

2 HAUPTSÄTZE

2.1 Erster Hauptsatz, innere Energie

Es ist ungeheuer schwierig, den Begriff der **Wärme** im Rahmen der phänomenologischen Thermodynamik mit einem hinreichenden Maß an logischer Exaktheit einzuführen. Das wird uns in der Statistischen Mechanik wesentlich glatter gelingen. In der Thermodynamik bleibt es gewissermaßen bei einem **gefühlsmäßigen Selbstverständnis** dieses Begriffs.

Der Erste Hauptsatz, den wir in diesem Abschnitt formulieren wollen, macht eine Aussage über das Wesen der Wärme. Die Erfahrung zeigt, daß man die Temperatur eines Systems ändern kann, ohne an diesem im oben definierten Sinn Arbeit zu leisten. Ein wesentlicher Bestandteil des **Ersten Hauptsatzes** ist deshalb die Aussage:

$$\text{"Wärme"} = \text{Energieform.}$$

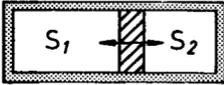
Diese Energieform nimmt das System auf bzw. gibt es ab, wenn es seine Temperatur ändert, ohne daß an ihm oder von ihm Arbeit geleistet wird.

Die kinetische Gastheorie interpretiert *Wärme* als Bewegungsenergie der Gasmoleküle, wobei der Unterschied zur kinetischen Energie makroskopischer Körper in der *Unordnung* besteht. Ein Beispiel möge dies erläutern. Bewegt sich ein gasgefüllter Luftballon, so interpretieren wir die Bewegungsenergie des Schwerpunktes als kinetische Energie des makroskopischen Systems. Hinzu kommt dann aber noch die ungeordnete Bewegung der Gasmoleküle innerhalb des Ballons, die als Wärme gedeutet wird. Ein Wesensmerkmal dieser Energieform ist also die Unordnung. Sie ist deshalb sinnvoll auch nur für Viel-Teilchen-Systeme definierbar.

Wenn wir also, ausgehend von Erfahrungstatsachen, postulieren, daß es eine unabhängige Energieform *Wärme* gibt, und weiter annehmen, daß diese wie jede andere Energieform eine extensive Variable ist, dann können wir ansetzen:

$$dE_w = T dS.$$

T ist eine intensive und S eine extensive Größe. E_w sei die *Wärmeenergie*. Die MengenvARIABLE S werden wir später *Entropie* nennen. Sie definiert letztlich die Energieform *Wärme*.



Wir betrachten ein isoliertes System, das aus zwei Teilsystemen besteht, zwischen denen ein Austausch von S und E_W möglich ist. Die Gesamtentropie $S = S_1 + S_2$ verteilt sich dann so auf die beiden Systeme, daß die Energie des Gesamtsystems minimal wird (Erfahrungstatsache!). Im Gleichgewicht ist $E_W = E_W^{(1)} + E_W^{(2)}$ minimal bei $S = S_1 + S_2 = \text{const.}$:

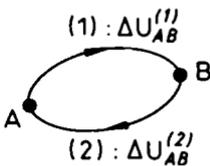
$$0 \stackrel{!}{=} \frac{dE_W}{dS_1} = \frac{dE_W^{(1)}}{dS_1} + \frac{dE_W^{(2)}}{dS_1} = \frac{dE_W^{(1)}}{dS_1} + \frac{dE_W^{(2)}}{dS_2} \frac{dS_2}{dS_1} = \\ = \frac{dE_W^{(1)}}{dS_1} - \frac{dE_W^{(2)}}{dS_2} = T_1 - T_2.$$

Im Gleichgewicht haben dann die beiden Systeme dasselbe T . Der Vorfaktor im obigen Ansatz hat also genau die Eigenschaft, die wir nach dem Nullten Hauptsatz dem Temperaturbegriff zuordnen.

