

**Einführung
in die
Theoretische Physik**

**Thermodynamik II
Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik**

Siegfried Petry

Fassung vom 25. November 2011

Inhalt:

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

| | |
|---|-----------|
| 1 Was besagt der 1. Hauptsatz? | 2 |
| 2 Die innere Energie eines Systems | 2 |
| 3 Die innere Energie des idealen Gases – Die Versuche von Gay-Lussac und von Joule-Thomson | 3 |
| 4 Die Arbeit der äußeren Kräfte bei der Kompression eines Gases | 6 |
| 5 Die spezifische Wärmekapazität von Gasen | 8 |
| 6 Die Energiefunktion für das ideale Gas und für reale Gase | 11 |
| 7 Die Enthalpie | 13 |
| 8 Adiabatische Zustandsänderungen | 13 |
| 8.1 Adiabatische Zustandsänderungen des idealen Gases | 14 |
| 8.2 Adiabatische Expansion realer Gase | 15 |

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik (Energieerhaltungssatz)

1 Was besagt der 1. Hauptsatz?

1. Wärme ist eine Form von Energie. Gewinnt man Wärme durch Aufwendung mechanischer Arbeit oder wandelt man Wärme vollständig in mechanische Arbeit um, so geschieht dies nach einem festen »Umwandlungskurs«: $1 \text{ kcal} = 4,187 \text{ kJ}$. (Nach internationaler Übereinkunft werden daher auch Wärmemengen nur noch in Joule angegeben.)

2. Die Gesamtenergie eines abgeschlossenen Systems (das ist ein System von Körpern, das mit seiner Umgebung keine Energie austauscht) ist konstant. – Dieser Satz mag wie ein Zirkelschluss oder eine Tautologie klingen, er will jedoch sagen, dass Energie weder aus dem Nichts entstehen, noch spurlos verschwinden kann. Die Gesamtenergie des Systems setzt sich zusammen aus Wärmeenergie, mechanischer und elektromagnetischer Energie (wozu auch die chemische Energie gehört), sowie aus der Energie, die seiner Masse entspricht. (Da sich bei den im Folgenden behandelten thermodynamischen Prozessen weder die chemische noch die Massenenergie ändert, bleiben diese Energieformen unberücksichtigt.)

3. Daraus folgt: Wegen der Konstanz der Energie eines abgeschlossenen Systems ist es nicht möglich, eine Maschine zu konstruieren, die fortwährend Arbeit verrichtet, ohne Energie aus einer externen Quelle zu beziehen (»Perpetuum mobile 1. Art«).

Der 1. Hauptsatz ist ein nicht beweisbarer Grundsatz – ein Axiom –, dessen Verlässlichkeit darauf gründet, dass noch nie eine Ausnahme beobachtet wurde.

2 Die innere Energie eines Systems

Die Summe der in einem System enthaltenen Energien bezeichnen wir als seine innere Energie U .

Betrachten wir eine beliebige Zustandsänderung einer Substanz (eines »Systems«) von einem Punkt A im pV -Diagramm zu einem Punkt B. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Substanz dem Allgemeinen Gasgesetz gehorcht oder nicht. Zu jedem Punkt des pV -Diagramms gehört eine bestimmte Temperatur, die zusammen mit p und V den Zustand des Systems und damit auch seine innere Energie bestimmt. Im Punkt A habe das System die innere Energie U_A , im Punkt B die innere Energie U_B . Wird das System durch eine Zustandsänderung, zum Beispiel durch Zufuhr oder Entzug von Wärme oder Arbeit vom Punkt A zum Punkt B gebracht, so muss dabei von außen die Energie $\Delta U_1 = U_B - U_A$ aufgebracht werden, die positiv oder negativ sein kann. Da U_A und U_B feste Größen sind, die nur von der Lage der Punkte A und B im Zustandsdiagramm abhängen, muss ΔU_1 vom Weg unabhängig sein, auf dem das System von A nach B gebracht wird. Wird danach das System von B wieder zurück nach A gebracht, ist die dabei aufzuwendende Energie $\Delta U_2 = U_A - U_B = -\Delta U_1$. Daraus folgt weiter: Führt man mit dem System eine beliebige Anzahl von Zustandsänderungen durch, die im pV -Diagramm eine geschlossene Linie bilden, dann wird dabei dem System insgesamt keine Energie zugeführt oder entzogen.

Die innere Energie U hat also die Eigenschaft einer Potentialfunktion, wie sie vom Gravitationsfeld und vom elektrischen Feld her bekannt ist.

