

II.1.2b Joule–Gay-Lussac-Versuch

Im zuerst (1807) von Gay-Lussac^(d) und später sorgfältiger (und genauer) von Joule^(e) (1845) durchgeführten Versuch kann sich ein Gas in ein vorher leeres Volumen ausdehnen, wie in Abb. II.1 vereinfacht dargestellt wird.

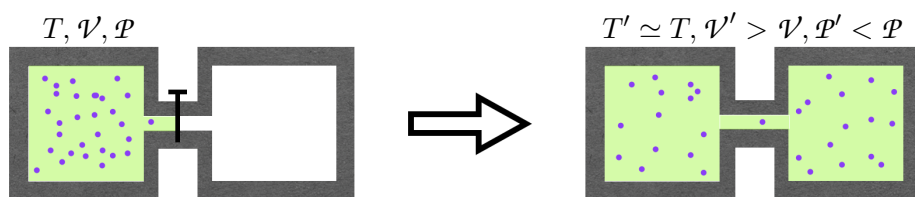


Abbildung II.1 – Darstellung der Ausdehnung eines Gases in ein leeres Volumen (Joule–Gay-Lussac-Versuch).

Im Anfangszustand befindet sich das Gas im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur T in einem Behälter mit Volumen \mathcal{V} , der von einem zweiten getrennt ist, in dem Vakuum herrscht. Die zwei Behälter (Gesamtvolumen \mathcal{V}') sind isoliert von der Umgebung. Die Hemmung zwischen den Behältern wird entfernt — die dabei am System geleistete Arbeit soll vernachlässigbar klein sein —, so dass sich das Gas in das ganze Volumen ausdehnen kann. Schnell erreicht es

^(d)L.-J. GAY-LUSSAC, 1778–1850 ^(e)J. P. JOULE, 1818–1889

einen neuen Gleichgewichtszustand mit einer Temperatur T' , die (fast) die gleiche ist wie vor der Ausdehnung: $T' \simeq T$.

Um die genaue physikalische Bedeutung dieses Ergebnisses nachzuvollziehen, soll man den ersten Hauptsatz für die Zustandsänderung des Gases berücksichtigen. Zum einen ist die zugeführte Wärme per Annahme Null: eine solche Transformation mit $Q = 0$ heißt *adiabatisch*.

Zum anderen verschwindet ebenfalls die am Gas geleistete Arbeit, $W = 0$. Hier muss man vorsichtig sein und auf die Form (I.6) der infinitesimalen Arbeit: das Gas ist nämlich nicht im mechanischen Gleichgewicht mit dem Vakuum, das keine Kraft übt, im ursprünglich leeren Behälter. Dementsprechend muss man explizit den von außen geübten Druck \mathcal{P}_{ext} benutzen, der hier aber Null ist, woraus $W = 0$ folgt.

Insgesamt ergibt sich also $W + Q = 0$, d.h. die innere Energie des Gases ändert sich nicht im Prozess: $\Delta U = 0$.

Schreibt man jetzt U als Funktion der Zustandsvariablen T und \mathcal{V} — in der Transformation bleibt die Teilchenzahl erhalten —, und demzufolge das totale Differential

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T, N} d\mathcal{V}, \quad (\text{II.8})$$

so bedeutet $\Delta U = 0$ bei (fast) konstanter Temperatur und fester Teilchenzahl, dass die innere Energie nicht — eigentlich, sehr wenig — vom Volumen \mathcal{V} abhängt, d.h. U kann nur von T und N abhängen.

Im Modell des idealen Gases (s. Abschn. III.1) wird postuliert, dass sich U als Funktion von nur T und N ausdrücken lässt.

Bemerkung: Die Zustandsänderung des Gases im Joule–Gay-Lussac-Versuch ist offensichtlich irreversibel!

