

## 4 1. und 2. Hauptsatz - Fundamentalgleichung

### 4.1 Änderung von mechanischer und Wärmeenergie im System

reversible Prozeßführung

$$dU = DW_{rev}^{mech} + DQ_{rev} = -p dV + DQ_{rev} \quad (1)$$

Isochore Prozesse  $dV = 0$

$$dU = dU_V = DQ_{rev}^V = C_V dT \quad (2)$$

$C_V$  = Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3)$$

Für eine reine Phase:

$$C_V^* = \left( \frac{\partial U^*}{\partial T} \right)_V = n c_V^* \quad (4)$$

$c_V^*$  ist die Wärmemenge, die aufgebracht werden muß, um 1 Mol einer reinen chemischen Verbindung um  $1^\circ C$  (1 K) zu erwärmen = molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen.

Für eine Mischphase folgt

$$C_V(n_1, \dots, n_k) = n_1 c_{V1} + \dots + n_k c_{Vk} \quad (5)$$

$C_V$  ist eine homogene Funktion vom Grad 1 in den Molzahlen  $n_i$ .

Reversible adiabatische Prozesse:  $DQ_{rev} = 0$

$$dU = dU_Q = -p dV \quad ; \quad \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_Q = -p \quad (6)$$

Allgemeiner Fall:  $U = U(V, T, n_1, \dots, n_k)$

Kalorische Zustandsgleichung

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} dn_i \quad (7)$$

Prozesse ohne Änderungen der Molzahlen ( $dn_i = 0$ )

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT \quad (8)$$

(Der Index  $n_i$  wird im folgenden weggelassen). Mit der noch zu beweisenden Relation

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (9)$$

und

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad (10)$$

folgt

$$dU = \left[ T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV + C_V dT \quad (11)$$

als Möglichkeit der Berechnung von  $dU$  mit Hilfe von tabellierten Stoffkonstanten.

## 4.2 Kalorische Zustandsgleichung

$$dU = \left[ T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV + C_V dT \quad (12)$$

Für ideale Gase

$$pV = nRT \quad (13)$$

folgt

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = p - p = 0 \quad (14)$$

Allgemeiner Fall:

$$dU = \left[ T \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)_V - p \right] dV + nc_V dT \quad (15)$$

mit dem isobaren Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (16)$$

und der isothermen Kompressibilität  $\beta$

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (17)$$

Dies folgt aus

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad (18)$$

$$0 = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (19)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T} = \frac{\alpha}{\beta} \quad (20)$$

Reversible adiabatische Prozesse ( $DQ_{rev} = 0$ )

$$dU = -pdV + DQ_{rev}; \Rightarrow DQ_{rev} = 0 \quad (21)$$

$$dU_Q = -pdV \quad (22)$$

also

$$\left( T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right) dV + nc_V dT = -pdV \quad (23)$$

Hieraus folgt die DGL für einen adiabatischen Prozeß

$$T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + nc_V dT = 0; \quad \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha}{\beta} \quad (24)$$

Beispiel: Für ein ideales Gas folgt:

$$p = \frac{nRT}{V}; \quad \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V}; \quad \frac{nRT}{V} dV + nc_V dT = 0 \quad (25)$$

Lösung - V-T-Darstellung:

