

KAPITEL II

Thermodynamische Hauptsätze

| | | |
|--------|--------------------|----|
| II.1 | Erster Hauptsatz | 17 |
| II.1.1 | Innere Energie | 17 |
| II.1.2 | Erste Beispiele | 18 |
| II.1.3 | Wärmeoeffizienten | 20 |
| II.1.4 | Adiabatengleichung | 20 |
| II.2 | Zweiter Hauptsatz | 21 |
| II.3 | Dritter Hauptsatz | 22 |

In diesem Kapitel wird die „historische“ Formulierung der phänomenologischen Thermodynamik, basierend auf ein paar Hauptsätzen, dargelegt. Der „Nullte Hauptsatz“, dessen Wichtigkeit für die Einführung des Begriffs der Temperatur lange nicht anerkannt blieb, wurde schon in § I.3.2 eingeführt. Hiernach werden die drei restliche Hauptsätze in Abschn. II.1 bis II.3 dargestellt und anhand von Beispielen illustriert.

Toy model in diesem Kapitel: klassisches ideales Gas ??

II.1 Erster Hauptsatz

Aus heutiger Sicht ist der sog. Erste Hauptsatz der Thermodynamik trivial und besagt „nur“, dass Energie in verschiedenen Formen — darunter Wärme — vorkommt, und eine Erhaltungsgröße ist. Als er allmählich aus experimentellen Ergebnissen kurz vor Mitte des 19. Jahrhunderts mehrfach durch Mayer^(a) (1841), Joule^(b) (1844) und Helmholtz^(c) (1847) entdeckt wurde, war Energieerhaltung aber noch keine wohl etablierte Tatsache. Bei der Formulierung des ersten Hauptsatzes spielt eine Zustandsgröße von thermodynamischen Systemen, die innere Energie, eine wichtige Rolle (§ II.1.1). In § II.1.2 werden ein paar erste Anwendungsbeispiele des Hauptsatzes vorgestellt. Aus dem Hauptsatz kann man mathematische Relationen zwischen einigen der Koeffizienten, die das Verhalten von (einfachen) Fluiden im thermodynamischen Gleichgewicht charakterisieren (§ II.1.3). Schließlich befasst sich § II.1.4 mit Systemänderungen ohne Wärmeaustausch.

II.1.1 Innere Energie

Jedem thermodynamischen System — egal ob im Gleichgewicht oder nicht — kann man eine Zustandsgröße zuordnen, die *innere Energie* U . Für ein isoliertes makroskopisches System ist sie einfach gleich der Gesamtenergie E relativ zum Bezugssystem, in welchem das System ruht — so dass es keine globale kinetische Translations- oder Rotationsenergie gibt. Dank der Annahme eines isolierten Systems trägt auch keine potentielle Energie in einem äußeren Potential zur Gesamtenergie bei.

Der physikalische Inhalt des *ersten Hauptsatzes der Thermodynamik* ist zweifach: zum einen handelt es sich um den allgemein geltenden *Energiesatz*; zum anderen wird Wärme als eine Ener-

^(a)R. MAYER, 1814–1878 ^(b)J. P. JOULE, 1818–1889 ^(c)H. (von) HELMHOLTZ, 1821–1894

gieform erklärt, die in diesem Energiesatz neben der üblichen mechanischen Arbeit berücksichtigt werden soll. In einer modernen Formulierung lautet der Hauptsatz:

Die innere Energie U eines isolierten Systems ist konstant.

Wenn ein nicht-isoliertes System mit fester Teilchenzahl eine von außen am System geleistete infinitesimale mechanische Arbeit δW sowie eine von außen zugeführte infinitesimale Wärme δQ empfängt, so ändert sich der Zustand des Systems in einen neuen Zustand. In dieser Änderung hängt die Summe

$$\delta W + \delta Q = dU$$

nur von Anfangs- und Endzustand ab, während δW und δQ separat vom Prozess abhängen.

