

Jürgen U. Keller

# Thermodynamik der irreversiblen Prozesse

mit Aufgaben,  
Rechenweg und Lösungen

Teil 1  
Thermostatik und Grundbegriffe



Walter de Gruyter · Berlin · New York 1977

# Inhalt

Allgemeines und Historisches . . . . .	1
A Erinnerungen an die Thermostatik . . . . .	7
A 1 Grundbegriffe . . . . .	9
A 2 Der Nullte Hauptsatz . . . . .	17
A 3 Allgemeines zum Ersten Hauptsatz für quasistatische Prozesse in einfachen thermodynamischen Systemen . . . . .	18
A 4 Der Erste Hauptsatz für geschlossene Systeme ohne chemische Reaktionen . . . . .	21
A 5 Der Erste Hauptsatz für geschlossene Systeme mit chemischen Reaktionen . . . . .	30
A 6 Bemerkungen zum Ersten Hauptsatz für offene Systeme ohne chemische Reaktionen . . . . .	37
A 6.1 Diskussion des Wärmedifferentials . . . . .	41
A 6.2 Eine andere Wahl der unabhängigen Variablen . . . . .	46
A 7 Bemerkungen zum Ersten Hauptsatz für offene Systeme mit chemischen Reaktionen . . . . .	50
A 7.1 Diskussion des Wärmedifferentials . . . . .	52
A 8 Zur Formulierung des Ersten Hauptsatzes der Thermodynamik für natürliche Vorgänge in einfachen Systemen . . . . .	57
A 8.1 Der Erste Hauptsatz für stationäre Vorgänge in offenen Systemen . . . . .	66
A 9 Vorbereitende Bemerkungen zum Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	69
A 9.1 Verbale Formulierungen des Zweiten Hauptsatzes nach R. Clausius und W. Thomson . . . . .	75
A 9.2 Irreversible und reversible Vorgänge . . . . .	77
A 10 Der Erste Teil des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik . . . . .	85
A 10.1 Geschlossene Systeme ohne chemische Reaktionen . . . . .	87
A 10.2 Geschlossene Systeme mit chemischen Reaktionen . . . . .	91
A 10.3 Offene Systeme mit und ohne chemische Reaktionen . . . . .	96
A 10.4 Bemerkungen zu den Maxwell-Relationen . . . . .	105
A 10.5 Eine weitere Form der Gibbsschen Fundamentalgleichung . . . . .	108
A 11 Der Zweite Teil des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik . . . . .	111
A 11.1 Geschlossene Systeme . . . . .	111
A 11.2 Natürliche Vorgänge in geschlossenen Systemen . . . . .	113
A 11.3 Quasistatisch irreversible und reversible Vorgänge in geschlossenen Systemen . . . . .	116
A 11.4 Anwendungsbeispiele . . . . .	120
A 11.5 Eine mögliche Form des Zweiten Teils des Zweiten Hauptsatzes für offene Systeme . . . . .	125