$$-R * \ln(V) = c_V * \ln(T) + A \quad ; \quad V^R T^{c_V} = const. \quad (26)$$

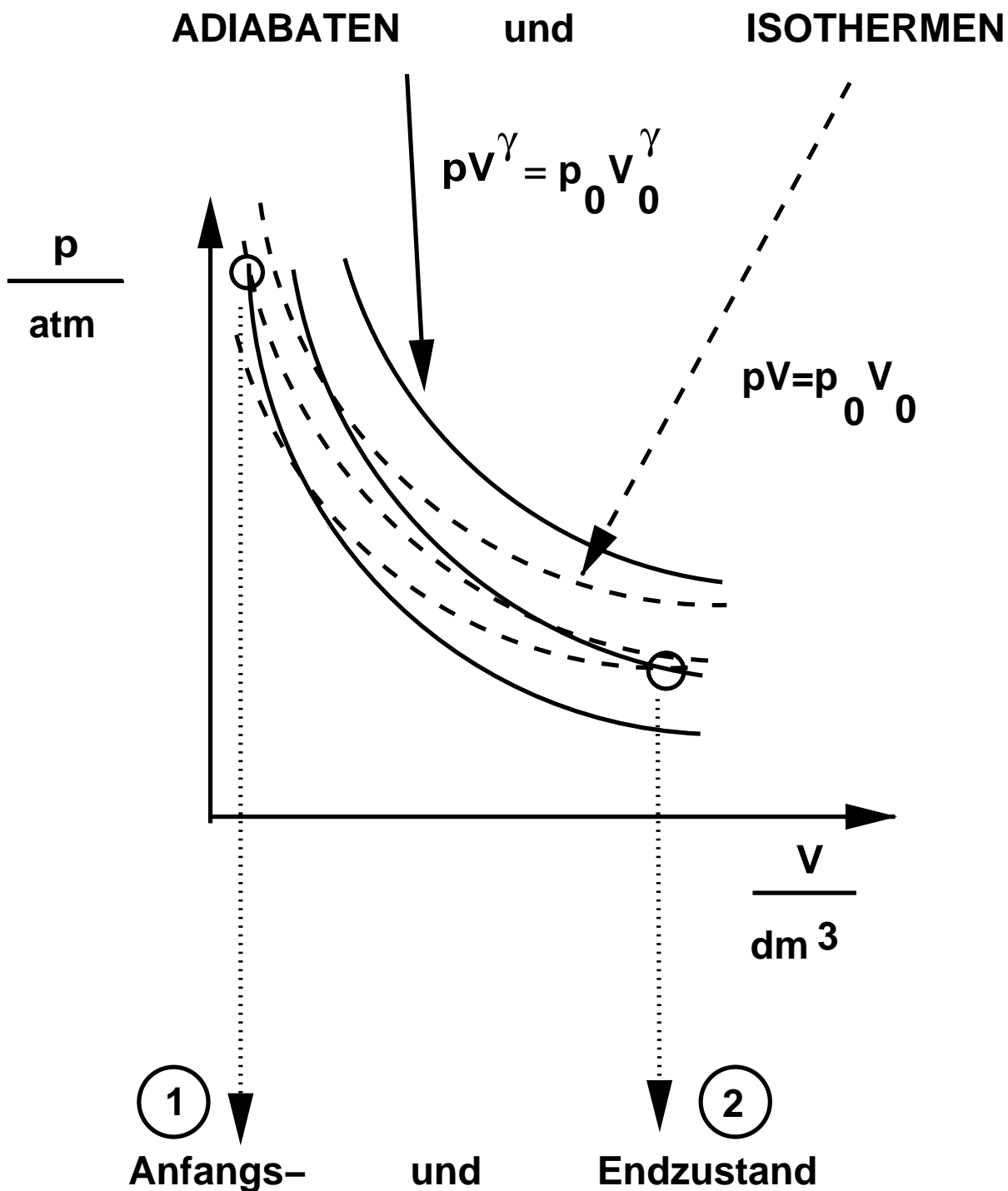
p-V - Darstellung mittels

$$V^R \left( \frac{pV}{nR} \right)^{c_V} = V^{R+c_V} p^{c_V} (nR)^{-c_V} = const \quad (27)$$

oder (Adiabatengleichung):

$$pV^\gamma = Const = p_0 V_0^\gamma; \quad \gamma = \frac{R + c_V}{c_V} = \frac{c_p}{c_V} > 1 \quad (28)$$

Bei realen Gasen : Gasverflüssigung



Überführung eines id. Gases (Stickstoff,  $\gamma = 1.40$ ) vom Zustand 1 ( $p = 10 \text{ atm}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ) nach Zustand 2 ( $p = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 129 \text{ K}$ )

### 4.3 Energieform Wärme : $DQ_{rev}$

Aus

$$dU = DQ_{rev} - pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + C_V dT \quad (29)$$

folgt

$$DQ_{rev} = \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p \right] dV + C_V dT \quad (30)$$

Die Wärmemenge ist keine Zustandsfunktion;  $DQ_{rev}$  ist kein exaktes Differential.

Beispiel: ideales Gas:

$$DQ_{rev} = \frac{nRT}{V} dV + nc_V^* dT \quad (31)$$

Gemischte Ableitungen:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{nRT}{V} \right)_V = \frac{nR}{V} \quad (32)$$

$$\frac{\partial}{\partial V} (nc_V^*) = \frac{\partial}{\partial V} \left[ \left( \frac{\partial U^*}{\partial T} \right)_V \right]_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left( \frac{\partial U^*}{\partial V} \right)_T \right]_V = 0 \quad (33)$$

da für ein ideales Gas

$$\left( \frac{\partial U^*}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (34)$$

und allgemein gilt

$$nc_V^* = \left( \frac{\partial U^*}{\partial T} \right)_V \quad (35)$$

Also ist

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{nRT}{V} \right)_V \neq \frac{\partial}{\partial V} (nc_V^*) \quad (36)$$

$DQ_{rev}$  ist kein exaktes Differential. Die Wärmebilanz eines Prozesses hängt vom Prozeßweg ab.

### 4.4 Integrierender Faktor - Entropie

Suche nach einem integrierenden Faktor vom Typ  $\mu(T)$  am Beispiel des idealen Gases:

$$\mu(T) DQ_{rev} = \left[ \mu(T) \frac{nRT}{V} \right] dV + [\mu(T) nc_V] dT \quad (37)$$

Aus der Schwartz'schen Bedingung für exakte Differentiale folgt

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \mu(T) \frac{nRT}{V} \right)_V = \frac{\partial}{\partial V} (\mu(T) nc_V)_T \quad (38)$$

$$\frac{nRT}{V} \frac{d\mu}{dT} + \mu \frac{nR}{V} = \mu \frac{\partial}{\partial V} (nc_V)_T = 0 \quad (39)$$

Aus

$$\frac{d\mu}{\mu} = -\frac{dT}{T} \quad (40)$$

folgt durch Integration

$$\ln(\mu(T)) = -\ln(T) + const \quad (41)$$

Mit der Wahl  $const = 0$  folgt für den integrierenden Faktor

$$\mu(T) = \frac{1}{T} \quad (42)$$

und als Zustandsfunktion zur Energieform Wärme die Entropie  $S$  mit dem exakten Differential

$$dS = \frac{DQ_{rev}}{T} = \frac{nR}{V}dV + \frac{nc_V}{T}dT = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT \quad (43)$$

für welches gilt:

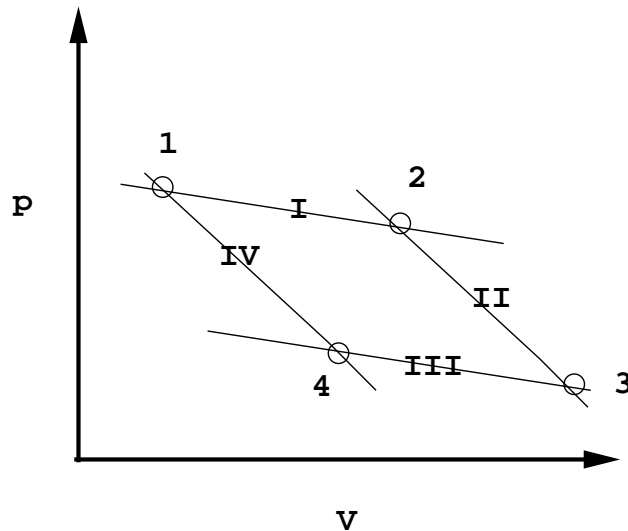
$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) \quad \text{da} \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nR}{V}\right)_V = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{nc_V}{T}\right)_T = 0 \quad (44)$$

