

Thermodynamik
und
Statistische Physik

Vorlesungsmotizen

Holger Gies

Friedrich-Schiller-Universität Jena

0. Einführung

Thermodynamik und Statistische Physik sind nicht zwei Vorlesungen in einer, sondern zwei Seiten derselben Medaille.

Historisch stand die Thermodynamik am Anfang. Sie wurde entwickelt, um Wärmekraftmaschinen zu verstehen. Sie hat dabei eine weitreichende wenn nicht sogar universelle Wirkung entfaltet, die in viele physikalische Bereiche hineinreicht, weil sie sich nicht um die mikroskopischen Vorgänge (z.B. Verhalten der Atome beim Erwärmen von Gasen) kümmert, sondern Systeme mit (sehr) vielen Freiheitsgraden makroskopisch (als ganzes) in den Blick nimmt.

Konzeptionell findet die Thermodynamik allerdings in der Statistischen Physik ihren Ursprung, d.h. die Eigenschaften makroskopischer Zustände können auf die statistischen Eigenschaften ihrer mikroskopischen Realisierungen zurückgeführt werden.

In dieser Vorlesung sei mit der Thermodynamik begonnen, nicht um den historischen Weg nachzuzeichnen, sondern um die Stärke der Thermo-

dynamik bei der Beschreibung von Systemen zu verdeutlichen, ohne das sie Bezug auf die mikroskopischen Bausteine nimmt.

Die Thermodynamik wird auf drei Axiomen, den Hauptsätzen (historisch beim Nullten Hauptsatz beginnend), aufgebaut, die Erfahrungstatsachen widerspiegeln. (Der dritte Hauptsatz ist kein viertes Axiom, da er aus der Quantenstatistik heraus strikt bewiesen werden kann.) Mit diesen Hauptsätzen kann die Thermodynamik den Energieaustausch zwischen physikalischen Systemen mit vielen Freiheitsgraden und ihrer Umgebung beschreiben.

Dies gelingt mit Hilfe von Zustandsgrößen, die als makroskopische Eigenschaften solcher Systeme messbar sind, z.B. als Temperatur, Druck, Volumen oder Teilchenzahl. Zustandsgrößen haben in der Regel in der mikroskopischen Beschreibung keine Anwendung, so lässt sich für ein einzelnes Atom keine Temperatur oder keinen Druck angeben.

1. Phänomenologische Thermodynamik

1.1 Begriffsbildung und Nuller Hauptsatz

Bereits in der Einleitung war allgemein und abstrakt von physikalischen Systemen die Rede. Ein solches System ist ein wohldefinierter Ausschnitt der Natur, der von seiner Umgebung abgegrenzt werden kann (z.B. durch einen Rand oder eine Begrenzung), aber ggf. dennoch einen definierten Austausch (z.B. von Teilchen, Wärmemenge, etc.) mit der Umgebung zulässt.

Mit der mikroskopischen Natur ihrer Systeme knüpft die Thermodynamik Kontakt durch den Begriff der Stoffmenge. Diese bezeichnet die Anzahl der Teilchen (Atome oder Moleküle) eines Systems. Sie wird in Mol angegeben, was der Avogadro-Zahl entspricht,

$$N_A = 6.022\,141\,29\,(27) \cdot 10^{23} \frac{\text{Teilchen}}{\text{mol}} \quad (1.1)$$

($\hat{=}$ Menge von ^{12}C Atomen in 12g Kohlenstoff dieses Isotops.)

2019: neues SI-System:

$$N_A := 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \frac{\text{Teilchen}}{\text{mol}}$$

Die entsprechende Stoffmenge n eines Systems aus N Teilchen ist also

$$n = \frac{N}{N_A} \quad (1.2)$$

Der Begriff der Temperatur fasst die alltägliche Erfahrung von Wärme / Kälte (sei es durch "fühlen" oder durch "messen" mit einem Thermometer) in einer Äquivalenzrelation auf der Menge aller Systeme zusammen. Dies ist der Inhalt des

Nullter Hauptsatz der Thermodynamik

Makroskopischen Systemen wird eine Temperatur zugeordnet. Zwei Systeme sind im thermischen Gleichgewicht, wenn sich ihre Temperaturen im gegenseitigen Kontakt angeglichen haben.

