

Grundbegriffe der Thermodynamik



In diesem Kapitel ...

- ▶ Fast alles hat Einheiten
- ▶ Temperatur und innere Energie
- ▶ Den Zustand eines Gases beschreiben

In der Thermodynamik befassen Sie sich mit dem Verhalten von sehr vielen Teilchen, die zum Beispiel in einem Gas enthalten sind. Im Gegensatz zur Mechanik, in der Sie versuchen, den Bewegungsablauf aller einzelnen beteiligten Massen für Zeitpunkte in der Zukunft vorherzusagen, begnügen Sie sich in der Thermodynamik mit den durchschnittlichen Zuständen, in denen sich ein Gas befindet. Das ist keine schmerzliche Einschränkung, nicht weil Ihnen wegen der großen Anzahl von Teilchen kaum etwas anderes übrig bleibt; vielmehr reicht es für viele Beobachtungen und Erklärungen, sich auf das durchschnittliche Verhalten zu beschränken. Die kinetische Gastheorie legt die Grundlagen für die Beschreibung eines Gases in der Thermodynamik.

Ein bisschen ist das wie das Erstellen von Wahlvorhersagen. Eine kleine Zahl von Menschen (Größenordnung 1000) wird befragt, was sie wählen würden, und daraus wird auf das wahrscheinliche Wahlergebnis von vielen Menschen (Größenordnung Millionen) geschlossen. Meistens mit nicht so schlechtem Ergebnis.

Einheiten und Naturkonstanten

Die Einheiten physikalischer Größen und deren Vorfaktoren haben Sie vielleicht in der Vergangenheit schon einmal geplagt. Ich gebe Ihnen in dem ersten Kasten zum Aufwärmen eine Übersicht über die Einheiten, die Sie im Rahmen der Thermodynamik benötigen werden, sowie eine Tabelle der verwendeten Naturkonstanten, soweit sie hier vorkommen. Sie können diesen Abschnitt auch gerne überspringen, solange Sie wissen, wo Sie ihn finden, wenn Sie die Einheiten und Naturkonstanten später benötigen. Deshalb stehen sie hier am Anfang.

SI-Einheiten und davon abgeleitete Einheiten in der Thermodynamik

Die »Basisgrößen« im SI-System (Internationales Einheitensystem) werden durch eine internationale Kommission festgelegt. Sie sind nicht durch andere Größen ausdrückbar. Folgende Basiseinheiten werden Sie in der Thermodynamik benötigen.

Basisgröße	Name	Basiseinheit
Länge	Meter	m
Masse	Kilogramm	kg
Zeit	Sekunde	s
Temperatur	Kelvin	K
Stoffmenge	Mol	mol

Tabelle 1.1: Basisgrößen im SI-Einheitensystem

Neben den so genannten Basisgrößen im SI-Einheitensystem gibt es »abgeleitete SI-Einheiten«, die hier aufgeführt werden, insoweit Sie sie in diesem Buch benötigen.

Physikalische Größe	Name	abgeleitete SI-Einheit	in Basisgrößen des SI
Druck	Pascal	$\text{Pa} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$	$\frac{\text{kg}}{\text{m s}^2}$
Kraft	Newton	N	$\frac{\text{kg m}}{\text{s}^2}$
Energie	Joule	$\text{J} = \text{Nm}$	$\frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2}$

Tabelle 1.2: Abgeleitete SI-Einheiten

Oft werden die Basisgrößen und abgeleiteten Einheiten mit »Vorfaktoren« versehen, die ein Vielfaches (meist in Schritten des 10^3 - oder 10^{-3} fachen) der Einheiten bedeuten. Die Einheit der Masse, das Kilogramm, ist die einzige Einheit, bei der ein Vorfaktor von vornherein in der Basisgröße mitgeführt wird. In Tabelle 1.3 sind die gebräuchlichsten Vorfaktoren zusammengestellt.

Vorfaktor	Name	Symbol	Vorfaktor	Name	Symbol
10^{18}	Exa	E	10^{-18}	Atto	a
10^{15}	Peta	P	10^{-15}	Femto	f
10^{12}	Tera	T	10^{-12}	Piko	p
10^9	Giga	G	10^{-9}	Nano	n
10^6	Mega	M	10^{-6}	Mikro	μ
10^3	Kilo	kg	10^{-3}	Milli	m
10^2	Hekto	h	10^{-2}	Zenti	c
10^1	Deka	da	10^{-1}	Dezi	d

Tabelle 1.3: Vorfaktoren von Einheiten beziehungsweise abgeleiteten Einheiten, links für größere Werte als die Basiswerte, rechts für kleinere

Vorfaktoren, bei denen der Exponent nicht ein Vielfaches von 3 ist, sind unüblich, mit Ausnahme von Hekto = 10^2 beim Atmosphärendruck, der in hPa angegeben wird, und Dezi = 10^{-1} , das für die Umrechnung eines Liters verwendet wird ($1 \ell = 1 \text{ dm}^3$).