Die Entropie wächst nicht bei einem reversiblen Kreisprozeß:

$$\oint dS = \oint \frac{DQ_{rev}}{T} = 0 \quad (45)$$

#### 4.5 Carnot'scher Kreisprozeß

Ein ideales Gas dient als Arbeitsmedium für folgenden in reversiblen Schritten ausgeführten Kreisprozeß:



**Abb. 4.1** Zum Carnot'schen Kreisprozeß

I. Das Gas wird reversibel und isotherm von einem Volumen  $V_1$  auf ein Volumen  $V_2$  ausgedehnt ( $T_1 = T_2 = T_I$ ). Nach der idealen Gasgleichung gilt

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} \quad (46)$$

Die innere Energie des idealen Gases hängt nicht vom Volumen ab:

$$U = \overline{E_k} = \frac{3}{2}nRT \quad ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (47)$$

Deshalb ist

$$\Delta U_I = \Delta W_I + \Delta Q_I = 0 \quad (48)$$

und

$$\Delta Q_I = -\Delta W_I = -\Delta W_{rev,I}^{mech} = nRT_I * \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (49)$$

II. Das Gas wird reversibel und adiabatisch vom Volumen  $V_2$  auf ein Volumen  $V_3$  ausgedehnt. Nach der Adiatatengleichung eines idealen Gases gilt hierbei

$$V^R T^{cv} = const \quad (50)$$

mit der Molwärme bei konstantem Volumen  $c_V$ . Wegen

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V = nc_V = \frac{3}{2}nR \quad (51)$$

folgt für ein ideales Gas

$$\frac{V_3}{V_2} = \left(\frac{T_2}{T_3}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (52)$$

Bei einem adiabatischen Prozeß ist  $\Delta Q_{II} = 0$ . Die geleistete Arbeit wird der inneren Energie entnommen und führt zur Abnahme der Temperatur des Gases auf den Wert  $T_3 = T_4 = T_{III}$

$$\Delta W_{II} = \Delta U_{II} = C_V(T_{III} - T_I) < 0 \quad (53)$$

III. Im nächsten Schritt erfolgt eine isotherme reversible Kompression des Volumens von  $V_3$  nach  $V_4$  bei der Temperatur  $T_{III}$ . Es gilt

$$\frac{V_4}{V_3} = \frac{p_3}{p_4} \quad (54)$$

Hierbei ist wieder  $\Delta U_{III} = 0$ , und die bei der Kompression geleistete Arbeit wird in Form von Wärme an das Bad abgegeben:

$$\Delta Q_{III} = -\Delta W_{III} = -\Delta W_{rev,III}^{mech} = nRT_{III} * \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) < 0 \quad (55)$$

IV. Im letzten Schritt wird das Gas reversibel und adiabatisch vom Volumen  $V_4$  auf das Ausgangsvolumen  $V_1$  komprimiert. Nach der Adiatatengleichung eines idealen Gases gilt wieder

$$\frac{V_1}{V_4} = \left(\frac{T_4}{T_1}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (56)$$

Die innere Energie des Gases nimmt zu, seine Temperatur wird wieder auf den Wert  $T_I$  erhöht.

$$\Delta W_{IV} = \Delta U_{IV} = C_V(T_I - T_{III}) = -\Delta U_{II} > 0 \quad (57)$$

Die Energiebilanz des Kreisprozesses ist  $\Delta U_{tot} = 0$ . Die ausgetauschten Wärmemengen sind

$$\Delta Q_I = nRT_I * \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad ; \quad \Delta Q_{III} = nRT_{III} * \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) \quad (58)$$

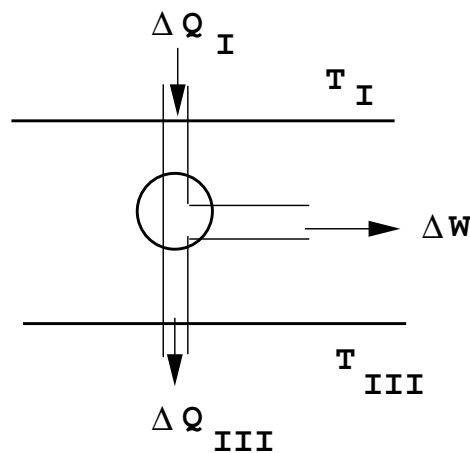
Wegen

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1} \quad \text{oder} \quad \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{-1} \quad (59)$$

findet man für die Summe der 'reduzierten' Wärmen:

$$\frac{\Delta Q_I}{T_I} + \frac{\Delta Q_{III}}{T_{III}} = 0 \quad (60)$$

Zusammenfassung: Die Carnot-Maschine entnimmt einem Reservoir mit höherer Temperatur  $T_I$  eine bestimmte Wärmemenge  $\Delta Q_I$ , leistet eine Arbeit  $\Delta W$  und führt eine Wärmemenge  $\Delta Q_{III}$  an ein Reservoir mit tieferer Temperatur  $T_{III}$  ab.