Der Nullte Hauptsatz bringt auf diese Weise eine Messvorschrift mit: Thermometer vermessen Temperaturen von Systemen, indem sie

- (1) mit den Systemen in thermischen Kontakt gebracht werden und ihre Temperaturen sich angeglichen haben und
- (2) die Temperatur in eine geometrische (ablesbare) Eigenschaft übersetzen, z.B. die Volumenausdehnung einer Flüssigkeit.

Zustandsgrößen kennzeichnen den Zustand von Systemen; allerdings ist nicht jede denkbare Observable eine Zustandsgröße. Zur Präzisierung dieses Begriffs betrachten wir eine infinitesimale Änderung der Temperatur eines Systems dT , die sich durch entsprechend kleine Änderungen zweier weiterer Variablen x und y ergebe (z.B. Druck p , Volumen V, \dots):

$$dT = X dx + Y dy \quad (1.3)$$

mit

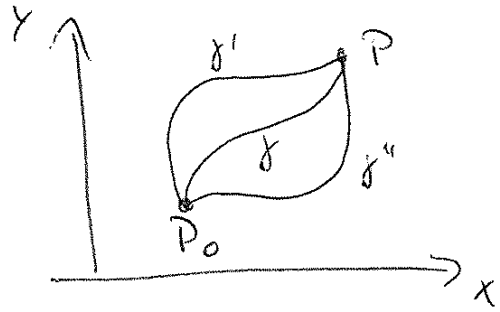
$$X = \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{und} \quad Y = \frac{\partial T}{\partial y} \quad (1.4)$$

Unter Voraussetzung der Vertauschbarkeit der Ableitungen

$$\text{gilt} \quad \frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial^2 T}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 T}{\partial x \partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x} \quad (1.5)$$

Gleichung (1.5) ist notwendig und hinreichend dafür,
dass dT ein vollständiges Differenzial ist.

Dies bedeutet, dass Linienintegrale in der x, y -Ebene
wegunabhängig sind



$$\int_{P_0}^P dT = \int_{P_0}^P (X dx + Y dy) = T(P) - T(P_0) \quad (1.6)$$

unabhängig davon, ob entlang γ , γ' oder γ'' integriert wurde.

Entsprechend folgt für jeden beliebigen Kreisprozess

$$\oint (X dx + Y dy) = 0 \quad (1.7)$$

Dies macht das besonders an Zustandsgrößen aus:

sie kennzeichnen Systeme unabhängig davon,
wie das System in seinen Zustand gelangt ist.

Zustandsgrößen entsprechen mathematischen Funktionen,
von denen vollständige Differenziale gebildet werden
können.

Man unterscheidet weiterhin zwischen

intensiven Zustandsgrößen, die nicht von der Stoffmenge des Systems abhängen (z.B. Temperatur und Druck), und extensiven Zustandsgrößen, die proportional zur Stoffmenge sind (z.B. Volumen, Energie, Entropie, ...).

Empirisch sind Zustandsgrößen in der Regel intensiv oder extensiv (diese Klassifizierung ist aber nicht wesentlich).

In der Regel können wir für ein System viele Zustandsgrößen angeben. Der kleinstmögliche Satz von Zustandsgrößen, der zur kompletten Beschreibung eines Systems notwendig ist, heißt vollständig.

In der Regel gibt es verschiedene Möglichkeiten, einen vollständigen Satz von Zustandsgrößen zu wählen. Die verbleibenden Zustandsgrößen sind dann abhängige Funktionen der Zustandsgrößen des vollständigen Satzes.

