ! Und das hieße ja, dass der 0. Hauptsatz nicht gilt, im Gegensatz zur Erfahrung.

### Wichtig

An dieser Stelle kommt die Erfahrung ins Spiel: Die Transitivität des thermischen Gleichgewichts kann man mit genau diesen Apparaturen feststellen.

Daher kann der Parameter  $p_2$  keinen Einfluss auf die Gleichheit von  $F$  und  $G$  haben und man kann die Abhängigkeit von  $p_2$  in Gl. 2.6 eliminieren. Man wählt z. B. ein festes  $p_2 = p_2^f$  und schreibt:

$$T_1(p_1, V_1) = F(p_2^f, p_1, V_1), \quad T_3(p_3, V_3) = G(p_2^f, p_3, V_3).$$

Damit erhält man die **Zustandsgleichung**

$$T_1(p_1, V_1) = T_3(p_3, V_3).$$

Somit wurde gezeigt,

- dass es eine eindeutige Funktion

$$T(p, V)$$

gibt, die Temperatur genannt wird. Wie genau diese Funktion aussieht, wird nicht gesagt. Diese Funktion im Detail zu bestimmen, ist eine empirische Angelegenheit.

- Gezeigt wurde einzig die „mathematische“ Existenz von  $T(p, V)$ . Was dieses  $T$  bedeutet, d. h. die Interpretation, ist hier nicht mitgeliefert. Was wir gemacht haben, ist die Gegenstände der Welt in verschiedene Klassen einzuteilen, nämlich in Klassen von Gegenständen die miteinander im Gleichgewicht sind. Diesen Klassen kann dann ein  $T$  zugeordnet werden, was den universellen Charakter der Temperatur auszeichnet. Jeder Gegenstand einer Klasse hat die gleiche Temperatur, unabhängig von seiner materiellen Beschaffenheit.

$T$  ist als Eigenschaft von Gegenständen eingeführt, es ist eine Größe, die eine Ordnung in der Welt der Gegenstände schafft. Damit kann man es mit dem Begriff der Länge vergleichen. Eine Länge gibt es auch nicht in der Natur, sie ist eine durch Konvention und ein Messverfahren eingeführte Größe, die eine Naturbeschreibung erst ermöglicht.

### 2.3.2 Zustandsgleichungen, empirische Temperatur und Materialkonstanten

Die Thermodynamik als Theorie bleibt sehr allgemein, sie behauptet zunächst nur die Existenz der Zustandsgleichungen. Wie die **Zustandsgrößen** voneinander abhängen, d. h., wie die **Zustandsgleichungen**  $T(p, V)$  konkret aussehen, hängt von dem betrachteten Material ab. Hier können gar keine allgemeinen Aussagen erwartet werden. Dies ist auch direkt einsichtig.

Man kann die Federkraft  $F = kx$  direkt mit den Zustandsgleichungen  $p(V, T)$  vergleichen. Beide haben die gleiche Rolle bei der Berechnung der Arbeit, sie bestimmen die Kraft entlang des Weges. Und die Arbeit, einen Gegenstand zu komprimieren, hängt nun von dem speziellen Material ab, so wie die Federhärte  $k$  von der speziellen Beschaffenheit der Feder. Die „Hook’sche“ Feder ist ein Modell von Materialien, die Federhärte „ $k$ “ kann man experimentell bestimmen. Dies ist vollkommen analog in der Thermodynamik. Wir müssen nun Modelle von Materialien entwickeln, um  $p(V, T)$  oder  $T(p, V)$  explizit zu bestimmen.

Dann können wir ein Material nehmen und dessen  $T(p, V)$  als empirische Temperatur definieren. Ursprünglich wurden dazu verdünnte Gase verwendet, die wir im nächsten Kapitel besprechen wollen.

## 2.4 Das ideale Gas

Im Folgenden wollen wir dieses für ein Gas unter speziellen Bedingungen, betrachten. Es ist die Rede von dem **idealen Gas**. Dies wird in der Thermodynamik immer wieder auftauchen, da es sehr einfache Zustandsgleichungen zur Verfügung stellt. Die Näherungen des idealen Gases werden wir später vertiefen, wenn wir sie auf molekularer Ebene diskutieren. In der **phänomenologischen Thermodynamik** ist das ideale Gas durch eine sehr geringe Dichte  $\rho = N/V$  charakterisiert. Durch die geringe Dichte kann man annehmen, dass die Ausdehnung der Teilchen vernachlässigbar ist (Punktteilchen) und die Teilchen auch effektiv keine Wechselwirkung untereinander haben.

Betrachten wir nun die Kurven in [Abb. 2.3](#). Wir können in jeder Wasserumgebung die Pumpe expandieren oder zusammendrücken, daraus resultieren dann die verschiedenen  $p$ - $V$ -Kurven in [Abb. 2.3](#). Das Produkt von  $p$  und  $V$  ist dann entlang dieser Kurven jeweils eine Konstante, dieser Umstand ist als **Gesetz von Boyle und Mariotte**

$$p \cdot V = \text{const}$$

bekannt. Der Unterschied zwischen den einzelnen Kurven ist, dass das Gas erwärmt wurde. Wenn man  $p$  und  $V$  durch eine Messung bestimmt, ist jede der Kurven durch eine Zahl charakterisiert. Die Punkte auf den Kurven haben jeweils den gleichen „Wärmezustand“, daher werden sie **Isothermen** genannt. Die Werte der Konstanten „const“ können also dazu verwendet werden, die Kurven durczunummerieren. Die Zahlen 0 bis 100 charakterisieren damit den „Wärmezustand“.