Für die Überprüfung von Einheiten in Aufgaben zur Thermodynamik empfehle ich Ihnen, bei der Bestimmung einer Größe in der Gleichung zunächst die abgeleiteten Einheiten einzusetzen und dann auf die Basisgrößen zurückzugreifen, um zu sehen, was sich alles kürzt. Schließlich sollten Sie auf der rechten Seite der Gleichung dann die richtige Einheit für die links berechnete Größe erhalten. Bekommen Sie etwas anderes heraus, haben Sie irgendwo einen Fehler gemacht.

Wie mit Vielem im Leben, kann man auch üben, mit Einheiten umzugehen. Für viele der Gleichungen habe ich Ihnen die Symbole und die physikalischen Einheiten der verwendeten Größen explizit mit angegeben, um Ihnen das Leben zu erleichtern. Der Ausdruck $[x]$, also x in eckigen Klammern, bedeutet »Einheit von x «; also heißt zum Beispiel $[V] = \text{m}^3$ »Die Einheit des Volumens V ist der Kubikmeter«.

Schauen Sie sich folgendes Beispiel an, das Ihnen Sicherheit beim Umgang mit Einheiten geben soll. Wenn Sie die Zustandsgleichung für ideale Gase, auf der das Beispiel beruht, nicht kennen, ist das jetzt nicht wichtig. Sie werden sie inhaltlich später kennenlernen. Hier sollen Sie nur mit dem Umgang mit Einheiten vertraut werden. Oder Sie schauen sich das Beispiel erst an, wenn Sie sich das erste Mal irgendwo mit den Einheiten verheddert haben.



Überprüfen Sie die Richtigkeit des Ausdrucks für die Anzahl der Mole aus der Zustandsgleichung für ideale Gase lediglich anhand der Einheiten der vorkommenden Größen.

$$n = \frac{PV}{RT}$$

Physikalische Einheiten: $[n] = \text{mol}$ – $[P] = \text{Pa}$ – $[V] = \text{m}^3$ – $[R] = \text{J}/(\text{mol K})$ – $[T] = \text{K}$

Setzen Sie zunächst die SI-Basiseinheiten beziehungsweise abgeleitete SI-Einheiten ein

$$[n] = \text{mol} = \frac{[P][V]}{[R][T]} = \frac{\text{Pa m}^3}{\text{J}/(\text{mol K}) \text{K}} = \frac{\text{Pa m}^3 \text{ mol K}}{\text{JK}}$$

Kürzen Sie die Einheiten, die man offensichtlich kürzen kann (hier das K):

$$[n] = \frac{\text{Pa m}^3}{\text{J}} \text{ mol.}$$

Ich habe hier die Einheit mol schon einmal weiter rechts hingeschrieben, weil ich erwarte, dass sie alleine übrig bleibt, wenn ich mich weiter mit $\text{Pa m}^3/\text{J}$

beschäftigt habe. Jetzt ersetzen Sie die abgeleiteten SI Einheiten Pa und J durch deren Basiseinheiten (siehe Tabelle 1.2)

$$[n] = \frac{\text{kg m}^3 \text{s}^2}{\text{m s}^2 \text{kg m}^2} \text{mol} = \text{mol}.$$

Sie sehen, dass sich alles zu Ihrer Zufriedenheit kürzt. Wie erhofft, bleibt als Einheit für n das mol übrig.

In Tabelle 1.4 sind die in den folgenden Kapiteln verwendeten Naturkonstanten der Thermodynamik und die Normalbedingungen aufgeführt.

Symbol	Name	Wert	Einheit
k_B	Boltzmannkonstante	$1,381 \cdot 10^{-23}$	J/K
		$8,617 \cdot 10^{-5}$	eV/K
R	universelle Gaskonstante	8,3145	J/(mol·K)
N_A	Avogadrozahl	$6,022 \cdot 10^{23}$	mol ⁻¹
U_a	atomare Masseneinheit	$1,661 \cdot 10^{-27}$	kg
P_0	Normaldruck (nach DIN)	1013,25	hPa = 10 ² kg/(m s ²)
		$1,01325 \cdot 10^5$	Pa = kg/(m s ²)
		1,0	atm (alte Einheit)
T_0	Standardtemperatur (nach DIN)	0,0	°C

Tabelle 1.4: In diesem Buch verwendete Naturkonstanten und Normalbedingungen für Druck und Temperatur

Soviel zum Warmwerden und Später-Nachschauen, wenn Sie es benötigen; jetzt geht es richtig los mit den Thermo-Formeln.