In der Funktionsgleichung $U = U(p, V)$ kann jede der beiden Zustandsgrößen p und V durch die jeweils andere und durch T ausgedrückt werden. Daher ist sowohl

$$U = U(p, V) \text{ als auch } U = U(p, T) \text{ und } U = U(V, T).$$

Da die innere Energie eines Systems durch zwei Zustandsgrößen des Systems eindeutig bestimmt ist, nennen wir sie eine **Zustandsfunktion** des Systems.

Weil U von keinen weiteren Größen abhängt, sind die Differentiale

$$dU = \frac{\partial U}{\partial p} dp + \frac{\partial U}{\partial V} dV,$$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial p} dp + \frac{\partial U}{\partial T} dT,$$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial T} dT$$

vollständige Differentiale.

Der 1. Hauptsatz besagt nun, dass die Änderung ΔU der inneren Energie eines Systems bei Zufuhr von Wärmeenergie Q und mechanischer Arbeit gleich der Summe von Q und W ist:

$$\Delta U = Q + W, \tag{1a}$$

wobei **vom System aufgenommenen Energien positiv zu zählen sind, abgegebene Energien negativ**. Gleichung 1a gilt als die mathematische Formulierung des 1. Hauptsatzes. Wegen der Symmetrie wird die Gleichung oft in der Form

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \tag{1b}$$

geschrieben, obwohl es sich bei ΔQ und ΔW gar nicht um Differenzen handelt. (Man könnte ΔQ und ΔW allenfalls deuten als Veränderung der dem System insgesamt zugeführten Wärme bzw. Arbeit, wobei diese Größen selbst nicht bekannt sein müssen.) Manchmal ist es auch erwünscht oder gar notwendig, statt der Differenzgleichung 1b eine Differentialgleichung zu haben. Dies ist ohne Weiteres möglich, da nach mathematischen Vereinbarungen für die Differentiale der unabhängigen Variablen gilt:

$$\Delta Q \equiv dQ \text{ und } \Delta W \equiv dW.$$

Da hier eine lineare Funktion vorliegt, ist auch die Differenz der abhängigen Variablen mit ihrem Differential identisch, sodass also gilt

$$dU = dQ + dW. \tag{1c}$$

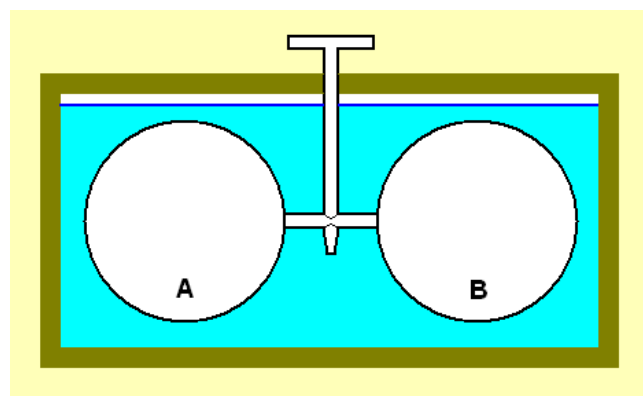
3 Die innere Energie des idealen Gases – Die Versuche von GAY-LUSSAC und von JOULE-THOMSON

Zu den wesentlichen Eigenschaften des (fiktiven) idealen Gases gehört, dass seine Moleküle – außer bei Zusammenstößen – keine Kräfte aufeinander ausüben. Daher sollte die innere Energie des idealen Gases vom Abstand seiner Moleküle und damit von seinem Volumen unabhängig sein.

Die experimentelle Überprüfung dieser Folgerung scheint zunächst daran zu scheitern, dass es in der Realität das ideale Gas nicht gibt. Da aber reale Gase mit zunehmender Entfernung von ihrem Kondensationspunkt sich in ihrem Verhalten asymptotisch dem Verhalten des idealen Gases nähern, sollte durch Extrapolation aus dem Verhalten realer Gase eine Aussage über die innere Energie des idealen Gases gewonnen werden können.

Es gibt zwei klassische Versuche zum (angeblichen oder tatsächlichen) Nachweis der Unabhängigkeit der inneren Energie des idealen Gases von seinem Volumen. Um den nicht seltenen Verwechslungen und Verwirrungen entgegenzuwirken, beschreibe und diskutiere ich diese beiden Versuche ausführlicher.

