

Temperatur und Druck

Vorbemerkungen

Eigentlich genügt ein Satz, um das Wesen der Wärme und anderer abgeleiteter Größen wie Temperatur, Druck etc. zu beschreiben:

Innere Energie ist ungeordnete (Teilchen)bewegung
die Betonung liegt auf ungeordnet!

Basics

Der Rest ist Mathematik, insbesondere Statistik. In der Physik hat sich die **Wärmelehre** jedoch anders entwickelt; es gab sie schon in recht weit entwickelter Form, bevor es Teilchen in der Form von Atomen und Molekülen "gab".

Seit obiger Satz als die Basis aller der mit den Begriffen Wärme, Temperatur und Druck verknüpften Erscheinungen erkannt wurde, nennt man die alte Wärmelehre modern "**Thermodynamik**", oder genauer "**statistische Thermodynamik**". (Wie die innere Energie mit der Wärme, der Temperatur und dem Druck zusammenhängt, wird weiter unten erläutert.)

Für lange Zeit war die Thermodynamik im wesentlichen auf **Gase** bezogen. Für Gase läßt sich obige Aussage leicht nachvollziehen, für Festkörper muß man schärfer nachdenken.

Die Moleküle oder Atome - allgemein die Teilchen - eines **Gases** fliegen völlig ungeordnet durcheinander und wechselwirken nur über **elastische** Stöße. Ein Modell mit perfekten Kugeln kommt der Realität ziemlich nahe.

Eine **geordnete** Bewegung eines Gases in einem Kasten gibt es nicht, es sei denn, daß man den ganzen Kasten bewegt, in dem das Gas eingesperrt ist. Dann überlagert sich die geordnete Bewegung - d.h. alle Teilchen haben dieselbe vektorielle Geschwindigkeit - zur immer noch vorhandenen ungeordneten Bewegung. Für die im Kasten vorhandene Energie ist das aber nach obigem Satz egal.

Ein Festkörper aber, so scheint es, führt nur **geordnete** Bewegungen aus. Bewegt sich ein Atom in eine bestimmte Richtung, machen alle anderen notgedrungen dieselbe Bewegung - sonst bricht der Körper auseinander. Das ist zwar prinzipiell richtig, aber es gibt trotzdem auch noch eine **ungeordnete** Bewegung im Festkörper:

Die ungeordnete Bewegung in Festkörpern resultiert aus den **Oszillationen** der Atome um ihre Gleichgewichtslage. Die Unordnung besteht darin, daß sich die Amplitude (in alle drei Raumrichtungen) und (in Maßen) die Frequenz eines einzelnen Atoms ständig und unsystematisch ändern - es gibt nur eine statistische Verteilung dieser Größen, eine Vorhersage für einen Einzelfall ist nicht möglich.

Mit diesem Basiswissen bewaffnet, lassen sich **Temperatur** und **Druck**, die Grundgrößen der **Thermodynamik**, relativ leicht definieren.

Temperatur

Die **Temperatur** eines Körpers ist ein Maß für die Energie der **ungeordneten** Bewegung der Teilchen, aus denen der Körper besteht.

Damit müssen wir zunächst die diversen Möglichkeiten ungeordneter Bewegung diskutieren.

Für ein **einatomiges Gas** ist die Sache am übersichtlichsten; man kann obigen Kernsatz sofort als Formel hinschreiben. Es gilt offensichtlich:

Gesamtenergie der ungeordneten Bewegung = **E = const.** (es gilt der Energieerhaltungssatz), und da die gesamte Energie nur in der (ungeordneten) kinetischen Energie der Atome stecken kann, gilt zudem:

$$\text{Mittlere Energie eines Atoms} = \langle E_{\text{Atom}} \rangle = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \langle \underline{v}^2 \rangle$$

Wir benutzen für kurze Zeit den Unterstrich, um **v** als **Vektor** eindeutig zu kennzeichnen.

Dabei ist wichtig, daß über das **Quadrat** der momentanen Geschwindigkeit gemittelt wird. Denn $\langle \underline{v}^2 \rangle$ ist **ungleich** $\langle \underline{v} \rangle^2$ (mal mit zwei Zahlen ausprobieren oder den [Link](#) studieren). Für unser Gas gilt sogar $\langle \underline{v} \rangle^2 = \mathbf{0}$, denn $\langle \underline{v} \rangle$ **muß** = **0** sein, weil unser Atom im Laufe der Zeit mit gleicher Wahrscheinlichkeit in alle Richtungen fliegt und der Mittelwert von $+\underline{v}$ und $-\underline{v}$ = **0** ergibt.

