

## 2. Hauptsätze der Thermodynamik

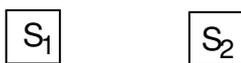
Bekannt sind vor allem der I. und II. Hauptsatz der Thermodynamik. Man spricht auch vom 0. Hauptsatz und es gibt zusätzlich den III. Hauptsatz.

- 0. HS: Einführung der Temperatur als Zustandsgröße
- I. HS: Energieerhaltungssatz
- II. HS: Einführung der Entropie als Zustandsgröße  
(Aussagen über die Richtung von Prozeßabläufen)
- III. HS: Nernst'scher Wärmesatz (Hauptkonsequenz: Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes der Temperatur)

### 2.1. 0. Hauptsatz

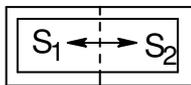
Es gibt eine Zustandsgröße, die **Temperatur**. Ihre Gleichheit ist Bedingung des thermischen Gleichgewichtes zweier Systeme,  $S_1$  und  $S_2$ , oder zweier Teile desselben Systems,  $S$ .

Zum 1. Mal so formuliert von Fowler (1931) bei Bemühungen, der Thermodynamik einen axiomatischen Aufbau zu geben.



Vor dem Kontakt:  $S_1$  sei wärmer als  $S_2$

$$T(S_1) > T(S_2)$$



nach dem Kontakt drei Möglichkeiten denkbar.

- a)  $T(S_1) > T(S_2)$
- b)  $T(S_1) = T(S_2)$
- c)  $T(S_1) < T(S_2)$  ← nie beobachtet.

Ob a) oder b) realisiert, hängt von der Art der Kontaktfläche ab;

a) adiabatisch isolierende Wände

b) thermisch leitende Wände

Fall a) kann nicht beliebig lange aufrecht erhalten werden.

## 2.2. I. Hauptsatz

Energieerhaltungssatz; Robert Mayer, H. Helmholtz (aber eigentlich bereits von W. Leibnitz)

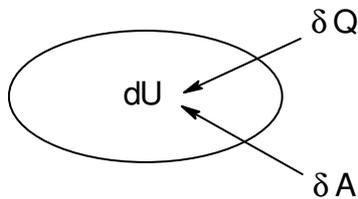
Wir betrachten ein geschlossenes System (kein Stoffaustausch, aber Energieaustausch)

Neben mechanischer Arbeitsleistung wird Wärme als Energieform betrachtet.

I. Hauptsatz:

**Jedes thermodynamische System besitzt eine extensive Zustandsgröße  $U$ , die sogenannte innere Energie. Sie wächst durch Zufuhr von Wärme  $\delta Q$  und von Arbeit  $\delta A$ . Für abgeschlossene Systeme ist die innere Energie eine Erhaltungsgröße ( $U = \text{konst.}$ ).**

$$dU = \delta Q + \delta A$$



$\delta$ : wenn Variation einer Größe, die keine Zustandsgröße, oder wenn wir noch nicht wissen, ob Zustandsgröße.

Für abgeschlossene Systeme gilt  $\delta A = \delta Q = 0$  und damit

$dU = 0$  ;  $U = \text{konst.}$  Energieerhaltungssatz für die innere Energie.

$\delta A$ : Arbeitsdifferential

$\delta A = -pdV$  für Kompressionsarbeit (Spezialfall).

Andere Möglichkeiten für die thermodynamische Arbeit:

$\delta A = \sigma dF$  ; Oberflächenvergrößerung oder -verkleinerung  $\sigma$ : Oberflächenspannung

$dF$ : Flächenänderung

$$\delta A = \psi \cdot de$$

Änderung der Ladung in einem elektrischen Feld

$\psi$  Potential (s. Elektrolyte),  $e$ : Ladung (s. Membranpotential)

### Integrale Formulierung des I. Hauptsatzes

Die innere Energie ist eine Zustandsgröße; Also gilt bei Kreisprozeß:

$$\oint dU = 0 \Rightarrow \oint \delta A + \oint \delta Q = 0$$

Zwei Fälle

1. wenn kein Wärmeaustausch stattfindet:  $\oint \delta Q = 0 \Rightarrow \oint \delta A = 0$ , keine Arbeit geleistet

2. mit Wärmeaustausch:  $\oint \delta A < 0 \Rightarrow \oint \delta Q > 0$

Wenn Arbeit abgegeben werden soll; muß Wärme zugeführt werden.