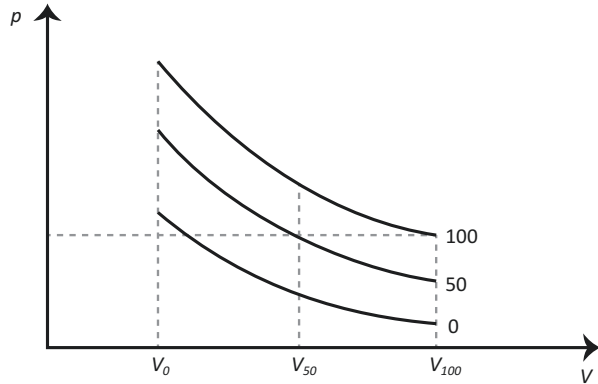
- Dies ist die fehlende Information, die nötig ist, um die Arbeit zu berechnen (jede der Kurven überdeckt eine andere Fläche, die Arbeit zur Kompression von  $V_{100}$  zu  $V_0$  ist unterschiedlich).
- Damit kann eine neue Größe eingeführt werden, die den Wärmezustand quantitativ charakterisiert, die Temperatur  $T$  genannt wird. Wir hatten oben ja schon anschaulich gemacht, dass höher liegende Isothermen durch Erwärmen erhalten werden. Der neu eingeführte Temperaturbegriff stimmt also mit unserem alltäglichen Verständnis von „warm“ überein.
- Da die Werte von  $p \cdot V$  entlang der Systeme Wasser0 ... Wasser100 ansteigen, sind die Isothermen durch eine steigende Temperatur geordnet.

Wenn man nun  $p$  und  $T$  konstant hält, findet man

$$V \sim n,$$

gleiche Volumina verdünnter Gase enthalten die gleiche Stoffmenge. Dies ist als **Prinzip von Avogadro** bekannt, d. h. wir haben eine Abhängigkeit von  $n$ , die wir explizit machen sollten,

**Abb. 2.3**  $p$ - $V$  Diagramme für die Pumpe in thermischem Kontakt mit Wasser0, Wasser50 und Wasser100



$$pV = n \cdot C.$$

„C“ könnte man nun schon als Temperatur verwenden. Wir haben aber oben schon die Temperaturunterteilung in Grad Celsius unternommen, daher wird „C“ in eine Konstante  $R$  und eine Variable  $T$  aufgeteilt,

$$T = \frac{pV}{nR}. \quad (2.7)$$

Die Konstante resultiert aus dieser Definition<sup>8</sup>. Wir nehmen konstante  $p$  und  $n$  an, und finden zwischen Eiswasser und kochendem Wasser einen Volumenunterschied  $\Delta V$ , die **Gaskonstante**  $R$  rechnet das in dann 100 Temperatureinheiten um,

$$\Delta T = \frac{p\Delta V}{nR}.$$

$p/nR$  entspricht also der oben diskutierten Konstante  $a_{gas}$  in Gl. 2.1.

Betrachten wir die Einheiten:  $[p] = \text{N/m}^2$ ,  $[V] = \text{m}^3$  und  $[n] = \text{mol}$ . Die Einheit der Temperatur soll mit Kelvin bezeichnet werden  $[T] = \text{K}$ , eine Konvention, die Konstante  $R$  konvertiert diese Einheiten und hat damit die Einheit (Druck · Volumen/Molzahl · Temperatur),

$$R = 8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(1 Pa = 1 Nm<sup>-2</sup>).

<sup>8</sup>Max Born macht darauf aufmerksam, dass dies schlicht die einfachste Definition ist. Man hätte die Temperatur auch anders definieren können, z. B. über  $T = \left(\frac{pV}{nR}\right)^2$  oder  $T = \sqrt{\left(\frac{pV}{nR}\right)}$ . Allerdings könnte dann der thermodynamische Formalismus insgesamt komplexer werden. (Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik, S. 218)

Man kann die Gasgleichung auch explizit mit der Anzahl der Teilchen  $N = nN_A$  schreiben. Dazu verwendet man dann die Boltzmann-Konstante

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

und erhält:

$$pV = NkT \quad (2.8)$$

### Wichtig

Die ideale Gasgleichung ist also streng genommen kein Gesetz, sondern die Definitionsgleichung der Temperatur. Die unterlegten Gesetze sind  $pV = \text{const.}$  und  $V \sim n$ , die ideale Gasgleichung selbst ist dann eine Definition. Temperatur ist also eine Ordnung im  $p$ - $V$ -Raum.  $T$  ist damit nichts anderes als eine Durchnummerierung der Isothermen. Und damit ist es ein Maß für „warm“, wir haben den **qualitativen** Begriff „warm“ in den **quantitativen** Begriff Temperatur überführt.

Man kann das Verhalten der Variablen  $p$ ,  $V$  und  $T$  in zwei oder drei Dimensionen (für konstantes  $n$ ) grafisch darstellen. In zwei Dimensionen wird eine Variable konstant gehalten, im Falle  $T = \text{const.}$  erhalten wir die **Isothermen** ( $p = \text{const.}$ , **Isobare**,  $V = \text{const.}$  **Isochore**). Isobare und Isochore sind einfache Geraden im Gegensatz zu den Isothermen, die in [Abb. 2.3](#) dargestellt sind.