Die Temperatur **T** ist dann folgendermaßen definiert:

$$\langle E_{\text{Atom}} \rangle = \frac{1}{2} \cdot m \cdot \langle v^2 \rangle =: \frac{3}{2} k \cdot T$$

Die Größe **k** tritt hier als Proportionalitätskonstante auf, sie heißt **Boltzmann-Konstante**. Man braucht sie, damit die hier definierte Temperatur mit der "klassischen" Temperatur der Kelvin-Skala übereinstimmt. Die **Boltzmann-Konstante** hat den Zahlenwert $k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Sie ist eine der fundamentalen physikalischen Konstanten des Universums.

Der Faktor **3/2** hat eine spezifische Bedeutung, die sofort klar werden wird.

Betrachten wir jetzt ein **zweiatomiges Gas**.

Ungeordnete Energie kann wie beim einatomigen Gas in der **Translations**bewegung des Schwerpunktes liegen (**3** Möglichkeiten für die drei Raumachsen), aber auch in **Rotations**bewegungen (**2** Möglichkeiten für die zwei Achsen senkrecht zur Verbindungslinie der Atome).

Dagegen ist die Verbindungslinie der Atome **keine** Rotationsachse des zweiatomigen Moleküls. (Bitte selber kurz darüber nachdenken, warum das so ist!)

Darüberhinaus kann das Molekül noch **schwingen**.

Jede dieser **unterscheidbaren** Möglichkeiten Energie aufzunehmen, heißt **Freiheitsgrad f** des Systems. Jeder Freiheitsgrad eines Systems kann unabhängig von den anderen Energie aufnehmen.

Ein wichtiger Satz der klassischen statistischen Thermodynamik (der **Äquipartitionssatz** oder **Gleichverteilungssatz**) sagt nun, daß die verfügbare Energie (das ist die ungeordnete Gesamtenergie des Systems) sich auf alle Freiheitsgrade des Systems **gleich** verteilt.

In anderen Worten: In jedem Freiheitsgrad steckt (im Mittel) gleich viel Energie $\langle E_{\text{FG}} \rangle$, und für $\langle E_{\text{FG}} \rangle$ gilt

$$\langle E_{\text{FG}} \rangle =: \frac{1}{2} k \cdot T$$

Damit gilt für die mittlere Energie eines Teilchens in einem "Ensemble" (z.B. Atome, Moleküle, Basis eines Kristalls, usw.) eine sehr wichtige allgemeine Beziehung:

$$\langle E_{\text{Teilchen}} \rangle = \frac{1}{2} \cdot f \cdot k T$$

So weit, so gut. Die große Überraschung für die frühen Thermodynamiker war, daß die Formel **oft nicht stimmte!** Ein zweiatomiges Gas hat mindestens (noch ohne die Schwingungen) **5** Freiheitsgrade; es benimmt sich aber meist so, als ob es nur **3** hätte.

Das läßt sich leicht messen durch die Bestimmung der **spezifischen Wärme c** einer Substanz.

Weiß man, wieviele Teilchen das gegebene System umfaßt, weiß man auch, wieviel **innere Energie** in ihm steckt - man braucht ja nur über die mittlere Energie der Teilchen zu summieren.

Hat der Körper die Masse **M** und liegt die Teilchenmasse bei **m**, enthält er offenbar **M/m** Teilchen; damit muß die mittlere Energie multipliziert werden, um den gesamten ungeordneten Energieinhalt zu bekommen.

Wir definieren zunächst die Wärmekapazität **C** als den Quotienten der Änderung des Energieinhalts eines Körpers (= ΔE) geteilt durch die dazu notwendige Änderung der Temperatur ΔT :

$$C = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{M}{m} \cdot \frac{f}{2} \cdot k$$

Dividiert man durch die Masse **M** des Körpers, erhält man die spezifische Wärmekapazität **c**; sie ist **c = f · k / (2m)**.

Ein einfaches Ergebnis, das leicht überprüft werden kann, da die spezifische Wärme einfach zu messen ist. Es besagt insbesondere, daß

- die spezifische Wärme proportional zur der Zahl der Freiheitsgrade ist, und daß
- die spezifische Wärme umgekehrt proportional zur Teilchenmasse (i.d.R. also Atommasse) ist. Beziehen wir sie nicht auf eine Masseneinheit, sondern auf **1 mol** einer Substanz, ist sie für alle Körper eine Konstante mal der Zahl der Freiheitsgrade. In Zahlen ausgedrückt, gilt

$$c_{\text{mol}} = f \cdot 4,15 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

- Das ist die Regel von **Dulong** und **Petit**.