Äquivalente Formulierung des I. Hauptsatzes: „**Satz von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile**“

Es ist unmöglich, ein perpetuum mobile 1. Art, d. h. eine periodisch arbeitende Maschine zu bauen, die Arbeit abgibt, ohne Energie in irgendeiner anderen Form aufzunehmen.

Diese Aussage ist äquivalent zur Aussage, daß  $U$  eine Zustandsgröße ist.

### Einige Folgerungen aus dem I. Hauptsatz

(für Systeme, die im  $(p, V, T)$ -Zustandsdiagramm beschrieben werden können; hier waren 2 Zustandsvariablen unabhängig.)  $U$  Zustandsgröße:

$$U = U(p, V), \text{ oder } U = U(p, T) ; U = U(V, T)$$

Weil unterschiedliche funktionelle Abhängigkeiten möglich sind, ist es wichtig, klarzustellen, welche Größe konstant bleibt, wenn eine andere variiert wird.

z. B.  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  bedeutet: es wird die Funktion  $U = U(T, V)$  differenziert  
und nicht etwa  $U = U(T, p)$ .

Welche Größen man als unabhängige Variable ansieht, ist z.B. wichtig bei Berechnung der Wärmekapazität.

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \Big|_{\Delta T \rightarrow 0} = \frac{\delta Q}{dT}$$

Wärme, die bei Temperaturerhöhung von dem Körper absorbiert wird.

$$dU = \delta Q - pdV \quad \text{- I. Hauptsatz als Ausgangspunkt}$$

$$\delta Q = dU + pdV$$

1)  $V, T$  als unabhängige Zustandsvariable

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

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV = \delta Q}$$

2)  $p, T$  als unabhängige Zustandsvariable

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T dp + p \left[ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \right] = \delta Q$$

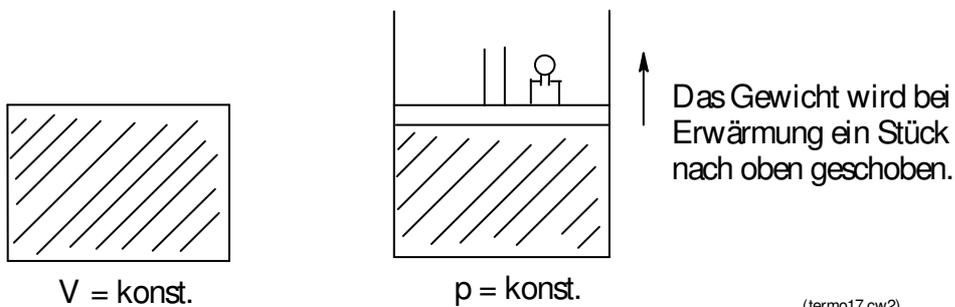
$$\left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp = \delta Q$$

$C$  ist offenbar davon abhängig, wie der Prozeß der Temperaturerhöhung abläuft, z. B. ob bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck.

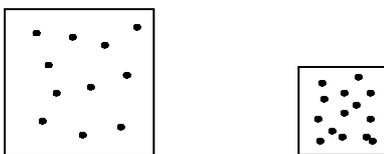
aus 1)  $dV = 0$  ;  $V = konst.$  ,  $\left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_{V=konst.} = C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

aus 2)  $dp = 0$  ;  $p = konst.$  ,  $\left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_{p=konst.} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_p$

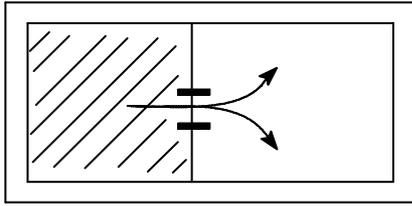
In der Regel ist  $C_p \neq C_V$ . Unterschied in der Wärmekapazitäten resultiert aus der Tatsache, daß bei  $p = konst.$  und variablem Volumen Arbeit geleistet wird.