## XII Inhalt

A 12	Gleichgewichtsbedingungen und thermostatische Stabilität . . . . .	130
A 12.1	Das Extremalprinzip für die Entropie . . . . .	130
A 12.2	Weitere Extremalprinzipien . . . . .	133
A 12.3	Eine Anwendung des Extremalprinzips für die Entropie . . . . .	138
A 12.4	Diskussion der Gleichgewichtsbedingungen fluider Mehrstoffsysteme .	140
A 12.5	Zur physikalischen Bedeutung der chemischen Potentiale eines Mehrstoffsystems . . . . .	144
A 12.6	Gleichgewichtsbedingungen für thermodynamische Systeme mit inneren Variablen . . . . .	146
A 12.7	Thermostatische Stabilitätsbedingungen . . . . .	154
A 12.8	Mathematische Vorbereitung: Der Satz von Sylvester . . . . .	158
A 12.9	Formulierung und Anwendung differentieller Stabilitätsbedingungen .	159
A 12.10	Integrale Stabilitätsbedingungen . . . . .	166
A 13	Einige Bemerkungen zu thermodynamischen Systemen mit chemischen Reaktionen . . . . .	168
A 13.1	Linear abhängige und unabhängige chemische Reaktionen . . . . .	170
A 13.2	Ein Satz über die Maximalzahl linear unabhängiger Reaktionen in einem Mehrstoffsystem . . . . .	172
A 13.3	Die Laufzahl einer chemischen Reaktion . . . . .	174
A 13.4	Gleichgewichtsbedingungen für Systeme mit einer Reaktion . . . . .	175
A 13.5	Gleichgewichtsbedingungen für Systeme mit mehreren linear unabhängigen Reaktionen . . . . .	179
A 14	Diskussion einiger Gleichgewichterscheinungen in speziellen thermodynamischen Systemen . . . . .	184
A 14.1	Verhalten der Materie im elektrostatischen Feld . . . . .	185
A 14.2	Elemente der Elektrostatik . . . . .	186
A 14.3	Dielektrische Materie im elektrostatischen Feld . . . . .	190
A 14.4	Die adiabate Elektrisierungsarbeit . . . . .	193
A 14.5	Thermostatik isotroper fluider Dielektrika . . . . .	196
A 14.6	Die elektrische Zustandsgleichung . . . . .	202
A 14.7	Thermostatik anisotroper fluider Dielektrika . . . . .	205
A 14.8	Einige elektro-thermostatische Effekte . . . . .	209
A 14.9	Ein Gleichgewichtsprinzip für offene thermodynamische Systeme mit elektrostatischen Feldern . . . . .	212
A 14.10	Die Bedingung für elektro-thermostatische Stabilität . . . . .	219
A 14.11	Elektrochemische Systeme (Elektrolyte) . . . . .	220
A 14.12	Der Erste Hauptsatz für elektrolytische Systeme . . . . .	223
A 14.13	Der Zweite Hauptsatz für elektrolytische Systeme . . . . .	224
A 14.14	Der Zusammenhang zwischen den elektrochemischen und den chemischen Potentialen eines Elektrolyten . . . . .	228
A 14.15	Ein Ausdruck für das Wärmedifferential offener elektrolytischer Systeme . . . . .	229
A 14.16	Ein Gleichgewichtsprinzip für elektrolytische Systeme . . . . .	230
A 14.17	Die thermostatische Stabilitätsbedingung für Elektrolyte . . . . .	232