Die Werte der Zustandsgrößen des vollständigen Satzes kann man als "Koordinaten im Raum aller Zustände" auffassen.

Als Beispiel sei bereits genannt, dass z.B. das ideale Gas thermodynamische Zustände annehmen kann, die durch die Zustandsgrößen Druck p , Volumen V , Temperatur T und Teilchenzahl N charakterisiert werden können. Nur drei dieser Größen sind unabhängig, z.B. der Druck p kann als Funktion von T , V und N bestimmt werden. Ganz allgemein kann man solche Abhängigkeiten in der Form

$$f(p, V, T, N) = 0 \quad (1.81)$$

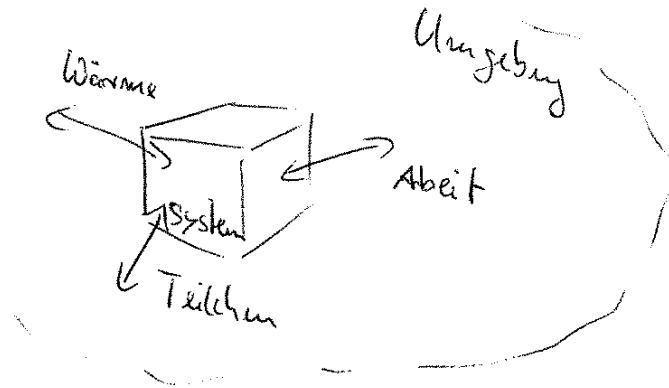
zum Ausdruck bringen. Diese Zusammenhänge zwischen Zustandsgrößen bezeichnet man als Zustandsgleichungen.

Ideale, reale Gase, Flüssigkeiten, etc. können auf diese Weise charakterisiert werden.

Nicht alle Größen sind vollständige Differenziale. Offensichtlich wird dies am Beispiel einer periodisch arbeitenden Wärmekraftmaschine, die entlang eines geschlossenen Weges im Zustandsraum Wärme aufnehmen kann und Arbeit verrichtet. Die entsprechenden geschlossenen Wegintegrale verschwinden also gerade nicht. Im Allgemeinen wird also der Wert solcher Größen Wegabhängig sein. Diese Größen bezeichnet man als

Prozessgrößen. Um zu kennzeichnen, dass es sich um keine vollständigen Differenziale handelt, schreiben wir für infinitesimale Wärmemengen δQ und für infinitesimal verrichtete Arbeit δW .

Thermodynamische Zustandsänderungen kommen durch Wechselwirkungen mit der Umgebung des Systems zu-
stande



Wir danken uns die Umgebung in der Regel als praktisch unverwundlich, selbst wenn eine endliche Wärmemenge ins System geflossen ist. Wir sprechen auch von einem Wärmebad oder Reservoir.

Ein System heißt

- offen, wenn alle Austauschprozesse erlaubt sind,
- geschlossen, wenn es keinen Teilchenaustausch gibt,
- abgeschlossen, wenn es weder Teilchen- noch Energieaustausch gibt,
- (adiabatisch) isoliert, wenn keine Wärme ausgetauscht wird,
- thermisch isoliert, wenn weder Wärme noch Arbeit ausgetauscht wird
- amergisch, wenn keine Arbeit ausgetauscht wird

Eine Zustandsänderung $Z_1 \rightarrow Z_2$ heißt quasistatisch, wenn die äußeren Bedingungen sich so langsam ändern, dass das System zu jedem Zeitpunkt näherungsweise im Gleichgewicht ist. D.h. Zustandsgleichungen vom Typ (1.8) $f=0$ bleiben bei der Änderung immer erfüllt.

Eine Zustandsänderung heißt reversibel, wenn die zeitliche Umkehr der Änderung der äußeren Bedingungen der Umkehr der Folge der Zustandsänderungen entspricht.

