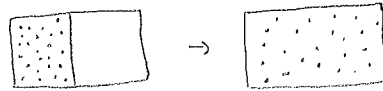


### 3.2 Ideales Gas [TF16]

Motivation: Was kann aus den Hauptsätzen hergeleitet werden, wenn wir die Zustandsgleichung  $pV = Nk_B T$  annehmen (vgl. Seiten 2, 21), aber keine mikroskopischen Informationen einführen?

Energie: Behauptung:  $E$  ist unabhängig vom  $V$ , und  $T$  ist konstant bei Expansion:



(Ein reales Gas würde sich abkühlen, vgl. Seite 38.)

Strategie: Betrachte  $E(T, V)$ , rechne  $\frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T$ .

Ausgangspunkt: 1. & 2. Hauptsatz mit  $dN = 0$

$$\Rightarrow dE = \delta Q + \delta W = T ds - p dV$$

$$\frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V dT + \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T dV = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V dT + \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T dV - p dV$$

Vergleiche Koeffizienten von  $dT$  und  $dV$

$$\Rightarrow \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V \quad \& \quad \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T = T \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T - p$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V \stackrel{(i)}{=} \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V \quad \& \quad \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T \stackrel{(ii)}{=} \frac{p}{T} + \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T$$

Jetzt ein Trick (ähnlich zu Maxwell-Beziehungen im Kap. 3.3): bei einer zweifachen Ableitung spielt die Ordnung keine Rolle.

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} \stackrel{(i)}{=} \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \stackrel{(ii)}{=} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{p}{T} \right) \Big|_V - \frac{1}{T^2} \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{p}{T} \right) \Big|_V$$

Jetzt können wir die Zustandsgleichung einsetzen:

$$\frac{p}{T} = \frac{Nk_B}{V} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{p}{T} \right) \Big|_V = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T = 0 \quad \square$$

Folglich ist  $E(T, V, N) = N \phi(T)$ .

weil extensiv

Als Konsequenz ist die Wärmekapazität  $C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V$  (vgl. Seite 30) unabhängig vom Volumen:

$$\frac{\partial C_V}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial}{\partial V} N \phi'(T) = 0$$

Bemerkung: Durch mikroskopische Zusatzinformationen konnte die Funktion  $\phi$  für ein einatomiges Gas auf Seiten 14, 21 bestimmt werden:  $\phi = \frac{3k_B T}{2}$ . Für ein allgemeines ideales Gas könnte  $\phi$  aber viel komplizierter sein.

Wärmekapazität:  
(vgl. Seite 27)

Wir untersuchen  $C'_Z = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_Z$  mit  $Z=V, p$ .

(i)  $Z=V$

1. & 2. Hauptsatz:  $dE = Tds - pdV \Rightarrow dE|_V = Tds|_V$

$$\Rightarrow C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V$$

(ii)  $Z=p$

Wir benutzen den Trick aus Seite 27:

$$S = S(T, V) = S(T, V(T, p)) \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p = \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V + \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$$

$$\Rightarrow C_p - C_V = T \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$$

Seite 29:  $\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T = \frac{p}{T} + \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T = \frac{p}{T}$   
Zweiter Term verschwindet

Zustandsgleichung:  $V = \frac{Nk_B T}{p} \Rightarrow \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p = \frac{Nk_B}{p}$

Setzen wir alles zusammen, erhalten wir

$$\underline{\underline{C_p - C_V = T \cdot \frac{p}{T} \cdot \frac{Nk_B}{p} = Nk_B}}$$

Obwohl  $C_p - C_V$  unabhängig von  $T$  ist, könnten  $C_p$  und  $C_V$  separat  $T$ -abhängig sein.

Bemerkung: Anhand von zusätzlichen mikroskopischen Informationen könnte mehr gesagt werden.

Z.B.  $E = N \cdot \frac{3k_B T}{2}$  aus Seite 29 ergibt

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V = \frac{3k_B N}{2} \Rightarrow C_p = \frac{5k_B N}{2}$$

Wir definieren  $\gamma := \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3}$ .

Für Helium unter „Normalbedingungen“ ( $p \approx 1 \text{ bar}$ ,  $T = 0^\circ \text{C}$ ) stellt dies eine sehr gute Näherung dar.

Adiabatengleichungen:

Isotherme := Kurve im (V,p)-Diagramm mit T = const.

Ideales Gas:  $pV = \text{const.} \Rightarrow p = \frac{\text{const.}}{V}$

Isentrop = Adiabate := Kurve im (V,p)-Diagramm mit S = const.

Isentropen spielen eine wichtige Rolle in der Physik, weil alle quasistatischen Prozesse  $dS = 0$  erfüllen.\* (vgl. Seiten 2, 43 für Anwendungen).

