

3.2 Beispiel: Das eintemp. ideale Gas

a) Zustandsgl.:

$$PV = NRT \quad (3.20)$$

$$U = \frac{f}{2} NRT \quad (3.21)$$

b) chem. Potential & Entropie

$$(3.21) \rightarrow \frac{1}{T} = \frac{f}{2} \frac{R}{u} \quad (3.23)$$

$$(3.20) \rightarrow \frac{P}{T} = \frac{R}{v} \quad (3.24)$$

} Entropie-
darstellung

• chem. Potential:

Gibbs-Ableitung \int $\frac{U}{T} - \left(\frac{U}{T}\right)_0 = -\frac{f}{2} R \ln \frac{u}{u_0} - R \ln \frac{v}{v_0} \quad (3.25)$

Euler Gl. $S = S(U, V, N)$

• Entropie: $s(u, v)$ (alternativ)

aus (2.22): $ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv \quad (3.26)$

$\frac{f}{2} \frac{R}{u}$ $\frac{R}{v}$

Integration $s = s_0 + \frac{f}{2} R \ln \frac{u}{u_0} + R \ln \frac{v}{v_0} \quad (3.27)$

↑ unbest. Integ. konst. (s. Stat. Mech.)
→ Fundamentalf. nicht vollständig

c) Zweite Ableitung = Antwortkoeff.

• isotherme Kompressibilität:

$$\kappa_T \stackrel{(3.6)}{=} -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \stackrel{(3.20)}{=} \frac{1}{P} \quad (3.28)$$

• therm. Ausdehnkoeff.:

$$\alpha \stackrel{(3.5)}{=} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \stackrel{(3.20)}{=} \frac{1}{T} \quad (3.29)$$

→ Messung der abs. Temp. T

Anwendg: Gas Thermometer

• Maxwell-Rel:

$$c_p \stackrel{(3.19)}{=} c_v + \frac{TV\alpha^2}{N\kappa_T} \rightarrow c_p = c_v + R \quad (3.30)$$

mit $c_v \stackrel{(3.16)}{=} \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \stackrel{(3.21)}{=} \frac{f}{2} R \quad (3.31)$

$$c_p = \frac{f+2}{2} R \quad (2.32)$$

$$c_p/c_v = \frac{f+2}{f} = \gamma \quad \dots \text{ Adiabatenexponent!} \quad (3.33)$$

d) Wege im Zustandsraum:

• Isentrope: $s = \text{konst} \xrightarrow{(3.27)} e^{(s-s_0)/R} \rightarrow u^{5/2} v = \text{konst}$

$$\xrightarrow[\text{(3.3)} \frac{f}{2} = \frac{1}{\gamma-1}]{u \text{ vs } T} \quad T V^{\gamma-1} = \text{konst.} \quad (3.34)$$

$$\xrightarrow{T \text{ vs } PV} \quad P V^\gamma = \text{konst.} \quad (3.35)$$

$$\xrightarrow[V \text{ vs } \frac{T}{P}]{V \text{ vs } \frac{T}{P}} \quad P^{1-\frac{1}{\gamma}} T^\frac{1}{\gamma} = \text{konst.} \quad (3.36)$$

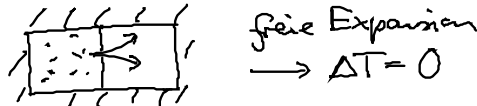
- Isochore: (3.20) $\rightarrow \frac{P}{T} = \text{konst}$
 - Isobare: (3.20) $\rightarrow \frac{V}{T} = \text{konst}$
 - Isotherme: (3.20) $\rightarrow PV = \text{konst}$
- } (3.37)

e) Phänomenologischer Zugang

• gemessen: $PV = NRT$

• innere Energie: ?

(i) Gay-Lussoc'scher Überstromversuch:



(ii) Folgerung: $du(T, V) = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T dV = 0$

$$\frac{dT=0}{dV \neq 0} \quad \left(\frac{\partial u}{\partial V}\right)_T = 0 \rightarrow \boxed{u = u(T)!} \quad (3.38)$$

... allgemeines
ideales Gas

$$\rightarrow \boxed{c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{V, T} = c_v(T)!} \quad (3.39)$$

$$\rightarrow \boxed{u = u_0 + \int_{T_0}^T c_v(T') dT'} \quad (3.40)$$

• Entropiedarstellung:
(2.38) $\xrightarrow{\text{Invertiere}}$

$$\frac{1}{T} = f(u) = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v \quad (3.41)$$

$$\frac{p}{T} = \frac{R}{v} = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_u \quad (3.42)$$

$\xrightarrow{\text{Integration}}$

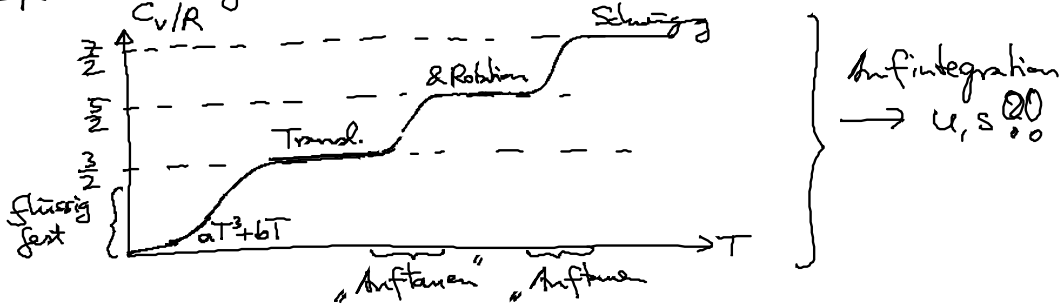
$$s = s_0 + \int_{u_0}^u \frac{1}{T}(u') du' + R \ln \frac{v}{v_0}$$

$= c_v(T) dT$

$$\longrightarrow s = s_0 + \int_{T_0}^T \frac{c_v(T')}{T'} dT' + R \ln \frac{v}{v_0} \quad (3.44)$$

& (3.10) ... parametrische Darstellung der entrop. Zustandsgl.