Für ein ideales Gas gilt  $U = U(T)$ , Theoretisches Argument:  $U$  nicht vom Volumen und nicht vom Druck abhängig da keine Wechselwirkung der Teilchen.



Experiment: Gay-Lussac'scher Überströmversuch (irreversible Gasexpansion).



(termo18.cw2)

isoliertes System:

$$\delta A = 0 \quad , \quad \delta Q = 0$$

$$dU = 0 \quad , \quad U = \text{konst.}$$

$$U_1 = U(V_1, T_1)$$

$$U_2 = U(V_2, T_2) = U_1$$

1: vor der Expansion, 2: nach der Expansion

$$U(V_1, T_1) = U(V_2, T_2)$$

Experimenteller Fakt: Keine (oder nahezu keine) Temperaturveränderung:  $T_1 = T_2 = T$ .

$$U(V_1, T) = U(V_2, T) \quad ; \quad V_1 \neq V_2$$

Schlußfolgerung: entweder  $V_1 = V_2$ , was in der vorgegebenen Situation nicht gilt, oder  $U$  unabhängig von  $V$ ; Gutes experimentelles Beispiel für ein annähernd ideales Gas: Helium bei Zimmertemperatur.

Also:  $U = U(T)$

Daraus folgt (nur für ideales Gas):  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V \quad , \quad C_p = C_V + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

Unter Verwendung der Zustandsgleichung:  $V = \frac{nRT}{p} \quad ; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$

$$C_p = C_V + p \frac{nR}{p} \quad , \quad C_p - C_V = nR$$

$$\frac{C_p}{n} - \frac{C_V}{n} = R \quad , \quad \underbrace{\frac{C_p}{n}}_{/} , \underbrace{\frac{C_V}{n}}_{/}$$

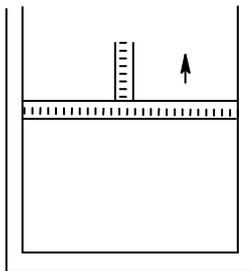
Molwärme (Wärmekapazität/Mol)

$c_p - c_V = R > 0$  , wichtige Formel der Thermodynamik.

Aus der kinetischen Gastheorie folgt für ein einatomiges Gas:  $c_V = \frac{2}{3}R \Rightarrow c_p = \frac{5}{2}R$

### Adiabatische Zustandsänderungen

Treten auf, wenn das System thermisch isoliert ist. (Kein Austausch von Stoff oder Wärme, nur von Arbeit)



$$\delta Q = 0$$

z. B. Gas Expansion,  $\delta A < 0$

(System leistet Arbeit)

$$\Rightarrow \delta U < 0$$

$$U = U(T)$$

ideales Gas:  $\Rightarrow$  Temperaturerniedrigung

$$dU = \delta Q + \delta A \quad , \quad dU + pdV = 0$$

Ideales Gas: wegen  $\frac{dU}{dT} = C_V$  folgt

$$C_V dT + \frac{nRT}{V} dV = 0$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{nR dV}{C_V V} = 0$$

$$\ln T + \frac{R}{c_V} \ln V = \text{konst.}$$

das bedeutet:  $TV^{R/c_V} = \text{konst.}$

verwendet man:  $\frac{R}{c_V} = \frac{c_p - c_V}{c_V} = \frac{c_p}{\underbrace{c_V}_{\kappa}} - 1$ , mit  $\kappa > 1$ ,

gilt:  $T = \frac{\text{konst.}}{V^{\kappa-1}}$  (adiabatische Zustandsgleichung)

Andere Formen :