\* falls es keine Wärmezufuhr gibt

Es ist nützlich, zuerst andere Variablenpaaren zu untersuchen.   
  $\uparrow$  als V,p

(i) T & V als Variablen

$$0 = dS = \underbrace{\frac{\partial S}{\partial T}}_V dT + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial V}}_T dV$$

Seite 30:  $\frac{p}{T} = \frac{Nk_B}{V} = \frac{C_p - C_v}{V}$    
  $\left( \frac{pV = Nk_B T}{\phantom{pV = Nk_B T}} \right)$

$$\Leftrightarrow 0 = C_v \frac{dT}{T} + (C_p - C_v) \frac{dV}{V}$$

Dividiere durch  $C_v$  und bezeichne  $\gamma := \frac{C_p}{C_v}$

$$\Rightarrow d \ln T = -(\gamma - 1) d \ln V$$

(ii) T & p als Variablen

$$0 = dS = \underbrace{\frac{\partial S}{\partial T}}_p dT + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial p}}_T dp$$

$\frac{\partial S}{\partial V}_T \frac{\partial V}{\partial p}_T = \frac{p}{T} \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{Nk_B T}{p} \right)_T = -\frac{Nk_B T}{p^2}$    
  $\frac{C_p - C_v}{T}$

$$\Leftrightarrow 0 = C_p \frac{dT}{T} - (C_p - C_v) \frac{dp}{p}$$

Dividiere durch  $C_p$

$$\Rightarrow d \ln T = \frac{\gamma - 1}{\gamma} d \ln p$$

(iii) p & V als Variablen

Wir können jetzt  $d \ln T$  eliminieren und durch  $\gamma - 1$  dividieren

$$\Rightarrow \frac{1}{\gamma} d \ln p = -d \ln V$$

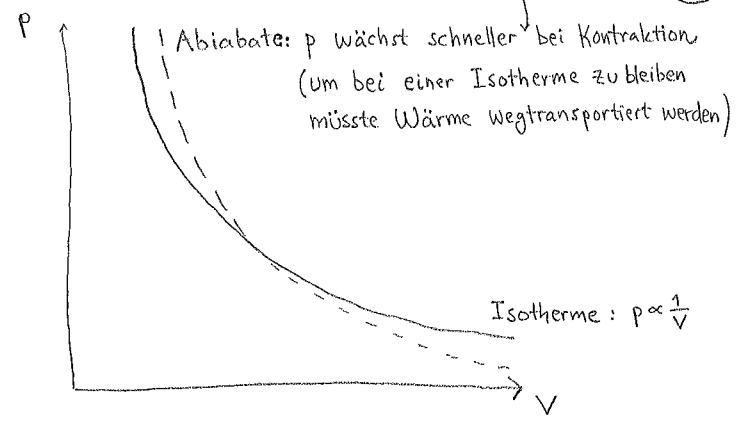
$$\Leftrightarrow 0 = d \ln p + \gamma d \ln V$$

Falls  $\gamma = \text{const.}$  (vgl. Seite 30), folgt

$$0 = d \ln(pV^\gamma) \Rightarrow pV^\gamma = \text{const} \Rightarrow p = \frac{\text{const}}{V^\gamma}$$



Skizze:

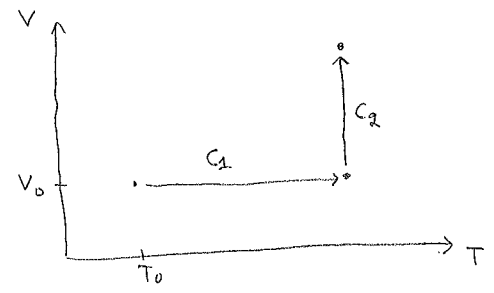


Entropie:

Betrachten wir  $S(T,V)$  als Ganze und nicht nur Änderungen davon. Ausgangspunkt ist wie auf Seite 30, aber jetzt wird  $dS$  nicht auf Null gesetzt, sondern integriert.

$$dS = \underbrace{\frac{\partial S}{\partial T}}_{\frac{C_V}{T}} dT + \underbrace{\frac{\partial S}{\partial V}}_{\text{Seite 30: } \frac{Nk_B}{V}} dV$$

Weil es um eine Zustandsgröße geht, können wir eine beliebige Kurve in der  $(T,V)$ -Ebene wählen:



$$\begin{aligned} S(T,V) &= S(T_0, V_0) + \int_{C_1} dS + \int_{C_2} dS \\ &= S(T_0, V_0) + \int_{T_0}^T dT' \underbrace{\frac{C_V(T')}{T'}}_{\substack{\text{weil } dV=0 \\ \text{entlang } C_1}} + \int_{V_0}^V dV' \underbrace{\frac{Nk_B}{V'}}_{\substack{\text{weil } dT=0 \\ \text{entlang } C_2}} \\ &= S(T_0, V_0) + Nk_B \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + \int_{T_0}^T dT' \frac{C_V(T')}{T'} \end{aligned}$$

Bemerkung: Mit der zusätzlichen Information  $C_V = \text{const.}$  (S.30) ergibt der letzte Term  $C_V \ln \frac{T}{T_0} = \frac{3Nk_B}{2} \ln \frac{T}{T_0}$ .

Damit kann das Ergebnis in Einklang mit Seite 21 gebracht werden:

$$S(T,V) = Nk_B \left\{ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln \frac{3k_B T}{2} + \text{const.} \right\}$$

$\uparrow$   $\frac{E}{N}$   $\uparrow$  enthält  $S(T_0, V_0)$ ,  $-\ln V_0$ ,  $-\frac{3}{2} \ln T_0$ .