Nicht jeder quasistatische Prozess ist reversibel, aber jeder reversible Prozess ist quasistatisch.

Ein Prozess $Z_1 \rightarrow Z_2$ heißt irreversibel, wenn bei der umgekehrten Änderung $Z_2 \rightarrow Z_1$ die Umgebung verändert zurückbleibt.

Beispiel:

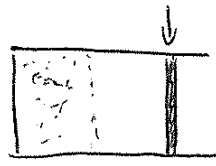
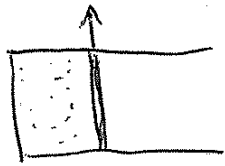
quasistatische Expansion & Kompression
eines Gases } reversibel



Arbeit wird verrichtet
Wärmeabgabe

Arbeitsaufnahme
Wärmeaufnahme

Trennwand wird herausgezogen und wieder eingesetzt : irreversibel



Nichtgleichgewichtszustand

geht ins Gleichgewicht

Wärmeabgabe (bei realen Gasen)

Die Umgebung müsste nun Arbeit an der Trennwand verrichten, um das System wieder in den Anfangszustand zu bringen.

1.2 Arbeit und Wärme

Im Beispiel oben übt das Gas aufgrund seines Druckes p die Kraft mit Betrag $p \cdot A$ auf die Trennwand der Fläche A aus. Wird die Wand um dx verschoben, verrichtet das Gas die Arbeit

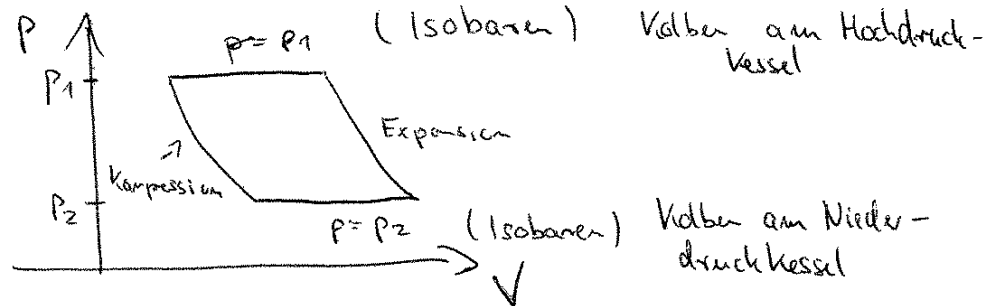
$$\delta W = p A dx = p dV \quad (1.9)$$

Die ^{erste} (zweite) Gleichung gilt für beliebige Volumenänderungen. Für negatives dV (Kompression) wird auch δW negativ, d.h. es muss gegen den Druck p Arbeit am Gas verrichtet werden.

$\oint \delta W$ ist i.A. kein vollständiges Differenzial, d.h.

$\oint \delta W = \oint P dV \neq 0$. Ein solcher Kreisprozess

ist z.B. für Dampfmaschinen im p - V -Diagramm darstellbar



Da die Dampfmaschine nach einem Umlauf wieder am Ausgangspunkt des Indikatordiagramms angekommen ist, kann der Arbeitsbetrag nur auf Kosten der zugeführten Wärme zustande gekommen sein. Es muss also (als Beobachtungstatsache) gelten:

$$\oint \delta Q = \oint \delta W \quad (1.10)$$

Die Wärme, die ein Körper pro Masseneinheit bei einer Temperaturänderung ΔT aufnehmen kann, heißt spezifische Wärmekapazität (oder einfach spezifische Wärme) c .