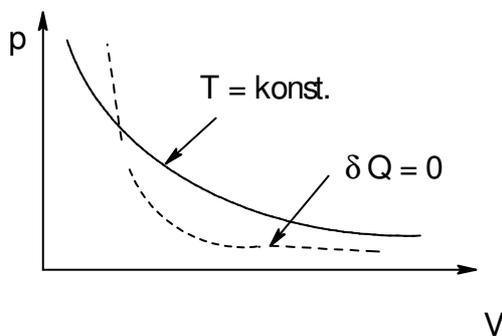
$$\frac{TV^\kappa}{V} = \text{konst.}$$

$$nRT = pV$$

$$\frac{pV^\kappa}{nR} = \text{konst.}$$

$$\frac{T}{V} = \frac{p}{nR}$$

$$pV^\kappa = \text{konst.}$$



(termo19.cw2)

$$p = \frac{\text{konst.}}{V} \quad \text{isotherm}$$

$$p = \frac{\text{konst.}}{V^\kappa} \quad \text{adiabatisch}$$

Adiabaten sind im  $p$ - $V$ -Diagramm steiler als Isothermen

## 2.3. II. Hauptsatz

I. Hauptsatz: Energieerhaltungssatz; es gibt keine Maschine, die Energie produziert.

**Aber:** keine Limitationen, wie eine Energieform in die andere überführt werden kann.

Erfahrung:

<b>(Mech.) Arbeit</b>	<b>→ Wärme:</b>	<b>stets vollständig möglich</b>
<b>Wärme</b>	<b>→ Arbeit:</b>	<b>nicht unbegrenzt möglich</b>

Stein, der nach unten fällt: Umwandlung mechanischer Arbeit in Wärme

Umgekehrter Prozeß spontan nicht möglich.

Natürlich kann Wärme in Arbeit umgewandelt werden, aber es gibt Limitationen.

**Erfahrungssätze:**

Postulat von Lord Kelvin:

**Eine Zustandsänderung, deren einziges Endergebnis darin besteht, Wärme aus einem einzigen Reservoir zu extrahieren und diese in Arbeit umzuwandeln, ist unmöglich.**

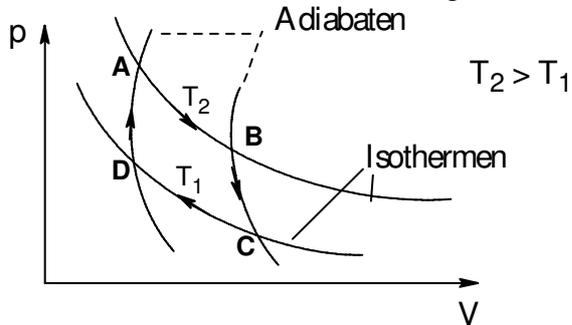
Äquivalent dazu ist das Postulat von Clausius:

Eine Zustandsänderung, deren einziges Endergebnis darin besteht, Wärme von einem Körper der Temperatur  $T_1$  zu einem anderen Körper  $T_2$  mit  $T_2 > T_1$  zu transportieren, ist unmöglich.

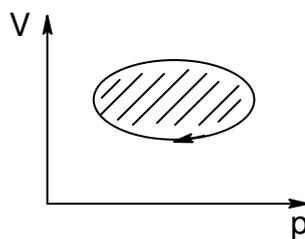
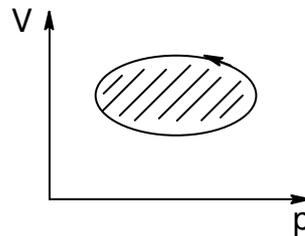
### 2.3.1. Der Carnot'sche Kreisprozeß und Entropie als neue Zustandsgröße

Wir betrachten den folgenden Kreisprozeß, durchgeführt mit einem idealen Gas.

Quasi-statisch, d. h. unendlich langsam.



