3 Hauptsätze der Thermodynamik

3.1 Prozeßenergien

In jedem System ist Energie in verschiedenen Formen gespeichert:

- mechanische Energie
- Wärmefähige Energie (Wärmeenergie)
- Latente Wärmen (Umwandlungswärmen)
- Elektrische Energie
- Magnetische Energie
- Strahlungsenergie
- Chemische Energie
- Kernenergie
- usw.

Ein System kann je nach Prozeßführung Energien aufnehmen, abgeben, Energieformen vollständig oder teilweise ineinander umwandeln. Wie das geschieht, wird durch die Hauptsätze der Thermodynamik beschrieben.

Differentielle Energieänderungen bei Prozessen:

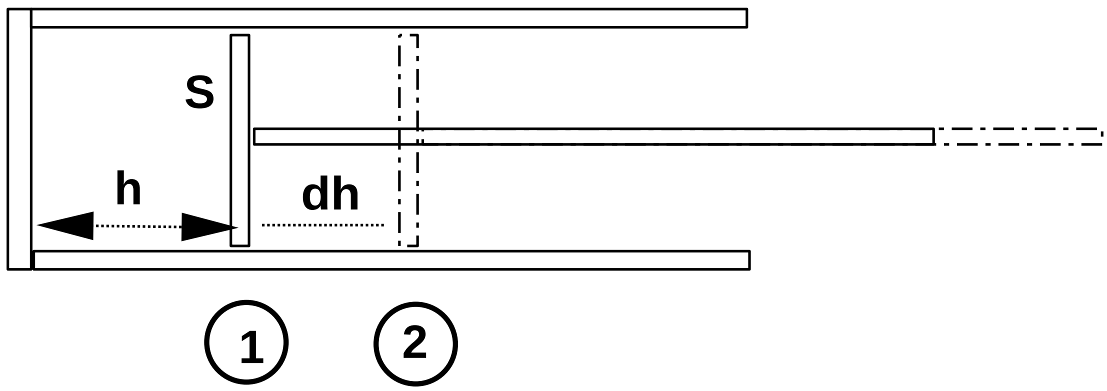
- mechanische Energie DW^{mech} ($-\vec{K} * d\vec{s}, -pdV, \dots$).
- Wärmeenergie DQ.
- Chemische Energie DW^{chem} ($\mu_i dn_i$).
- Elektrische Energie DW^{el} ($\phi de, \vec{E} * d\vec{M}_{el}$).
- Magnetische Energie DW^{magn} ($\vec{B} * d\vec{M}_{magn}$).
- Strahlungsenergie DW^{str}.
- Kernenergie DW^{kern}.
- usw.

Die verschiedenen Energieformen sind i.a. keine Zustandsgrößen. Deshalb sind die differentiellen Formen keine exakten Differentiale.

Beispiele für differentielle Energieänderungen

Prozesse in Systemen

1. Abgabe mechanischer Energie:



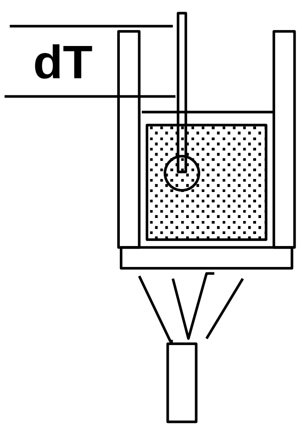
Zustand 1 : $p_1 = p$; $V_1 = S * h = V$

Zustand 2 : $p_2 = p$; $V_2 = S * (h+dh) = V + dV$

$$\boxed{DW^{mech} = - p * dV}$$

(System leistet Arbeit gegen die Umgebung !)