Wird die Wärme bei konstantem Volumen zugeführt, bewirkt sie eine Temperatur- und Druckerhöhung. Wird sie hingegen bei konstantem Druck zugeführt,

kann der Körper expandieren und die zugeführte Wärme z.T. einsetzen um Arbeit an der Umgebung zu verrichten. Deshalb wird sich die Temperatur bei fester Wärmezufuhr bei konstantem Druck weniger ändern als bei konstantem Volumen. Daher müssen die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck c_p und bei konstantem Volumen c_v unterschieden werden (insbesondere bei Gasen). Aus obiger Überlegung folgt für ein Gas / Flüssigkeit der Masse m

$$\Delta Q_v = m c_v \Delta T, \quad \Delta Q_p = m c_p \Delta T, \quad (1.11)$$

dass

$$c_p > c_v \quad (1.12)$$

Ebenso gebräuchlich sind die auf die Stoffmenge bezogenen spezifischen Wärmen,

$$\Delta Q_v = m c_v^{\text{mol}} \Delta T, \quad \Delta Q_p = m c_p^{\text{mol}} \Delta T \quad (1.13)$$

Spezifische Wärmen sind ein Beispiel für eine "Response"-Funktion, die charakterisiert, wie sich ein System auf Änderung von Zustandsgrößen reagiert.

1.3 Ideales Gas

Experimente zeigen, dass sich Gase sehr ähnlich verhalten, wenn sie stark verdünnt werden. Mikroskopisch werden im obigen Limes die Eigenschaften und Wechselwirkungen der Atome oder Moleküle immer unbedeutender. Der Limes, in dem die thermodynamischen Eigenschaften gar nicht von der Art des Gases abhängen, wird als ideal angesehen und zum Prinzip erhoben.

Die Zustandsgleichung des idealen Gases ergibt sich experimentell aus den Befunden von Boyle (verifiziert und quantifiziert von Townley) um 1660/61 und Mariotte (um 1676), dass

$$pV = \text{const.} \quad \text{bei } T = \text{const.}, \quad (1.14)$$

sowie den Experimenten von Gay-Lussac (& von Humboldt & J. Dalton) (um 1808),

$$\begin{aligned} P &\sim T && \text{bei } V = \text{const.} \\ V &\sim T && \text{bei } p = \text{const.} \end{aligned} \quad (1.15)$$

Diese Befunde (zusammen mit der Extensivität des Volumens) lassen sich zusammenfassen als

$$pV = nR(T - T_0) \quad (1.16)$$

Hier tritt als Proportionalitätsfaktor die allgemeine Gaskonstante R auf. Ihr Wert hängt offensichtlich von der Wahl der Temperaturskala ab. Wir verwenden im Folgenden die Kelvin-Skala, bei der der Nullpunkt T_0 der rechten Seite von (1.16) als $T_0 = 0 \text{ K}$ gewählt wird, und als Skalenmaß die Einteilung zwischen Gefrier- und Siedepunkt des Wassers (bei $p = 1,013 \text{ bar}$) in 100° verwendet. In Celsius gemessen beträgt $T_0 = -273,15^\circ \text{C}$. Mit der Kelvin-Skala lautet die Zustandsgleichung des idealen Gases

$$pV = nRT \quad (1.17)$$

(NB: Bei $T = 0$ verschwindet $p \cdot V$. Dies ist als Pathologie des idealen Gases zu werten. Jedes reale Gas verflüssigt sich bei einer Temperatur $T > 0$, so dass (1.17) nicht mehr anwendbar ist.)

(NB: Die oben beschriebene historische Festlegung der Kelvin-Skala wurde mittlerweile ersetzt durch die Definition des Temperaturwerts des Tripelpunkt des Wassers (was auch p fixiert) bei $T = 273,16 \text{ K}$)

Die Gaskonstante hat empirisch den Wert

$$R = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad (1.18)$$

$$= \frac{1.013 \text{ bar} \cdot 22.41 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}{273.15 \text{ K}}$$

d.h. ein Mol eines idealen Gases nimmt bei $T=0^\circ\text{C}$ und $p = 1.013 \text{ bar}$ ein Volumen von 22.41 Litern ein.