**Abb. 4.2** Zum Carnot'schen Kreisprozeß - Wärmeübertragung

Die geleistete Arbeit ist

$$-\Delta W = \Delta Q_I + \Delta Q_{III} = nR * \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) (T_I - T_{III}) > 0 \quad (61)$$

Die Carnot-Maschine ist eine ideale Wärmekraftmaschine. Ihr Wirkungsgrad ist

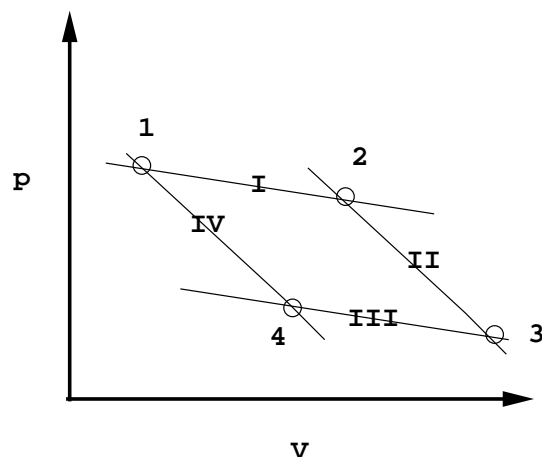
$$\eta_{WK} = \frac{-\Delta W}{\Delta Q_I} = 1 + \frac{\Delta Q_{III}}{\Delta Q_I} = 1 - \frac{T_{III}}{T_I} < 1 \quad (62)$$

Die letzte Gleichung ergibt sich aus der Entropie-Bedingung:

$$\frac{\Delta Q_{III}}{T_{III}} = -\frac{\Delta Q_I}{T_I} \quad (63)$$

Beispiel: Für  $T_I = 273.15 \text{ K}$  und  $T_{III} = 773.15 \text{ K}$  ist  $\eta_{WK} = 0.647$ . Der Wirkungsgrad der Carnot-Maschine ist der größtmögliche.

In umgekehrter Richtung arbeitend, ist die Carnot - Maschine entweder ein Kühltisch oder eine Wärmepumpe.



**Abb. 4.3** Zum Carnot'schen Kreisprozeß - Umkehrung der Prozeßrichtung

Startend in 4), wird bei isothermer Expansion eines idealen Gases nach 3) die Wärmemenge  $\Delta Q_{III}$  aus dem Reservoir mit tieferer Temperatur  $T_{III}$  aufgenommen. Die geleistete Arbeit ist

$$\Delta Q_{III} = -\Delta W_{III} = nRT_{III} * \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) > 0 \quad (64)$$

Bei der adiabatischen Kompression von 3) nach 2) mit  $\Delta Q_{II} = 0$  erfolgt eine Erhöhung der inneren Energie um

$$\Delta U_{II} = C_V(T_I - T_{III}) \quad (65)$$

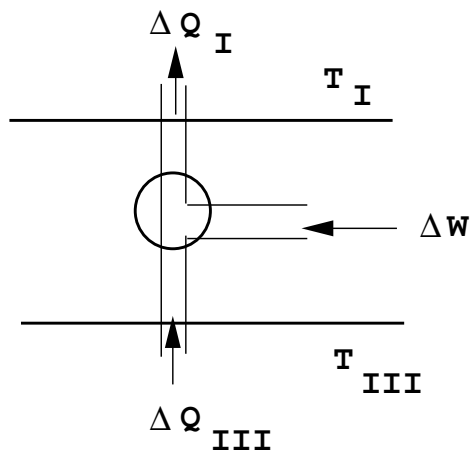
Bei isothermer Kompression von 2) nach 1) wird am System die Volumenarbeit

$$\Delta W_I = -nRT_I * \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0 \quad (66)$$

geleistet. Der Kreisprozeß wird abgeschlossen mit der adiabatischen Expansion von 1) nach 4) ( $\Delta Q_{IV} = 0$ ), wobei die vom System geleistete Arbeit einer Abnahme seiner inneren Energie entspricht:

$$\Delta W_{IV} = \Delta U_{IV} = C_V(T_{III} - T_I) < 0 \quad (67)$$

Diese Form der Prozeßführung bewirkt nichts anderes als die Entnahme einer Wärmemenge  $\Delta Q_{III}$  aus einem Wärmespeicher mit tieferer Temperatur  $T_{III}$ , die Aufnahme von Arbeit  $\Delta W = -(\Delta Q_{III} + \Delta Q_I)$  aus einem Arbeitsspeicher und die Abgabe einer Wärmemenge  $\Delta Q_I$  an einen Wärmespeicher mit höherer Temperatur  $T_I$



**Abb. 4.4** Zum Carnot'schen Kreisprozeß - Wärmeübertragung bei Umkehr der Prozeßrichtung

Der Wirkungsgrad eines Kühlaggregates  $\eta_K$  wird definiert als das Verhältnis der aufgenommenen Wärmemenge  $-\Delta Q_{III}$  zur zugeführten Arbeit  $-\Delta W$

$$\eta_K = \frac{-\Delta Q_{III}}{-\Delta W} = \frac{-\Delta Q_{III}}{\Delta Q_I + \Delta Q_{III}} = \frac{T_{III}}{T_I - T_{III}} > 1 \quad (68)$$

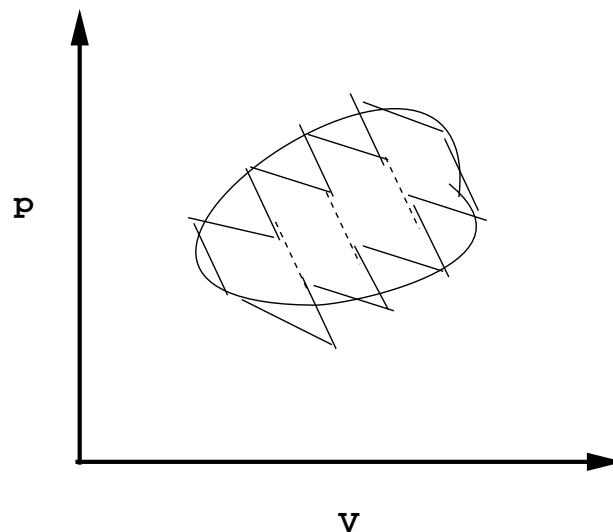
Beispiel: Für  $T_{III} = 263.15 \text{ K}$  und  $T_I = 298.15 \text{ K}$  ist  $\eta_K = 7.52$ .

