

## Thermodynamik und Statistik

### I Hauptsätze der Thermodynamik

#### §1 *Temperatur und Wärme*

Die Thermodynamik hat eine lange Geschichte, eine Disziplin der Physik ist sie aber erst im Verlauf des 19. Jahrhunderts geworden. Dabei nimmt die genaue Formulierung des Entropiebegriffs durch den 2. Hauptsatz eine zentrale Stellung ein. Die Quantenmechanik wurde dann sichtbar im sogenannten 3. Hauptsatz, der die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes der Temperatur als Aussage hat. Als 1. Hauptsatz bezeichnet man die Aussage, daß die Wärme ein Form der Energie ist. Zuletzt bezeichnet man die Existenz der Temperatur als nullten Hauptsatz.

Der Begriff der Wärme und der Temperatur ist an große Systeme gebunden, für ein oder zwei Teilchen hat er keinen Sinn. Die Zahlen mit denen man es gewöhnlich zu tun hat sind sehr groß. Die Avogadro-Konstante als Beispiel gibt die riesige Partikelzahl in einem Mol (2 Gramm für Wasserstoffgas) an:

$$N_A = 6,02252 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen/mol}$$

Dies hat zur Folge, daß man statistische Methoden in die Physik von solch großen Teilchensystemen einführen muß. Man kann natürlich ohne diesen statistischen Hintergrund die Thermodynamik gebrauchen, ein Verständnis für die merkwürdige Begriffsbildung läßt sich aber nur schwer erreichen. Trotzdem werden wir am Anfang dieser Vorlesung diesen traditionellen Weg gehen, um kurz darzustellen oder zu wiederholen, was es an einfachen Dingen in der traditionellen Thermodynamik gibt. Man sieht jedoch sofort ein, daß bei großen mechanischen Systemen die oft sehr spezifischen Eigenschaften kleiner Systeme, wie spezielle Erhaltungsgesetze bei Systemen mit wenigen Freiheitsgraden, keine Rollen spielen sollten. Nur noch die Gesamtenergie oder der Gesamtimpuls werden in Erscheinung treten. Wie wir sehen werden, sind nur wenige Variablen nötig, um ein thermodynamisches System zu charakterisieren.

Die wichtigste Variable ist ohne Zweifel die Temperatur. Wir wissen, daß die Temperatur sich ausgleicht, wenn zwei Körper mit unterschiedlicher Temperatur in Kontakt kommen. Das Thermometer, in seiner einfachsten Form arbeitet es mit dem Effekt der Längen- bzw. Volumenvergrößerung bei steigender Temperatur, beruht auf dieser Tatsache des Ausgleichs der Temperatur. Das Thermometer muß nur klein genug sein, damit es die Temperatur des zu messenden Objektes durch die Ausgleichsvorgänge nicht verändern kann.

Beim Ausgleich der Temperatur wird Wärme übertragen, wie das Wort "Wärme" sagt vom wärmeren zum kälteren Körper. Was Wärme ist, wissen wir heute genau, es ist eine Form der Energie. Man schreibt einem Körper, oder wie man auch sagt einem thermodynamischen System, einen Energieinhalt zu. Dieser Energieinhalt, innere Energie oder  $U$  genannt, steigt mit wachsender Temperatur, indem Wärmeenergie  $Q$  aufgenommen wird. Man kann aber auch Energie in Form von Arbeit  $W$  dem thermodynamischen System zuführen, indem man es z.B. komprimiert. Man kann also eine Bilanz schreiben, die bei kleinen Änderungen die etwas merkwürdige Form

$$dU = \delta Q + \delta W$$

annimmt. Sowohl die Änderung der inneren Energie  $U$  als auch die übertragene Wärmeenergie  $Q$  soll klein sein, infinitesimal klein  $dU$  oder  $\delta Q$ , aber man meint doch mit der unterschiedlichen Notation etwas anderes, das diese Aussage des ersten Hauptsatzes genauer machen soll.