Der Erste Hauptsatz, der also Wärme als Energieform postuliert, muß nun noch in eine mathematische Form gebracht werden. Zu diesem Zweck führen wir eine neue Zustandsvariable,

U : innere Energie,

ein, die den gesamten Energieinhalt des Systems darstellt. Es muß sich dabei um eine eindeutige Funktion der unabhängigen Zustandsvariablen, z.B. T und V , handeln. Könnte man nämlich auf zwei Wegen vom Zustand A in den Zustand B gelangen, wobei die Energieänderungen $\Delta U_{AB}^{(1)}$, $\Delta U_{AB}^{(2)}$ unterschiedlich sind, z.B. $\Delta U_{AB}^{(1)} < \Delta U_{AB}^{(2)}$, so würde man auf dem Weg (1) von A nach B unter Aufwendung von $\Delta U_{AB}^{(1)}$ gehen und auf dem Rückweg (2) mehr Energie zurückgewinnen, als man auf dem Hinweg hineingesteckt hat. Man hätte damit Energie aus dem Nichts geschaffen (**perpetuum mobile erster Art**). – Für einen Kreisprozeß muß vielmehr gelten:



$$\oint dU = 0. \quad (2.1)$$

dU ist also ein totales Differential!

Nach diesen Vorbereitungen können wir nun den Ersten Hauptsatz mathematisch formulieren. Es ist nichts anderes als der Energiesatz:

Erster Hauptsatz

1) Isolierte Systeme

$$dU = 0. \quad (2.2)$$

2) Geschlossene Systeme

$$dU = \delta Q + \delta W. \quad (2.3)$$

Wir benutzen für die Wärme den üblichen Buchstaben Q . δQ ist wie δW **kein** totales Differential.

δQ : Wärmeaustauschkontakt,
 δW : Arbeitsaustauschkontakt.

3) Offene Systeme

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta E_C. \quad (2.4)$$

Dabei gilt:

$$\delta E_C = \sum_{i=1}^{\alpha} \mu_i dN_i, \quad (2.5)$$

δE_C : Teilchenaustauschkontakt,

$N_{i,i=1,\dots,\alpha}$: Zahl der Teilchen der Sorte i ,

μ_i : **chemisches Potential**.

Das ist die Energie, die bei $\delta W = \delta Q = 0$ benötigt wird, um dem System ein zusätzliches Teilchen der Sorte i hinzuzufügen.

Wir können die Zustandsgröße U als unabhängige Variable auffassen oder aber als Zustandsfunktion anderer unabhängiger Variabler, z.B.:

$$U = U(T, V, N) \quad \text{kalorische Zustandsgleichung}$$

oder

$$U = U(T, p, N), \quad U = U(V, p, N), \dots$$

Man nennt die Relation

$$p = p(T, V, N)$$

zum Unterschied zu $U = U(T, V, N)$ die **thermische** Zustandsgleichung.

Es ist nicht die Aufgabe der Thermodynamik, für spezielle physikalische Systeme die konkrete Form der inneren Energie abzuleiten. Wir übernehmen deshalb die entsprechenden Ausdrücke jeweils ohne Beweis. Drei Beispiele seien hier aufgelistet:

1) Ideales Gas

$$U = U(T), \quad \text{unabhängig von } V. \quad (2.6)$$

Dies ist das Ergebnis des Versuchs von Gay-Lussac.

$$\begin{aligned} U &= \frac{3}{2} N k_B T : \text{ ein-atomige Gasmoleküle,} \\ U &= \frac{5}{2} N k_B T : \text{ zwei-atomige Gasmoleküle,} \\ U &= 3 N k_B T : \text{ räumliche Gasmoleküle.} \end{aligned}$$

2) Festkörper

Bei sehr hohen Temperaturen reicht für viele Zwecke der folgende, stark vereinfachte Ausdruck:

$$\begin{aligned} U &= U_V(T) + U_{el}(V), \\ U_V(T) &= 3 N k_B T, \\ U_{el}(V) &= \frac{1}{2\kappa} \frac{(V - V_0)^2}{V_0}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

κ ist die *Kompressibilität*.

3) Schwarzer Strahler (Photonengas)

$$U = V \epsilon(T); \quad p = \frac{1}{3} \epsilon(T). \quad (2.8)$$

Die Energiedichte $\epsilon(T)$ ist lediglich eine Funktion der Temperatur.

2.2 Wärmekapazitäten

Wärmekapazitäten geben an, mit welcher Temperaturänderung dT das System auf eine differentielle Wärmezufuhr δQ reagiert. Da es neben der Temperatur T noch andere unabhängige Zustandsvariable gibt, müssen wir zusätzlich angeben, wie sich diese bei der Zustandsänderung verhalten sollen.