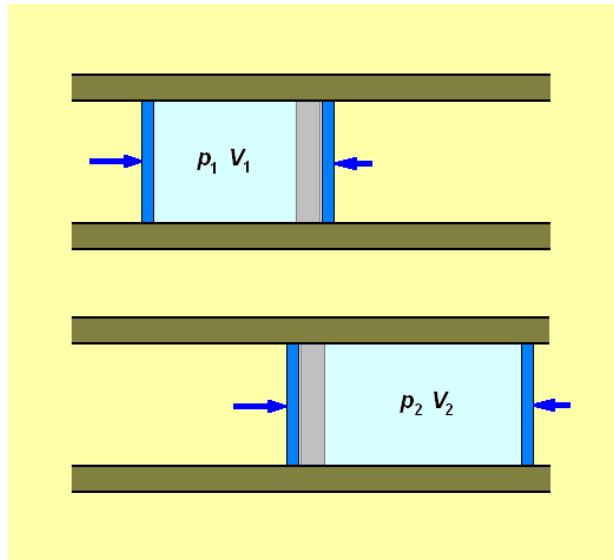
1. Beim Überströmversuch von GAY-LUSSAC (um 1820) wurden zwei Glasgefäße A und B, die durch ein Rohr mit Hahn verbunden waren, in ein als Kalorimeter gedachtes Wasserbad getaucht, das wärmeisoliert war.



Das Gefäß A war zunächst mit Luft gefüllt, das Gefäß B evakuiert. Nach dem Öffnen des Hahns dehnte sich die Luft auf etwa das doppelte Volumen aus. Das Wasser des Kalorimeters zeigte dabei keine Temperaturänderung. GAY-LUSSAC schloss daraus, dass die innere Energie der Luft (also eines realen Gases) nicht vom Volumen abhängt; anderenfalls hätte eine Abkühlung eintreten müssen.

Aus heutiger Sicht war die Versuchsanordnung für ihren Zweck völlig unbrauchbar und der aus den Beobachtungen gezogene Schluss falsch. Da die Masse des Wassers sehr groß gegenüber der des Gases war und die spezifische Wärmekapazität von Wasser etwa viermal so groß ist wie die von Luft, hätte selbst eine beträchtliche Temperaturänderung des Gases sich nicht messbar auf die Temperatur des Wassers ausgewirkt. (Versuche zum Nachweis eines Null-Effekts sind ohnehin immer heikel.) Was GAY-LUSSAC bei dem Versuch tatsächlich hätte beobachten können, wäre das Verhalten eines Gases bei isothermer Volumenänderung gewesen: Das Wasserbad hat nämlich dem Gas seine eigene, praktisch konstante Temperatur aufgezwungen. GAY-LUSSAC hätte also mit einem zusätzlichen Druckmesser das BOYLE-MARIOTTE-Gesetz bestätigen können – mehr nicht. Dennoch galt dieser Versuch noch lange als Beweis für die Unabhängigkeit der inneren Energie des idealen Gases von seinem Volumen – und muss noch heute manchmal dafür herhalten.

2. Beim Versuch von JOULE-THOMSON (ab 1852) wurde dieser Mangel der Versuchsanordnung vermieden. Ebenso vermieden wurde das Auftreten von turbulenten Strömungen im Gas, das sich dadurch abkühlt (innere Energie wird in Bewegungsenergie der Gasströmung verwandelt). Man müsste dann erst eine Weile warten, bis das Gas zur Ruhe gekommen ist und wieder seine »richtige« Temperatur angenommen hat.



Die Versuchsanordnung besteht aus einem wärmeisolierten Zylinder, der in der Mitte durch eine Schicht gepresster Watta geteilt wird. Das Gas befindet sich zunächst im linken Teil. Es hat das Volumen V_1 und den Druck p_1 . Durch eine Kraft F_1 auf den linken Kolben wird ein Druck erzeugt, der um ein Winziges höher als p_1 ist. Dadurch wird das Gas sehr langsam (»quasi-stationär«) durch die Watta hindurchgepresst. Eine auf den Kolben im rechten Teil wirkende Kraft erzeugt einen Druck p_2 , der deutlich kleiner als p_1 ist.

Am Ende ist die ganze Gasmenge durch die Watta hindurchgetreten; sie hat nun das Volumen $V_2 > V_1$. Die Temperatur wurde mit Thermoelementen recht genau gemessen.

Der Zweck dieses Versuches war zunächst der Nachweis der Abkühlung *realer* Gase bei adiabatischer Expansion, d. h. bei Ausdehnung ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung. Dieser dabei tatsächlich beobachtete Effekt, der auf der gegenseitigen Anziehung der Moleküle des realen Gases beruht, heißt seither JOULE-THOMSON-Effekt. Er wurde erstmals 1895 von LINDE zur Verflüssigung von Luft benutzt.

Der Versuch wurde bei Zimmertemperatur mit verschiedenen Gasen von unterschiedlichen Drucken durchgeführt. Das Ergebnis war eine geringfügige Temperaturabnahme (außer bei Wasserstoff, dessen Temperatur zunahm). Zu beobachten war ferner, dass die Temperaturabnahme umso kleiner war, je weiter das benutzte Gas von seinem Kondensationspunkt entfernt war. Nun ist bekannt, dass sich reale Gase dem Verhalten des idealen Gases umso mehr nähern, je weiter sie von ihrem Kondensationspunkt entfernt sind. So kann aus den Ergebnissen geschlossen werden, dass sich das ideale Gas bei dem Versuch nicht abkühlen würde.