(II.1a)

Für endliche zugeführte Arbeit W und Wärme Q , entsprechend einer Änderung des Zustands des Systems vom Anfangszustand A bis zum Endzustand B , wird Gl. (II.1a) zu

$$W + Q = U_B - U_A, \quad (\text{II.1b})$$

mit der inneren Energie U_A bzw. U_B des Systems im Anfangs- bzw. Endzustand.

mikroskopische Interpretation von U

II.1.2 Erste Beispiele

In diesem und dem nächsten Abschnitt werden einkomponentige Fluide mit fester Teilchenzahl im thermodynamischen Gleichgewicht betrachtet, die sich vollständig durch zwei der drei Variablen T , \mathcal{V} , \mathcal{P} charakterisieren lassen.

Außer im § II.1.2b wird angenommen, dass das Fluid in seinen Änderungen im mechanischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung bleibt, so dass die an ihm geleistete Arbeit durch das Integral von $\delta W = -\mathcal{P} d\mathcal{V}$ [Eq. (I.7a)] gegeben ist.

II.1.2a Sonderfälle

Isochore Transformation

Eine Zustandsänderung bei konstantem Volumen wird *isochor* genannt.

In diesem Fall leisten die Druckkräfte keine Arbeit, $W = 0$ so dass der erste Hauptsatz (II.1b) zu

$$Q_{\mathcal{V}} = U_B - U_A, \quad (\text{II.2})$$

wobei das tiefgestellte \mathcal{V} geschrieben wurde, um an das konstante Volumen während der Transformation zu erinnern.

Isobare Transformation

Eine Transformation bei konstantem Druck heißt *isobar*.

In dem Fall lässt sich die elementare Arbeit $-\mathcal{P} d\mathcal{V}$ sofort zwischen dem Anfangs- und dem Endzustand integrieren: $W = -\mathcal{P}(\mathcal{V}_B - \mathcal{V}_A)$. Dementsprechend lautet der erste Hauptsatz (II.1b)

$$\mathcal{P}(\mathcal{V}_A - \mathcal{V}_B) + Q_{\mathcal{P}} = U_B - U_A, \quad (\text{II.3})$$

mit jetzt einem tiefgestellten \mathcal{P} für den konstanten Druck. Dies lässt sich sofort in der Form

$$Q_{\mathcal{P}} = U_B + \mathcal{P}\mathcal{V}_B - U_A - \mathcal{P}\mathcal{V}_A \quad (\text{II.4})$$

umschreiben.

Jetzt kann man die Tatsache verwenden, dass der konstante Druck \mathcal{P} gleich sowohl dem Druck \mathcal{P}_A im Anfangszustand als jenem \mathcal{P}_B im Endzustand ist. Unter Einführung der *Enthalpie*

$$H \equiv U + \mathcal{P}\mathcal{V}, \quad (\text{II.5})$$

die offensichtlich wie U , \mathcal{P} und \mathcal{V} eine Zustandsgröße ist, nimmt Gl. (II.4) die kürzere Form

$$Q_{\mathcal{P}} = H_B - H_A \tag{II.6}$$

an.

Bemerkung: Laut Gl. (II.2) und (II.6) hängt die in isochoren oder isobaren Änderungen ausgetauschte Wärme nur von den Endpunkten der Transformation ab.

Die Trajektorie im \mathcal{P} - \mathcal{V} -Diagramm ist aber wegen der Bedingung eines konstanten Volumens bzw. Drucks nicht ganz beliebig.

Kreisprozesse

Im Fall eines Kreisprozesses führt Gl. (II.1b) mit $A = B$ sofort zu

$$W + Q = 0, \tag{II.7}$$

d.h. die dem System zugeführten Arbeit und Wärme sind in Betrag gleich groß.

Bemerkungen:

* Für Gl. (II.7) ist die Annahme, dass das System im mechanischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung ist, irrelevant. Sie wird nur wichtig, wenn man versucht, die Arbeit W explizit zu berechnen (wie z.B. in § ??).