Definition:

Wärmekapazität

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_x. \quad (2.9)$$

x : Eine oder mehrere Zustandsgrößen, die bei der Wärmezufuhr δQ konstant gehalten werden.

Definition:
Spezifische Wärme

$$\bar{c}_x = \left(\frac{\delta Q}{M dT} \right)_x ; \quad M : \text{Masse des Systems.} \quad (2.10)$$

Definition:
Molwärme (auch Molare Wärmekapazität)

$$C_x^{\text{mol}} = \left(\frac{\delta Q}{n dT} \right)_x ; \quad n : \text{Zahl der Mole.} \quad (2.11)$$

Wir setzen ein geschlossenes System ($N_i = \text{const.}$) voraus, dessen innere Energie U im allgemeinen von der Temperatur T und den generalisierten Koordinaten q_i abhängen wird:

$$U = U(T, q_1, \dots, q_m).$$

Wir lösen den Ersten Hauptsatz in der Form (2.3) nach δQ auf:

$$\begin{aligned} \delta Q &= dU - \sum_{i=1}^m F_i dq_i = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_q dT + \sum_{i=1}^m \left[\left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_{T, q_j, j \neq i} - F_i \right] dq_i. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Daran lesen wir die folgenden Spezialfälle ab:

1) $\{q_i\} = \mathbf{q} = \text{const.}$

Es sind dann alle dq_i gleich Null, so daß bleibt:

$$C_q = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_q. \quad (2.13)$$

2) $\{F_i\} = \mathbf{F} = \text{const.}$

Es müssen zunächst die Zustandsgleichungen

$$F_j = F_j(q_1, \dots, q_m, T); \quad j = 1, \dots, m$$

nach q_i aufgelöst werden:

$$q_i = q_i(F_1, \dots, F_m, T)$$

$$\Rightarrow dq_i = \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial q_i}{\partial F_j} \right)_{T, F_{k,k \neq j}} dF_j + \left(\frac{\partial q_i}{\partial T} \right)_F dT.$$

Dies ergibt die Wärmekapazität:

$$C_F = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_F = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_q + \sum_{i=1}^m \left[\left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_{T, q_{j,j \neq i}} - F_i \right] \left(\frac{\partial q_i}{\partial T} \right)_F. \quad (2.14)$$

Wir diskutieren einige wichtige **Beispiele**:

1) Gas

$$q = V; \quad F = -p.$$

Nach (2.13) gilt dann:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (2.15)$$

(2.14) hingegen liefert:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.16)$$

Dies ergibt:

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.17)$$

Spezialfall: ideales Gas

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \stackrel{(2.6)}{=} 0; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$$

$$\Rightarrow C_p - C_V = nR = Nk_B. \quad (2.18)$$

Es muß also $C_p > C_V$ sein.

2) Magnet

$$q = m; \quad F = B_0 = \mu_0 H.$$

(2.13) ergibt dann:

$$C_m = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_m = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_m. \quad (2.19)$$

Aus (2.14) leiten wir ab:

$$C_H - C_m = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial m} \right)_T - \mu_0 H \right] \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_H. \quad (2.20)$$

2.3 Adiabaten, Isothermen

Wir wollen spezielle Arten von Zustandsänderungen mit Hilfe des Ersten Hauptsatzes diskutieren. Diese sind dadurch charakterisiert, daß bei ihrer Durchführung gewisse unabhängige oder abhängige Zustandsgrößen konstant gehalten werden.

Adiabatische Zustandsänderungen sind definiert durch

$$\delta Q = 0.$$

Wir kennzeichnen sie durch den Index "ad". Die Zustandsfunktion, die bei diesen Prozessen konstant bleibt, ist die Entropie S , die wir später kennenlernen werden.