Bei der Benutzung als Wärmepumpe interessiert man sich für die bei der Temperatur  $T_I$  abgegebene Wärme im Verhältnis zur zugeführten Arbeit  $-\Delta W$ . Deshalb wird als Wirkungsgrad  $\eta_{WP}$  definiert:

$$\eta_{WP} = \frac{\Delta Q_I}{-\Delta W} = \frac{T_I}{T_I - T_{III}} > 1 \quad (69)$$

Beispiel: Für  $T_{III} = 285.15 \text{ K}$  und  $T_I = 295.15 \text{ K}$  ist  $\eta_{WP} = 29.5$ .

Man kann das vorliegende Ergebnis verallgemeinern, indem man einen beliebigen reversibel geführten Kreisprozess in eine Reihe von Carnot - Prozessen zerlegt denkt, d.h. in jeweils isotherme und adiabatische Teilschritte.



**Abb. 4.5** Allgemeiner reversibler Kreisprozeß - zusammengesetzt aus Carnot - Prozessen

Die gestrichelt gezeichneten Wegstücke werden in zwei benachbarten Prozessen jeweils in verschiedener Richtung durchlaufen und tragen so nicht zur Bilanz der reduzierten Wärmen bei. Es gilt deshalb für einen beliebigen reversiblen Kreisprozeß

$$\sum_i \frac{\Delta Q_{rev,i}}{T_i} = 0 \quad (70)$$

$$\oint \frac{DQ_{rev}}{T} = \oint dS = 0 \quad (71)$$

Hiermit ist gezeigt, daß  $dS = \frac{DQ_{rev}}{T}$  ein totales Differential ist und die Entropie  $S$  eine Zustandsfunktion. Bei einem reversibel geführten Kreisprozeß wächst die Entropie nicht.

Energieform Wärme :  $DQ_{rev}$  (3)

Integrierender Faktor  $\mu(T, V)$

Man kann die bei der Ableitung des integrierenden Faktors gemachten Vereinfachungen unterlassen und

a)  $\mu$  nicht nur als Funktion von T, sondern als  $\mu(T, V)$  suchen,

b) von der Annahme des idealen Gases mit

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V} \quad (72)$$

abgehen.

Man erhält als Ergebnis, daß

$$\mu(T) = \frac{1}{T} \quad (73)$$

ein integrierender Faktor für  $DQ_{rev}$  unabhängig von der Natur des Systems ist (Caratheodory 1909). In jedem Falle definiert das exakte Differential zu diesem speziellen integrierenden Faktor eine Zustandsfunktion des Systems, die Entropie  $S$ . Eine Formulierung des 2.Hauptsatzes der Thermodynamik lautet demnach:

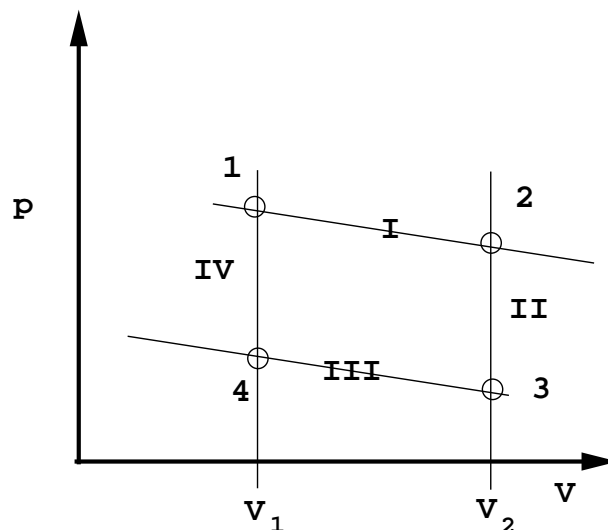
Bei reversibel geführten Kreisprozessen bleibt die Entropie  $S$  des Systems konstant.

$$\oint \frac{DQ_{rev}}{T} = \oint dS = 0 \quad (74)$$

pcfo18

Kreisprozeß mit irreversiblen Schritten

Ein ideales Gas dient als Arbeitsmedium für einen in reversiblen und irreversiblen Schritten ausgeführten Kreisprozeß:



**Abb. 4.6** Allgemeiner Kreisprozeß - zusammengesetzt aus reversiblen und irreversiblen Teilprozessen

- I. Isotherme reversible Ausdehnung bei  $T_I$  - entspricht dem Schritt im Carnot-Prozeß mit der Wärmeaufnahme

$$\Delta Q_{I,rev} = -\Delta W_I = -\Delta W_{rev,I}^{mech} = nRT_I * \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (75)$$

- II. Isochore irreversible Abkühlung durch Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur  $T_{III} < T_I$  (Wärmeleitung). Dem Gas wird die Wärmemenge  $\Delta Q_{II,irrev} = C_V(T_I - T_{III})$  entzogen.
- III. Isotherme reversible Kompression bei  $T_{III}$  - entspricht dem Schritt im Carnot-Prozeß mit der Wärmeabgabe  $\Delta Q_{III,rev}$
- IV. Isochore irreversible Erwärmung durch Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur  $T_I$  (Wärmeleitung). Dem Gas wird die Wärmemenge  $\Delta Q_{IV,irrev} = C_V(T_I - T_{III})$  zugeführt.