Zustandsgrößen und -variable

Der Zustand eines Gases wird durch die sogenannten vom Duden empfohlenen »Zustandsgrößen« beschrieben. Dazu gehören der Druck P , das Volumen V , die Temperatur T , die Stoffmenge n , die innere Energie U und weitere Größen wie die Entropie S und die Enthalpie H eines Gases. Man unterscheidet zwischen »intensiven« und »extensiven« Zustandsgrößen. Intensive Größen ändern sich bei einer Größenänderung des betrachteten Systems nicht, extensive ändern sich. Beispielsweise ist die Temperatur eine intensive Größe, da zwei Behälter eines Gases nicht die doppelte Temperatur besitzen wie die einzelnen Behälter. Hingegen ist die innere Energie von zwei Behältern gleichen Volumens doppelt so groß wie die von einem. Die innere Energie ist damit eine extensive Größe.

Sind die Zustandsgrößen eines Systems konstant, ist das System im Gleichgewicht. Ändern Sie ein System irgendwie, zum Beispiel indem Sie das Volumen des Behälters verkleinern, befinden sich die Zustandsgrößen nach der Änderung wieder in einem (neuen) Gleichgewicht und beschreiben dieses Gleichgewicht wieder eindeutig. Dabei ist der Weg irrelevant,

auf dem Sie die Änderung herbeigeführt haben. Die Änderung der Zustandsgrößen hängt nur vom Anfangs- und vom Endzustand ab. Daraus folgt auch, dass Sie den gleichen Zustand erhalten, wenn die Zustandsgrößen wieder den gleichen Wert haben.

Die Zustandsgrößen beschreiben den Zustand eines Gases, sie sind aber nicht alle voneinander unabhängig. Betrachten Sie zum Beispiel die innere Energie U als Zustandsgröße, die von den »Zustandsvariablen« Volumen und Temperatur abhängt. Dann ändert sich die innere Energie, wenn Sie das Volumen V oder die Temperatur T des Gases ändern. Das drückt man durch eine Klammer nach der Zustandsgröße aus, deren Abhängigkeit von Zustandsvariablen man explizit angeben möchte, in diesem Fall

$$U(V, T).$$

Mathematisch kann man die Änderung einer Zustandsgröße als Differenzial von den Zustandsvariablen darstellen, von denen sie abhängen, so dass sich beispielsweise eine kleine Änderung in der inneren Energie dU schreiben lässt als

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT.$$

Symbole: dU – infinitesimal kleine Änderung der inneren Energie, $(\partial U/\partial V)_T$ – partielle Ableitung der inneren Energie nach dem Volumen bei konstanter Temperatur, dV – infinitesimal kleine Änderung des Volumens, $(\partial U/\partial T)_V$ – partielle Ableitung nach der Temperatur bei konstantem Volumen, dT – infinitesimal kleine Temperaturänderung

Physikalische Einheiten: $[dU] = \text{J} - [(\partial U/\partial V)_T] = \text{J}/\text{m}^3 - [dV] = \text{m}^3 - [(\partial U/\partial T)_V] = \text{J}/\text{K} - [dT] = \text{K}$

Dabei bedeutet der Index unten an der partiellen Ableitung, dass diese Variable konstant gehalten wird, also wird bei der partiellen Ableitung von U nach dem Volumen die Temperatur T konstant gehalten, bei der zweiten Ableitung in der Gleichung das Volumen.

Anders ist das bei Prozessgrößen: Die Wärme Q oder die Arbeit W , die Sie einem System zu- oder von ihm abführen, hängt sehr wohl vom gewählten Weg ab. Wärme und Arbeit sind demnach keine Zustandsgrößen. Beispielsweise ist die Änderung der inneren Energie U durch Hinzuführen oder Abführung von Wärme Q möglich. U ist eine Zustandsgröße, Q eine Prozessgröße.

Differenzen Δ , Differenziale d und partielle Ableitung ∂

Änderungen einer physikalischen Größe Y werden mit einem vorangestellten d oder Δ beschrieben. dY bedeutet eine infinitesimale (also ganz, ganz kleine) Änderung der Größe Y in einem Punkt. Ein größerer Unterschied von Y wird mit ΔY bezeichnet und heißt Differenz von Y in zwei Punkten A und B , siehe Abbildung 1.1.

