

### 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

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

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. Ausdehnungskoeff.:

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

→ 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:  $s = \text{konst} \xrightarrow{(3.27)} \frac{1}{e^{(s-s_0)/R}} \rightarrow u^{5/2} v = \text{konst}$

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

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

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

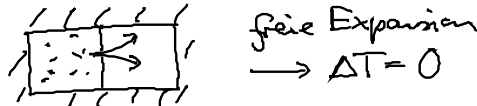
• Isochore:  $(3.20) \rightarrow \frac{p}{T} = \text{konst}$   
 • Isobare:  $(3.20) \rightarrow \frac{V}{T} = \text{konst}$   
 • Isotherme:  $(3.20) \rightarrow PV = \text{konst}$  } (3.37)

e) Phänomenologischer Zugang

• gemessen:  $PV = NRT$

• innere Energie: ?

(i) Gay-Lussoc'scher Überstromversuch:



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

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

... allgemeines  
ideales Gas

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

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

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

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

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

$\xrightarrow{\text{Integration}}$

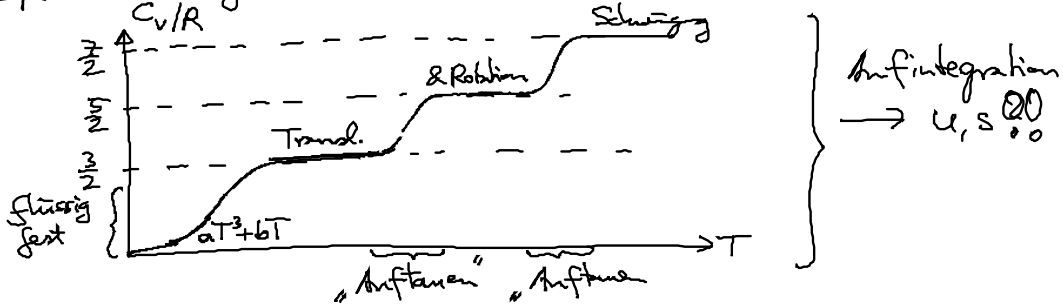
$$s = s_0 + \int_{u_0}^u \frac{1}{T}(u') du' + R \ln \frac{v}{v_0}$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{= c_v(T) dT}$

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

& (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. Fundamentalggl.:

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

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

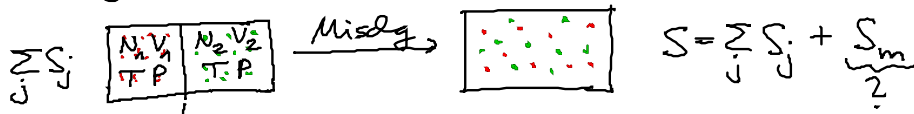
$$U = \left( \sum_j \frac{5}{2} N_j \right) RT$$

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

$$S(\text{Mischg. idealer Gase}) = \sum_j S_j \text{ (Eindgase bei } V, T)$$

Beweis: Mischg. apparat (s. Übung)

• Mischg. bei gleichem Druck!



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

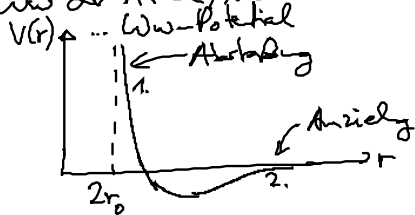
Entropie (3.45): mit  $\ln \frac{V}{N_j v_0} = \ln \frac{V}{N v_0} - \ln \frac{N_j}{N}$ ,  $N = \sum_j N_j$

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

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

### 3.3 Das van-der-Waals-Gas

- T senken: gasf.  $\rightarrow$  flüssig  $\rightarrow$  fest (bei Normaldruck nicht fest: He, H<sub>2</sub>)  
 Grd: Wdh der Atome/Moleküle (Radius  $r_0$ )



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

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

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

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

• 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)  
 $\rightarrow P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$   
 ... 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  
 $S = \text{Zustdsfkt. \& (3.50)} \rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2} \rightarrow C_v = C_v(T)!$

#### 4. Zur mikroskopische Erklärung der Entropie

• Einordg:  
 Stat. Mechanik = Statistik & Quanten/Klass. Mechanik von Vielteilchensystemen  
 $\rightarrow$  Thermodynamik: behält in einem System von vielen Freiheitsgraden deren makroskop. Erscheinungen

• hier: mikroskop. Begrif von Entropie  $\leftrightarrow$  Entropiegrad von Energien!  
 verdeutliche durch Spin systeme

• zunächst anhand  
 4.1 Quantenmechanische Zustände