Im Fall des idealen Gases wäre dann wegen $T = \text{konst.}$ nach dem Gesetz von BOYLE-MARIOTTE:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2.$$

Nun ist aber das Produkt $p_1 V_1$ gleich der Arbeit W_1 , welche die am linken Kolben wirkende Kraft am Gas verrichtet, und das Produkt $-p_2 V_2$ ist gleich der (negativen) Arbeit W_2 , welche die am rechten Kolben wirkende Kraft am Gas verrichtet. Folglich ist

$$W_1 = -W_2 \quad \text{oder} \quad W_1 + W_2 = 0.$$

Beweis: Es ist

$$F_1 = p_1 A \quad \text{und daher} \quad W_1 = F_1 s_1 = p_1 A s_1 = p_1 V_1,$$

wobei A der Zylinderquerschnitt und s_1 die Verschiebung des linken Kolbens bedeuten. Analog findet man

$$W_2 = -F_2 s_2 = -p_2 A s_2 = -p_2 V_2.$$

Es ist also die von außen am Gas verrichtete Arbeit $\Delta W = 0$. Wegen der Wärmeisolierung ist auch $\Delta Q = 0$ und somit auch $\Delta U = 0$. Bei der Volumenänderung ist also die innere Energie des idealen Gases unverändert geblieben. Folglich gilt:

Die innere Energie einer konstanten Menge des idealen Gases ist von seinem Volumen unabhängig.

4 Die Arbeit der äußeren Kräfte bei der Kompression eines Gases

Da die Gestalt des Gefäßes, in dem das Gas eingeschlossen ist, keine Auswirkung auf seine Zustandsgrößen hat, können wir uns die Aufgabe dadurch erleichtern, dass wir uns das Gas in ein zylindrisches Gefäß mit beweglichem Kolben eingeschlossen denken.

Auf den Kolben der Fläche A wirke von außen die Kraft F ein, die der Druckkraft des Gases $F_p = p A$ das Gleichgewicht hält. Bei einer geringfügigen (und daher vernachlässigbaren) Erhöhung der äußeren Kraft wird das Gas langsam (»quasi-statisch«) komprimiert. Die äußere Kraft werde dabei ständig der sich möglicherweise ändernden Druckkraft des Gases angepasst.

Das Differential der von außen am Gas verrichteten Arbeit ist dann

$$dW = F ds = p A ds = -p dV.$$

Dabei ist $F = p A$ und $A ds = -dV$, da bei positivem ds das Volumen abnimmt und daher ΔV negativ ist. Durch Integration der Gleichung erhält man

$$W_{1,2} = -\int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

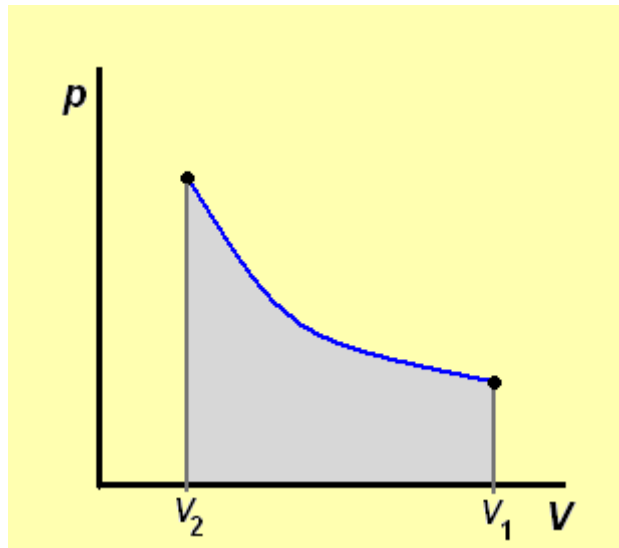
Zur Berechnung des bestimmten Integral muss p als Funktion von V bekannt sein: $p = p(V)$. Für eine isobare Kompression ($p = \text{konstant}$) ergibt sich

$$W_{1,2} = -p(V_2 - V_1) = p(V_1 - V_2).$$

Bei einer Kompression ist $V_1 > V_2$ und daher $W_{1,2} > 0$, bei einer Expansion ist $W_{1,2} < 0$.

Aus der Integralrechnung ist bekannt, dass der Wert des bestimmten Integral gleich der Fläche $A_{1,2}$ unter der Kurve ist, die bei der Zustandsänderung durchlaufen wird.