Gleich welche "Manipulationen" man ausführt, bei gleicher Temperatur  $T$  und gleichem Volumen  $V$  ist die innere Energie  $U(T, V)$  gleich. Mathematisch kann man eine Taylorentwicklung nach den

beiden Variablen ausführen

$$U(T + \Delta T, V + \Delta V) - U(T, V) = \frac{\partial U}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial U}{\partial V} \Delta V + \dots$$

Bricht man die Entwicklung nach den linearen Termen ab, was für infinitesimale Größen gerechtfertigt ist, so kann man diese Formel einprägsamer als Differential  $dU$  schreiben

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV \quad ,$$

wobei man sich auf wirklich kleine Änderungen beschränkt. Fügt man dem System eine bestimmte kleine Wärmemenge  $\delta Q$  zu und leistet ein ebenso kleine Arbeit  $\delta W$ , dann ändert man zwar  $T$  um  $dT$  und  $V$  um  $dV$ , aber es ist zunächst nicht gesagt, was diese Manipulationen im einzelnen bewirken. Nur die buchhalterische Bilanz wird stimmen: die Energie kann nicht verloren gehen. Die innere Energie ist der gesamte Energieinhalt eines thermodynamischen Systems und hängt nur von  $T$  und  $V$  ab, nicht jedoch vom Weg wie man zu diesen Werten gelangt ist. Man bezeichnet deshalb die *innere Energie*  $U(T, V)$  als *Zustandsfunktion* oder Zustandsgröße.

Nimmt man nun an, daß die Volumenänderungen wie bei einer festen Substanz relativ klein sind, dann spielt der Anteil  $\delta W$  keine große Rolle, jedenfalls bei normalen Drücken. Dann wäre die innere Energieänderung  $\Delta U$  nur proportional zur zugeführten Wärme  $\delta Q$ . Da aber die Wärme an den nächsten Körper übertragen werden kann, hat es keinen Sinn neben der inneren Energie  $U(T)$  eine "spezifische" Wärme als "Zustandsfunktion" einzuführen, also ein  $Q(T)$  neben  $U(T)$ . Der Begriff *innere Energie*  $U(T)$  genügt. Es stellt sich nämlich heraus, daß man den Begriff der *Entropie* einführen muß, um den Wärmehalt eines thermodynamischen Systems zu beschreiben, dies ist der Inhalt des zweiten Hauptsatzes ...

Soweit der Begriff der Zustandsfunktion, der Weg bedeutet nichts, das Ziel  $T, V$  alles? Wie man vermuten wird, ist es eher umgekehrt, schließlich will man eine Dampfmaschine in *Be-weg*-ung sehen. Die einfachste Idee, dieses Problem loszuwerden, ist anzunehmen, daß das System auf seinem Weg durch verschiedene Zustände immer hinreichend gut durch die thermodynamische Zustandsfunktion beschrieben werden kann. Mit anderen Worten die *Thermodynamik* ist eigentlich eine *Thermostatik*. Die molekulare Dynamik, z.B. die Bewegung der Atome in einem Gas, läuft so schnell ab, so daß man die langsame Dynamik einer Dampfmaschine als unendlich langsam, also als statisch, auffassen kann.

Hier eine grobe Abschätzung für die Dynamik in einem Gas:

Der mittlere Abstand  $a$  der Atome ist bei einer Partikeldichte von  $\rho = 6 \cdot 10^{23} / 22,3 = 27 \cdot 10^{21} / \text{liter}$   
 $a = \rho^{-1/3} = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{cm}$ .

Der Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  für einen Zusammenstoß ist etwa  $\sigma = 10^{-16} \text{cm}^2$ .

Das Inverse der Dichte  $\rho$  dividiert durch diesem Querschnitt ergibt eine Länge  $b$  auf der mindestens ein Zusammenstoß stattgefunden hat, wenn sich das Teilchen geradlinig bewegt:

$$b = \sigma / \rho = 1 / (10^{-16} 27 \cdot 10^{21}) = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{cm}$$

Bei einer mittleren thermischen Geschwindigkeit von  $v = 1 \text{km/sec} = 10^5 \text{cm/sec}$  erhält man eine Zusammenstoßrate von  $1/\tau = v/b = 10^5 / 3,7 \cdot 10^{-4} = 2,7 \cdot 10^8 \text{sec}^{-1}$

Die Zeitskala für die Dynamik der Atome ist nach dieser Abschätzung  $10^{-8} \text{sec}$ .

Große Anzahl an Freiheitsgraden und schnelle Dynamik auf mikroskopischem Niveau sind die grundlegenden Annahmen, die man für die erfolgreiche Verwendung der Thermodynamik machen muß. Der erste Punkt ist eigentlich nur konstatiert worden, später kommen wir darauf zurück.

