

3. Direkte Folgerungen aus dem I. und II. Hauptsatz

3.1. Die Gibbs'sche Fundamentalgleichung

$$\text{I. HS: } dU = \delta Q + \delta A$$

$$\text{II. HS: } dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{bei reversibler Prozeßführung})$$

Durch Elimination von δQ erhält man

$$dS = \frac{dU - \delta A}{T} = \frac{dU}{T} - \frac{\delta A}{T}$$

$$\text{z. B. } \delta A = -pdV$$

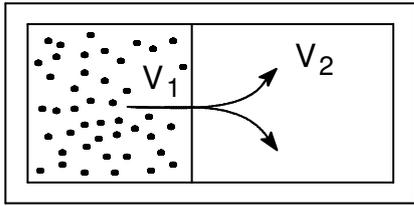
$$\boxed{dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}} \quad \text{b.z.w.} \quad \boxed{TdS = dU + pdV}$$

Für die Arbeitsterme kann man allgemein schreiben $\delta A = \sum_i a_i dA_i$

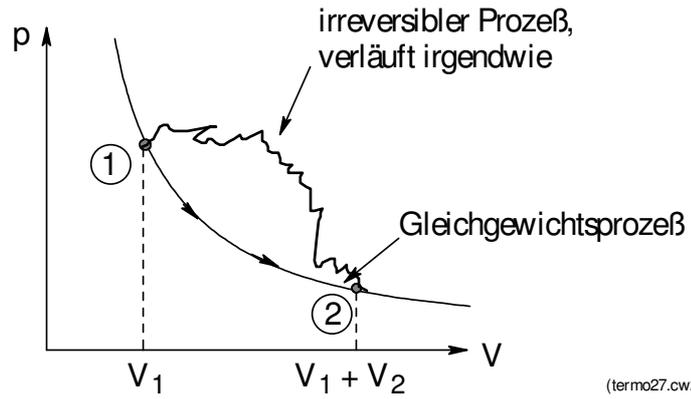
$$\boxed{dS = \frac{dU}{T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^n a_i dA_i}$$

Die **Gibbs'sche Fundamentalgleichung** bildet die Grundlage der Gleichgewichtsthermodynamik

Entropieänderung bei irreversibler Expansion eines idealen Gases



(termo29.cw2)



(termo27.cw2)

Wir wissen $T = \text{konst.}$

Wir müssen, um ΔS zu berechnen, einen "reversiblen Ersatzprozeß" finden, der ebenfalls vom Zustand 1 in Zustand 2 führt.

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad \text{reversibler Ersatzprozeß: isotherme Expansion, Prozessführung}$$

gegen äußeren Druck, damit langsam

nach I. Hauptsatz

$$dU = \delta Q_{rev} - pdV$$

$$U = U(T) \quad ; \quad dT = 0 \Rightarrow dU = 0 \quad \text{innere Energie nur abhängig von Temperatur}$$

keine Temp.änderung, keine Änderung von U

$$\Rightarrow \delta Q_{rev} = pdV$$

$$dS = \frac{pdV}{T} \quad ; \quad pV = nRT \quad ; \quad p = \frac{nRT}{V}$$

$$dS = nR \frac{dV}{V}$$

Integration:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} = nR \ln \left(1 + \frac{V_2}{V_1} \right) > 0$$

Konzept des reversiblen Ersatzprozesses ist sehr wichtig.