Es ist $\Delta Y = Y(X_B) - Y(X_A)$, wenn X_A und X_B die X -Koordinaten der Punkte A und B sind. Im Grenzfall, wenn X_A und X_B sehr dicht beieinander liegen (im Prinzip unendlich dicht), wird aus der Differenz Δ ein Differenzial d

$$dY = \lim_{X_B \rightarrow X_A} \Delta Y.$$

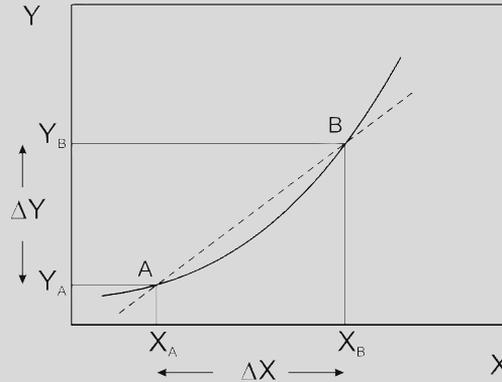


Abbildung 1.1: Differenzielle Größen in der Mathematik

Bei der Berechnung einer thermodynamischen Größe Y wird oft der Unterschied ΔY zwischen zwei Punkten benötigt, aber nur die differenzielle Abhängigkeit von dY von dX ist bekannt. Man erhält die gewünschte Differenz ΔY dann durch Integration

$$\Delta Y = \int_{X_A}^{X_B} dY.$$

Ist der Zusammenhang zwischen X und Y linear wie die gestrichelte Linie in Abbildung 1.1, zum Beispiel $Y = cX$, ergibt sich für das Differential $dY = c dX$, und der Wert des Integrals ist

$$\Delta Y = c \int_{X_A}^{X_B} dX = c(X_B - X_A).$$

In der Thermodynamik tritt oft das folgende Integral auf: Das Differential dY der gesuchten Größe Y hängt von der Integrationsvariablen X über einen inversen Zusammenhang ab:

$$dY = \frac{c'}{X} dX.$$

Dann ist die gesuchte Größe ΔY

$$\begin{aligned} \Delta Y &= c' \int_{X_A}^{X_B} \frac{1}{X} dX \\ &= c' (\ln X_B - \ln X_A) \\ &= c' \ln \left(\frac{X_B}{X_A} \right), \end{aligned}$$

wobei $\ln x$ der natürliche Logarithmus von x ist.

Schließlich gibt es noch das geschwungene ∂ , das für eine partielle Ableitung steht. Dabei wird die Variable spezifiziert, nach der bei Funktionen mit mehreren Variablen abgeleitet werden soll. Beispielsweise ist mit $f(x, y) = x^2y^3$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2xy^3 \quad \text{und} \quad \frac{\partial f}{\partial y} = 3x^2y^2.$$

Zusammengefasst gibt es drei verschiedene »d« mit eigenen mathematischen Bedeutungen:

- ✓ kleines d – infinitesimale, differenzielle Größe
- ✓ großes griechisches Δ – endliche Differenz zwischen zwei Punkten
- ✓ geschwungenes ∂ – partielle Ableitung



Stellen Sie die Abhängigkeit des Volumens $V(P, T)$ vom Druck und der Temperatur als Differenzial dar.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT$$

Dies ist das Differenzial eines Volumens, das vom Druck und der Temperatur abhängt.

Die Darstellung der Änderung einer Zustandsgröße als Differenzial ist mehr als nur eine mathematische Spielerei. Die partiellen Ableitungen stellen oft physikalisch messbare Größen dar, über deren Zusammenhang Sie mittels des Differenzials etwas lernen können.

Innere Energie, Temperatur und Freiheitsgrade

Zunächst einmal müssen Sie wissen, was genau man unter dem Begriff »Temperatur« versteht. Dazu führe ich eine wichtige Größe bei der Beschreibung von Gasen ein, deren innere Energie.



Die »innere Energie« U eines Gases ist definiert als die mittlere kinetische Energie der Teilchen mal der Anzahl der Teilchen:

$$U = N \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle.$$

Symbole: U – innere Energie, N – Anzahl der Teilchen, m – Masse eines Gasteilchens, v – Geschwindigkeit eines Gasteilchens

Physikalische Einheiten: $[U] = \text{J} - [N] = 1 - [m] = \text{kg} - [v] = \text{m/s}$

Dabei bedeuten die spitzen Klammern eine Mittelung über alle Teilchen in dem Gas.

Wenn man sagt, dass eine bestimmte Temperatur herrscht, meint man einen Gleichgewichtszustand, der sich nach hinreichend langer Zeit eingestellt hat, zum Beispiel in einem geschlossenen, mit Gas gefüllten Gefäß oder einer Flüssigkeit oder einem festen Körper.