2. Zufuhr von Wärmeenergie



Zustand 1 : $T = T_1$

Zustand 2 : $T = T_2 = T + dT$

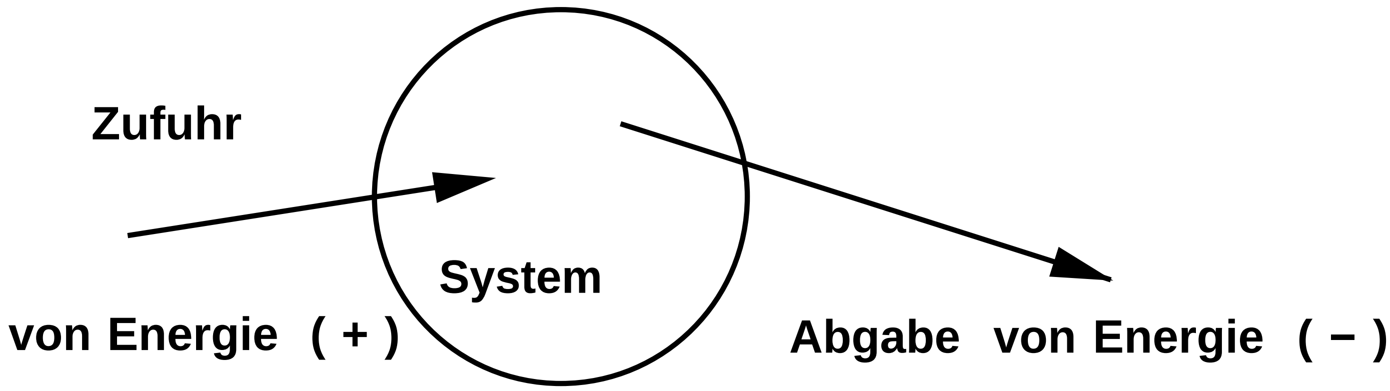
$$\boxed{D\,Q = n * c_{Stoff} * dT}$$

$$\boxed{c_{Stoff} = c_p \, , \; c_V}$$

Prozesse in Systemen

Anfangszustand 1 $\longrightarrow$ Endzustand 2

Änderung der Energie des Systems = Prozessenergie



Die Energieänderung ist i. a. abhängig vom Prozessweg !

$$\boxed{\triangle W_{Prozess} = \int_{1\,(C)}^{2} D\,W}$$

Energieformen:

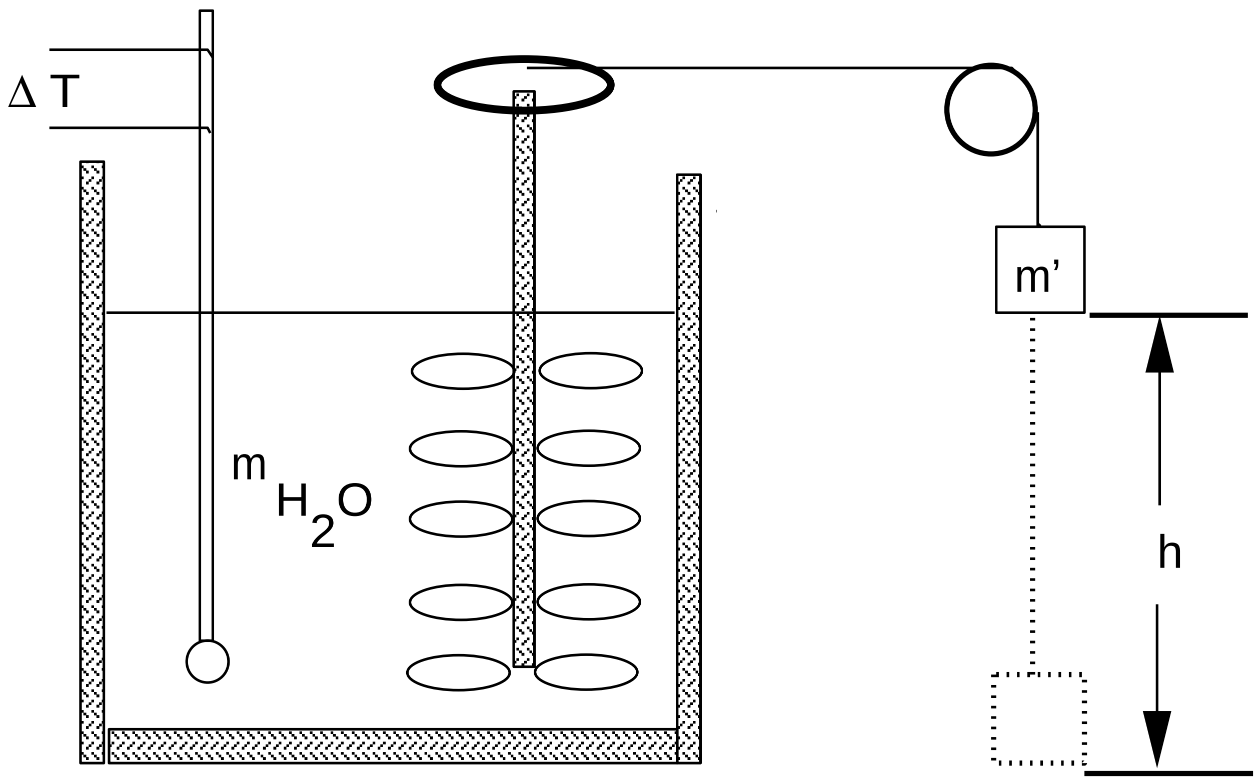
−mechanische Energie	DW^{mech}
−wärmefähige Energie (Wärme)	DQ
− latente Wärmen	DQ^{lat}
− chemische Energie	DW^{chem}
− elektrische Energie	DW^{el}
− magnetische Energie	DW^{magn}
− Strahlungsenergie	DW^{str}
− Kernenergie	DW^{kern}