$\Delta S \approx n$: S ist eine extensive Zustandsgröße, weil proportional zur Größe des Systems

3.2. Thermische und kalorische Zustandsgleichung

$$dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

dS ist nur dann ein vollständiges Differential (also eine Zustandsgröße), wenn gilt

$$S = S(U, V) \Rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

Aus Vergleich folgt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T} \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}$$

$$\begin{array}{ll} S = S(U, V) & p = p(T, U, V) \quad ; \quad U = U(T, V) \\ T = T(U, V) & p = p(T, V) \end{array}$$

oder

$$\boxed{U = U(T, V)}$$

$$\boxed{p = p(T, V)}$$

kalorische

Zustandsgleichung

thermische Zustandsgleichung

$$\text{z. B. } p = \frac{nRT}{V}$$

$$\text{oder } p = \frac{nRT}{V-B} - \frac{A^2}{V^2}$$

Die kalorische und die thermische Zustandsgröße sind nicht völlig unabhängig voneinander, da sie aus ein- und derselben Funktion $S = S(U, V)$ resultieren.

Wechsel der Variablen, $U, V \rightarrow T, V$

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

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

In dieser Schreibweise sind T und V die unabhängigen Variablen (und nicht U und V).

Es gilt demzufolge:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

durch Vergleich folgt:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]$$

Gemischte Ableitungen müssen gleich sein:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = -\frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{p}{T^2}$$

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

$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$: kalorische Zustandsgleichung, Differentiation von $U = U(V, T)$

$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$: thermische Zustandsgleichung, Differentiation von $p = p(T, V)$

z. B. ist eine Konsequenz:

Ideales Gas: $p = \frac{nRT}{V}$: thermische Zustandsgleichung

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

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

Das heißt, wenn die thermische Zustandsgröße für ideales Gas gültig, dann muß U , die innere Energie, unabhängig vom Volumen sein. (Hatten wir vorher nur aus Gay-Lussac-Experiment geschlossen).

3.3. Wärmekapazitäten und Enthalpie

Wir hatten bereits definiert:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad \text{Wärmekapazität}$$

$$\frac{C}{n} = c = \frac{\delta Q/n}{dT} = \frac{\delta q}{dT} : \text{Molwärme}$$

Mit dem I. HS: $\delta Q = dU + pdV$

$$C = \frac{dU + pdV}{dT}$$

Mit kalorischer Zustandsgleichung: $U = U(T, V)$

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

$$\boxed{C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \frac{dV}{dT}} \quad \text{allgemein}$$

$$\text{isochorer Proze\ss } dV = 0 : C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\text{isobarer Proze\ss } dp = 0 : C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Da\ss C_V und C_p verschieden sein m\ussen, davon hatten wir uns bereits \u00fcberzeugt.

Asymmetrie in der Formulierung, die unsch\u00f6n und auch unpraktisch ist.

Zur Charakterisierung von Prozessen, die bei konstantem Druck ablaufen, ist es g\u00fcnstig, eine neue Zustandsgr\u00f6\sse, die Enthalpie, einzuf\u00fchren.

$dU = \delta Q - pdV$, d.h. dU ist die bei **konstantem Volumen** zugef\u00fchrte W\u00e4rmemenge

Definition:

$$\boxed{H = U + pV}$$
$$\boxed{dH = dU + dpV + pdV = \delta Q + Vdp}$$

H: Enthalpie, dH ist die bei **konstantem Druck** zugef\u00fchrte W\u00e4rmemenge

$$\text{W\u00e4rmekapazit\u00e4t: } C = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right) = \left(\frac{dH - Vdp}{dT}\right)$$

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

$$C = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p + \left(\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T - V \right) \frac{dp}{dT}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

zum Vergleich:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$U = U(T, V)$ Energie
 $H = U + pV$ hat ebenfalls Maßeinheit einer Energie
 } \Rightarrow thermodynamische Potentiale

Weitere thermodynamische Potentiale:

z.B. freie Energie und freie Enthalpie, lernen wir später kennen.

Berechnung der Entropie für ideales Gas

$$\delta Q = dU + pdV \quad , \quad \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}_{=0} dV + pdV$$

$$\delta Q = TdS = C_v dT + pdV$$

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V} dV$$

Integration für Übergang von Zustand 1 nach Zustand 2

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Entropie steigt bei Temperaturerhöhung und Volumenvergrößerung.