* Aus $\Delta U = 0$ bei Kreisprozessen folgt, dass es keine periodisch arbeitende Maschine (Motor, Kühlschrank. . .) geben kann, die nur Energie abgibt — kein „Perpetuum mobile erster Art“: jede Maschine soll so viele Energie (egal ob Arbeit oder Wärme) der Umgebung entziehen, wie sie ihr abgibt.

II.1.2b Joule–Gay-Lussac-Versuch

Im zuerst (1807) von Gay-Lussac^(d) und später sorgfältiger (und genauer) von Joule^(e) (1845) durchgeführten Versuch kann sich ein Gas in ein vorher leeres Volumen ausdehnen, wie in Abb. II.1 vereinfacht dargestellt wird.

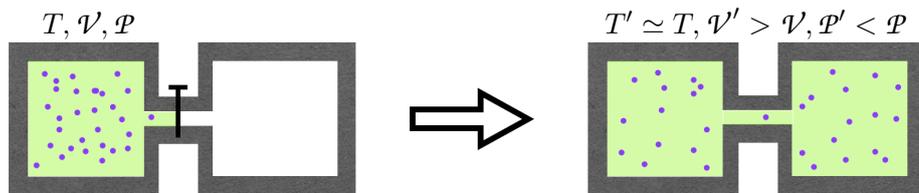


Abbildung II.1 – Darstellung der Ausdehnung eines Gases in ein leeres Volumen (Joule–Gay-Lussac-Versuch).

Im Anfangszustand befindet sich das Gas im thermodynamischen Gleichgewicht bei der Temperatur T in einem Behälter mit Volumen \mathcal{V} , der von einem zweiten getrennt ist, in dem Vakuum herrscht. Die zwei Behälter (Gesamtvolumen \mathcal{V}') sind isoliert von der Umgebung. Die Hemmung zwischen den Behältern wird entfernt — die dabei am System geleistete Arbeit soll vernachlässigbar klein sein —, so dass sich das Gas in das ganze Volumen ausdehnen kann. Schnell erreicht es einen neuen Gleichgewichtszustand mit einer Temperatur T' , die (fast) die gleiche ist wie vor der Ausdehnung: $T' \simeq T$.

Um die genaue physikalische Bedeutung dieses Ergebnisses nachzuvollziehen, soll man den ersten Hauptsatz für die Zustandsänderung des Gases berücksichtigen. Zum einen ist die zugeführte Wärme per Annahme Null: eine solche Transformation mit $Q = 0$ heißt *adiabatisch*.

^(d)L.-J. GAY-LUSSAC, 1778–1850 ^(e)J. P. JOULE, 1818–1889

Zum anderen verschwindet ebenfalls die am Gas geleistete Arbeit, $W = 0$. Hier muss man vorsichtig sein und auf die Form (I.6) der infinitesimalen Arbeit: das Gas ist nämlich nicht im mechanischen Gleichgewicht mit dem Vakuum, das keine Kraft übt, im ursprünglich leeren Behälter. Dementsprechend muss man explizit den von außen geübten Druck \mathcal{P}_{ext} benutzen, der hier aber Null ist, woraus $W = 0$ folgt.

Insgesamt ergibt sich also $W + Q = 0$, d.h. die innere Energie des Gases ändert sich nicht im Prozess: $\Delta U = 0$.

Schreibt man jetzt U als Funktion der Zustandsvariablen T und \mathcal{V} — in der Transformation bleibt die Teilchenzahl erhalten —, und demzufolge das totale Differential

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mathcal{V},N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{V}}\right)_{T,N} d\mathcal{V}, \quad (\text{II.8})$$

so bedeutet $\Delta U = 0$ bei (fast) konstanter Temperatur und fester Teilchenzahl, dass die innere Energie nicht — eigentlich, sehr wenig — vom Volumen \mathcal{V} abhängt, d.h. U kann nur von T und N abhängen.

Im Modell des idealen Gases (s. Abschn. ??) wird postuliert, dass sich U als Funktion von nur T und N ausdrücken lässt.

Bemerkung: Die Zustandsänderung des Gases im Joule–Gay-Lussac-Versuch ist offensichtlich irreversibel!