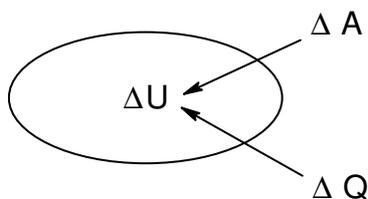
(termo21.cw2)



(termo22.cw2)

Isothermen (1 Mol):  $pV = RT_2$  ,  $pV = RT_1$

Adiabaten:  $pV^\kappa = konst.$



nach Ablauf des Kreisprozesses hat das System Arbeit geleistet und es wurde Wärme zugeführt

da  $U$  eine Zustandsgröße:  $\Delta U = \Delta A + \Delta Q = 0$  ,  $\Delta U = 0 \Rightarrow \Delta A < 0$  ,  $\Delta Q > 0$

$Q$  ist keine Zustandsgröße, aber wir werden im folgenden sehen, dass man eine neue Zustandsgröße (Entropie) einführen kann, die direkt von  $Q$  abhängt.

$$\Delta A + \Delta Q_2 + \Delta Q_1 = 0 \quad *)$$

$\Delta A$ : die **am** System geleistete Arbeit,  $-\Delta A$ : die vom System geleistete Arbeit (hier positiv)

$\Delta Q_2, \Delta Q_1$ : die von dem System (bei isothermen Abschnitten) aufgenommene Wärme.

Isotherme Zustandsänderungen laufen bei idealen Gasen ohne Änderung der inneren Energie ab. Daher

$$\int_A^B dU = 0 = \int_A^B \delta Q - \int_A^B p dV = \Delta Q_2 + A_{AB}, \quad \Delta Q_2 = -A_{AB}$$

Analog:  $\Delta Q_1 = -A_{CD}$

Berechnung von  $\Delta Q_1$  und  $\Delta Q_2$  über Berechnung der einzelnen Arbeitsanteile möglich

**Abschnitt A  $\rightarrow$  B, isotherme Expansion**

$$A_{AB} = - \int_{V_A}^{V_B} p dV = - \int_{V_A}^{V_B} \frac{RT_2}{V} dV = -RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}, \quad V_B > V_A, \quad A_{AB} < 0: \text{ das System leistet}$$

Arbeit,  $\Delta Q_1 > 0$ , es wird Wärme aufgenommen.

**Abschnitt C  $\rightarrow$  D, isotherme Kompression** ist analog zur isothermen Expansion:

$$A_{CD} = - \int_{V_C}^{V_D} p dV = - \int_{V_C}^{V_D} \frac{RT_1}{V} dV = -RT_1 \ln \frac{V_D}{V_C}, \quad V_D < V_C, \quad A_{CD} > 0, \quad \Delta Q_1 < 0$$

Es wird Wärme abgegeben.

Bei reversibler Prozeßführung: läßt sich das Verhältnis  $\Delta Q_1/\Delta Q_2$  durch das Verhältnis der Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  ausdrücken. Beweis:

Wir hatten abgeleitet:  $\Delta Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} > 0$ ,  $\Delta Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} < 0$

Punkte A und D sowie B und C liegen auf adiabatischer Kurve  $TV^{\kappa-1} = konst$

$$T_1 V_D^{\kappa-1} = T_2 V_A^{\kappa-1}$$

$$T_1 V_C^{\kappa-1} = T_2 V_B^{\kappa-1}$$

Division

$$\frac{V_D^{\kappa-1}}{V_C^{\kappa-1}} = \frac{V_A^{\kappa-1}}{V_B^{\kappa-1}} \quad \text{oder} \quad \frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B}$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta Q_2 &= RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A} \\ \Delta Q_1 &= RT_1 \ln \frac{V_D}{V_C} = -RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A} \end{aligned} \right\} \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} = -\frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0$$

infinitesimale Änderungen:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

Ein beliebiger Kreisprozeß läßt sich stets auffassen als zusammengesetzt aus Isothermen und Adiabaten, deshalb allgemein:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad \text{für einen beliebigen Kreisprozeß.}$$

Wir haben eine neue Zustandsgröße gefunden. Hier abgeleitet aus Zustandsgleichung des idealen Gases.