Die Energieformen sind einander äquivalent. Beispiel mechanisches Wärmeäquivalent - Versuche von Joule:

Zum mechanischen Wärmeäquivalent

Joules Versuch :

vollständige Umwandlung mechanischer Arbeit in Wärme



Wärme

mechanische Arbeit

$$Q = m_{H_2O} * c * \Delta T$$

$$W = m' * g * h$$

$$Q = A * W$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J [Joule]}$$

3.2 0. Hauptsatz der Thermodynamik - Temperatur

Alle Systeme, die mit einem gegebenen System im thermischen Gleichgewicht stehen, stehen auch untereinander im thermischen Gleichgewicht. Diese Systeme haben eine gemeinsame Eigenschaft - sie haben dieselbe Temperatur T.

Beispiel: Zwei Körper A und B befinden sich jeder für sich in einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand:
A) eine Wassermenge in einem Dewar-Gefäß - Temperatur T_A
B) ein Metallstück in einem Ofen lagernd - Temperatur T_B ($T_B > T_A$).

Bei der Vereinigung von A und B laufen Prozesse ab, bis sich ein neuer Gleichgewichtszustand eingestellt hat, gekennzeichnet durch eine Temperatur T_{A+B} mit

$$T_B > T_{A+B} > T_A \tag{1}$$

3.3 I. Hauptsatz der Thermodynamik

3.3.1 Formulierung

In einem abgeschlossenen System ist die Gesamtenergie U, d.h. die Summe aller Energieformen, konstant

$$U_{abg.Syst} = const \quad ; \quad dU_{abg.Syst} = 0 \tag{2}$$

dU sei eine infinitesimale Änderung der Gesamtenergie. Sie setzt sich aus den Energieänderungen der einzelnen Energieformen zusammen:

$$dU = DU^{mech} + DQ + DU^{el} + DU^{chem} + \dots \tag{3}$$

Ein System mitsamt seiner Umgebung stellt ein abgeschlossenes System dar. Deshalb ist

$$dU_{Umg.} = -dU_{Syst} \tag{4}$$

Die Änderung $\Delta U = U^{(2)} - U^{(1)}$ der Gesamtenergie eines Systems, das in einem Prozeß eine Zustandsänderung erfährt, ist unabhängig vom Prozeßweg. U ist eine Zustandsfunktion. Das trifft nicht für spezielle Energiebeiträge zu.
Ein System, das mit seiner Umgebung Arbeit und Wärme austauscht, ändert seine innere Energie U. Es gibt kein perpetuum mobile 1. Art.

$$dU = DW^{mech} + DQ \tag{5}$$

U ist eine Zustandsfunktion und dU ein exaktes Differential. Die ausgetauschte Wärme und Arbeit hängen selbst von der Prozeßführung ab, DW^{mech} und DQ sind keine exakten Differentiale.

Beispiel: Volumenarbeit eines Gases.

Bei reversibler Prozeßführung ist $DW^{mech}_{rev} = -pdV$ und die ausgetauschte Wärme ist DQ_{rev}. Die Gleichung

$$dU = -pdV + DQ_{rev} \tag{6}$$

ist ein Spezialfall des Energieerhaltungssatzes.

3.3.2 Irreversible (I) und reversible (II) Prozeßführung

Der 1. Hauptsatz gilt unabhängig davon, ob ein Prozeß reversibel oder irreversibel geführt wird.

$$dU = DW_{rev}^{mech} + DQ_{rev} = DW_{irrev}^{mech} + DQ_{irrev} \tag{7}$$

Die bei einer reversiblen Prozeßführung vom System geleistete Arbeit ist größer als bei irreversibler Prozeßführung.

$$DW_{irrev}^{mech} < DW_{rev}^{mech} = -pdV \tag{8}$$

Die ausgetauschten Wärmemengen sind bei reversibler Prozeßführung immer kleiner als bei irreversibler:

$$DQ_{irrev} > DQ_{rev} \tag{9}$$

Beispiel: Die potentielle Energie einer Masse $E_{pot} = mgh = mg(z_1 - z_2)$ wird einmal irreversibel nach freiem Fall der Masse beim Aufprall in Wärme ΔQ umgewandelt, im anderen Falle Falle auf reversiblem Weg zur Ableistung mechanischer Arbeit ΔW_{rev}^{mech} verwendet.