Im nächsten Abschnitt möchte ich noch kurz auf die Wärmeleitung eingehen. Um dieses Phänomen theoretisch zu verstehen, braucht man nicht die volle Kenntnis der Thermodynamik. Außerdem sieht man, daß thermodynamische Prozesse durchaus langsam ablaufen können. Das bedeutet, daß auf makroskopischer Skala im cm-Bereich die Dynamik langsam ist ...

## §2 Wärmeleitung

Jede Temperaturdifferenz gleicht sich mit der Zeit aus, indem ein Wärmestrom vom Warmen zum Kalten fließt. Es liegt nahe, die Größe dieses Wärmestromes proportional zum Temperaturgefälle anzusetzen. Bezeichnet man diese Proportionalitätskonstante mit  $k$ , dem Wärmeleitvermögen, dann hat man einen linearen Zusammenhang zwischen dem Wärmestrom  $\vec{j}$  und dem Temperaturgradienten  $\text{grad} T$

$$\vec{j} = -k \text{ grad } T$$

Strömt die Wärme ab, so hat man einen Verlust an Energie, präziser nach §1 an innerer Energie  $U$ . Beziehen wir die innere Energie auf die Volumeneinheit, mit anderen Worten, benutzen wir die innere Energiedichte  $u$ , dann ist der Energieinhalt eines Gebietes  $U_G$  das Integral, da die Temperatur  $T$  ortsabhängig ist

$$U_G = \iiint_G U(T) d^3 x .$$

Analog zum ersten Hauptsatz muß folgende Bilanz gültig sein

$$\iint_O \vec{j} d\vec{f} + \frac{\partial}{\partial t} U_G = 0 ,$$

was bedeutet, daß die aus dem Gebiet  $G$  durch die Oberfläche abfließende Energie vom Gebiet "aufgebracht" werden muß. Nach dem Gaußschen Theorem kann man das Oberflächenintegral in ein Volumenintegral verwandeln

$$\iint_O \vec{j} d\vec{f} = \iiint_G \text{div } \vec{j} d^3 x .$$

Ferner kann man die Differentiation nach der Zeit  $t$  unter das Integral ziehen, so daß man schließlich

$$\iiint_G \left( \text{div } \vec{j} + \frac{\partial U}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \right) d^3 x = 0$$

erhält. Da dies für jedes Gebiet  $G$  gelten soll, muß der Integrand Null sein

$$\text{div } \vec{j} + \frac{\partial U}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 .$$

$\partial U / \partial T$  ist die spezifische Wärme  $C$ , deren Dimension *Energie / (Volumen · Temperatur)* ist. Da der Wärmestrom mit dem Temperaturgradienten zusammenhängt erhält man mit  $\text{div grad} T = \Delta T$  eine partielle Differentialgleichung für die Temperatur

$$\frac{k}{c} \Delta T - \frac{\partial T}{\partial t} = 0 ,$$

so daß man die Temperaturabhängigkeiten studieren kann, vorausgesetzt man kennt

$$D = \frac{k}{c} .$$

Das Verhältnis  $k/c$  hat die Dimension einer Diffusionskonstante (*Länge<sup>2</sup> / Zeit*), wie man sofort nachprüfen kann, denn  $k$  hat die Dimension (*Energie · Geschwindigkeit / Volumen*) / (*Temperatur / Länge*) = *Energie / (Länge · Zeit · Temperatur)*.

Beispiel: Eindringen der täglichen und jährlichen Temperaturschwankungen ins Erdinnere (Siehe G. Joos, Lehrbuch der Theoretischen Physik)

### §3 Zustandsgleichung für ideale Gase

A) Zuerst die verschiedenen Fakten oder Erfahrungstatsachen für ideale Gase, die immer mit berühmten Namen verknüpft sind.

1. Boyle-Mariotte

$$pV = \text{const.}$$

bei konstanter Temperatur,  $T = \text{const.}$

2. Gay-Lussac

$$V = V_0 (1 + \alpha \tilde{T})$$

Ausdehnung bei konstantem Druck,  $p = \text{const.}$

$\tilde{T}$  in Celsius gemessen wird ist  $\alpha = 1/273$ . Für Kelvingrade  $T = 273,16 + \tilde{T}$  ist

$$V = V_0 \frac{T}{T_0}$$

3. Avogadro

$$\rho_1 / \rho_2 = m_1 / m_2$$

Bei gleichen Temperaturen  $T_1 = T_2$  und gleichen Drucken  $p_1 = p_2$  verhalten sich die Dichten  $\rho_i$  zweier Gase, wie die Molekulargewichte  $m_i$ .