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{Wärme } Q \text{ keine Zustandsgröße, aber } S: \textbf{Entropie}$$

Diese Beziehung gilt für reversible Zustandsänderung (unendlich langsam).

$$\int_A^B dS = S_B - S_A = \Delta S = \int_A^B \left( \frac{\delta Q_{rev}}{T} \right)$$

Wirkungsgrad eines Carnot-Prozesses:

$$\eta = \frac{\overbrace{\Delta Q_2 + \Delta Q_1}^{=-\Delta A}}{\Delta Q_2}, \quad \text{geleistete Arbeit im Verhältnis zu aufgewendeten Wärmemenge}$$

$$\eta = 1 + \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}, \quad \text{wegen } T_2 > T_1, \quad 0 \leq \eta \leq 1$$

obige Formel gilt für reversible Zustandsänderungen. Wenn der Prozeß irreversibel ist oder irreversible Anteile enthält, gilt

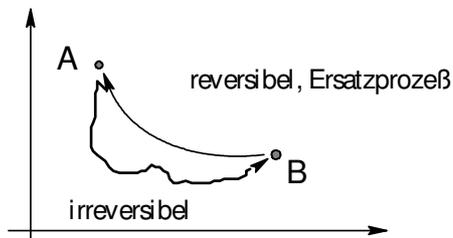
$$\eta = \frac{\Delta Q_2 + \Delta Q_1}{\Delta Q_2} < \frac{T_2 - T_1}{T_2}, \quad \text{also } \frac{\Delta Q_1}{\Delta Q_2} < -\frac{T_1}{T_2}, \quad \text{weil die gewonnene Arbeit geringer ist als}$$

$\Delta Q_2 + \Delta Q_1$  (z.B. wird mehr Wärme abgegeben, Reibungsverluste o.ä.)

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} \leq 0$$

allgemeiner:  $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$  bei irreversibler oder teilweise irreversiblen Prozessen.

Um die Entropieänderungen bei irreversiblen Prozessen zu berechnen, betrachtet man reversible Ersatzprozesse, die den gleichen Ausgangs- und Endzustand haben:



Wir betrachten obigen Prozess als Kreisprozess:

$$0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T} = \left( \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{irr} + \left( \int_B^A \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$$

$$0 \geq \left( \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{irr} + \int_B^A dS = \left( \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{irr} + S_A - S_B$$

$$\Rightarrow S_B - S_A \geq \left( \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{irr} .$$

Erfolgt der irreversible Prozess in einem abgeschlossenen System, gilt  $\delta Q_{irr} = 0 \Rightarrow$

$$S_B - S_A = \Delta S \geq 0$$

In abgeschlossenen Systemen kann die Entropie nicht abfallen.

$$\delta S_{ges} = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_{irr} , \text{ mit } \delta S_{irr} > 0: \text{ Entropieproduktion}$$

## Formulierung des 2. Hauptsatzes nach Sommerfeld:

"Jedes thermodynamische System besitzt eine extensive Zustandsgröße S, die Entropie. Ihre Zunahme bei reversiblen Zustandsänderungen berechnet man, indem man die zugeführte Wärmemenge durch die absolute Temperatur dividiert. Bei allen irreversiblen Zustandsänderungen wird im Inneren des Systems Entropie produziert."

### *Nachtrag: Arbeitsanteile bei adiabatischer Expansion und Kompression*

B → C, adiabatische Expansion.

Hier gilt  $pV^\kappa = \text{konst.} = k = p_B V_B^\kappa = p_C V_C^\kappa$

also:

$$\begin{aligned} A_{BC} &= - \int_{V_B}^{V_C} p dV = - \int_{V_B}^{V_C} \frac{k}{V^\kappa} dV = - \frac{k}{(1-\kappa)} \left( V_C^{(1-\kappa)} - V_B^{(1-\kappa)} \right) \\ &= - \frac{p_C V_C^\kappa V_C^{(1-\kappa)}}{1-\kappa} + \frac{p_B V_B^\kappa V_B^{(1-\kappa)}}{1-\kappa} = \frac{-1}{(1-\kappa)} (p_C V_C - p_B V_B) \\ &= \frac{-R}{(1-\kappa)} (T_1 - T_2) = +C_V (T_1 - T_2) \end{aligned}$$

da  $T_1 < T_2$  ist  $A_{BC} < 0$ , das System leistet Arbeit

D → A, adiabatische Kompression, umgekehrt analog zu 2.Schritt:

$A_{DA} = -C_V (T_1 - T_2) = -A_{BC}$  ist also positiv, aufgenommene Arbeit