Verwendet man statt der Stoffmenge $n = \frac{N}{N_A}$ die Teilchenzahl N , lautet die ideale Gasgleichung

$$pV = N k_B T \quad (1.19)$$

mit der Boltzmann-Konstante

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.3806488(13) \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$= 8.6173 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}} \quad (1.20)$$

(NB: Die Boltzmann-Konstante ermöglicht die Umrechnung von Temperatur in Energieeinheiten. Da die Temperaturdefinition eine willkürliche Skalierung ist, könnte das Kelvin in Zukunft auch durch die exakte Festlegung von k_B neu definiert werden.)

Neues SI seit 2019:

$$k_B := 1,380649 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

1.4 Erster Hauptsatz

Jedem thermodynamischen System wird die Zustandsgröße der inneren Energie zugeordnet. Nimmt ein geschlossenes System die Wärme δQ auf und verrichtet die Arbeit δW , so gilt

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1.21)$$

Da der erste Hauptsatz differenziell formuliert wird, ist die innere Energie nur bis auf eine additive Konstante bestimmt.

Wie die Notation andeutet, ist die innere Energie (per definitionem) eine Zustandsgröße und dU somit ein vollständiges Differenzial. Für jeden Kreisprozess gilt somit

$$\oint dU = 0 \quad (1.21)$$

Spezialfälle:

- abgeschlossenes System: $\delta Q = 0$, $\delta W = 0 \Rightarrow dU = 0$,
d.h. die innere Energie ist eine Erhaltungsgröße

- adiabatisches System: $\delta Q = 0$, $dU = -\delta W$
(auch die Arbeit hat ein vollständiges Differenzial)

z.B.: Prozesse, die schneller ablaufen als ein Wärmeeustausch erfolgen kann

- anergieische Systeme: $\delta W = 0 \Rightarrow dU = \delta Q$

\Rightarrow Differential der Wärme ist vollständig

Für einen Kreisprozess gilt nach (1.21) für geschlossene Systeme

$$\oint \delta Q = \oint \delta W, \quad (1.22)$$

d.h. die vom System verrichtete Arbeit muss als Wärme zugeführt werden.

Aus dem ersten Hauptsatz folgt unmittelbar

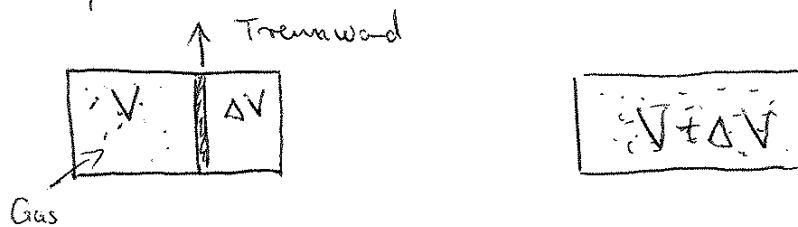
Es gibt kein perpetuum mobile erste Art,
 d.h. es gibt keine periodisch arbeitende Maschine,
 die während eines Umlaufs Energie abgibt und
 im den Anfangszustand zurückkehrt, $\oint dU = 0$.

Im Folgenden sei die innere Energie am Beispiel des idealen Gases diskutiert. Wir betrachten ein System mit fester Teilchenzahl N und verwenden Volumen V und Temperatur T als vollständigen Satz von Zustandsgrößen. Damit lässt sich das vollständige Differential der inneren Energie schreiben als

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (1.23)$$

Die Notation $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$ bedeutet, dass bei der partiellen Ableitung nach v die Temperatur T als konstant (in v) betrachtet werden soll.

Betrachten wir nochmals das zweite Beispiel aus Abschnitt 1.1, den sogenannten Gay-Lussac-Versuch,



in dem ein Gas in einem adiabatisch isolierten System durch Herausziehen einer Trennwand von V auf $V + \Delta V$ expandiert. Das System nimmt weder Wärme auf, $\delta Q = 0$, noch verrichtet es Arbeit, $\delta W = 0$, so dass $\Delta U = 0$ gelten muss.