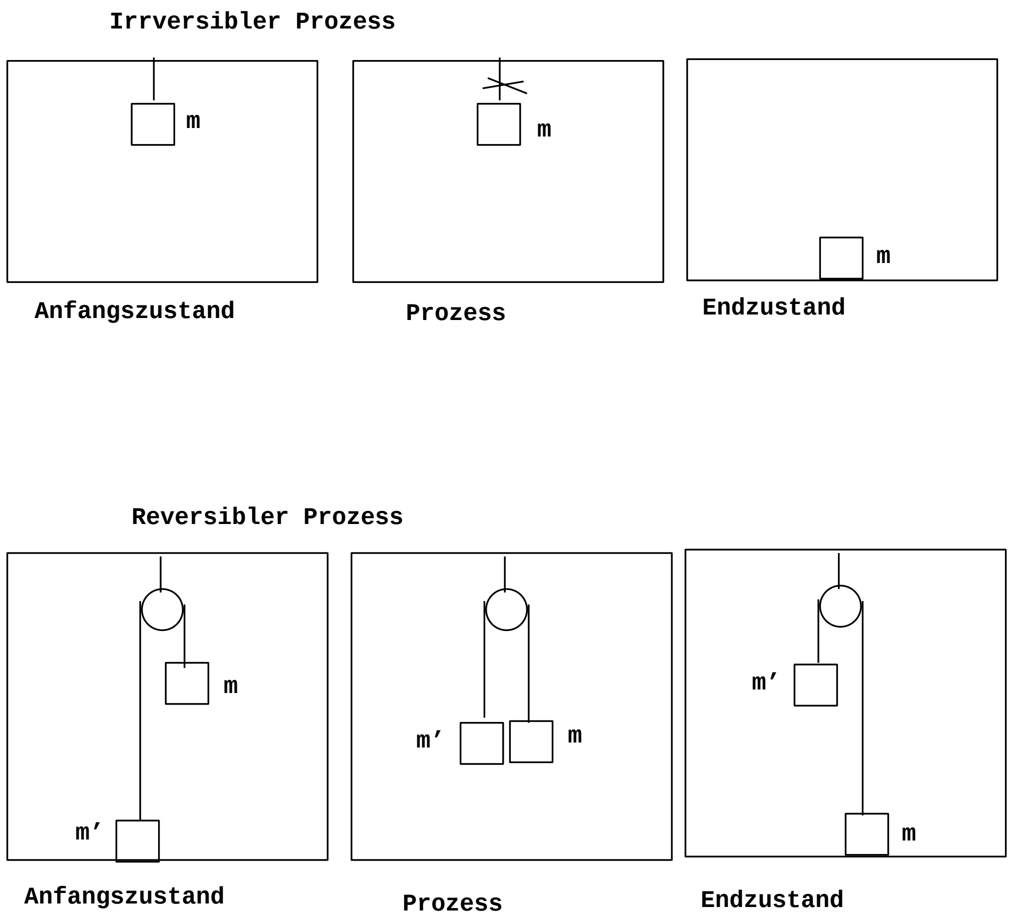


Abb. 3.1 Umwandlung potentieller Energie - reversible und irreversible Prozeßführung

Da Anfangs- und Endzustand bei beiden ablaufenden Prozessen gleich sind, gilt nach dem I. Hauptsatz der Thermodynamik für jeden infinitesimalen Schritt:

$$dU^{(I)} = dU^{(II)} = DW^{mech} + DQ \tag{10}$$

Irreversibler Prozeß (I):
Beim Prozeß (I) wird der Energieinhalt des Systems vollständig vergeudet (in Wärme umgewandelt). Es wird keine Nutzarbeit geleistet.

$$dU^{(I)} = DQ_{irrev} \quad ; \quad DW^{mech} \rightarrow 0 \tag{11}$$

Reversibler Prozeß (II):
Beim Prozeß (II) wird ein Maximum an Nutzarbeit (mechanischer Arbeit) geleistet. Wenn kein Wärmeaustausch mit der Umgebung erfolgt (keine Energie als Wärmeenergie vergeudet wird), hat man

$$dU^{(II)} = DW^{mech}_{max} = DW^{mech}_{rev} \quad ; \quad DQ_{rev} \rightarrow 0 \tag{12}$$

Ein reversibler Prozeß verläuft infinitesimal nahe dem Gleichgewicht und ist unendlich langsam.

Beispiel: Isotherme Expansion eines Gases

Irreversible isotherme Expansion:
Bei isothermen Prozessen ist $T = const.$ Isotherme Bedingungen werden durch einen Speicher (Wärmebad) gegeben, mit dem das System über diathermische Wände verbunden ist. Die Ausdehnung eines Gases kann irreversibel und ohne Arbeitsleistung erfolgen, indem plötzlich das zur Verfügung stehende Volumen vergrößert wird. Der Prozeß läuft dann von selbst ab, das System ist während des Prozesses nicht im Gleichgewicht.