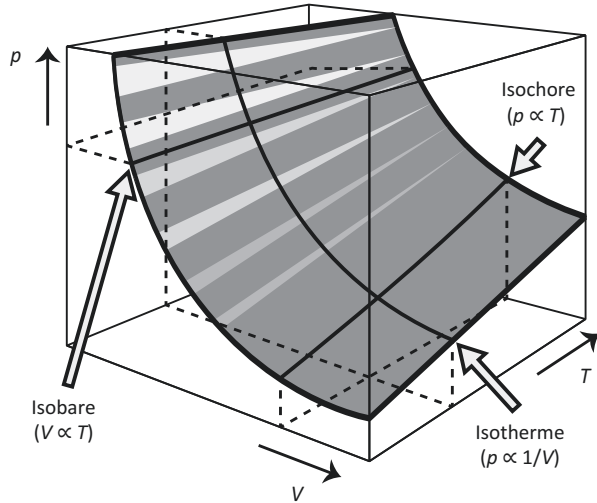
Man kann das Verhalten der Variablen auch in drei Dimensionen auftragen. Für konstantes  $n$  hängt beispielsweise  $p$  (analog für  $V$ ,  $T$ ) von  $V$  und  $T$  ab, es ist eine Funktion der beiden Variablen, d. h., es ist vollständig durch diese beiden Variablen definiert:

$$p = f(V, T) = nRT/V.$$

$p$  ist also eine Funktion von  $V$ ,  $T$ , und wie Sie das für Funktionen  $f(x, y)$  kennengelernt haben, kann man diese als Flächen in einer 3-dimensionalen Auftragung darstellen, wie in [Abb. 2.4](#) gezeigt. Für jedes  $V$  und  $T$  ist  $p$  eindeutig bestimmt, d. h., es gibt keine Punkte außerhalb der gezeichneten Fläche, denn sonst gäbe es ja für ein bestimmtes  $V$  und  $T$  verschiedene Drücke  $p$ !

Im Folgenden werden wir **Zustandsänderungen** diskutieren. Diese können erfolgen, indem beispielsweise das Gas komprimiert oder expandiert wird, wobei Arbeit geleistet und Wärme aufgenommen oder abgegeben wird. **Quasistatische Zustandsänderungen** sind dann Pfade auf dieser Fläche. Dabei wird die Zustandsfläche in [Abb. 2.4](#) nicht verlassen. Für andere Zustandsänderungen, wie z. B. die schnelle Expansion des Gases gegen den Außendruck, die nicht quasistatisch verläuft, sind  $p$  und  $T$  nicht definiert. Damit können diese Prozesse im Zustandsraum nicht eingetragen werden.

**Abb. 2.4** Darstellung des Drucks  $p$  als Funktion von  $V$  und  $T$  ( $n$  konstant)



**Arbeit** Mit der Zustandsgleichung des idealen Gases

$$p(V, T) = \frac{nRT}{V}$$

sind wir nun in der Lage, die Arbeit bei isothermer ( $T = \text{konst.}$ ) Kompression oder Expansion eines idealen Gases auszurechnen:

$$\Delta W = - \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

## 2.5 Reales Gas

Die Zustandsgleichungen des idealen Gases gelten nur für hohe Temperaturen und geringe Drücke. Wie wir später sehen werden, ist die mikroskopische Modellvorstellung hinter dem idealen Gas eine, die die Gasteilchen als ausdehnungslose Punktteilchen ohne Wechselwirkung untereinander darstellt. Für hohe Temperaturen und geringe Drücke, d.h. im Fall geringer Dichte des Gases, ist dies eine gerechtfertigte Vorstellung, da die Gasteilchen große Abstände voneinander haben und die Wechselwirkung untereinander keine nennenswerte Rolle spielt.

Bei geringen Dichten wird die Wechselwirkung zwischen den Teilchen zunehmend wichtiger, und auch das Eigenvolumen der Gasteilchen bekommt eine Bedeutung. Das Modell des **realen Gases** besteht mikroskopisch gesehen aus Kugeln mit einem bestimmten Eigenvolumen, die eine effektive Wechselwirkung haben. Die Wechselwirkung und das Eigenvolumen führt zu einer Modifikation der Zustandsgleichungen.

Reale Gase weichen für große Drücke und kleine Temperaturen erheblich von der Vorhersage der idealen Gasgleichung ab. Diese Abweichung lässt sich empirisch durch einen **Realgasfaktor**  $z$  beschreiben,

$$z = \frac{pV}{nRT}. \quad (2.9)$$

Für das ideale Gas ist  $z = 1$ , und Abweichungen von  $z = 1$  besagen beispielsweise, dass bei gleichem Druck  $p$  und geringerer Temperatur  $T$  das reale Gas wegen