Eine Messung zeigt empirisch, dass sich die Temperatur des Gases nicht ändert, $\Delta T = 0$, unabhängig von der Volumenänderung ΔV . Mit (1.23) folgt somit, dass U nur von der Temperatur abhängen kann

$$U = U(T) \quad \begin{array}{l} \text{bei festem } N \\ \text{für ideales Gas} \end{array} \quad (1.24)$$

Betrachten wir dieses Resultat nun mit Hilfe der Molwärmern. Dazu erhöhen wir zunächst die Temperatur des Systems um dT bei $V = \text{const.}$,

$$dU = \delta Q|_{V=\text{const}} = n c_V^{\text{mol}} dT. \quad (1.25)$$

Für die gleiche Temperaturerhöhung bei $p = \text{const.}$ geht der Zustand mit (V, T) nun über in $(V + dV, T + dT)$, d.h. das System verrichtet Arbeit

$$dU = \delta Q|_{p=\text{const}} - \underbrace{p dV}_{=\delta W} = n c_p^{\text{mol}} dT - p dV \quad (1.26)$$

Nach dem idealen Gasgesetz (1.17) gilt bei festem p und n :

$$p dV = n R dT \quad (1.27)$$

$$\Rightarrow dU = n (c_p^{\text{mol}} - R) dT \quad \text{bei } p = \text{const.} \quad (1.28)$$

Da die innere Energie nur von T abhängen kann, vgl. (1.24), folgt aus (1.25) & (1.28):

$$\boxed{c_p^{\text{mol}} - c_V^{\text{mol}} = R} \quad (1.29)$$

Dies verknüpft die materialabhängigen Response-Koeffizienten auf der linken Seite mit einer universellen Größe (rechts) im idealisierten Limes.

1.5 Adiabatische Prozesse

Für einen adiabatischen Prozess gilt $\delta Q = 0$, so dass

$du = -\delta W$. Wir beschränken uns zudem auf reversible Prozesse. Hier bedeutet dies, dass die Arbeit, die das System verrichten kann, voll ausgenutzt wird; es wird keine Energie "verschwendet". Für ein ideales Gas gilt dann

$$n c_V^{\text{mol}} dT = -p dV \quad (1.30)$$

Aus der Zustandsgleichung erhalten wir (bei fester Stoffmenge):

$$nR dT = p dV + V dp \Rightarrow n dT = \frac{1}{R} (p dV + V dp) \quad (1.31)$$

$$\stackrel{(1.30)}{\Rightarrow} \left(\frac{c_V^{\text{mol}}}{R} (p dV + V dp) \right) = -p dV$$

$$\Rightarrow (c_V^{\text{mol}} + R) p dV + c_V^{\text{mol}} V dp = 0 \quad (1.32)$$

Mit (1.29) folgt: $c_P^{\text{mol}} = c_V^{\text{mol}} + R$

$$\Rightarrow \left| \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \right| \quad (1.33)$$

mit $\gamma = \frac{c_P^{\text{mol}}}{c_V^{\text{mol}}}$ Adiabatenindex (1.34)

Da $U = U(T)$, können $c_V^{\text{mol}} = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT}$ und
 $c_P^{\text{mol}} = c_V^{\text{mol}} + R$ auch nur Funktionen der
 Temperatur sein $\Rightarrow \gamma = \gamma(T)$

Tatsächlich beobachtet man für eine Reihe von Gasen,
 dass γ nur schwach von der Temperatur abhängt,
 z.B. γ_{Luft} variiert im Temperaturbereich zwischen 0...1000°C
 nur um wenige Prozent $\gamma_{\text{Luft}}|_{20^\circ} \approx 1.4$ $\gamma_{\text{Luft}}|_{1000^\circ} \approx 1.365$.