II.1.3 Thermodynamische Koeffizienten

Zur Berechnung der in Prozessen ausgetauschte Wärme werden verschiedene Koeffizienten eingeführt, die von der untersuchten Substanz abhängen. Dabei kann man unterscheiden zwischen den *Wärmekapazitäten*, die die bei einer Temperaturänderung (und in Abwesenheit von Phasenübergang) ausgetauschte Wärme charakterisieren, und den Koeffizienten zur Beschreibung der Wärme, die bei der Änderung einer anderen Zustandsvariable — insbesondere Volumen oder Druck — unter konstanter Temperatur auftritt.

Wir nehmen wieder als Beispiel ein einfaches Fluid mit fester Teilchenzahl N , das sich mit zwei Variablen unter T , \mathcal{V} , \mathcal{P} vollständig beschreiben lässt. Sei δQ die infinitesimale Wärme, die bei einer quasi-statischen Änderung vom Gleichgewichtszustand $(\mathcal{P}, \mathcal{V}, T)$ in den infinitesimal benachbarten Zustand $(\mathcal{P}+d\mathcal{P}, \mathcal{V}+d\mathcal{V}, T+dT)$ ausgetauscht wird. Abhängig vom verwendeten Satz unabhängiger Variablen nimmt δQ unterschiedliche Formen an:

- Variablen T und \mathcal{V} : $\delta Q = C_{\mathcal{V}} dT + L_{\mathcal{V}}^{\mathcal{V}} d\mathcal{V},$ (II.9a)

- Variablen T und \mathcal{P} : $\delta Q = C_{\mathcal{P}} dT + L_{\mathcal{P}}^{\mathcal{P}} d\mathcal{P},$ (II.9b)

- Variablen \mathcal{P} und \mathcal{V} : $\delta Q = \lambda_{\mathcal{V}}^{\mathcal{P}} d\mathcal{P} + \lambda_{\mathcal{P}}^{\mathcal{V}} d\mathcal{V}.$ (II.9c)

Wir werden annehmen, dass sich das Fluid während der Änderung ständig im mechanischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung befindet, so dass die an ihm geleistete Arbeit der (äußeren) Druckkräfte in der Form $\delta W = -\mathcal{P} d\mathcal{V}$ [Gl. (I.7a)] geschrieben werden kann.

Bemerkung: Die in Gl. (II.9) auftretenden Koeffizienten hängen generell vom (Anfangs)Zustand $(\mathcal{P}, \mathcal{V}, T, N)$ — wobei nur drei dieser Variablen unabhängig von einander sind — des Systems ab. Beispielsweise sollte man $C_{\mathcal{V}}(T, \mathcal{V}, N)$ schreiben, um genauer zu sein. Dies wird im Folgenden der Kürze halber nicht gemacht.

II.1.3a Wärmekapazitäten

In Gl. (II.9a) und (II.9b) sind $C_{\mathcal{V}}$ und $C_{\mathcal{P}}$ die *isochoren* und *isobaren Wärmekapazitäten*. Sie geben die infinitesimale Wärme an, die bei Änderung der Temperatur um dT bei konstantem Volumen oder Druck ausgetauscht wird.

$C_{\mathcal{V}}$ und $C_{\mathcal{P}}$ beschreiben ein System unabhängig von seiner „Größe“ (Teilchenzahl). Neben ihnen führt man auch die *molaren Wärmekapazitäten* $C_{\mathcal{V},\text{mol}}$, $C_{\mathcal{P},\text{mol}}$ und die *spezifischen Wärmekapazitäten* $c_{\mathcal{V}}$, $c_{\mathcal{P}}$ ein. Die Ersteren bzw. die Letzteren beziehen sich auf ein System mit einem Mol bzw. einem Kilogramm von Substanz. Wenn n und m die Molzahl (offiziell: *Stoffmenge*) und die Masse des Systems bezeichnen, gilt

$$C_{\mathcal{V}/\mathcal{P}} = n C_{\mathcal{V}/\mathcal{P},\text{mol}} = m c_{\mathcal{V}/\mathcal{P}}. \quad (\text{II.10})$$

Bemerkung: Die Relationen (II.10) sind weniger trivial, als sie aussehen. Sie setzen nämlich implizit die Extensivität der Wärmekapazitäten voraus, d.h., wie wir bald sehen werden, dass innere Energie und Enthalpie extensive Zustandsgrößen sind. Da dies in stark gekoppelten Systemen nicht unbedingt der Fall ist, verlieren die molaren und spezifischen Größen bei solchen Systemen an Sinn.