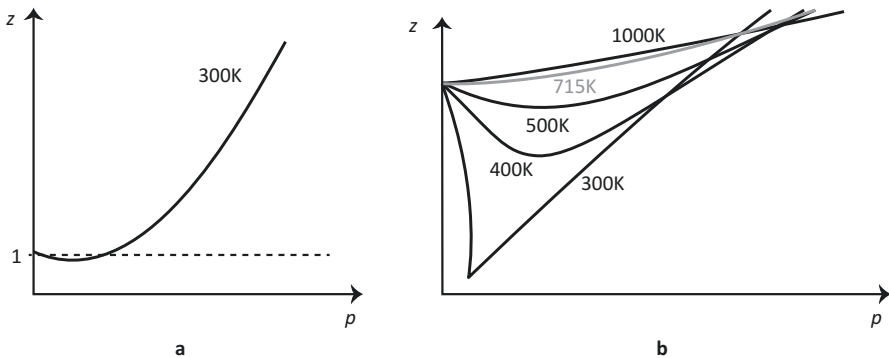
$$V^r = znRT/p = zV^i$$

ein größeres oder kleineres Volumen  $V^r$  als das ideale Gas  $V^i$  einnimmt. Dieses  $z$  ist nun selbst abhängig von den Zustandsvariablen, beispielhaft ist das in [Abb. 2.5](#) dargestellt. Wir benötigen also eine Erweiterung des idealen Gasgesetzes, das aber im Grenzfall idealen Verhaltens in dieses übergeht. Im Folgenden eliminieren wir die Molzahl  $n$  aus den Gleichungen, indem wir das **molare Volumen**

$$V_m = \frac{V}{n}$$

verwenden. Beim idealen Gas ist  $p$  eine Funktion von  $1/V_m$ ,

$$p = RT/V_m.$$



**Abb. 2.5** (a) Realgasfaktor  $z(p, T)$ , für konstantes  $T$  schematisch dargestellt. (b) Für hohe Temperaturen ist die Abweichung vom idealen Gas für einen bestimmten Druckbereich gering, d. h., hier gilt das ideale Gasgesetz in guter Näherung

I. A. wird  $p$  bei konstantem  $T$  eine Funktion von  $1/V_m$  sein,  $p = f(1/V_m)$ , man kann also eine Taylorreihe in  $1/V_m$  aufschreiben und erhält die sogenannte **Virialgleichung**:

$$\begin{aligned} p &= RT \left( \frac{1}{V_m} + \frac{B(T)}{V_m^2} + \frac{C(T)}{V_m^3} + \dots \right) \\ &= \frac{RT}{V_m} \left( 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right) =: \frac{RT}{V_m} z. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Der Realgasfaktor  $z$  ist also durch die Terme in der Klammer der letzten Zeile definiert. Die Koeffizienten kann man aus experimentellen Daten bestimmen.  $C(T)$ ,  $D(T)$  ... sind im Vergleich zu  $B(T)$  von geringerer Bedeutung, sie können je nach Genauigkeitsanforderungen vernachlässigt werden. In dieser Näherung kann der **effektive Druck** als

$$p_{\text{eff}} = p + \frac{RTB(T)}{V_m^2} = p + \frac{n^2 a}{V^2} \quad (2.11)$$

beschrieben werden, wobei  $a$  die Konstanten und Parameter kompakt zusammenfasst.

Eine weitere Korrektur resultiert aus dem **Eigen volumen**

$$v = V/N,$$

der Gasteilchen, d. h., Teilchen können sich, im Gegensatz zum Modell des idealen Gases, nicht beliebig nahe kommen. Das Modell des realen Gases berücksichtigt, dass jedes Teilchen ein Eigen volumen  $v_e$  hat, das nicht komprimiert werden kann. Das effektive Volumen pro Teilchen ist damit

$$v - v_e$$

oder auf das Gesamtvolumen gerechnet:

$$V_{\text{eff}} = V - Nv_e = V - n \frac{RN}{k} v_e =: V - nb. \quad (2.12)$$

Wenn wir nun diese effektiven Größen in die ideale Gasgleichung einsetzen, erhalten wir die **van-der-Waals-Gleichung** (VdW-Gleichung):

$$p_{\text{eff}} V_{\text{eff}} = \left( p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT. \quad (2.13)$$

$a$  und  $b$  sind substanzabhängige Materialkonstanten.

Man kann diese Gleichung nach dem Druck  $p$  auflösen und erhält

$$p(V, T) = \frac{nRT}{V - b} - \frac{n^2 a}{V^2}. \quad (2.14)$$

Diese weicht von der idealen Gasgleichung zum einen durch das Eigenvolumen  $b$  ab, zum anderen durch den zusätzlichen Druckterm  $\pi = \frac{n^2 a}{V^2}$ , der **innerer Druck** genannt wird. Dieser resultiert aus den Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Wegen der homogenen Verteilung mitteln sich die Wechselwirkungen für Teilchen im Gasvolumen heraus, für Teilchen an der Wand bleiben aber effektive Kräfte, die sie ins Gasvolumen ziehen, daher ist der Druck gegen die Wand  $p$  geringer als der effektive Druck  $p_{eff}$  im Volumen.

Wir sehen, dass der Druck des realen Gases gegenüber dem des idealen um den Faktor  $\frac{n^2 a}{V^2}$  reduziert ist, es gilt also

$$p_{real} < p_{ideal}.$$

Gleichzeitig ist das Volumen des realen Gases größer als das des idealen,

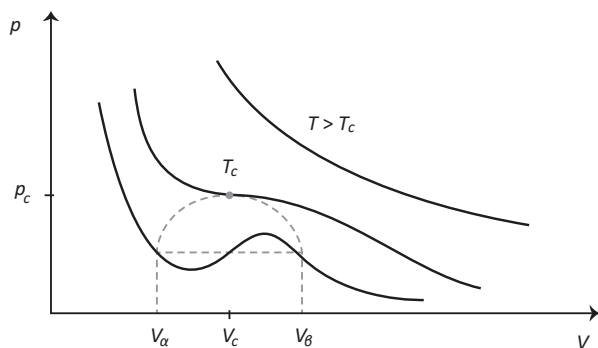
$$V_{real} > V_{ideal}.$$

**Kritischer Punkt** Abb. 2.6 zeigt drei Isothermen im  $p$ - $V$ -Diagramm für das reale Gas. Offensichtlich hat die Isotherme  $T < T_c$  ein Maximum und ein Minimum, diese Extrema findet man durch  $\frac{\partial p}{\partial V} = 0$ . Für eine bestimmte Temperatur  $T_c$ , **kritische Temperatur** genannt, verschwinden Minimum und Maximum und man erhält einen Sattelpunkt. Mathematisch ist dieser durch die Nullstelle der 2. Ableitung bestimmt. Der Sattelpunkt wird kritischer Punkt genannt, man erhält durch Nullsetzen der 2. Ableitung:

$$V_{mc} = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27bR} \quad p_c = \frac{3RT_c}{8V_{mc}}. \quad (2.15)$$

Für  $T < T_c$  findet man experimentell 2 Phasen, rechts der schraffierten Kurve ist der gasförmige Bereich, links davon der flüssige. Innerhalb der schraffierten Kurve koexistieren beide Phasen. Hier ist die Beschreibung durch die VdW-Gleichung unphysikalisch, denn im linken Teil hat die  $p(V)$  Kurve eine negative Steigung,

**Abb. 2.6** Isothermen des realen Gases



d. h., der Druck sinkt bei Verkleinerung des Volumens. Dies resultiert daher, dass man bei der Ableitung der VdW-Gleichung von einer homogenen Phase ausgegangen ist, faktisch aber Flüssigkeit und Gas im Gleichgewicht vorliegen.

In solch einem Gleichgewicht passiert Folgendes: Startet man bei  $V_\alpha$ , wo nur die flüssige Phase vorliegt, und vergrößert das Volumen, so bleibt der Druck konstant, und ein Teil der Flüssigkeit verdampft, bis in Punkt  $V_\beta$  nur noch die gasförmige Phase vorliegt. Man muss also die Kurve durch eine gerade Linie ersetzen, und zwar so, dass die schraffierten Flächen gleich sind, dies wird **Maxwell-Konstruktion** genannt.

Für große  $T$  und  $V$  oberhalb von  $T_c$  kann man den zweiten Term in Gl. 2.14 vernachlässigen und die Gleichung geht in die des idealen Gases über.

$$p(V_m, T) \approx \frac{RT}{V_m - b} \approx \frac{RT}{V_m} \quad (2.16)$$

Beim idealen Gas gibt es keine unterschiedlichen Phasen, d. h., in diesem Bereich verschwindet die Unterscheidung zwischen flüssig und gasförmig.

### Gesetz der korrespondierenden Größen

Führt man die **reduzierten** Größen

$$\pi = \frac{p}{p_c} \quad v = \frac{V}{V_c} \quad t = \frac{T}{T_c}$$

ein, erhält man eine VdW-Gleichung, in der die Materialkonstanten nicht auftreten:

$$\left( \pi + \frac{3}{v^2} \right) (3v - 1) = 8t. \quad (2.17)$$

Zwei Substanzen mit den gleichen Werten von  $\pi$ ,  $v$  und  $t$  befinden sich in korrespondierenden Zuständen. Diese universelle Gleichung ist i. A. besser erfüllt als die VdW-Gleichung. Insbesondere findet man

$$Z_c = \frac{p_c V_{mc}}{RT} = \frac{3}{8},$$

was erstaunlich gut für viele VdW-Gase gilt.

## 2.6 Reale Materialien

Die Beschreibung des idealen und realen Gases beruht auf Modellen, die uns relativ einfache Zustandsgleichungen an die Hand geben. Für die meisten Materialien sind jedoch solche Modelle nicht verfügbar, hier kann man durch eine Darstellung mit Hilfe von experimentell zu bestimmenden Parametern weiterkommen. Grundlage dafür ist die Existenz von Zustandsgleichungen, wie durch den 0. Hauptsatz verbürgt.

Für Materialien findet man oft eine lineare Ausdehnung mit steigender Temperatur:

$$V = V_0 + \alpha T. \quad (2.18)$$

Wenn  $\alpha$  eine Konstante ist, erhält man für die Temperatúrausdehnung:

$$\Delta V = \alpha \Delta T, \quad (2.19)$$

und wenn man  $\Delta V$  sehr klein werden lässt, erhält man die infinitesimale Volumenänderung:

$$dV = \alpha dT. \quad (2.20)$$

Wie kann man das verstehen?

### 2.6.1 Zustandsgleichungen und vollständige Differentiale

Grundlage ist die Existenz der Zustandsgleichungen, also z. B.  $V(p, T)$ . Da  $V(p, T)$  von den Variablen  $p$  und  $T$  abhängt, kann man die Differentialrechnung mehrerer Veränderlicher hier anwenden. Insbesondere können wir  $V(p, T)$  um Referenzwerte entwickeln. Man betrachtet die Veränderung von  $V$  mit kleiner Änderung von  $p$  und  $T$ ,

$$dV = V(p + dp, T + dT) - V(p, T)$$

Diese Differenzenquotienten führen auf das sogenannte **vollständige Differential** von  $V(p, T)$ ,

$$dV(p, T) = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp, \quad (2.21)$$

die Mathematik dazu werden wir im Anschluss genauer ausführen. Hier wurde partiell differenziert, die Ableitung nach einer Variablen wird unter konstanthalten der anderen durchgeführt (dies ist durch den Index  $T$  und  $p$  an der Klammer angezeigt). Die partiellen Ableitungen haben eine physikalische Bedeutung. Sie sagen aus, wie sehr sich ein Material bei steigender Temperatur und steigendem Druck ausdehnt, sie sind also materialspezifisch. Üblicherweise definiert man:

#### Thermischer Ausdehnungskoeffizient

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.22)$$

Dieser gibt die Änderung des Volumens bei Temperaturänderung an, bezogen auf das Volumen, er gibt eine prozentuale Volumenänderung an.