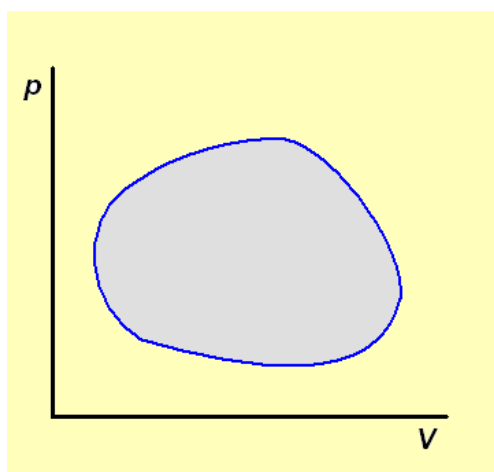
$$\int_{V_1}^{V_2} p dV = A_{1,2} = -W_{1,2}$$



Wird die Kurve von rechts nach links durchlaufen (Kompression), ist die Fläche negativ und die Arbeit der äußeren Kräfte positiv. Wird die Kurve von links nach rechts durchlaufen (Expansion), ist die Fläche positiv und die Arbeit der äußeren Kräfte negativ.

Wie man sofort erkennt, ist die Fläche und damit auch die Arbeit vom Weg abhängig, auf dem die Zustandsänderung vorgenommen wird. Der Grund dafür ist leicht einzusehen: Läuft der Weg durch einen Bereich hoher Drucke (also weiter oben), ist in dem Integranden $p dV$ der eine Faktor und damit auch das Produkt größer.

Nimmt man mit dem Gas eine Zustandsänderung längs einer geschlossenen Kurve vor, so ist die dabei vom Gas verrichtete Arbeit keineswegs null, sondern – wie man sich leicht klar machen kann – dem Betrag nach gleich der von der geschlossenen Kurve umfassten Fläche.



Wird bei der Zustandsänderung die Kurve rechts herum (also im Uhrzeigersinn) durchlaufen, ist die am Gas verrichtete Arbeit negativ, anderenfalls positiv.

5 Die spezifische Wärmekapazität von Gasen

Mit dem 1. Hauptsatz können wir nun auch den Unterschied zwischen den spezifischen Wärmekapazitäten c_p und c_v der Gase genauer untersuchen.

In der Thermodynamik ist es nützlich und daher auch üblich, die spezifischen Wärmekapazitäten nicht für die Masse 1 kg, sondern für die Stoffmenge 1 mol anzugeben, d. h. die pro Grad Temperaturerhöhung benötigte Wärmemenge nicht durch die Masse m , sondern durch die Stoffmenge n zu dividieren. Um Verwechslungen sicher zu vermeiden, kennzeichne ich diese »molaren spezifischen Wärmekapazitäten« (früher unkorrekterweise »Molwärmen« genannt) durch einen zusätzlichen Index m . Ihre genauen Definitionen lauten dann:

Molare spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$c_{v, m} = \frac{1}{n} \lim_{\Delta Q \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_v \quad (2)$$

Molare spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck

$$c_{p, m} = \frac{1}{n} \lim_{\Delta Q \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p \quad (3)$$

Dabei ist n die Stoffmenge des Gases.

1. Die molare spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen

Nach dem 1. Hauptsatz ist $\Delta Q = \Delta U - \Delta W$, wobei ΔW wegen $V = \text{konstant}$ gleich null ist. Also ist

$$c_{v, m} = \frac{1}{n} \lim_{\Delta Q \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_v = \frac{1}{n} \lim_{\Delta U \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_v = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{dU}{dT} \right)_v.$$

Wegen

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV \quad \text{und} \quad dV = 0 \quad \text{wird} \quad \left(\frac{dU}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

und somit

$$c_{v, m} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v. \quad (4)$$

Dieses Ergebnis ist im Grunde trivial. Es besagt nichts anderes als dass bei isochorer Erwärmung die innere Energie um die zugeführte Wärme erhöht wird. Dies gilt übrigens wegen ihrer geringen Volumenausdehnung bei Erwärmung ganz allgemein auch für Flüssigkeiten und Festkörper.

2. Molare spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck

Aus $\Delta Q = \Delta U - \Delta W$ folgt hier wegen $p = \text{konstant}$

$$\Delta Q = \Delta U - p \Delta V$$

und

$$c_{p,m} = \frac{1}{n} \lim_{\Delta Q \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p = \frac{1}{n} \lim_{\Delta Q \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U + p \Delta V}{\Delta T} \right)_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dU + p dV}{dT} \right)_p.$$