Ausgangspunkt ist der Erste Hauptsatz in der Form (2.12):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_q (dT)_{\text{ad}} = \sum_{i=1}^m \left[F_i - \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_{T, q_{j,j \neq i}} \right] (dq_i)_{\text{ad}}. \quad (2.21)$$

Dies untersuchen wir genauer an einigen Standardbeispielen:

1) Gas

$$q = V, \quad F = -p \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V (dT)_{\text{ad}} = - \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] (dV)_{\text{ad}}.$$

Dies ergibt:

$$\left(\frac{dT}{dV} \right)_{\text{ad}} = - \frac{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T}{C_V}. \quad (2.22)$$

Spezialfall: ideales Gas

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow \left(\frac{dT}{dV} \right)_{\text{ad}} = - \frac{p}{C_V} = - \frac{n R T}{C_V V}.$$

Mit (2.18) folgt weiter:

$$\left(\frac{dT}{T}\right)_{\text{ad}} = -\frac{C_p - C_v}{C_v} \left(\frac{dV}{V}\right)_{\text{ad}}.$$

Man definiert:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (2.23)$$

und erhält damit:

$$(d \ln T)_{\text{ad}} = -(\gamma - 1) (d \ln V)_{\text{ad}} \implies (d \ln T V^{\gamma-1})_{\text{ad}} = 0.$$

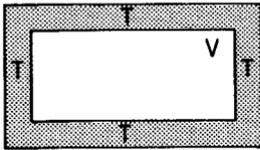
Dies bedeutet schließlich:

$$T V^{\gamma-1} = \text{const.}_1. \quad (2.24)$$

Durch Einsetzen der Zustandsgleichung des idealen Gases erhalten wir auch zwei weitere **Adiabatengleichungen**:

$$p V^\gamma = \text{const.}_2; \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const.}_3. \quad (2.25)$$

2) Schwarzer Strahler



Unter einem *Schwarzen Strahler* versteht man das elektromagnetische Strahlungsfeld, das sich im thermischen Gleichgewicht in einem Hohlraum des Volumens V einstellt, der von einem Wärmebad der Temperatur T eingeschlossen ist. Die elektromagnetische Strahlung wird dabei von den Hohlraumwänden emittiert (*Wärmestrahlung*). Man kann zeigen, daß ihre Energiedichte $\epsilon(T)$ lediglich eine Funktion der Temperatur ist, so daß für die innere Energie U (2.8) gilt:

$$U(T, V) = V \epsilon(T).$$

Der Zusammenhang zwischen Strahlungsdruck p und Energiedichte $\epsilon(T)$ im isotropen Strahlungsfeld,

$$p = \frac{1}{3} \epsilon(T),$$

läßt sich im Rahmen der klassischen Elektrodynamik zeigen (s. Aufgabe 4.3.2, Bd. 3).

Die Atomphysik lehrt, daß Strahlung bestimmter Frequenz ν nur in diskreten Energien

$$\epsilon_\nu = h\nu$$

auftritt. Das führt zum Begriff des **Photons**, das man sich anschaulich als **Quasiteilchen** mit der Energie $h\nu$, dem Impuls $\frac{h\nu}{c}$, der Geschwindigkeit c und der Masse $m = 0$ vorstellen kann. Das Strahlungsfeld in V läßt sich deshalb auch als **Photonengas** interpretieren, das den Gesetzmäßigkeiten der kinetischen Gastheorie genügt. So ist die obige Beziehung für den Strahlungsdruck leicht ableitbar als Impulsübertrag der Photonen auf die Hohlraumwände. (Man führe dies durch!)

Für die Wärmekapazität des Photonengases gilt:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = V \frac{d\epsilon}{dT}. \quad (2.26)$$

Für C_p hätten wir nach (2.17) unter anderem $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ zu berechnen. Da $p = \text{const.}$ automatisch $T = \text{const.}$ nach sich zieht, ist dieser Ausdruck nicht definiert. Das Photonengas hat also kein C_p .

Die Adiabatangleichung (2.22) liefert für den Schwarzen Strahler:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dT}{dV} \right)_{\text{ad}} &= -\frac{\frac{1}{3}\epsilon(T) + \epsilon(T)}{V \frac{d\epsilon}{dT}} \\ \Rightarrow -\frac{d\epsilon}{\epsilon} &= \frac{4}{3} \frac{dV}{V} \iff d \ln \left(V^{\frac{4}{3}} \epsilon \right) = 0. \end{aligned}$$

Das ergibt schließlich:

$$\epsilon V^{\frac{4}{3}} = \text{const.}_4; \quad p V^{\frac{4}{3}} = \text{const.}_5. \quad (2.27)$$

Isotherme Zustandsänderungen sind definiert durch

$$dT = 0.$$

Der Erste Hauptsatz in der Form (2.12) liefert dafür:

$$(\delta Q)_T = \sum_{i=1}^m \left[\left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)_{T, q_{j,j} \neq i} - F_i \right] (dq_i)_T. \quad (2.28)$$