### Isotherme Kompressibilität:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (2.23)$$

Diese gibt analog die prozentuale Volumenänderung mit Druckänderung an.

Diese Größen sind für verschiedene Stoffe leicht messbar, sind damit **Materialkonstanten**. Auch werden sie i. A. von  $T$ ,  $V$  und  $p$  abhängen. Man kann diese Konstanten für spezifische Materialien vermessen und für verschiedene  $T$ ,  $V$  tabellieren.

Mit  $\alpha_p$  und  $\kappa_T$  erhält man:

$$dV = (V\alpha_p)dT - (V\kappa_T)dp.$$

Mit diesen Konstanten kann man die Volumenänderung mit  $T$  und  $p$  berechnen, wenn man die Zustandsgleichung nicht explizit hat, wie im Falle des idealen Gases.

Wie stark sich ein Gegenstand z. B. bei Erwärmung ausdehnt, hängt auch von der Temperatur ab, bei der dies geschieht. Über bestimmte Temperaturbereiche kann  $\alpha$  aber in guter Näherung als konstant angenommen werden und für Flüssigkeiten und Festkörper hängt das Volumen nur sehr schwach vom Druck ab, wir können dann den „ $dp$ “-Term vernachlässigen. Damit können wir einfach integrieren:

$$V(p, T) = V(p, T_0) + \int_{T_0}^T dV = V(p, T_0) + V\alpha(T - T_0).$$

Dies tritt an die Stelle der expliziten Zustandsgleichungen beim idealen und realen Gas. Offensichtlich haben wir für komplexe Materialien keine solch einfachen Zustandsgleichungen mehr, wir können aber das Gleiche über die Materialkonstanten erreichen. Damit können Zustandsänderungen berechnet werden. Die Existenz dieser Zustandsgleichungen, d. h. die Möglichkeit die Zustandsgrößen als Funktionen voneinander darzustellen und durch vollständige Differentiale darzustellen, wird durch den 0. HS garantiert.

Wir können für  $p$  und  $T$  analoge Gleichungen aufstellen:

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

Eine wichtige Materialkonstante ist der

### Spannungskoeffizient

$$\beta_V = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (2.24)$$

Dieser gibt analog die prozentuale Druckänderung mit Temperaturänderung an.

### 2.6.2 Relationen zwischen den Materialkonstanten

Die Materialkonstanten sind nicht alle unabhängig von einander. Die Zustandsgleichungen haben die Form  $z(x, y)$ , für die man (siehe [Beweis 2.1](#))

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1 \quad (2.25)$$

findet.

[Gl. 2.25](#) kann man umformen,

$$\left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = - \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y$$

und erhält dann mit  $z = p$ ,  $y = T$  und  $x = V$

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

d. h. man erhält eine Beziehung zwischen den Materialkonstanten.

$$\beta_V = \frac{1}{p} \frac{\alpha_p}{\kappa_T}. \quad (2.26)$$

Mit diesen Materialkonstanten kann man die Zustandsgleichungen von Stoffen darstellen. Die Konstanten sind abhängig voneinander, man kann die Anzahl der nötigen Messungen reduzieren. Dies ist sehr nützlich, da die Materialkonstanten i.A. selbst von  $T$  und  $p$  abhängen, man muss sie also für verschiedene Zustände messen und kann sie dann durch Polynome darstellen. Wir werden später darauf zurückkommen.

**Beweis 2.1** Wenn man die vollständigen Differentiale

$$\begin{aligned} dz &= \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy, \\ dx &= \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz + \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy. \end{aligned}$$

bildet und dann  $dx$  in den Ausdruck von  $dz$  einsetzt erhält man nach Auflösen das Ergebnis.  $\square$

## 2.7 Absolute Temperatur

Das **Gasthermometer**, basierend auf der Zustandsgleichung des idealen Gases erlaubt nun eine absolute Definition der Temperatur. Betrachtet man die **Isochoren**, die durch den Gefrierpunkt und Siedepunkt von Wasser definiert sind, so ergibt sich ein Druck von  $p = 0$  bei  $-273.15$  Grad (Celsius). Da negative Drücke keinen Sinn machen muss hier der **absolute** Nullpunkt der Temperatur sein, der die **Kelvinskala** festlegt, siehe Abb. 2.7.

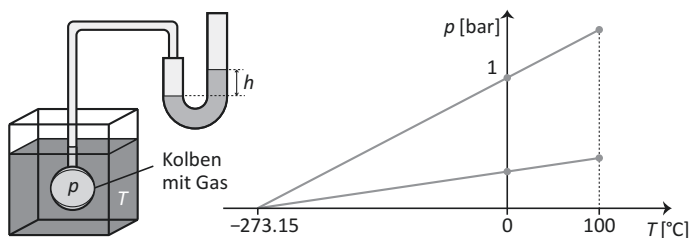
Diese Entdeckung ist interessant, da sie auf dem idealen Gas basiert und Phasenumwandlungen, die bei den tiefen Temperaturen offensichtlich auftreten, nicht berücksichtigt. Die Bedeutung dieser Entdeckung wurde daher auch zuerst nicht gewürdigt, bis eine Definition der absoluten Temperatur von Kelvin über den Carnot-Prozess etabliert wurde, die wir später behandeln werden.