Die Bilanz der reduzierten Wärmen ist unter Einbeziehung der irreversiblen Schritte:

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} = \frac{\Delta Q_{I,rev}}{T_I} + \frac{\Delta Q_{II,irrev}}{T_{III}} + \frac{\Delta Q_{III,rev}}{T_{III}} + \frac{\Delta Q_{IV,irrev}}{T_I} \quad (76)$$

Mit dem Resultat des Carnot'schen Prozesses wird

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} = \sum_{i,irrev} \frac{\Delta Q_{i,irrev}}{T_i} = C_V(T_I - T_{III}) \left( \frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{III}} \right) < 0 \quad (77)$$

Führt man ein System irreversibel und isotherm vom Zustand (1) in einen Zustand (2) und in reversiblen Schritten zurück nach (1), so hat man einen Kreisprozeß mit irreversiblen Anteilen und deshalb allgemein

$$\oint_{irrev} \frac{DQ}{T} = \int_{(1)}^{(2)} \frac{DQ_{irrev}}{T} + \int_{(2)}^{(1)} \frac{DQ_{rev}}{T} < 0 \quad (78)$$

Mit der Entropiedefinition über die reversibel ausgetauschte Wärme  $DQ_{rev}$  folgt

$$\int_{(1)}^{(2)} \frac{DQ_{irrev}}{T} + \int_{(2)}^{(1)} dS < 0 \quad (79)$$

oder

$$\int_{(1)}^{(2)} \frac{DQ_{irrev}}{T} < \int_{(1)}^{(2)} dS = S(2) - S(1) \quad (80)$$

Mit einem abgeschlossenen System ist kein Wärmeaustausch möglich ( $DQ = 0$ ). Deshalb folgt:  $S(2) - S(1) > 0$ . In einem abgeschlossenen System wächst die Entropie bei spontan ablaufenden (irreversiblen) Prozessen.

## 4.6 II. Hauptsatz der Thermodynamik

In einem abgeschlossenen System verlaufen spontane Prozesse stets unter Zunahme einer Entropie  $S$  genannten Zustandsfunktion

$$dS_{abg.System} > 0 \quad (81)$$

- Spontane Prozesse
  - Ausdehnung eines Gases in ein Vakuum
  - Abkühlung eines heißen Körpers
  - Reaktion von  $2H_2 + O_2$  zu  $H_2O$
- Nicht spontan ablaufende Prozesse
  - Zusammenziehen eines Gases in einen Teil des zur Verfügung stehenden Volumens
  - Erwärmung ohne chemische Reaktion
  - Zersetzung von  $H_2O$  zu  $2H_2 + O_2$

Die treibende Kraft für spontane Prozesse ist das Bestreben von Materie und Energie, sich möglichst ungeordnet zu verteilen. Die Entropie  $S$  ist ein Maß der ungeordneten Verteilung von Materie und Energie.

In einem offenen System läuft ein spontaner Prozeß solange ab, bis die verfügbare maximale Nutzarbeit ihr Minimum erreicht hat.

- $DW_{max} < 0$  spontaner Prozeß
- $DW_{max} = 0$  Gleichgewicht

Energieform Wärme :  $DQ_{rev}$  (4)

Entropie als Zustandsvariable

Für 1 mol eines Stoffes ist  $DQ_{rev}$  als wärmefähige Energie definiert:

$$DQ_{rev}^p = c_p dT \quad ; \quad p = const \quad (82)$$

und

$$DQ_{rev}^V = c_V dT \quad ; \quad V = const \quad (83)$$

Mit der Definition des Entropiedifferentials

$$dS = \frac{DQ_{rev}}{T} \quad (84)$$

folgt für die Änderung der molaren Entropie

$$s = \frac{S}{n} \quad (85)$$

im Prozeß  $T_1 \Rightarrow T_2$  bei konstantem Druck  $p$ :

$$\Delta s_p = s_p(T_2) - s_p(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} ds_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p dT}{T} \quad (86)$$

und bei konstantem Volumen  $V$ :

$$\Delta s_V = s_V(T_2) - s_V(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} ds_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_V dT}{T} \quad (87)$$

## 4.7 Enthalpie

I. Hauptsatz für reversible Prozesse:

$$dU = DW_{rev}^{mech} + DQ_{rev} = -pdV + DQ_{rev} \quad (88)$$

Für reversible isobare Prozesse ( $p = const$ ):

$$(DQ_{rev})_p = (dU)_p + p(dV)_p \quad (89)$$

$dU$  und  $dV$  sind exakte Differentiale. Integration liefert:

$$(\Delta Q_{rev})_p = \int_{(1)}^{(2)} (dU)_p + p \int_{(1)}^{(2)} (dV)_p = H(2) - H(1) = \Delta H \quad (90)$$

mit der so definierten Zustandsfunktion Enthalpie  $H$ :

$$H = U + pV \quad (91)$$

Geeignete Zustandsvariable:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (92)$$

Andererseits ist für reversible Prozesse

$$dU = DW_{rev}^{mech} + DQ_{rev} = -pdV + DQ_{rev} \quad (93)$$

$$dH = DQ_{rev} + Vdp \quad (94)$$

Für reversible isobare Prozesse folgt ( $p=const, dp=0$ ):

$$dH_p = DQ_{rev}^p \quad (95)$$

Hieraus folgt für die Wärmekapazität bei konstantem Druck  $C_p$ :

$$\frac{DQ_{rev}^p}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p = n * c_p \quad (96)$$

Für Prozesse ohne Änderung der Molzahlen ( $dn_i = 0$ ) folgt dann:

$$dH(p, T) = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = C_p dT + V dp \quad (97)$$