Man unterscheidet »offene Systeme«, bei denen Materie und Energie mit der Umgebung ausgetauscht werden können, »geschlossene Systeme«, bei denen nur Energie mit der Umgebung ausgetauscht werden kann und »abgeschlossene Systeme«, bei denen kein Austausch mit der Umgebung stattfindet.

Ein Gefäß ohne Deckel ist offen, mit Deckel stellt es ein geschlossenes System dar, und eine Isolierkanne ist ein abgeschlossenes System. Offene Systeme werden hier nicht behandelt.



Bei Gasen ist die Temperatur proportional zur inneren Energie pro Teilchen oder auch zur mittleren kinetischen Energie eines Teilchens

$$\frac{U}{N} \sim T,$$

wobei die Proportionalitätskonstante $f k_B/2$ beträgt

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

Symbole: U – innere Energie, N – Anzahl der Teilchen, f – Anzahl der Freiheitsgrade, k_B – Boltzmannkonstante, T – Temperatur

Physikalische Einheiten: $[U] = \text{J} - [N] = 1 - [f] = 1 - [k_B] = \text{J/K} - [T] = \text{K}$

Temperatur ist also über den mittleren Bewegungszustand aller Teilchen definiert, aus denen das Gas besteht. Je heißer ein Gas ist, desto schneller bewegen sich die Teilchen darin, beziehungsweise genauer, desto höher ist die kinetische Energie der Gasteilchen.



Die Temperatur eines Gases wird standardmäßig in Kelvin (K) angegeben. Wenn Sie in einer Aufgabe von Celsiusgraden ausgehen, müssen Sie immer umrechnen! Zwar entspricht ein Grad Celsius genau einem Grad Kelvin, aber die Nullpunkte sind verschieden

$$T[^\circ\text{C}] = T[\text{K}] - 273,15 \quad \text{und} \quad T[\text{K}] = T[^\circ\text{C}] + 273,15.$$

Für die meisten Rechnung können Sie die Nachkommastellen bei der Umrechnung ignorieren.

Die Anzahl der »Freiheitsgrade« entspricht den Möglichkeiten, mit denen sich ein Gasteilchen bewegen kann und beträgt bei einatomigen Gasteilchen 3, bei zweiatomigen (bei nicht zu hohen Temperaturen) 5, bei hohen Temperaturen 6. Sie entsprechen den Möglichkeiten, mit denen sich ein Gasteilchen bewegen kann. Das sind 3 lineare Bewegungen in den drei Raumrichtungen bei einatomigen Teilchen, bei zweiatomigen Teilchen kommen zwei Rotationen eines hantelförmigen Moleküls und bei hinreichend hohen Temperaturen noch die Schwingung zwischen den beiden Atomen des Moleküls hinzu. Bei größeren Molekülen steigt die Anzahl der Freiheitsgrade deutlich an.



Wie groß ist die innere Energie eines Mols eines zweiatomigen Gases bei Raumtemperatur (20 °C)?

Sie benötigen zum Lösen dieser Aufgabe noch die Anzahl von Teilchen in einem Mol eines Gases. Das ist die Avogadrokonstante $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Außerdem benötigen Sie hier zum ersten Mal den Zahlenwert der viel verwendeten Boltzmannkonstanten k_B . Er ist $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$. Aus der Definition der Temperatur errechnen Sie

$$U = \frac{5}{2} N k_B T = \frac{5}{2} 6,022 \cdot 10^{23} 1,381 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} (273 + 20) \text{K} \approx 6100 \text{ J.}$$

Die innere Energie eines Mols dieses Gases beträgt bei Raumtemperatur in etwa 6,1 kJ.

Druck

Der Druck wird durch den Aufprall von Gasteilchen auf die Gefäßwand übertragen. Hoher Druck bedeutet mithin, dass viele Teilchen mit hohem Impuls mv pro Zeiteinheit auf die Gefäßwand treffen.