Dies bedeutet für ein **Gas** mit $q = V$ und $F = -p$:

$$\left(\frac{\delta Q}{dV} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p. \quad (2.29)$$

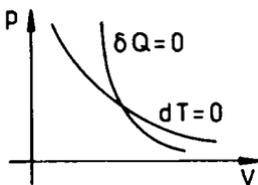
1) Ideales Gas

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \implies (\delta Q)_T = (p dV)_T. \quad (2.30)$$

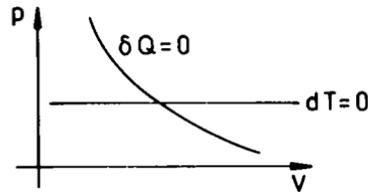
2) Photonengas

$$\left(\frac{\delta Q}{dV}\right)_T = \frac{4}{3} \epsilon(T) = \text{const.} \quad (2.31)$$

Adiabatische und isotherme Zustandsänderungen zeigen im pV -Diagramm qualitativ den skizzierten Verlauf:



Ideales Gas



Schwarzer Strahler

Wegen $\gamma > 1$ ist beim idealen Gas die Adiabate steiler als die Isotherme.

2.4 Zweiter Hauptsatz

Der Erste Hauptsatz reicht zur Beschreibung von thermodynamischen Systemen ganz offensichtlich noch nicht aus. Man kann sich leicht physikalische Vorgänge überlegen, die nach dem Energiesatz durchaus erlaubt sind, in der Natur jedoch nie beobachtet werden:

1) Warum wird nie beobachtet, daß ein am Erdboden liegender Stein unter Abkühlung aufs Hausdach springt?

2) Warum fährt ein Ozeandampfer nicht ohne Antrieb, allein durch Verwandlung von Wärme aus dem riesigen Wasserreservoir in Arbeit, die dann in Form von Reibungswärme sogar teilweise wieder an den Ozean zurückgegeben würde?

Die Erfahrung lehrt, daß eine Reihe von Energieumwandlungen, bei denen Wärme mit im Spiel ist, nicht umkehrbar sind. Wir wissen, daß Arbeit z.B. durch Reibung vollständig in Wärme verwandelt werden kann. Man denke z.B. an einen durch einen Anfangsimpuls in Bewegung gesetzten makroskopischen Körper, der auf einer rauhen, ebenen Unterlage gleitet. Er kommt nach endlicher Zeit zur Ruhe. Mechanische Arbeit ist durch Reibung in Wärme verwandelt worden. Die Umkehrung, daß der ruhende Körper sich unter Abkühlung wieder in Bewegung setzt, ist nach dem Ersten Hauptsatz durchaus denkbar, findet aber nicht statt. Gäbe es diesen inversen Prozeß so hätten wir ein

perpetuum mobile zweiter Art:

Das ist eine **periodisch** (zyklisch) arbeitende thermodynamische *Maschine*, die nichts anderes bewirkt, als daß bei einem Umlauf Arbeit verrichtet wird, wobei nur einem einzigen Wärmereservoir eine Wärmemenge ΔQ entnommen wird.

Zweiter Hauptsatz

Ein perpetuum mobile zweiter Art gibt es nicht!

In der Thermodynamik wird dieser Satz ohne strenge Begründung als **nie widerlegte Erfahrungstatsache** hingenommen.

Die obige Formulierung des Zweiten Hauptsatzes nennt man die **Kelvinsche Aussage**. Sie besagt also, daß es keine Zustandsänderung geben kann, deren **einzige** Wirkung darin besteht, eine Wärmemenge einem Wärmereservoir entzogen und vollständig in Arbeit verwandelt zu haben.

Es gibt eine äquivalente Formulierung:

Clausiusche Aussage

*Es gibt keine **periodisch** arbeitende Maschine, die **lediglich** einem kälteren Wärmebad Wärme entzieht und diese einem heißeren Wärmebad zuführt.*

Die Schlüsselworte dieser Aussage sind streng zu beachten:

<i>periodisch</i>	\iff	Kreisprozeß,
<i>lediglich</i>	\iff	sonst passiert nichts, auch nicht in der Umgebung.

In diesem Zusammenhang führen wir einen neuen Begriff ein.