→ Anzahl der Atome ist immer gleich.

→ Nach Dalton addieren sich die Partialdrücke der verschiedenen Gase falls sie ein Gemisch bilden.

4. Alle drei Gesetze zusammen: Zustandsgleichung des idealen Gases

$$\frac{pV}{n} = \frac{p_0 V_0}{n} \frac{T}{273,16} = RT \quad ,$$

wobei  $n$  Anzahl der Mole des Gases ist.

→ Gaskonstante  $R = 8,314 \text{ Wsec}/(\text{grad Mol})$  für alle Gase gleich

→ Ideale Gasgleichung ebenfalls für alle idealen Gase gleich

$$pV = nRT$$

B)  $C_v$  und  $C_p$

Ein ideales Gas ist ein verdünntes Gas, so daß die Wechselwirkung zwischen den Partikeln keine Rolle spielt. Die innere Energie  $U(T, V)$  sollte deshalb nicht vom Volumen abhängen. Im allgemeinen ist  $U(T)$  für verschiedene Gase verschieden, je nach dem wieviel Energie man in den Partikeln des Gases speichern kann. Es gibt zwei spezifische Wärmen  $C$ , mißt man bei konstantem Volumen, dann ist

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

bei konstantem Druck 'verschwindet' ein Teil der Wärme  $\delta Q$  als Ausdehnungsarbeit. Nach dem

1. Hauptsatz ist

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU + p dV \\ \rightarrow C_p &= C_v + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_v + R, \end{aligned}$$

wobei alles immer auf 1 Mol, d.h.  $n = 1$ , bezogen ist

### C) Adiabate

Wärmeleitungsvorgänge in Gasen sind langsam. Meist sieht man daher das Boyle-Mariotte Gesetz

$$pV = \text{const.}$$

nicht, sondern beim Komprimieren wird das Gas heiß, so daß der Druck stärker als  $1/V$  ansteigt. In dem Idealfall, daß keine Wärme an das System übertragen wird gilt approximativ

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

Man erwarten also, daß  $\gamma > 1$  ist. Expansion oder Kompression ohne Wärmeübertragung bezeichnet man meist als 'adiabatischen' Prozeß.

Nun zur Herleitung! Mit dem ersten Hauptsatz ist

$$0 = \delta Q = dU + p dV = C_v dT + p dV \quad ,$$

wobei die Definition der spezifischen Wärme  $C_v$  benutzt worden ist. Um  $dT$  zu eliminieren benutzt man die ideale Gasgleichung in differentieller Form

$$R dT = p dV + V dp$$

so daß

$$0 = \left( \frac{C_v}{R} + 1 \right) p dV + \frac{C_v}{R} V dp$$

ist. Mit  $C_p = C_v + R$  in einer Form geschrieben,

$$0 = \frac{C_p}{C_v} \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} \quad ,$$

die sich leicht integrieren läßt

$$\text{const} = \gamma \log V + \log p$$

$$\text{const} = p V^\gamma \quad ,$$

wobei  $\gamma = C_p/C_v$  ist, und damit größer als 1. Die 'stille' Voraussetzung beim Integrieren war, daß  $C_v$  unabhängig von  $T$  ist.

Anwendung: Berechnung der Schallgeschwindigkeit in Luft.

### D) Entropie

Wie vorher betrachtet man den ersten Hauptsatz in der Form, nur verlangen wir nicht, daß der Wärmeanteil  $\delta Q$  Null sein soll:

$$\delta Q = dU + p dV \quad \rightarrow \quad \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{p dV}{T} \quad \rightarrow \quad \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{R dV}{V} \quad .$$

Man sieht sofort, daß die letzte Form der Energiebilanz, bei der die ideale Gasgleichung zur Umformung verwendet wurde, integrierbar ist.  $R$  ist die Gaskonstante und  $U$  hängt nur von der Temperatur ab. Bezeichnet man mit  $S$  die Entropie, so ist mit

$$dS = \delta Q/T$$

für ein ideales Gas diese Entropie

$$S = \int_{T_0}^T \frac{\partial U}{\partial T} \frac{dT}{T} + R \log \frac{V}{V_0} \quad ,$$

dh. mit dem Trick des Dividierens durch  $T$  konnte man diese Größe, die eng mit der Wärme verknüpft ist, zur Zustandsgröße machen ...