Makroskopisch ist der Druck P als das Verhältnis einer Kraft F zu einer Fläche A definiert als

$$P = \frac{F}{A}.$$

Symbole: P – Druck, F – Kraft, A – Fläche, auf die die Kraft wirkt

Physikalische Einheiten: $[P] = \text{Pa} - [F] = \text{N} - [A] = \text{m}^2$

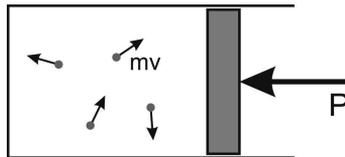


Abbildung 1.2: Teilchen der Masse m üben durch ihren durchschnittlichen Impuls $\langle mv \rangle$ den Druck P auf den Kolben aus

Mikroskopisch ist der Druck, den N Teilchen der Masse m mit der Geschwindigkeit v auf den Kolben in Abbildung 1.2 (und natürlich auch auf die Gefäßwand) ausüben, gegeben durch

$$P = \frac{1}{3} \rho_n m \langle v^2 \rangle,$$

Symbole: P – Druck, $\rho_n = N/V$ – Teilchenzahldichte, m – Masse, $\langle v^2 \rangle$ – mittleres Geschwindigkeitsquadrat

Physikalische Einheiten: $[P] = \text{Pa} - [\rho_n] = 1/\text{m}^3 - [m] = \text{kg} - [v^2] = \text{m}^2/\text{s}^2$

Zwischen den Begriffen innere Energie U und Druck P gibt es einen Zusammenhang, den Sie aus den beiden Definitionen herleiten können, wenn Sie P mit $2/2$ erweitern und $U = N \langle mv^2 \rangle / 2$ einsetzen

$$\begin{aligned} P &= \frac{2 N}{3 V} \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle \\ &= \frac{2 U}{3 V} \\ \Rightarrow U &= \frac{3}{2} PV. \end{aligned}$$

Symbole: U – innere Energie, P – Druck, V – Volumen

Physikalische Einheiten: $[U] = \text{J} - [P] = \text{Pa} - [V] = \text{m}^3$

Die innere Energie U ist durch die beiden Variablen P und V eindeutig festgelegt.

Totale Differenziale

Differenziale von Größen, die von zwei unabhängigen Variablen abhängen, haben Sie schon gesehen. Man leitet zunächst partiell nach einer Variablen ab, multipliziert mit dem Differential der Variablen, dann addiert man das Analoge der anderen Variablen. Das Differential der inneren Energie U als Funktion des Drucks P und des Volumens V ist

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P dV.$$

Allgemeiner geschrieben kann man das Differential dz einer Größe $z(x, y)$ als Funktion von $f(x, y)$ und $g(x, y)$ ausdrücken als

$$dz = f(x, y) dx + g(x, y) dy$$

mit

$$f(x, y) = \frac{\partial z}{\partial x} \quad \text{und} \quad g(x, y) = \frac{\partial z}{\partial y}.$$

Für das Beispiel der inneren Energie U sind dann

$$f(P, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V \quad \text{und} \quad g(P, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P.$$

Die Besonderheit von totalen Differenzialen ist, dass die nächsten Ableitungen nach der anderen Variablen (die »Überkreuzableitung«) gleich sind, dass also allgemein gilt

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

Offensichtlich ist das für $U(P, V)$ der Fall, denn es gilt:

$$f(P, V) = \frac{3}{2} V \quad \text{und} \quad g(P, V) = \frac{3}{2} P,$$

so dass

$$\frac{\partial f(P, V)}{\partial V} = \frac{3}{2} = \frac{\partial g(P, V)}{\partial P}.$$

Die innere Energie besitzt also ein totales Differenzial, das sich schreiben lässt als

$$dU = \frac{3}{2} (P dV + V dP).$$

Eine ganze Reihe weiterer thermodynamischer Größen besitzen totale Differenziale. Aus der Gleichheit der zweiten partiellen Ableitungen lassen sich wertvolle physikalische Bezüge ableiten. Die Differenziale von thermodynamischen Größen unterscheiden sich, je nachdem welche zwei unabhängigen Variablen Sie verwenden.

Stoffmenge und Molmasse

Wenn Sie über Gase nachdenken, müssen Sie angeben können, über wie viel Gas Sie im konkreten Fall reden. Dazu können Sie die Gasteilchen einzeln zählen beziehungsweise ihre Gesamtzahl N angeben. Das ist möglich, solange Sie abstrakt über Gase und den Zusammenhang der Zustandsgrößen nachdenken. Wenn Sie aber etwa ein Experiment durchführen oder dessen Ergebnis vorhersagen wollen, ist das unpraktisch. Sie können so viele Gasteilchen gar nicht zählen. Dafür hat man die extensive Zustandsgröße »Stoffmenge« eingeführt, die mit dem Symbol n gekennzeichnet wird.