Für $\gamma \approx \text{const.}$ folgt aus (1.33) die Poisson'sche
Gleichung des adiabatischen Zustands

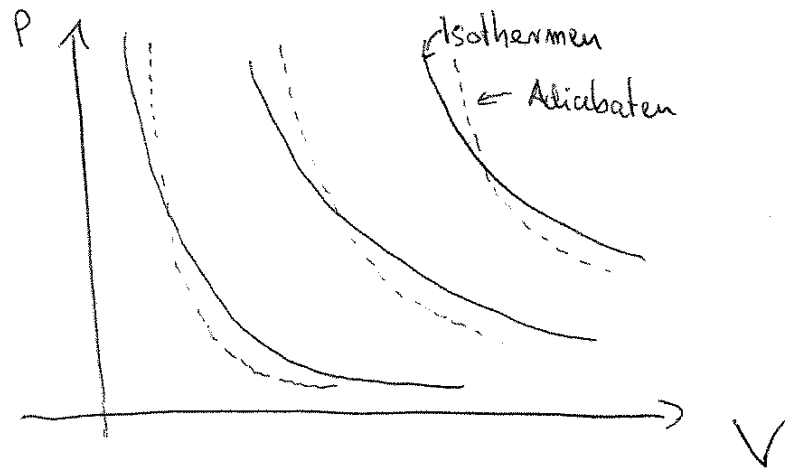
$$p V^\gamma = \text{const} \quad (1.35)$$

Mit Hilfe der obigen Gleichung folgt unmittelbar:

$$T V^{\gamma-1} = \text{const.} \quad T p^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const.} \quad (1.36)$$

Verglichen mit dem Boyle - Mariotte'schen Gesetz
 $pV = \text{const}$ für $T = \text{const.}$, d.h. für isotherme
 Prozesse, sind die adiabatischen Kurven im
 pV -Diagramm für $\gamma > 1$ steiler nach unten
 geneigt.

$$\left. \frac{dp}{dV} \right|_{\text{isotherm}} = -\frac{p}{V} \quad , \quad \left. \frac{dp}{dV} \right|_{\text{adiab.}} = -\gamma \frac{p}{V} \quad (1.37)$$



z.B. Ausdehnungs- und Verdichtungs Vorgänge, die sehr rasch verlaufen, sind in guter Näherung adiabatisch, da die Zeit für einen Wärmeaustausch zu kurz ist (Beispiel: Schallwellen)

Reicht die Wärmeisolation nicht aus, um den Wärmeaustausch vollständig zu verhindern, spricht man von polytropen Zustandsänderungen. Im pV-Diagramm liegen die Polytropen "zwischen" den Isothermen und den Adiabaten, können also durch die Polytropen-Gleichung

$$pV^\alpha = \text{const} \quad \xrightarrow[\text{Gas}]{\text{ideales}} \quad TV^{\alpha-1} = \text{const} \quad , \quad T p^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} = \text{const} \quad (1.38)$$

mit dem Polytropenindex $\alpha \leq \gamma$

beschrieben werden.

Bei adiabatischen / polytropen Prozessen kommt die Energie, mit der die Expansion des Gases Arbeit an der Umgebung verrichtet, aus der inneren Energie des Gases, dass sich entsprechend abkühlen muss,

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \stackrel{\text{ideales Gas}}{=} m R \int_{V_1}^{V_2} \frac{T}{V} dV$$

$$T V^{\alpha-1} = \text{const}$$

$$\downarrow$$

$$0 = dT V^{\alpha-1} + (\alpha-1) T V^{\alpha-2} dV$$

$$\Rightarrow \frac{dV}{V} = - \frac{1}{(\alpha-1)} \frac{dT}{T}$$

$$= - \frac{mR}{(\alpha-1)} \int_{T_1}^{T_2} dT = - \frac{mR}{\alpha-1} (T_2 - T_1) \quad (1.39)$$

Bei der Expansion des Gases $\Delta W > 0$ kühlt das Gas also ab $T_2 < T_1$.