Hieraus:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p \quad ; \quad \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V \quad (98)$$

Die Beziehung zwischen  $C_p$  und  $C_V$

Die Wärmekapazität bei konstantem Druck ist:

$$\frac{DQ_{rev}^p}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p = n * c_p \quad (99)$$

Vergleiche dazu

$$\frac{DQ_{rev}^V}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V = n * c_V \quad (100)$$

Mit

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (101)$$

wird die Beziehung zwischen den Wärmekapazitäten :

$$C_p - C_V = \left[ p + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (102)$$

oder

$$C_p - C_V = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = VT \frac{\alpha^2}{\beta} \quad (103)$$

Eine äquivalente Relation ist

$$C_p - C_V = \left[ V - \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \right] \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (104)$$

Für ideale Gase folgt

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad ; \quad \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p} \quad (105)$$

und deshalb

$$C_p - C_V = nR \quad ; \quad c_p - c_V = R \quad (106)$$

#### 4.8 Innere Energie und Entropie bei $dn_i = 0$

$$dU = TdS - pdV \quad (107)$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad (108)$$

Hieraus folgt durch Ableitung nach T:

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right)_V = T \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right)_V + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (109)$$

Andererseits gilt für  $dV = 0$ ;

$$dU = (TdS)_V \quad (110)$$

also bei Ableitung nach T bei konstantem V:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (111)$$

Weitere Ableitung nach V bei konstantem T gibt:

$$\left( \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right)_T = T \left( \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right)_T \quad (112)$$

Innere Energie und Entropie sind Zustandsfunktionen:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V = T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right)_V \quad (113)$$

und damit

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0 \quad (114)$$

Dies führt auf

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (115)$$

oder umgestellt zur thermischen Zustandsgleichung

$$p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad (116)$$

#### 4.9 Enthalpie und Entropie bei $dn_i = 0$

$$dH = TdS + Vdp \quad (117)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \quad (118)$$

Hieraus folgt durch Ableitung nach T:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right)_p = T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (119)$$

Andererseits gilt für  $dp = 0$ ;

$$dH = (TdS)_p \quad (120)$$

also bei Ableitung nach T bei konstantem p:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (121)$$

Weitere Ableitung nach p bei konstantem T gibt:

$$\left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right)_T = T\left(\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\right)_T \quad (122)$$

Enthalpie und Entropie sind Zustandsfunktionen:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right)_p = T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\right)_p \quad (123)$$

und damit

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0 \quad (124)$$

Dies führt auf

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \quad (125)$$

oder umgestellt zur thermischen Zustandsgleichung

$$V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \quad (126)$$

#### 4.10 Die Fundamentalgleichung der Thermodynamik

Mit der Entropie  $S$  als Prozeßvariablen kann man die Innere Energie auch durch den vollständigen Variablensatz  $[V, S, n_1, \dots, n_k]$  beschreiben:

$$U = U(V, S, n_1, \dots, n_k) \quad (127)$$

Das exakte Differential  $dU$  in diesen Variablen:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \sum_{i=1}^k \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_{j \neq i}} dn_i \quad (128)$$

Für Prozesse ohne Änderungen der Molzahlen:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV + \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS \quad (129)$$

Andererseits gilt für reversible Prozesse

$$dU = DW_{rev}^{mech} + DQ_{rev} = -pdV + TdS \quad (130)$$

Hieraus folgt durch Koeffizientenvergleich:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \quad ; \quad \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad (131)$$

Man erkennt die Beziehung zwischen konjugierten extensiven und intensiven Variablen

V und p ; Energieform mechanische Arbeit

und

S und T ; Energieform Wärme

Fundamentalgleichung - Eigenschaften

1.) Die Fundamentalgleichung der Thermodynamik ist die Darstellung der Inneren Energie des Systems als Funktion des (einzig möglichen) vollständigen Variablensatzes von extensiven Zustandsvariablen

$$U = U(V, S, n_1, \dots, n_k) \quad (132)$$

2.) Sie enthält die in einem Prozeß involvierten Energieformen als Produkt der zugehörigen konjugierten Variablen:

$$DW_{rev}^{mech} = -pdV \quad ; \quad DQ_{rev} = TdS \quad ; \quad \dots \quad (133)$$

3.) Als exaktes Differential liefert sie die (notwendigen und hinreichenden) Beziehungen zur Definition konjugierter Variabler

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \quad ; \quad \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad ; \quad \dots \quad (134)$$

4.) Die Schwartz'schen Beziehungen liefern die sogenannten Maxwell-Relationen:

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad ; \quad \dots \quad (135)$$

5.) Als Funktion extensiver Zustandsvariablen ist die Innere Energie eine homogene Funktion 1. Grades in diesen Variablen. Es gilt der Satz von Euler:

$$U(V, S) = V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = -pV + TS \quad (136)$$

6.) Allgemeine Struktureigenschaften

- Wahl der extensiven Variablen, den Energieformen entsprechend
- U ist homogene Funktion vom Grade 1 in diesen Variablen
- Darstellung des exakten Differentials dU in diesen Variablen

7.) Verallgemeinerung auf die chemische Energieform

$$DW^{chem} = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_{j \neq i}} dn_i = \sum_{i=1}^k DW_i^{chem} \quad (137)$$

extensive Variable:

Molzahlen  $n_i$  der Komponenten  $Y_i, i = 1, \dots, k$

zugehörige konjugierte intensive Variable:

die chemischen Potentiale  $\mu_i$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_{j \neq i}} \quad ; \quad DW_i^{chem} = \mu_i dn_i \quad (138)$$

Das exakte Differential dU :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_{j \neq i}} dn_i \quad (139)$$

wird mit den konjugierten Variablen -p, T und  $\mu_i$  zu

$$dU = -pdV + TdS + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (140)$$

8.) Maxwellrelationen

Aus den Schwartz'schen Beziehungen folgen

$$\left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i}\right)_S \quad (141)$$

$$\left(-\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V, n_i} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, n_i} \quad (142)$$

und

$$\left(\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i}\right)_{V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}}\right)_{n_i} \quad (143)$$

$$\left(-\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{S,n_i} \quad (144)$$

usw.