In einem Mol eines Stoffes sind gerade N_A Teilchen enthalten. Der Wert der so genannten Avogadrozahl ist

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Es bleibt noch die Frage, wie viel Masse ein Mol eines Stoffes hat, oder genauer wie groß die »Molmasse« mit der Bezeichnung m_{mol} eines Stoffes ist. Sie wissen jetzt, wie viele Teilchen (Atome oder Moleküle) ein Mol enthält (N_A), und wenn Sie diese Zahl mit der Masse eines der Teilchen multiplizieren, kennen Sie die gesamte Molmasse eines Stoffes. Bevor Sie anfangen, die Masse einzelner Atom zu bestimmen, weise ich Sie darauf hin, dass das Periodensystem der Elemente die Massenzahl für jedes Atom aufführt. So ist zum Beispiel die Massenzahl von Kohlenstoff 12,01. Kohlenstoff besitzt im Atomkern (und praktisch alle Masse eines Atoms ist im Kern enthalten) sechs Neutronen und sechs Protonen, zusammen etwas mehr als 12mal eine atomare Masseneinheit von $U_a = 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$. Dass die Massenzahl ein klein wenig größer als 12 ist, liegt daran, dass es auch eine geringe Anzahl von Kohlenstoffatomen mit sieben Neutronen und sechs Protonen gibt und die Massenzahl eine Mittelung von allen natürlich vorkommenden Kohlenstoffatomen ist.

Jetzt haben Sie alles was Sie benötigen, wenn Sie sich noch überlegen, dass das Produkt aus der Avogadrozahl und der atomaren Masseneinheit gerade folgendes ergibt

$$N_A U_a = 1 \text{ g},$$

Symbole: N_A – Avogadrozahl, U_a – atomare Masseneinheit

Physikalische Einheiten: $[N_A] = \text{mol}^{-1}$ – $[U_a] = \text{kg}$

Sie erhalten folgende einfache Umrechnung beziehungsweise Entsprechung von Mol und Gramm (die Molmasse oder molare Masse):



Die Molmasse eines Stoffes ist seine Molekülmasse, angegeben in Gramm.

Wenn Sie die Molmasse eines Moleküls bestimmen wollen, schreiben Sie auf, aus welchen Atomen es besteht und wie oft diese in dem Molekül vorkommen. Für Atome finden Sie die Massenzahl im Periodensystem. Dann addieren Sie alles mit der Häufigkeit der jeweiligen Atome. Dann erhalten Sie die Molmasse angegeben in Gramm.



Wie groß ist die Masse von zwei Mol Methan (CH_4)?

Methan besteht aus einem Kohlenstoffatom und vier Wasserstoffatomen, daher ist die Molmasse

$$m_{\text{Mol}}(\text{CH}_4) = (12,01 + 4 \cdot 1,008) \text{ g} = 16,042 \text{ g}.$$

Zwei Mol Methan haben also eine Masse von 32,084 g.

Sie können auch das Volumen eines Mols eines Gases angeben (»Molvolumen«):



Ein Mol eines beliebigen Gases nimmt bei Normalbedingungen ein Volumen von $22,4 \text{ l} = 22,4 \text{ dm}^3$ ein. Normalbedingungen sind $0 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1013 \text{ hPa} = 1 \text{ atm}$; bei anderen Temperaturen oder Drücken müssen Sie das Volumen aus der Zustandsgleichung berechnen.



Wie groß ist die Molmasse von Sauerstoff und wie viel Raum nehmen 8 g Sauerstoff bei Normalbedingungen ein?

Dazu müssen Sie wissen, dass Sauerstoff immer als O_2 -Molekül vorkommt, und erhalten für die Molmasse:

$$m_{\text{Mol}}(\text{O}_2) = 2 \cdot 16,00 \text{ g} = 32,00 \text{ g}.$$

Ein einfacher Dreisatz sagt Ihnen, dass 8 g Sauerstoff ein Volumen von

$$V = \frac{8}{32} 22,4 \text{ dm}^3 = 5,6 \text{ dm}^3$$

einnehmen. Die Molmasse von Sauerstoff beträgt 32,00 g; bei Normalbedingungen nehmen 8 g Sauerstoff $5,6 \text{ l}$ ein.

Entropie

Die Entropie ist ebenfalls eine Zustandsgröße eines Systems. Sie werden sehen, dass es zwei verschiedene Ansätze gibt, die Entropie zu definieren, einmal aus thermodynamischer Sicht über Wärmemengen und einmal aus statistischer Sicht über die Wahrscheinlichkeit von möglichen Zuständen eines Systems. Letzteres klingt etwas kompliziert, aber ich erkläre es Ihnen der Reihe nach. Sehen Sie sich zunächst die thermodynamische Definition an, die

angibt, wie man die Entropie verändern, also erhöhen oder erniedrigen kann. Damit können Sie schon viel verstehen und bearbeiten. In Kapitel 7 folgen die statistische Herleitung und Interpretation der Entropie.