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

$$c_{p,m} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = c_{V,m} + \frac{1}{n} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

woraus folgt

$$c_{p,m} - c_{V,m} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Für das ideale Gas vereinfacht sich die Gleichung, weil seine innere Energie vom Volumen unabhängig ist und daher

$$\frac{\partial U}{\partial V} = 0.$$

Somit gilt für das **ideale Gas**:

$$c_{p,m} - c_{V,m} = \frac{1}{n} p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Aus dem Allgemeinen Gasgesetz in der Form

$$pV = n R_m T$$

folgt

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{n R_m}{p},$$

und damit ergibt sich schließlich

$$c_{p,m} - c_{V,m} = R_m. \quad (5)$$

Für ein reales Gas greifen wir zur Berechnung von $c_{p,m} - c_{V,m}$ auf die allgemein gültige Gleichung

$$c_{p,m} - c_{V,m} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

zurück. Bei realen Gasen ist die innere Energie U auch vom Volumen abhängig (und daher ist der erste Term in der Klammer nicht gleich null), weil zwischen den Molekülen Anziehungskräfte (»Kohäsionskräfte«) wirken. Wenn das Gas sich ausdehnt, muss es gegen diese Kräfte Arbeit verrichten. Dabei wächst der mittlere Abstand der Moleküle, und ihre potentielle Energie nimmt zu. Die Expansionsarbeit wird also in innere potentielle Energie umgesetzt. Der »Binnendruck«, gegen den diese Arbeit zu verrichten ist, beträgt bei einem Van-der-WAALS-Gas $n^2 a/V^2$. Bei einer Volumenzunahme ΔV ist daher von den inneren Kräften die Arbeit

$$\Delta W \approx dW = p \Delta V = \frac{n^2 a}{V^2} \Delta V \equiv \frac{n^2 a}{V^2} dV$$

zu verrichten. Wir nehmen nun – was durchaus plausibel ist – an, die gesamte innere Energie U eines realen Gases wäre die Summe aus einem nur von der Temperatur abhängigen Anteil U_1 und aus einem nur vom Volumen abhängigen Anteil U_2 :

$$U = U_1(T) + U_2(V).$$

Der erste Summand ist die dem Wärmegehalt entsprechende Energie, der zweite Summand ist die »innere potentielle Energie« der Moleküle.

Das vollständige Differential der inneren Energie U ist dann

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV = \frac{dU_1}{dT} dT + \frac{dU_2}{dV} dV.$$

Der erste Summand in dieser Gleichung ist die Zunahme der inneren Energie infolge der Temperaturerhöhung dT , der zweite Summand die Zunahme der inneren Energie durch die Volumenzunahme dV .

Demnach ist dU_2 gleich dem oben berechneten Differential dW der Expansionsarbeit:

$$dU_2 = dW = \frac{n^2 a}{V^2} dV.$$

Also ist

$$c_{p,m} - c_{v,m} = \frac{1}{n} \left(\frac{n^2 a}{V^2} + p \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Aus der Van-der-WAALS-Gleichung

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = n R_m T$$

berechnen wir für $p = \text{konstant}$ die partielle Ableitung $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$:

$$-2 \frac{n^2 a}{V^3} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p (V - nb) + \left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = n R_m,$$

woraus folgt

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{n R_m}{p + \frac{n^2 a}{V^2} - \frac{2n^2 a}{V^3} (V - nb)}.$$

Damit wird

$$c_{p,m} - c_{v,m} = \frac{1}{n} \left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) \frac{n R_m}{p + \frac{n^2 a}{V^2} - \frac{2n^2 a}{V^3} (V - nb)},$$

oder

$$c_{p,m} - c_{v,m} = \frac{R_m}{1 - \frac{2n^2 a}{V^3} \frac{V - nb}{p + \frac{n^2 a}{V^2}}}.$$

Der Term

$$p + \frac{n^2 a}{V^2}$$

ist nach der Zustandsgleichung gleich

$$\frac{n R_m T}{V - nb}.$$

Damit wird

$$c_{p,m} - c_{v,m} = \frac{R_m}{1 - \frac{2n^2 a}{V^3} \frac{(V - nb)^2}{n R_m T}}. \quad (6)$$

Vernachlässigt man den Term nb gegenüber V , so erhält man als Näherung

$$c_{p,m} - c_{v,m} \approx \frac{R_m}{1 - \frac{2na}{V R_m T}} \approx R_m \left(1 + \frac{2na}{V R_m T} \right) = R_m \left(1 + \frac{2a}{V_m R_m T} \right), \quad (7)$$

wobei $V_m = V/n$ das molare Volumen ist.