Reversible isotherme Expansion:
Man kann die isotherme Expansion reversibel ausführen, wenn man die Volumenvergrößerung in infinitesimalen Schritten dV durchführt und das System dabei nur Gleichgewichtszustände durchlaufen.

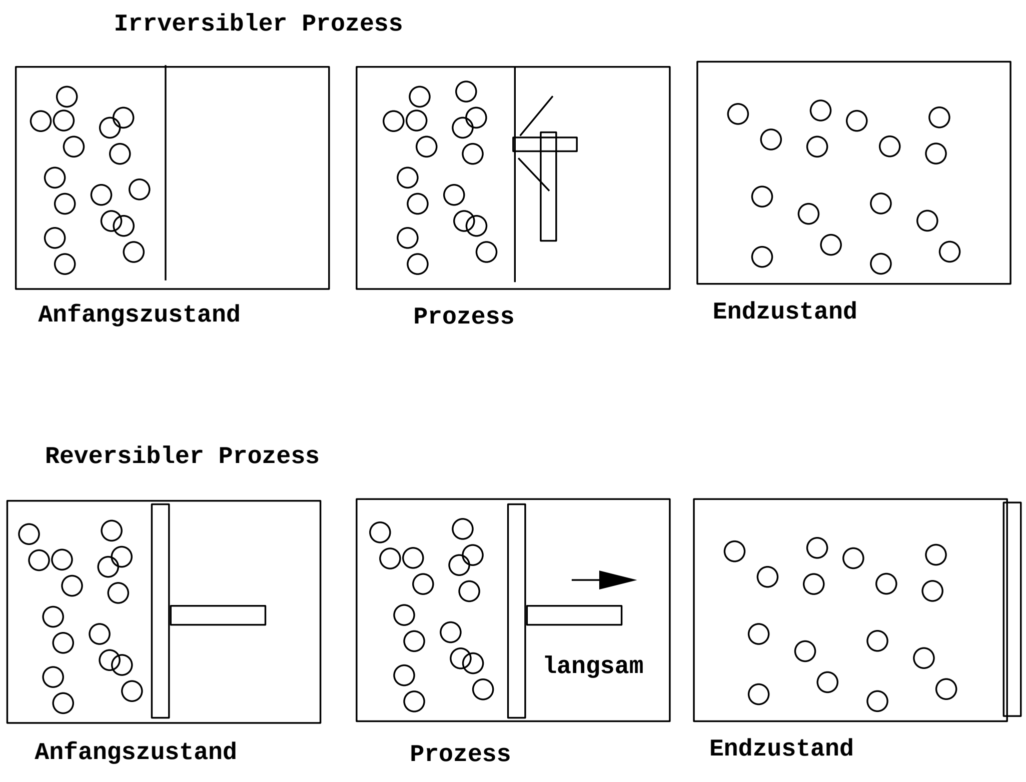


Abb. 3.2 Isotherme Expansion eines Gases - reversible und irreversible Prozeßführung

Der eingestellte Druck $p(V)$ ist dabei der Gleichgewichtsdruck des Systems. Für ein ideales Gas ist er durch

$$p(V,T,n) = \frac{nRT}{V} \tag{13}$$

gegeben. Die Arbeit bei der reversiblen isothermen Expansion eines idealen Gases ist demnach

$$\Delta W_{rev}^{mech} = -\int_{V_1}^{V_2} p(V)dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT * ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \tag{14}$$

3.4 Volumenänderung eines Gases

Zustand (1): $p_1, T_1 \rightarrow$ Zustand (2): p_2, T_2

$$p_2 = p_1 + \Delta p \quad ; \quad T_2 = T_1 + \Delta T \tag{15}$$

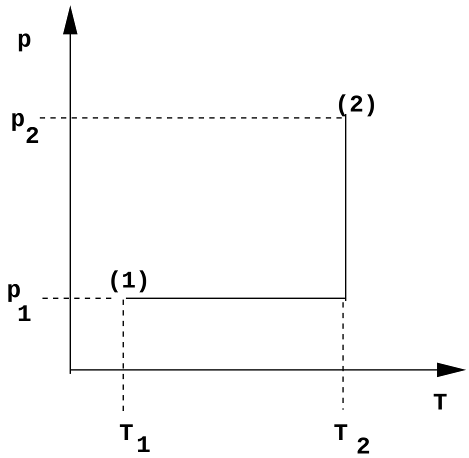


Abb. 3.3 Volumenänderung eines Gases - Prozeßebene:

2 Teilwege:
1. isobar: $T_1 \rightarrow T_2$, $p = p_1$
2. isotherm $p_1 \rightarrow p_2$, $T = T_2$

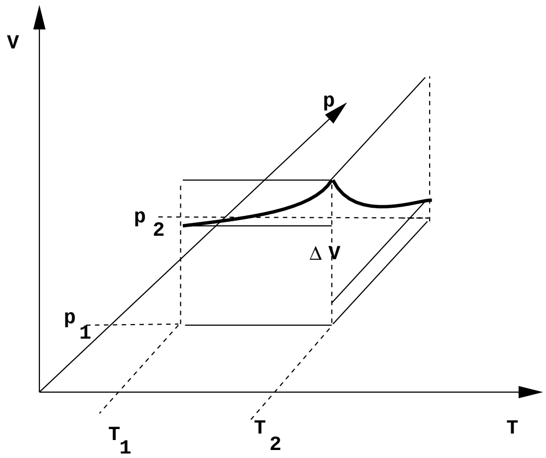


Abb. 3.4 Volumenänderung eines Gases

$$\Delta V = \Delta V_p(T) + \Delta V_T(p) \tag{16}$$

Gesamtänderung des Volumens bei fester Stoffmenge n

$$\Delta V(T,p) = \Delta V_p(T) + \Delta V_T(p) \tag{17}$$

Einführung partieller Ableitungen:

$$\Delta V_p(T) = V(T_1 + \Delta T, p_1) - V(T_1, p_1) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} \Delta T \tag{18}$$

$$\Delta V_p(T) = V(T_2, p_1 + \Delta p) - V(T_2, p_1) = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} \Delta p \tag{19}$$

$$\Delta V(T,p) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} \Delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} \Delta p \tag{20}$$

Übergang zu infinitesimalen Änderungen von T und p:

$$\Delta T \rightarrow dT \quad ; \quad \Delta p \rightarrow dp \tag{21}$$

Bildung des linearen Differentialausdrucks

$$dV(T,p) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \tag{22}$$

Ist dV ein exaktes (totales) Differential?

3.5 Lineare Differentialausdrücke und exakte Differentiale

Ein linearer Differentialausdruck einer Funktion zweier Variabler $z(x,y)$ hat die Form

$$dz(x,y) = M(x,y)dx + N(x,y)dy \tag{23}$$

Sei

$$M(x,y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \quad ; \quad N(x,y) = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \tag{24}$$

$$dz(x,y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \tag{25}$$

dz ist ein exaktes (totales) Differential, wenn gilt

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x\right]_y \tag{26}$$

Schwartz'sche Bedingung (Satz von Schwartz)

Ein exaktes Differential ist unabhängig vom Prozeßweg integrierbar. Der Wert des Integrals hängt nur vom Anfangspunkt (1) und vom Endpunkt (2) des Prozeßweges ab:

$$\left[\int_{(1)}^{(2)} dz\right]_{Weg\,1} = \left[\int_{(1)}^{(2)} dz\right]_{Weg\,2} = z^{(2)} - z^{(1)} \tag{27}$$

Längs eines geschlossenen Weges verschwindet das Integral über ein totales Differential:

$$\oint dz = 0 \tag{28}$$

$\boxed{\text{Vergleich: Exaktes Differential - Linearform}}$

Beispiel: Ideales Gas mit $pV = RT$ (n=1 mol)

Das Volumen ist eine eindeutige, stetige und differenzierbare Funktion der Zustandsvariablen p und T

$$V = \frac{RT}{p} \quad ; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \quad ; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2} \tag{29}$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{R}{p}\right) dT - \left(\frac{RT}{p^2}\right) dp \tag{30}$$

Schwartz'scher Satz: Wenn dV ein exaktes Differential ist, gilt:

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right]_p \tag{31}$$

hier

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{R}{p}\right)\right]_T = -\frac{R}{p^2} \quad ; \quad \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{RT}{p^2}\right)\right]_p = -\frac{R}{p^2} \tag{32}$$

Die differentielle reversible mechanische Arbeit des idealen Gases ist:

$$DW_{rev}^{mech} = -pdV = -p\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp\right] \tag{33}$$

$$-pdV = -(R)dT + \frac{RT}{p}dp \tag{34}$$

Die Anwendung des Schwartz'schen Satzes liefert

$$\left[\frac{\partial}{\partial p}(-R)\right]_T = 0 \quad ; \quad \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{p}\right)\right]_p = \frac{R}{p} \tag{35}$$

DW_{rev}^{mech} ist kein exaktes Differential, sondern eine Linearform.