Setzt man den Ausdruck (II.9a) der infinitesimalen Wärme δQ in Variablen (T, \mathcal{V}) in den ersten Hauptsatz (II.1a) ein, so ergibt sich

$$dU = C_{\mathcal{V}} dT + (L_T^{\mathcal{V}} - \mathcal{P}) d\mathcal{V}. \quad (\text{II.11})$$

Die Identifizierung dieses Ausdrucks mit dem des totalen Differentials (II.8) der inneren Energie in Variablen (T, \mathcal{V}) führt sofort zu

$$C_{\mathcal{V}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, N}. \quad (\text{II.12})$$

Diese Formel kann auch als definierende Gleichung für die isochore Wärmekapazität genommen werden, insbesondere, wenn man aus einem Modell — möglicherweise für die unterliegende mikroskopische Physik — die innere Energie und deren Abhängigkeit von der Temperatur berechnet hat. Dann folgt die Form (II.9a) der ausgetauschten Wärme daraus (und aus dem ersten Hauptsatz). Die gleiche Anmerkung gilt auch für den Ausdruck (II.14) der isobaren Wärmekapazität und die Ausdrücke der Koeffizienten $L_T^{\mathcal{X}}$ im nächsten Paragraphen.

Wenn man die Variablen (T, \mathcal{P}) und dementsprechend den Ausdruck (II.9b) der infinitesimalen Wärme benutzt, ergibt der erste Hauptsatz

$$dU = C_{\mathcal{P}} dT + L_T^{\mathcal{P}} d\mathcal{P} - \mathcal{P} d\mathcal{V}.$$

Dabei ist das in der Arbeit auftretende Differential $d\mathcal{V}$ etwa ungünstig, so man stattdessen das Differential der Enthalpie betrachtet. Aus $dH = dU + \mathcal{P} d\mathcal{V} + \mathcal{V} d\mathcal{P}$ folgt

$$dH = C_{\mathcal{P}} dT + (L_T^{\mathcal{P}} + \mathcal{V}) d\mathcal{P} \quad (\text{II.13})$$

und nach Identifizierung mit den partiellen Ableitungen der Enthalpie erhält man

$$C_{\mathcal{P}} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\mathcal{P}, N}. \quad (\text{II.14})$$

Mit den isochoren und isobaren Wärmekapazitäten definiert man den *adiabatischen Index*

$$\gamma \equiv \frac{C_{\mathcal{P}}}{C_{\mathcal{V}}}, \quad (\text{II.15})$$

der auch *Adiabatensexponent* genannt wird.

II.1.3b Andere Koeffizienten

Im Kontrast zu den Wärmekapazitäten geben die in Gl. (II.9) eingeführten Koeffizienten $L_T^{\mathcal{X}}$ die bei der Änderung $d\mathcal{X}$ der Zustandsvariable \mathcal{X} unter konstanter Temperatur aufgenommene *latente*

Wärme $L_T^X dX$ an. Bei den Koeffizienten $\lambda_{\mathcal{V}}^{\mathcal{P}}$ und $\lambda_{\mathcal{P}}^{\mathcal{V}}$ kann man nicht so einfach zwischen latenter und „sensibler“ Wärme unterscheiden — wobei die letztere die Wärme bezeichnet, die bei einer Temperaturänderung ausgetauscht wird —, denn Variationen von Volumen oder Druck können von einer Variation der Temperatur begleitet werden.