## 2.8 Zustandsfunktionen und vollständige Differentiale

In der Thermodynamik interessiert uns nun die Änderung von Zustandsgrößen wie  $p$ ,  $V$  und  $T$  durch eine Zustandsänderung. Wie ändert sich also  $T$ , wenn sich die Variablen  $V$  und  $p$  ändern ( $n$  wollen wir konstant halten), wie also berechnet man  $\Delta T$ ? Dazu müssen wir im Allgemeinen integrieren.

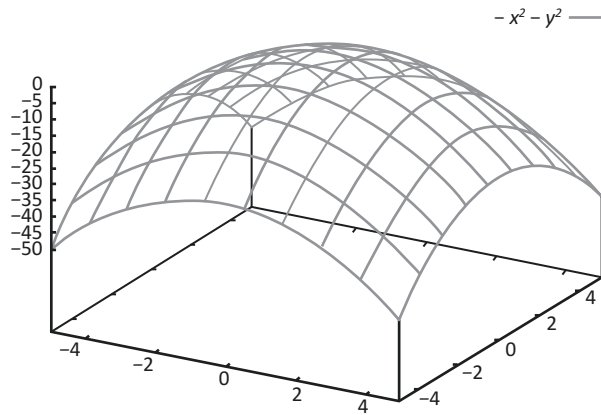
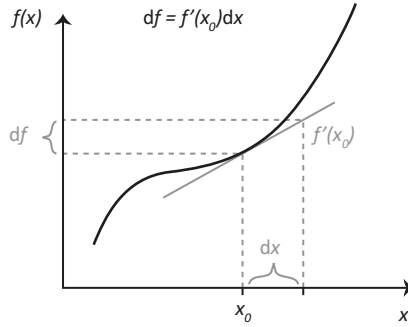
$T(p, V)$  ist eine Funktion zweier Variabler, daher kurz ein Exkurs in die Mathematik, um das aufzufrischen: Wenn wir eine Funktion einer Variablen haben,  $f(x)$ , ist durch die Ableitung  $f'(x)$  die Steigung gegeben, d. h. die Stärke der Änderung von  $f(x)$  entlang  $x$ ,

$$\frac{df}{dx} = \frac{f(x + dx) - f(x)}{dx} = f'(x).$$



**Abb. 2.7** Gasthermometer. Gasvolumen ( $V = \text{const.}$ ) in einem Wärmebad

**Abb. 2.8** Änderung  $df(x)$  und  
3D Darstellung der Funktion  
 $f(x, y) = -x^2 - y^2$



Die infinitesimale Änderung von  $f(x)$ ,  $df(x)$ , ist dann

$$df = f(x + dx) - f(x) = f'(x)dx.$$

$df$  gibt also die Änderung von  $f(x)$  wieder, wenn man sich ein kleines Stück in  $x$ -Richtung bewegt (Abb. 2.8).

Differenzen erhält man dann durch Integration,

$$\Delta f = f(x_2) - f(x_1) = \int_1^2 df = \int_1^2 f'(x)dx.$$

Etwas Ähnliches erhalten wir für Funktionen von mehreren Veränderlichen, z. B.  $f(x, y)$ , ein Beispiel ist in Abb. 2.8 gegeben: Die Tangente in  $x$ -Richtung an der Stelle  $y_0$  und die Tangente in  $y$ -Richtung an der Stelle  $x_0$  ist jeweils durch die partielle Ableitung gegeben:

$$\frac{\partial f(x, y_0)}{\partial x}, \quad \frac{\partial f(x_0, y)}{\partial y}.$$

Bitte beachten Sie, dass die partielle Ableitung nach  $x$  an einem bestimmten, festen Punkt  $y_0$  gebildet wird (und umgekehrt). Die jeweils andere Variable ist

also konstant. Dies kann man auch durch die Indices  $x$  und  $y$  an den partiellen Ableitungen anzeigen und wie folgt schreiben:

$$\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}\right)_y, \quad \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}\right)_x.$$

### Beispiel 2.1

Nun stellen wir uns vor,  $f(x, y)$  misst die Höhe in den Alpen (wie in [Abb. 2.8](#)), dann ist  $df(x, y)$  der Höhenunterschied, den wir in einem „Schritt“ zurücklegen. Wenn wir in der vorderen Ecke starten, können wir direkt auf den „Gipfel“ steigen, dann gehen wir entlang der Diagonalen der „Kästchen“. Mit

$$df(x, y) = \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}\right)_x dy \quad (2.27)$$

messen wir den Höhenunterschied mit jedem Schritt, und wenn wir diese aufsummieren, erhalten wir die totale Höhendifferenz. Wir können aber auch erst 5 Schritte in  $y$ -Richtung, und 5 Schritte in  $x$ -Richtung gehen, dann sind wir auch am Gipfel. Die pro Schritt zurückgelegte Höhendifferenz ist anders, aber die Gesamthöhe ist die gleiche. Das ist der Witz der Zustandsfunktion  $f(x, y)$ . Die Änderung der Funktion ist nicht abhängig vom Weg, sondern nur von Anfangs- und Endzustand. ■