Die Änderung der Entropie eines geschlossenen Systems ist das Verhältnis aus einer zu- oder abgeführten Wärmemenge dQ zur Temperatur T , bei der die Wärmemenge zu- oder abgeführt wurde

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

Symbole: dS – Änderung der Entropie, dQ – zu- oder abgeführte Wärmemenge, T – Temperatur

Physikalische Einheiten: $[S] = \text{J/K} - [Q] = \text{J} - [T] = \text{K}$



Während die Entropie eine Zustandsgröße ist, also für einen Zustand eines Gases eindeutig ist, gilt dies für die Wärmemenge nicht. Durch die Division mit der Temperatur T wird hier aus einer Nicht-Zustandsgröße eine Zustandsgröße.

Entropieänderungen lassen sich leicht berechnen. Sie bestimmen die Wärmemenge, die bei einem Prozess ausgetauscht wird, und teilen das Ergebnis durch die Temperatur, bei der der Wärmeaustausch stattgefunden hat. Ändert sich die Temperatur während des Wärmeaustauschs, müssen Sie integrieren.



Berechnen Sie die Entropieänderung, die beim Schmelzen von 1,5 kg Eis auftritt. Die Schmelzwärme eines Kilogramms Eis, also die Wärmemenge, die benötigt wird, um 1 kg Eis mit der Temperatur 0°C in Wasser der Temperatur von ebenfalls 0°C umzuwandeln, beträgt 333,5 kJ.

Sie verwenden zur Lösung die Definition der Entropie

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1,5 \text{ kg} \cdot 333,5 \text{ kJ/kg}}{273 \text{ K}} = 1,83 \text{ kJ/K}.$$

Beim Schmelzen von 1,5 kg Eis nimmt die Entropie des Wassers um 1,83 kJ/K zu.



Eine 100°C (T_1) heiße und 1 kg schwere Eisenkugel wird in einen See mit einer Temperatur von 20°C (T_2) geworfen. Stellen Sie eine Entropiebilanz des Gesamtsystems See + Kugel auf. Nehmen Sie an, dass der See so groß ist, dass sich seine Temperatur durch das Hineinwerfen der Kugel nicht verändert. Die spezifische Wärmekapazität von Eisen beträgt $c_m = 449 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ und sei über den Temperaturbereich konstant. (siehe Kapitel 3, Hauptsätze der Thermodynamik)

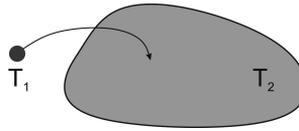


Abbildung 1.3: Eine warme Kugel wird in einen See geworfen

Da sich die Eisenkugel abkühlt, ist ihre Entropieänderung ΔS_{Kugel} negativ. Der See nimmt Wärme auf, seine Entropieänderung ΔS_{See} ist positiv. Die Wärmemenge, die einer infinitesimalen Temperaturänderung entspricht, ist $dQ = c_m m dT$. Da sich die Temperatur der Eisenkugel kontinuierlich ändert, müssen Sie integrieren

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{Kugel}} &= \int dS = \int \frac{dQ}{T} = c_m m \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT \\ &= 449 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \cdot 1 \text{ kg} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = 449 \frac{\text{J}}{\text{K}} \ln \left(\frac{293}{373} \right) \\ &= -108 \frac{\text{J}}{\text{K}}. \end{aligned}$$

Die Entropie der Eisenkugel nimmt um 108 J/K ab.

Die Entropie des Sees nimmt zu, obwohl sich seine Temperatur nicht ändert:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{See}} &= \frac{\Delta Q}{T_2} = \frac{m c_m (T_1 - T_2)}{T_2} \\ &= \frac{449 \text{ J}/(\text{kg K}) \cdot 1 \text{ kg} \cdot 80 \text{ K}}{293 \text{ K}} \\ &= 122,6 \frac{\text{J}}{\text{K}}. \end{aligned}$$

Dem See wird Wärme zugeführt, seine Entropie steigt um 122,6 J/K. Die Entropiebilanz des Systems See + Kugel ist

$$\Delta S = \Delta S_{\text{See}} + \Delta S_{\text{Kugel}} = 14,6 \text{ J/K},$$

das heißt, dass die Entropie des betrachteten Gesamtsystems zugenommen hat.



Sie werden die Beobachtung, dass die Entropie in abgeschlossenen Systemen gleichbleibt (bei reversiblen Prozessen) oder zunimmt (bei irreversiblen Prozessen), später als zweiten Hauptsatz der Thermodynamik wiederfinden. Auf alle Fälle nimmt die Entropie in einem geschlossenen System niemals ab.