II.1.3c Weitere Relationen

Die sechs in Gl. (II.9) eingeführten Koeffizienten sind nicht unabhängig von einander. Nach einigen Transformationen (**Aufgabe 6.!**) findet man nämlich

$$\lambda_{\mathcal{V}}^{\mathcal{P}} = C_{\mathcal{V}} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}} \right)_{\mathcal{V}} \quad , \quad \lambda_{\mathcal{P}}^{\mathcal{V}} = C_{\mathcal{P}} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}} \right)_{\mathcal{P}}$$

$$L_T^{\mathcal{V}} = (C_{\mathcal{P}} - C_{\mathcal{V}}) \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}} \right)_{\mathcal{P}} \quad , \quad L_T^{\mathcal{P}} = (C_{\mathcal{V}} - C_{\mathcal{P}}) \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}} \right)_{\mathcal{V}}.$$

Dabei lassen sich die partiellen Ableitung aus der thermischen Zustandsgleichung $f(\mathcal{P}, \mathcal{V}, T) = 0$ herleiten, die prinzipiell es erlaubt, eine der Variablen $(\mathcal{P}, \mathcal{V}, T)$ als Funktion der zwei anderen aufzufassen.

II.1.4 Adiabatangleichungen

Unter den speziellen Transformationen eines Systems gibt es noch die adiabatischen Zustandsänderung, bei denen definitionsgemäß keine Wärme ausgetauscht wird. Wenn das System — das hier ein einfaches Fluid sein wird — während der Änderung im mechanischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung bleibt, so dass $\delta W = -\mathcal{P} d\mathcal{V}$ gilt, definiert die Bedingung $\delta Q = 0$ neue Zusammenhänge zwischen den Variablen $(\mathcal{P}, \mathcal{V}, T)$, sogenannte *Adiabatangleichungen*.

Bemerkung: Die Bedingung des mechanischen Gleichgewichts ist wichtig! Zum Beispiel ist die Transformation des Gases im Joule–Gay-Lussac-Versuch (§ II.1.2 b) adiabatisch, aber nicht quasi-statisch, so dass das Gas während der Ausdehnung nicht im mechanischen Gleichgewicht mit seiner (leeren) Umgebung ist. In dem Fall gelten die hiernach hergeleiteten Adiabatangleichungen nicht.

Mit $\delta Q = 0$ und der angenommenen Form der Arbeit kommt

$$\delta W = -\mathcal{P} d\mathcal{V} = dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{V}, N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}} \right)_{T, N} d\mathcal{V},$$

wobei die innere Energie als Funktion der Variablen T und \mathcal{V} betrachtet wird. Dies gibt sofort

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mathcal{V},N} dT = -\left[\mathcal{P} + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}}\right)_{T,N}\right] d\mathcal{V},$$

d.h. unter Einführung der isochoren Wärmekapazität (II.12)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}}\right)_{\text{ad.}} = -\frac{\mathcal{P} + (\partial U/\partial \mathcal{V})_{T,N}}{C_{\mathcal{V}}}. \quad (\text{II.19})$$

Dabei wurde die tiefgestellte Bezeichnung ad. benutzt, um an die Bedingung eines adiabatischen Prozesses zu erinnern.

Alternativ kann man von der infinitesimalen Änderung der Enthalpie ausgehen, die hier mit $\delta W = -\mathcal{P} d\mathcal{V}$ und $\delta Q = 0$ die Form $dH = \mathcal{V} d\mathcal{P}$ annimmt, und mit ähnlichen Schritten auf das Ergebnis

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}}\right)_{\text{ad.}} = \frac{\mathcal{V} - (\partial H/\partial \mathcal{P})_{T,N}}{C_{\mathcal{P}}} \quad (\text{II.20})$$

kommen. Diese Gleichungen (II.19) und (II.20) — sowie die daraus folgende Relation zwischen Druck und Volumen — werden *Adiabatengleichungen* genannt.