3.6 Integrale über Prozeßwege- Linienintegrale

$$\Delta Z = \int\limits_{(1)\,(C)}^{(2)} DZ(x,y) = \int\limits_{(1)\,(C)}^{(2)} [M(x,y)\,dx + N(x,y)\,dy] \tag{36}$$

Allgemeines Verfahren:

$$\int\limits_{(1)\,(C)}^{(2)} [M(x,y)\,dx + N(x,y)\,dy] \tag{37}$$

1. Prozeßweg festlegen

$$(C) \Rightarrow \qquad y = \phi(x) \tag{38}$$

2. in $M(x,y)$ und $N(x,y)$ y durch $\phi(x)$ ersetzen.
3. Für die Integration setzen:

$$dy = \phi'(x)\,dx \qquad ; \qquad \phi'(x) = \frac{d\phi}{dx} \tag{39}$$

4. als bestimmtes Integral lösen:

$$\int\limits_{x_1}^{x_2} [M(x,\phi(x)) + N(x,\phi(x))\phi'(x)]\,dx \tag{40}$$

Für ein exaktes Differential ist

$$M(x,y) = \left(\frac{\partial Z(x,y)}{\partial x}\right)_y \quad ; \quad N(x,y) = \left(\frac{\partial Z(x,y)}{\partial y}\right)_x \tag{41}$$

und damit

$$\Delta Z = \int\limits_{(1)}^{(2)} dZ = \int\limits_{(1)}^{(2)} \left[\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy\right] = Z(2) - Z(1) \tag{42}$$

unabhängig vom Wege!

$\boxed{\Delta W_{rev}^{mech} \text{ für ein ideales Gas}}$

$$DW_{rev}^{mech} = -pdV = (-R)dT + \left(\frac{RT}{p}\right) dp \tag{43}$$

Berechnung der reversiblen mechanischen Arbeit ΔW_{rev}^{mech} entlang des Weges (C):

$$\Delta W_{rev}^{mech} = \int\limits_{(1)\,(C)}^{(2)} DW_{rev}^{mech} = \int\limits_{(1)\,(C)}^{(2)} (-R)dT + \left(\frac{RT}{p}\right) dp \tag{44}$$

Weg 1: a) isobarer Teilweg $p = p_1 \quad ; \quad dp = 0$

$$\Delta W_a^1 = \int\limits_{T_1}^{T_2} (-R)dT = -R(T_2 - T_1) \tag{45}$$

Weg 1: b) isothermer Teilweg $T = T_2 \quad ; \quad dT = 0$

$$\Delta W_b^1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{RT_2}{p} \right) dp = RT_2 * ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \tag{46}$$

$$\Delta W^1 = \Delta W_a^1 + \Delta W_b^1 = -R(T_2 - T_1) + RT_2 * ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \tag{47}$$

Gleichung von Weg 2 ($dT = a\,dp$):

$$T = ap + b; \qquad a = \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}; \qquad b = \frac{T_1 p_2 - T_2 p_1}{p_2 - p_1} \tag{48}$$

Als bestimmtes Integral ist zu berechnen:

$$\Delta W^2 = \int_{p_1}^{p_2} [-R(a\,dp) + \frac{R(ap + b)}{p}\,dp] \tag{49}$$

$$\Delta W^2 = Rb * ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = R \frac{T_1 p_2 - T_2 p_1}{p_2 - p_1} * ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \neq \Delta W^1 \tag{50}$$

Das Integral ist wegabhängig, W_{rev}^{mech} ist keine Zustandsfunktion!

$\boxed{\Delta V \text{ für ein ideales Gas}}$

Linearform:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \tag{51}$$

Ideale Gasgleichung (reine Phase, 1 mol):

$$V(p, T) = \frac{RT}{p} \quad ; \quad dV = \frac{R}{p} dT - \frac{RT}{p^2} dp \tag{52}$$

$$\Delta V = \int_{(1)\,(C)}^{(2)} dV = \int_{(1)\,(C)}^{(2)} \left[\frac{R}{p} dT + \left(\frac{-RT}{p^2} \right) dp \right] \tag{53}$$

Weg 1: a) isobarer Teilweg $p = p_1, dp = 0$

$$\Delta V_a^1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{R}{p_1} dT = \frac{R}{p_1}(T_2 - T_1) \tag{54}$$

Weg 1: b) isothermer Teilweg $T = T_2, dT = 0$

$$\Delta V_b^1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{-RT_2}{p^2} \right) dp = RT_2 \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right) \tag{55}$$

$$\Delta V^1 = \Delta V_a^1 + \Delta V_b^1 = \frac{RT_2}{p_2} - \frac{RT_1}{p_1} = V_2 - V_1 \tag{56}$$

Weg 2: $dT = a\,dp$

$$T = ap + b; \qquad a = \frac{T_2 - T_1}{p_2 - p_1}; \qquad b = \frac{T_1 p_2 - T_2 p_1}{p_2 - p_1} \tag{57}$$

Als bestimmtes Integral ist zu berechnen:

$$\Delta V^2 = \int\limits_{p_1}^{p_2} [\frac{R}{p}(a\,dp) - \frac{R(ap+b)}{p^2}\,dp] = Rb\left[\frac{1}{p}\right]_{p_1}^{p_2} \tag{58}$$

$$\Delta V^2 = \frac{RT_2}{p_2} - \frac{RT_1}{p_1} = V_2 - V_1 \tag{59}$$

Das Integral ist wegunabhängig, V ist eine Zustandsfunktion.