Integration ist also Summation der Teilstücke entlang des Weges.

$$\begin{aligned} \Delta f(x, y) &= \int_{x_1, y_1}^{x_2, y_2} df(x, y) = \int_{x_1, y_1}^{x_2, y_2} \left[ \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}\right)_x dy \right] \\ &= \int_{x_1}^{x_2} \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}\right)_y dx + \int_{y_1}^{y_2} \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}\right)_x dy = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1). \end{aligned}$$

Das bedeutet nun nichts anderes, als dass wir zur Berechnung des Höhenunterschiedes zuerst in  $x$ - und dann in  $y$ -Richtung die infinitesimalen Höhenunterschiede aufsummieren, oder umgekehrt. Der Höhenunterschied hängt nicht vom Weg ab.  $df$  nennt man **vollständiges Differential**. Dieses hat die obige Form, wenn  $f(x, y)$  eine Zustandsfunktion ist.  $df$  hat für eine infinitesimale Änderung einen festen Wert. Deshalb dürfen wir für die Arbeit  $W$  nicht das „d“ verwenden, denn der Wert einer infinitesimalen Änderung  $\delta W$  hängt vom Weg ab. Wir nehmen hier daher die „ $\delta$ “, wie oben eingeführt.

### Beispiel 2.2

Stellen Sie sich eine dreidimensional Karte der Alpen vor. Sie haben die beiden Koordinaten  $x$  und  $y$  (West-Ost- und Nord-Süd-Richtung) und dann als Funktion

die Höhe der Berge,  $h(x, y)$ .  $E_{\text{pot}}(x, y) = m \cdot g \cdot h(x, y)$  ist die potenzielle Energie in Abhängigkeit der Koordinaten. Dies ist klarerweise eine Zustandsfunktion (Zustandsvariable  $x$  und  $y$ ), denn die potenzielle Energie ist nur abhängig von  $x$  und  $y$ , jedoch nicht von dem Weg, auf dem Sie den Gipfel erklommen haben. Nun stellen Sie sich vor, Sie messen die Profiltiefe Ihrer Bergschuhe für jeden Punkt  $(x, y)$  Ihres Weges, sie bekommen eine Funktion  $P(x, y)$ . Dies ist nun klarerweise keine Zustandsfunktion, da die Abnutzung der Schuhe vom Weg abhängt, und nicht nur von den Koordinaten  $x, y$ . ■

### Wichtig

Für Zustandsfunktionen  $f(x, y)$  gilt:

- $df(x, y)$  ist ein totales Differential, d.h., es lässt sich gemäß Gl. 2.27 darstellen.

- 

$$\int_{x_1, y_1}^{x_2, y_2} df(x, y) = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1).$$

- Die gemischten 2. Ableitungen sind gleich,

$$\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x}.$$

Dies ist als **Satz von Schwarz** bekannt.

Damit können wir leicht zeigen, dass unser obiges Beispiel  $f(x, y) = -x^2 - y^2$  eine Zustandsfunktion ist.

## 2.9 Zusammenfassung

In Kap. 1 hatten wir gesehen, dass der Druck alleine durch das Volumen noch nicht festgelegt ist, er ändert sich beim Erwärmen. Die erforderliche weitere Variable haben wir hier als die Temperatur  $T$  kennengelernt.

Der 0. Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass im **thermischen Gleichgewicht** zwei Körper eine gemeinsame Eigenschaft haben, die Temperatur  $T$ . Analog zum **mechanischen Gleichgewicht**, das wir in Kap. 1 eingeführt hatten, stellt sich das thermische Gleichgewicht nach einer Relaxationszeit ein.  $T$  ist also nicht generell definiert, analog zu  $p$ , sondern stellt sich bei Zustandsänderungen mit etwas Verzögerung ein. Daher muss man bei **thermodynamischen** Prozessen eine

**quasistatische Prozessführung** beachten. Sonst sind die Prozesse nicht als Kurven in einem **Zustandsdiagramm** darstellbar.

Die wichtige Aussage des 0. Hauptsatz ist, dass die Temperatur

$$T(p, V)$$

eine Zustandsfunktion ist. Dies hat bedeutsame physikalische Auswirkungen, und ist die Grundlagen der Temperaturmessung.

Die Thermodynamik gibt allerdings nur die allgemeine Form an, mit deren Hilfe man die **vollständigen Differentiale**

$$dT(p, V) = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

bilden kann. Im allgemeinen Fall kann man die partiellen Ableitungen als **Materialkonstanten** identifizieren. Zustandsänderungen berechnet man dann durch Integration von  $dT$ , bzw. analog durch Integration von  $dp$  und  $dV$ .

Für spezielle einfache Modelle kann man diese **Zustandsgleichungen** auch explizit angeben.

- Das Modell des idealen Gases beruht auf den Ergebnissen der Versuche Boyle-Mariotte und dem Prinzip von Avogadro, was zu einer Temperaturdefinition mit Hilfe der **idealen Gasgleichung**

$$T = \frac{pV}{nR}$$

geführt hat.

- Die näherungsweise Berücksichtigung von Teilchenwechselwirkungen und dem Eigenvolumen führt dann auf die **Van-der-Waals-Gleichung**

$$p(V, T) = \frac{nRT}{V - b} - \frac{n^2 a}{V^2}.$$

Physikalische Chemie I: Thermodynamik und Kinetik

Elstner, M.

2017, XVII, 385 S. 134 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-662-55363-3