Wir müssen mal kurz innehalten, um uns der Ungeheuerlichkeit dieser Sache bewußt zu werden:

- Wir behaupten nicht mehr und nicht weniger, als daß eine der wichtigsten Eigenschaften *aller* Materialien - Gase, Flüssigkeiten, Festkörper aller Arten (wir sind hier nicht auf Kristalle beschränkt!), einfach *alles* -, eine extrem einfach zu berechnende Größe ist, in der nur die Art der Atome (über die Mol-Definition) und ihre allgemeine gegenseitige Beziehung (über die Freiheitsgrade) eingeht! Sonst nichts!
- Das ist schon gewaltig! Schauen Sie um sich: Was immer Sie sehen - das Wasser im Glas, das Glas, die Luft, aber auch die Freundin oder den Freund, die Topfpflanze, der Stuhl: Die spezifische Wärme dieser und aller anderen Materialien birgt kein Geheimnis mehr; es ist glasklar, was dahintersteckt und wie es zu berechnen wäre.
- Und das alles bekommt man durch die harmlose Definition der uns so vertrauten Temperatur als Maß für die im Körper steckende ungeordnete Energie.

Daß die Formel experimentell oft nicht stimmte, war unerklärlich; sie war definitiv richtig.

- Wir haben hier einen der berühmten [Stolpersteine der klassischen Physik](#) zu Beginn des **20.** Jahrhunderts, der erst mit der Quantentheorie restlos beseitigt werden konnte.

Es fehlt noch der Bezug zum Begriff "Wärme":

- Ohne daß wir es explizit gesagt haben, haben wir bei der Definition der Wärmekapazität auch definiert, was "Wärme" ist - nämlich die Energie, die man man auf einen Körper überträgt (oder ihm entzieht), wenn man seine Temperatur durch Heizen oder Kühlen ändert.
- Die Einschränkung "durch Heizen oder Kühlen" ist wichtig, weil man die Temperatur eines Körpers auch anders ändern kann; unter diesen anderen Möglichkeiten gibt es z.B. einen Prozeß, bei dem gar keine Wärme übertragen wird (auf schlaue heißt der "adiabatisch").
- Mit einem Wärmeübertrag ist also definitionsgemäß eine Temperaturänderung verbunden - aber nur, wenn sonst nichts anderes geschieht: Wir wissen ja, daß es Wärmekraftmaschinen gibt, die zumindest einen Teil der ihnen zugeführten Wärme in mechanische Arbeit umwandeln können; unter den möglichen Umwandlungsprozessen gibt es einen, der bei konstanter Temperatur abläuft (auf schlaue heißt der "isotherm").

Wir merken gerade, daß es gar nicht so einfach ist, den Begriff "Wärme" allgemeingültig zu definieren.

- Dagegen ist eine wichtige Klarstellung, was Wärme *nicht* ist, ganz einfach: Oben wurde die ungeordnete (Teilchen)bewegung als innere Energie bezeichnet - und nicht als Wärme, denn die ist (wie auch schon oben gesagt) eine davon abgeleitete Größe.
- Das mag auf den ersten Blick verblüffen, denn anschaulich unterscheiden sich ein "warmer" und ein "kalter" Körper ja genau darin, daß sich bei dem einen die Teilchen viel stärker ungeordnet bewegen als bei dem anderen.
- Allerdings beziehen sich "warm" und "kalt" letztlich auf die Temperatur - und die ist ein Maß für die innere Energie; das geht also anschaulich auf.

Entscheidend ist, daß sich "innere Energie" und "Temperatur" auf den momentanen Zustand des Körpers beziehen, "Wärme" dagegen auf eine (wie auch immer geartete) Veränderung des Zustands.

- Ohne weiter in die Details zu gehen, halten wir hier lediglich fest, daß unter Wärme eine übertragene Energiemenge verstanden wird, die keine (wie auch immer geartete) Arbeit ist.

Der Druck

Was ist Druck? Kraft pro Fläche; in Ordnung. Aber woher kommt die Kraft, die auf die Innenseite der Fläche eines Körpers drückt, wenn darin ein Gas eingesperrt ist? Und warum nimmt sie zu, sobald die Temperatur erhöht wird?