• Bsp: 2-atomiges Moleköl: $u = \frac{5}{2} RT \rightarrow c_v = \frac{5}{2} R$



f) Mischung einfacher idealer Gase; mit T, V
 • parametrische Darstellung in T der entrop. Zustandsgl.:

$$S = \sum_j N_j s_j \stackrel{(3.27)}{=} \sum_j N_j \left(s_{j0} + \frac{5}{2} R \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{N_j v_0} \right) \quad (3.45)$$

stellt für eine Gasart. $\dots T_0, v_0, s_{j0} \dots$ Ref. zustd

$$U = \left(\sum_j \frac{5}{2} N_j \right) RT$$

- (i) Form von U, V
- (ii) Gibbsches Theorem:

$$S(\text{Mischung idealer Gase}) = \sum_j S_j(\text{Eindgas bei } V, T)$$

Beweis: Mischungsapparat (s. Übung)

• Mischung bei gleichem Druck!

$$\sum_j S_j \left[\begin{array}{c|c} N_1, V_1 & N_2, V_2 \\ \hline T, P & T, P \end{array} \right] \xrightarrow{\text{Mischung}} \left[\begin{array}{c} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{array} \right] \quad S = \sum_j S_j + S_{\text{Misch}}?$$

$$p \sim \frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2} = \frac{N}{V}$$

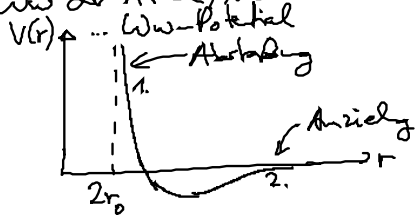
Entropie (3.45): mit $\ln \frac{V}{N_j v_0} = \ln \frac{V}{N v_0} - \ln \frac{N_j}{N}$, $N = \sum_j N_j$

$$\begin{aligned} (3.45) \rightarrow S &= \sum_j N_j \left(s_{j0} + \frac{1}{2} R \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{N_j v_0} \right) - \underbrace{NR \sum_j x_j \ln x_j}_{\text{vor Mischung}} \\ &= \sum_j S_j \text{ (Eingase bei } T \text{ und } p \sim \frac{N_j}{V} = \frac{N}{V}) + \text{Mischentropie } S_m \end{aligned} \quad (3.46)$$

- Gibbs'sches Paradoxon: Herleitung von (3.46) nicht korrekt, $S_m = 0!$
 Grenzfall gleicher Komponenten: (3.46) nicht korrekt, $S_m = 0!$
 Grd: (i) atomistische Struktur des Gases, kont. Grenzfall existiert nicht
 (ii) Mischungsapparat funktioniert nicht!

3.3 Das van-der-Waals-Gas

- T senken: gasf. \rightarrow flüssig \rightarrow fest (bei Normaldruck nicht fest: He, H₂)
 Grd: Wdh der Atome/Moleküle (Radius r_0)



- ideales Gas: $\langle r \rangle$ groß $\rightarrow -\nabla V(r) \approx 0$
- reale Gase: 2 Effekte

1. Volumenreduktion: $v \rightarrow v_{\text{eff}} = v - \frac{b}{2}$ (3.47)
 b: Kohärenzvol. (Eigenvol. von 1 Mol Moleküle)

2. Druckkorrektur:

$$p = p_{\text{kin}} - \frac{a}{v^2}$$

p_{kin} : kinet. Druck von Kern. Bew.
 $\frac{a}{v^2}$: intermolekulare Anziehung reduziert Druck auf Wdh \sim Anzahl Molekülpaares $\sim \frac{1}{v^2}$
 messbare Druck auf Behälterwand

- ideales Gas: $v = v_{\text{eff}}, P = P_{\text{kin}}$ (3.49) $\sim \frac{1}{v^2} = \frac{N}{V^2}$
- ideale Gasgl: $P_{\text{kin}} v_{\text{eff}} = RT$
- reales Gas: $(P + \frac{a}{v^2})(v-b) = RT$ (3.50)
- $P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$
- ... van-der-Waals-Gl. (1873)

- Bem:
- (i) a, b... empirische Konst.
 - (ii) keine stenge quant. Beschreibung realer Gase
 - (iii) qual. Eigenschaften & gas-flüssig Phasenübergang
 - (iv) herleitbar in stat. Mechanik

- ohne Beweis: s. Sammelband
- $S = \text{Zustdsfkt.} \& (3.50) \rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2} \rightarrow \boxed{c_v = c_v(T)}!$

4. Zur mikroskopische Erklärung der Entropie

- Einordg:

Stat. Mechanik = Statistik & Quanten/Klass. Mechanik von Vielteilchensystemen

→ Thermodynamik: behält in einem System von vielen Freiheitsgraden deren makroskop. Erklärungen

- hier: mikroskop. Begründung von Entropie \leftrightarrow Entropiegrad von Energien!
- bedeutliche durch Spin systemen

- zunächst anhand
- 4.1 Quantenmechanische Zustände