3.7 Mathematische Hilfsmittel - Integrierender Faktor

Zu jedem linearen Differentialausdruck

$$DZ(x,y) = M(x,y)dx + N(x,y)dy \tag{60}$$

existiert mindestens eine Funktion $\mu(x,y)$ derart, daß

$$\mu(x,y)DZ(x,y) = dS(x,y) \tag{61}$$

ein exaktes Differential ist.

Für $DZ(x,y)$ ist die Schwartz'sche Beziehung nicht erfüllt:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right) \neq \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right) \tag{62}$$

Wenn dS ein exaktes Differential sein soll

$$dS(x,y) = [\mu(x,y)M(x,y)]dx + [\mu(x,y)N(x,y)]dy \tag{63}$$

muß gelten:

$$\frac{\partial}{\partial y}\left[\mu(x,y)M(x,y)\right] = \frac{\partial}{\partial x}\left[\mu(x,y)N(x,y)\right] \tag{64}$$

Hieraus kann der integrierende Faktor $\mu(x,y)$ der Linearform $DZ(x,y)$ berechnet werden:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial y}\right) M + \mu\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right) = \left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right) N + \mu\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right) \tag{65}$$

Jede Funktion $\mu(x,y)$, die diese DGL löst, ist integrierender Faktor von DZ(x,y).

$\boxed{\text{Integrierender Faktor - Anwendungen}}$

In der Thermodynamik verwendet man integrierende Faktoren, die nur von einer Zustandsvariablen
abhängen ($\mu = \mu(x)$ und $\frac{\partial \mu}{\partial y} = 0$). Dann folgt

$$\mu(x)\left[\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y\right] = N\frac{d\mu(x)}{dx} \tag{66}$$

Beispiel

Integrierender Faktor der Energieform "reversible mechanische Arbeit" DW^{mech}_{rev} ist

$$\mu(p) = -\frac{1}{p} \tag{67}$$

denn

$$\mu(p) DW^{mech}_{rev} = -\frac{1}{p}(-pdV) = dV \tag{68}$$

ist ein exaktes Differential.

Verallgemeinerung

Zu jeder Energieform $DW^{(i)}_{rev}$ existiert bei reversibel geführten Prozessen ein integrierender Faktor $\mu^{(i)}$, der $DW^{(i)}_{rev}$ in ein exaktes Differential überführt und damit die zugehörige Zustandsfunktion erzeugt:

$$\mu^{(i)} DW^{(i)}_{rev} = dS^{(i)} \tag{69}$$

3.8 Eigenschaften der Energieformen

- Die infinitesimalen Energiebeiträge aller Energieformen sind lineare Differentialausdrücke DW^i, aber keine exakten Differentiale.
- Sie erfüllen nicht die Bedingungen des Satzes von Schwartz.
- Alle Bilanzen für Energieformen sind vom Prozeßweg abhängig.
- Für Kreisprozesse (Anfangszustand = Endzustand) ist die Energiebilanz (das Linienintegral der Energieform längs eines geschlossenen Weges im allgemeinen verschieden von 0

$$\oint DW^i \neq 0 \tag{70}$$

- Diese Aussagen gelten auch für andere Linearformen, die keine exakten Differentiale sind.

1.Hauptsatz - Energieerhaltungssatz

Helmholtz 1847: Die Summe der Energiebeiträge aus allen Energieformen eines abgeschlossenen Systems, die Innere Energie U, ist konstant.

$$U_{abg.Sys.} = const \quad ; \quad dU_{abg.Sys.} = 0 \tag{71}$$

$$dU_{abg.Sys.} = DW^{mech} + DQ + DW^{el} + DW^{chem} + \ldots = 0 \tag{72}$$

Für ein abgeschlossenes System ist dU ein exaktes Differential und U eine Zustandsfunktion.

Vollständiger Variablensatz: $\boxed{p, T, n_1, \ldots, n_k}$

$$U = U(p, T, n_1, \ldots, n_k) \tag{73}$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} dn_i \tag{74}$$

Alternativ: vollständiger Variablensatz: $\boxed{V, T, n_1, \ldots, n_k}$

$$U = U(V, T, n_1, \ldots, n_k) \tag{75}$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n_i} dT + \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} dn_i \tag{76}$$