- Einfach: Teilchen des Gases werden gelegentlich auf die Wand prallen, dort (per Stoßgesetz) reflektiert werden und dabei ihren **Impuls** $\underline{p} = m\underline{v}$ (aber nicht die Energie $\frac{1}{2} m\underline{v}^2$) ändern.
- Die Impulsdifferenz geht an die Wand, und da die **Änderung eines Impulses** eine **Kraft** \underline{F} darstellt, erfährt die Wand fortwährend kurze "Kraftstöße". In Formeln haben wir

$$\underline{F} = m \cdot \underline{a} = m \cdot \frac{d\underline{v}}{dt} = \frac{d(m \cdot \underline{v})}{dt} = \frac{d\underline{p}}{dt}$$

Betrachten wir nicht nur *ein*, sondern **N** Teilchen, die mit der Dichte **n** das Volumen **V₀** bevölkern (d.h. **N = n · V₀**), müssen wir für den Druck den Gesamteffekt aller Teilchen betrachten.

- Ständig knallen Teilchen gegen jede beliebige Wand, die wir uns vorstellen können. Jedesmal ergibt es einen kurzen Kraft/Druckstoß; falls wir genügend viele Teilchen haben, z.B. **6 · 10²³** in irgendeinem Mol Gas, werden im Mittel pro Zeiteinheit ziemlich viele *und* ziemlich genau gleichviele Stöße stattfinden - wir beobachten einen **konstanten Druck**.

Wieviele Teilchen knallen denn pro Zeiteinheit **t** auf eine Wand mit der Fläche **A**, die z.B. senkrecht zur **x**-Achse des Koordinatensystems steht?

- Einfach: Alle, die es innerhalb **t** schaffen, von ihrem derzeitigen Aufenthaltsort bis zur Wand zu kommen, d.h. alle, die in einem Abstand **s = v_x · t** zur Wand zu finden sind. **v_x** ist dabei die **x**-Komponente der Teilchengeschwindigkeit **v**.
- In anderen Worten: Es sind alle Teilchen in dem Volumen **V_x = A · s = A · v_x · t**. Mit der gegebenen Dichte **n** haben wir damit:

$$\text{Zahl Stöße auf Wand pro } t = \frac{n \cdot V_x}{t} = \frac{n \cdot A \cdot v_x \cdot t}{t} = n \cdot A \cdot v_x$$

Bei jedem Stoß wird das Teilchen reflektiert, d.h. **v_x** ändert sich zu **-v_x**; der Impuls entsprechend von **m · v_x** auf **-m · v_x**. Die gesamte Impulsänderung **dp/dt** ist also **2 · m · v_x** pro Teilchen.

- Die gesamte auf die Wand in der Zeiteinheit **t** ausgeübte Kraft ist als

$$F = \text{Zahl stoßender Teilchen} \cdot \text{Impulsänderung pro Teilchen}$$

$$= n \cdot A \cdot v_x \cdot 2 \cdot m \cdot v_x$$

Der Druck **p** ist nun **Kraft pro Fläche**, falls wir unsere Gleichungen so nutzen, wie sie sind, erhalten wir

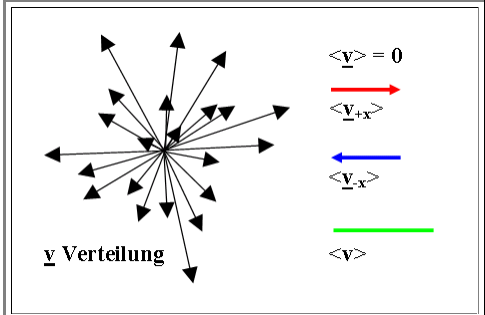
$$p = \frac{F}{A} = 2 \cdot n \cdot m \cdot v_x^2$$

- Das war jetzt etwas zu naiv - es steckt noch eine Ungenauigkeit in der Sache, über die man schon mal nachdenken kann; wir kommen gleich drauf.

Trotzdem nicht schlecht; bleibt nur noch zu klären, was genau **v_x²** in diesem Zusammenhang bedeutet.

- Denn die realen Teilchen haben eine **Verteilung von Geschwindigkeiten**, sowohl nach **Richtung** als auch nach **Betrag**. Unser **v_x** muß damit ein sinnvoll definierter **Mittelwert** sein.
- Die notwendigen Mittelwertbildungen sind durchaus ein bißchen trickreich; wie genau man hier mittelt, ist in **einem eigenen Modul** im Detail erklärt. Hier eine Kurzversion:

Wir gehen davon aus, dass alle Richtungen für **v** gleich wahrscheinlich sind; und für die Beträge gibt es irgendeine Verteilung mit einem Maximum (eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung, um genau zu sein). Das sieht dann schematisch so aus wie unten links gezeigt.