Bemerkung: Man muss auf den Unterschied zwischen diesen Adiabatengleichungen und Zustandsgleichungen achten: die Ersteren sind charakteristisch für (adiabatische quasi-statische) Prozesse, während die Letzteren Eigenschaften der Substanzen selber sind.

Adiabatengleichungen für das einfache klassische ideale Gas

Die allgemeine Relation (II.19) vereinfacht sich stark im Fall des einfachen klassischen Gases mit thermischer Zustandsgleichung $\mathcal{P}\mathcal{V} = nRT$ und innerer Energie $U = C_{\mathcal{V}}T$, wobei n die Molzahl ist — die hier konstant bleibt.

Dann verschwindet nämlich die partielle Ableitung der inneren Energie im Zähler von Gl. (II.19), die zu

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}}\right)_{\text{ad.}} = -\frac{nRT}{C_{\mathcal{V}}\mathcal{V}} \quad (\text{II.21})$$

wird. Aus der Enthalpie $H = U + \mathcal{P}\mathcal{V} = (C_{\mathcal{V}} + nR)T$ folgt dann die isobare Wärmekapazität [Gl. (II.12)] $C_{\mathcal{P}} = C_{\mathcal{V}} + nR$, so dass das Produkt nR durch die Differenz $C_{\mathcal{P}} - C_{\mathcal{V}}$ ersetzt werden kann:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{V}}\right)_{\text{ad.}} = -\frac{C_{\mathcal{P}} - C_{\mathcal{V}}}{C_{\mathcal{V}}} \frac{T}{\mathcal{V}} = -(\gamma - 1) \frac{T}{\mathcal{V}},$$

wobei der in Gl. (II.15) definierte Adiabatenexponent eingeführt wurde. Wenn γ unabhängig von der Temperatur ist — was im Modell des einfachen klassischen idealen Gases angenommen wird —, lässt sich die letztere Relation sofort integrieren und führt zur Adiabatengleichung

$$T\mathcal{V}^{\gamma-1} = \text{konst.} \quad (\text{II.22})$$

Jetzt kann man die thermische Zustandsgleichung benutzen, um das Volumen durch die Temperatur und den Druck auszudrücken. Daraus folgt die Adiabatengleichung in Variablen (T, \mathcal{P}) :

$$T^{\gamma} \mathcal{P}^{1-\gamma} = \text{konst.} \quad \text{oder äquivalent} \quad T \mathcal{P}^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{konst.} \quad (\text{II.23})$$

Dabei sind die zwei Konstanten unterschiedlich, und sie unterscheiden sich auch von der in Gl. (II.22).

Schließlich führt das Einsetzen von $\mathcal{P}\mathcal{V} \propto T$ in Gl. (II.22) zur Adiabatengleichung in Variablen $(\mathcal{P}, \mathcal{V})$, und zwar

$$\mathcal{P}\mathcal{V}^{\gamma} = \text{konst.}, \quad (\text{II.24})$$

deren Form die Bezeichnung „Adiabatenexponent“ von γ erklärt.

Bemerkungen:

* Die zweite Form der Adiabaten­gleichung in Gl. (II.23) ist jene, die „natürlich“ kommt, wenn man Gl. (II.20) als Ausgangspunkt der Herleitung nimmt.

* Die Adiabaten­gleichung (II.22) in Variablen $(\mathcal{P}, \mathcal{V})$ lässt sich natürlich günstig im \mathcal{P} - \mathcal{V} -Diagramm darstellen. Wegen $\gamma > 1$ ist die (negative) Steigung der *Adiabaten* $\mathcal{P} \propto 1/\mathcal{V}^\gamma$ durch einen gegebenen Punkt steiler als die Steigung der *Isotherme* $\mathcal{P} \propto 1/\mathcal{V}$ durch den gleichen Punkt.