6 Die Energiefunktion für das ideale Gas und für reale Gase

Das totale Differential der Funktion $U = U(V, T)$ ist

$$dU = \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial T} dT.$$

1. Für das ideale Gas ist

$$\frac{\partial U}{\partial V} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial U}{\partial T} = n c_{v,m},$$

und somit

$$dU = n c_{v,m} dT$$

und

$$U_T = \int_0^T n c_{V,m} dT + U_0.$$

Dabei ist U_0 die innere Energie des Gases für $T = 0$, die in der Thermodynamik gleich null gesetzt wird. (Tatsächlich besitzt das Gas dann nur noch die Energie, die seiner Masse entspricht. Solange keine chemischen Reaktionen und keine Kernreaktionen stattfinden, ändert sich diese nicht. Sie kann daher außer Betracht bleiben.) Setzt man außerdem $c_{V,m} = \text{konstant}$, so wird

$$U_T = n c_{V,m} T. \quad (8)$$

2. Für ein reales Gas setzen wir wieder

$$U = U_1(T) + U_2(V).$$

Dann ist (wie beim idealen Gas)

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{dU_1}{dT} = n c_{V,m}.$$

Die partielle Ableitung von U nach V dagegen ist jetzt nicht null, sondern

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{dU_2}{dV} = \frac{n^2 a}{V^2},$$

woraus durch Integrieren folgt

$$U_2(V) = -\frac{n^2 a}{V} + C.$$

Damit wird

$$U_T = \int_0^T n c_{V,m} dT + U_2(V) + U_0 = \int_0^T n c_{V,m} dT - \frac{n^2 a}{V} + U_0 + C.$$

Wenn die spezifische Wärmekapazität $c_{V,m}$ von der Temperatur unabhängig ist, was praktisch für alle Gase (außer Wasserstoff) bis ca. 1000 K zutrifft, dann ist

$$U_T = n c_{V,m} T - \frac{n^2 a}{V} + U_0 + C.$$

Wir vereinbaren wieder, dass die gesamte innere Energie U der Substanz am absoluten Nullpunkt gleich null sein soll; also $U_{T=0} = U_0 = 0$. Dann muss

$$C = \frac{n^2 a}{V_0}$$

sein, wobei V_0 das Volumen der Substanz am absoluten Nullpunkt ist. Dieses ist praktisch gleich dem Volumen V_F der Substanz, nachdem das Gas zur Flüssigkeit kondensiert ist.

Damit ergibt sich schließlich

$$U_T = U = n c_{V,m} T - \frac{n^2 a}{V} + \frac{n^2 a}{V_F} = n c_{V,m} T + n^2 a \left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V} \right). \quad (9)$$

7 Die Enthalpie

Führt man den JOULE-THOMSON-Versuch mit einem realen Gas aus, dann ändert sich dabei dessen Temperatur und damit auch seine innere Energie U . Diese sei zu Beginn U_1 , danach U_2 . Vom linken Kolben wird die Arbeit $p_1 V_1$ aufgewendet, während das Gas am rechten Kolben die Arbeit $p_2 V_2$ verrichtet. Da kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet, muss nach dem 1. Hauptsatz die Änderung der inneren Energie gleich der Differenz der beiden Arbeiten sein:

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

oder

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1.$$

Also: Bei einem realen Gas bleibt beim JOULE-THOMSON-Versuch nicht die innere Energie U konstant, sondern die Summe $U + pV$. Diese Summe wird Enthalpie H genannt.

$$\text{Enthalpie } H = U + pV. \quad (10)$$

Das Produkt pV wird in diesem Zusammenhang **Verdrängungsarbeit** genannt.

Da U eine Zustandsfunktion des Gases ist (d. h. nur von den Zustandsgrößen des Gases abhängt) und p und V selbst Zustandsgrößen sind, ist auch die Enthalpie nur von diesen Zustandsgrößen abhängig.

Also ist auch die Enthalpie eine Zustandsfunktion des Gases.

8 Adiabatische Zustandsänderungen

Adiabatische Zustandsänderungen eines Systems sind solche, bei denen kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet. (Adiabatisch bedeutet »nicht hindurchtretend«.) Eine adiabatische Zustandsänderung kann dadurch verwirklicht werden, dass man entweder das System vollständig gegen Wärmeaustausch isoliert (was natürlich nur angenähert möglich ist) oder aber die Zustandsänderung so schnell ablaufen lässt, dass dem System keine Zeit für einen nennenswerten Wärmeaustausch mit der Umgebung bleibt. Zum Beispiel sind die Zustandsänderungen (Druck- und Volumenänderungen) eines Mediums beim Durchgang einer Schallwelle adiabatisch.

Aus Gleichung 2 (Differentialform des 1. Hauptsatzes)

$$dU = dQ + dW$$

folgt mit $dQ = 0$ und $dW = -p dV$ sofort die **Differentialgleichung adiabatischer Zustandsänderungen**

$$dU + p dV = 0.$$

Wenn U durch p und V ausgedrückt wird, erhält man die Gleichung einer Kurvenschar im pV -Diagramm, die **Adiabaten** genannt wird.