- Mittelt man über die vektorielle Geschwindigkeit **v**, bekommt man als Mittelwert **<v> = 0**. Das sieht man sofort, falls man sich alle Geschwindigkeitsvektoren von einem gemeinsamen Nullpunkt aus aufgetragen denkt wie links gezeigt.
- Betrachten wir aber **nur** den vektoriellen Mittelwert in die **spezielle +x** Richtung, fällt die Hälfte aller Vektoren erstmal weg, den ihre Komponente in die gewünschte **allgemeine** Richtung hat das falsche Vorzeichen

- Das ist zum Beispiel für unser \mathbf{v}_x wichtig, denn nicht nur die Teilchen in *positive* x -Richtung üben Druck aus, sondern auch die in *negative* x -Richtung. Sie würden eine Platte, die einfach nur so in einem Gas hängt, auf der *anderen* Seite treffen und damit einen entgegengesetzt gleichgroßen Druck ausüben - der Gesamtdruck wäre Null. Das ist es, was wir oben naiv übersehen haben.
- Der Mittelwert $\langle \mathbf{v} \rangle$ der *Beträge aller* Geschwindigkeiten ist natürlich ein Skalar; sein Zahlenwert ist größer als \mathbf{v}_{+x} , für dessen Bestimmung wir ja die y - und z -Komponent des Vektors "weggeworfen" haben.

Was wir nun als eigentliche Ausgangsgröße haben, ist $\langle \mathbf{v} \rangle$, denn das steckt in der kinetischen Energie der Teilchen, die wiederum die Temperatur bestimmt.

- Wie bestimmt sich \mathbf{v}_{+x} , das wir brauchen, aus $\langle \mathbf{v} \rangle$, das wir haben? Das ist relativ einfach auszu-x-en, wir brauchen nur die kinetische Energie anzuschauen, und die läßt sich immer folgendermaßen in die Beiträge der Raumrichtungen aufgliedern (mal darüber nachdenken!)

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m \cdot \langle \mathbf{v} \rangle^2 = \frac{1}{2} m \cdot (\langle \mathbf{v}_x \rangle^2 + \langle \mathbf{v}_y \rangle^2 + \langle \mathbf{v}_z \rangle^2)$$

- Dabei ist "natürlich" $\langle \mathbf{v}_x \rangle = 0$, aber $\langle |\mathbf{v}_x| \rangle = \langle \mathbf{v}_{+x} \rangle = \langle \mathbf{v}_{-x} \rangle = \langle \mathbf{v}_y \rangle = \langle \mathbf{v}_z \rangle$ - wie gesagt: Kurz nachdenken!

Damit gilt nun einfach $\langle \mathbf{v}_x^2 \rangle = 1/3 \cdot \langle \mathbf{v}^2 \rangle$, und unter Berücksichtigung des zu streichenden Faktors 2 (nötig, um den "Rückseitendruck" auszuschalten), erhalten wir für den Druck auf eine Gefäßwand (d.h. Teilchen prallen nur von *einer* Seite auf):

$$p = \frac{1}{3} \cdot n \cdot m \cdot \mathbf{v}^2 = \frac{2}{3} \cdot n \cdot E_{\text{kin}} = \frac{2}{3} \cdot n \cdot \frac{1}{2} \cdot 3 \cdot kT = n \cdot kT$$

Nimmt man noch dazu, daß folgende simple Beziehungen gelten:

- Zahl der Teilchen $N = n \cdot V$
- Zahl z der enthaltenen Mole = N / A_V (A_V = Avogadrokonstante)
- $k \cdot A_V$ = Gaskonstante R ,

- erhalten wir nach entsprechender Umformung das **allgemeine Gasgesetz**

$$p \cdot V = z \cdot R \cdot T$$

- Und damit haben wir eigentlich die "Thermodynamik" der Gase hinreichend erschlagen! Nicht schlecht für einen im Grunde sehr einfachen Ansatz!

Und auch wenn das alles beim ersten Durchgang noch etwas verwirrt, ist doch vielleicht klar geworden:

- Die *Natur* von Temperatur und Druck sowie das allgemeine Gasgesetz folgen unmittelbar, und mit im Grundsatz simpelster Mechanik, aus der Primärhypothese:

- Innere Energie ist ungeordnete (Teilchen)bewegung - die Betonung liegt auf ungeordnet!*