9.) Die integrale Form der Fundamentalgleichung:

$U(V, S, n_1, \dots, n_k)$  ist homogene Funktion 1. Grades in  $V, S, n_1, \dots, n_k$ :

$$U = V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n_i} + S \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n_i} + \sum_{i=1}^k n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_{j \neq i}} \quad (145)$$

Damit folgt :

$$U = -pV + TS + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \quad (146)$$

10.) Gibbs-Duhem-Margules-Gleichung

Aus der integralen Form der Fundamentalgleichung

$$U = -pV + TS + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \quad (147)$$

kann man das exakte Differential  $dU$  bilden

$$dU = -pdV + TdS + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i - Vdp + SdT + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i \quad (148)$$

Vergleicht man das mit der früher abgeleiteten Form von  $dU$

$$dU = -pdV + TdS + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (149)$$

so folgt

$$-Vdp + SdT + \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0 \quad (150)$$

In einem thermodynamischen System können sich die konjugierten intensiven Variablen nicht unabhängig voneinander ändern.

Fundamentalgleichung - Zusammenfassung

Energieformen

mechan.Energie, Wärme, chem. Energie, ...  $\Rightarrow DW^{(j)}$

Extensive Variable

$$V, \quad S, \quad n_i \quad \Rightarrow \xi_j \quad (151)$$

Intensive Variable

$$-p \quad T \quad \mu_i \quad \Rightarrow \eta_j \quad (152)$$

Energiedifferentiale

$$-pdV, \quad TdS, \quad \mu_i dn_i \quad \Rightarrow \quad \eta_j d\xi_j \quad (153)$$

Aus

$$U = U(V, S, n_i, \dots) = U(\xi_j) \quad (154)$$

folgt als totales Differential

$$dU = \sum_j DW^j = \sum_j \eta_j d\xi_j = \sum_j \left( \frac{\partial U}{\partial \xi_j} \right)_{k \neq j} d\xi_j \quad (155)$$

Durch Koeffizientenvergleich folgt

$$\left( \frac{\partial U}{\partial \xi_j} \right)_{k \neq j} = \eta_j \quad (156)$$

Maxwellrelationen

$$\frac{\partial}{\partial \xi_k} \left( \frac{\partial U}{\partial \xi_j} \right) = \frac{\partial}{\partial \xi_j} \left( \frac{\partial U}{\partial \xi_k} \right); \quad \frac{\partial \eta_k}{\partial \xi_j} = \frac{\partial \eta_j}{\partial \xi_k} \quad (157)$$

U ist homogene Funktion in den  $\xi_j$ :

$$U = \sum_j \left( \frac{\partial U}{\partial \xi_j} \right)_{k \neq j} \xi_j = \sum_j \eta_j \xi_j \quad (158)$$

Gibbs-Duhem-Margules-Relation:

$$\sum_j d\eta_j \xi_j = 0 \quad (159)$$

#### 4.11 Legendretransformationen -Enthalpie

Aus der Fundamentalgleichung

$$U = -pV + ST + \sum_i \mu_i n_i \quad (160)$$

folgen äquivalente Energiegleichungen.

Definition der Enthalpie:

$$H = U - (-pV) \quad (161)$$

mit dem exakten Differential

$$dH = -pdV + TdS + \sum_i \mu_i dn_i + pdV + Vdp \quad (162)$$

oder

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (163)$$

H ist ebenfalls Zustandsfunktion -in den Variablen  $S, p$  und  $n_i$  -deshalb:

$$dH(S, p, n_i) = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n_i} dS + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n_i} dp + \sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j \neq i} dn_i \quad (164)$$

Durch Vergleich folgt

$$\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n_i} = T; \quad \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n_i} = V; \quad \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j \neq i} = \mu_i \quad (165)$$

Aus der Existenz eines totalen Differentials  $dH$  folgen Maxwell-Relationen:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,n_i} \quad (166)$$

usw.

Enthalpie als Funktion der Variablen  $p, T, n_i$

Kalorische Zustandsgl.:  $U = U(V, T, n_i)$ . Transformation mit

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (167)$$

macht die Enthalpie zu einer Funktion  $H = H(p, T, n_i)$  mit dem totalen Differential

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,n_i} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}} dn_i \quad (168)$$

mit den partiellen Ableitungen

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,n_i} = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n_i} = V(1 - \alpha T) \quad (169)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n_i} = C_p \quad (170)$$

und den partiellen molaren Enthalpien (nicht den chemischen Potentialen!)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}} = H_i \quad (171)$$

Bei konstantem  $p$  und  $T$  ist  $H_{p,T}(n_1, \dots, n_k)$  eine homogene Funktion ersten Grades in den Molzahlen  $n_i$ . Dann folgt:

$$H_{p,T} = \sum_i n_i H_i; \quad dH_{p,T} = \sum_i H_i dn_i; \quad 0 = \sum_i n_i dH_i \quad (172)$$

Analog folgt für die mittleren molaren Größen:

$$\bar{H}_{p,T} = \sum_i x_i H_i; \quad d\bar{H}_{p,T} = \sum_i H_i dx_i; \quad 0 = \sum_i x_i dH_i \quad (173)$$

mit den Molenbrüchen

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_l n_l} \quad (174)$$