8.1 Adiabatische Zustandsänderungen des idealen Gases

Aus der Energiefunktion des idealen Gases ergibt sich

$$dU = n c_V dT,$$

und aus dem Allgemeinen Gasgesetz

$$pV = n R_m T$$

folgt

$$dT = \frac{p dV + V dp}{n R_m} = \frac{p dV + V dp}{n(c_{p,m} - c_{v,m})},$$

und somit

$$dU = n c_V dT = n c_{v,m} \frac{p dV + V dp}{n(c_{p,m} - c_{v,m})} = \frac{p dV + V dp}{\frac{c_{p,m}}{c_{v,m}} - 1}.$$

Andererseits ist

$$dU = -p dV,$$

also

$$-p dV = \frac{p dV + V dp}{\frac{c_{p,m}}{c_{v,m}} - 1},$$

woraus nach einfachen Umformungen schließlich folgt

$$\frac{c_{p,m}}{c_{v,m}} \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0.$$

Mit der Abkürzung

$$\frac{c_{p,m}}{c_{v,m}} = \kappa \quad (\text{lies: kappa})$$

ergibt die Integration

$$\kappa \ln V + \ln p = \text{konstant}$$

und schließlich

$$pV^\kappa = \text{konstant.} \quad (11)$$

Wegen $c_{p,m} > c_{v,m}$ ist $\kappa > 1$. Die Graphen der Funktion (die »Adiabaten«) verlaufen also im pV -Diagramm steiler als die Isothermen mit der Gleichung $pV = \text{konstant}$.

Indem man in der obigen Gleichung mit Hilfe der Allgemeinen Zustandsgleichung jeweils eine der beiden Variablen durch T ersetzt, erhält man die Gleichungen

$$TV^{\kappa-1} = \text{konstant} \quad \text{und} \quad Tp^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} = \text{konstant.} \quad (12) \text{ und } (13)$$

8.2 Adiabatische Expansion realer Gase

Die gedrosselte adiabatische Expansion realer Gase, wie sie beim Versuch von JOULE und THOMSON vorgenommen wird, hat in Kühlmaschinen große technische Bedeutung gewonnen.

Die innere Energie eines realen Gases ist (siehe S. 13)

$$U = n c_{V,m} T + n^2 a \left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V} \right).$$

Für den Druck p gilt nach der Van-der-WAALS-Gleichung

$$p = \frac{n R_m T}{V - n b} - \frac{n^2 a}{V^2}.$$

Folglich ist seine Enthalpie

$$H = U + pV = n c_{V,m} T + n^2 a \left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V} \right) + \left(\frac{n R_m T}{V - n b} - \frac{n^2 a}{V^2} \right) V,$$

woraus folgt:

$$\begin{aligned} dH &= n c_{V,m} dT + dV + \frac{n R_m V}{V - n b} dT - \frac{n R_m T V}{(V - n b)^2} dV + \frac{n R_m}{V - n b} dV + \frac{n^2 a}{V^2} dV \\ &= \left(n c_{V,m} + \frac{n R_m V}{V - n b} \right) dT + \left(\frac{2 n^2 a}{V^2} - \frac{n R_m T V}{(V - n b)^2} \right) dV \end{aligned}$$

und

$$\Delta H \approx \left(n c_{V,m} + \frac{n R_m V}{V - n b} \right) \Delta T + \left(\frac{2 n^2 a}{V^2} - \frac{n R_m T V}{(V - n b)^2} \right) \Delta V.$$

Vernachlässigt man $n b$ gegen V und setzt näherungsweise $c_{V,m} + n R_m = c_{p,m}$, so erhält man wegen $\Delta H = 0$ (siehe Seite 13) schließlich

$$\Delta T \approx \frac{n(R_m b T - 2a)}{c_{p,m} V^2} dV.$$

Die auftretende Veränderung der Gastemperatur ist also proportional zu ΔV (und damit auch proportional zu Δp); außerdem unterliegt sie zwei entgegengesetzt wirkenden Einflüssen: Die Anziehung der Moleküle, die sich in a ausdrückt, bewirkt bei der Ausdehnung eine Abkühlung, da ja gegen diese Anziehungskräfte Arbeit verrichtet werden muss. Im Gegensatz dazu bewirkt die Verminderung des effektiven Volumens durch das Eigenvolumen der Moleküle (das sich durch b ausdrückt) eine Erwärmung. Und schließlich beeinflusst die Temperatur T das Vorzeichen des Effekts. Bei positivem ΔV ergibt sich eine Abkühlung, wenn $R_m b T < 2 a$, also

$$T < \frac{2a}{R_m b}$$

ist. Bei Luft tritt schon bei 0°C eine deutliche Abkühlung ein, während Wasserstoff sich bei derselben Temperatur bei der Expansion erwärmt.