A 14.18	Elemente der Magnetostatik . . . . .	233
A 14.19	Bemerkungen zur mikroskopischen Deutung des Magnetismus der Materie . . . . .	239
A 14.20	Die adiabate Magnetisierungsarbeit . . . . .	241
A 14.21	Thermostatik isotroper fluider Stoffe in magnetostatischen Feldern . .	242
A 14.22	Die magnetostatische Zustandsgleichung . . . . .	247
A 14.23	Zur Thermostatik anisotroper fluider Stoffe in homogenen Magnetfeldern . . . . .	252
A 14.24	Einige magneto-thermostatische Effekte . . . . .	256
A 14.25	Ein Gleichgewichtsprinzip für offene thermodynamische Systeme mit magnetostatischen Feldern . . . . .	260
A 14.26	Die Bedingung für magneto-thermostatische Stabilität . . . . .	266
A 14.27	Vorbereitende Bemerkungen zur Thermostatik offener Systeme in homogenen elektromagnetischen Feldern . . . . .	267
A 14.28	Der Erste Hauptsatz für offene Systeme in elektromagnetischen Feldern . . . . .	268
A 14.29	Der erste Teil des Zweiten Hauptsatzes für offene Systeme in elektromagnetischen Feldern . . . . .	272
A 14.30	Ein Ausdruck für das Wärmedifferential . . . . .	274
A 14.31	Der Zusammenhang zwischen den elektrochemischen und den chemischen Potentialen des Systems . . . . .	276
A 14.32	Die Gibbs-Duhem-Relation offener Systeme in elektromagnetischen Feldern . . . . .	277
A 14.33	Gleichgewichtszustände inhomogener Systeme in äußeren Kraftfeldern . . . . .	278
A 14.34	Ein qualitatives Kriterium dafür, daß der Einfluß äußerer Kraftfelder auf ein thermodynamisches System vernachlässigt werden kann . . . . .	279
A 14.35	Beschreibung des thermodynamischen Systems und der einwirkenden Kräfte . . . . .	280
A 14.36	Mathematische Beschreibung des Zustandes eines inhomogenen thermodynamischen Systems . . . . .	284
A 14.37	Ein Gleichgewichtsprinzip für inhomogene thermodynamische Systeme . . . . .	287
A 14.38	Die Bedingungen für thermostatisches Gleichgewicht in inhomogenen fluiden elektrischen Leitern und Dielektrika . . . . .	293
A 14.39	Eine Bedingung für mechanisches Gleichgewicht . . . . .	295
A 14.40	Zusammenstellung aller Gleichgewichtsbedingungen. . . . .	298
A 14.41	Beispiele von Gleichgewichtszuständen inhomogener thermodynamischer Systeme in äußeren Kraftfeldern . . . . .	300
A 15	Übungsaufgaben zur Thermostatik . . . . .	312
Aufgabe A 1	Zum Ersten Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	312
Aufgabe A 2	Wärmeaustausch eines offenen Systems . . . . .	313
Aufgabe A 3	Zur Entropie eines thermodynamischen Systems . . . . .	313

Aufgabe A 4 Isotherme Verdampfung von Stickstoff ( $N_2$ ) . . . . .	314
Aufgabe A 5 Das ideale Gas mit einer Komponente . . . . .	315
Aufgabe A 6 Das ideale Gas mit mehreren Komponenten . . . . .	315
Aufgabe A 7 Der elastokalorische Effekt . . . . .	317
Aufgabe A 8 Ein technisches Beispiel für einen quasistatisch irreversiblen Kreisprozeß . . . . .	318
Aufgabe A 9 Adiabate Kompressionsschwingungen eines idealen Gases . . . . .	319
Aufgabe A 10 Der Versuch von Joule und Thomson . . . . .	319
Aufgabe A 11 Ein Beispiel zur Mischungsentropie . . . . .	320
Aufgabe A 12 Gleichgewicht zwischen zwei thermodynamischen Systemen . . . . .	320
Aufgabe A 13 Gleichgewicht zwischen thermodynamischen Systemen . . . . .	321
Aufgabe A 14 Gleichgewicht zwischen thermodynamischen Systemen . . . . .	321
Aufgabe A 15 Thermodynamische Systeme mit Oberflächen . . . . .	322
Aufgabe A 16 Thermische Ionisation . . . . .	322
Aufgabe A 17 Chemisches Gleichgewicht der Wassergas-Reaktion . . . . .	323
Aufgabe A 18 Dichte isothermer Dunkelsterne (Barometrische Höhenformel) . . . . .	323
Aufgabe A 19 Differenz der Wärmekapazitäten eines Dielektrikums ( $C_{VE} - C_{VD}$ ) . . . . .	324
Aufgabe A 20 Bestimmung der Permittivität dielektrischer Flüssigkeiten nach der Steighöhenmethode . . . . .	325
Aufgabe A 21 Gleichgewicht in einer Konzentrationskette (Donnan-Potential) . . . . .	326
Aufgabe A 22 Thermostatik der elektrolytischen Zelle . . . . .	327
Aufgabe A 23 Elektrostriktion von Festkörpern . . . . .	328
Aufgabe A 24 Ideale paramagnetische Substanzen (Adiabate Entmagnetisierung) . . . . .	328
Aufgabe A 25 Zustandsgleichungen eines elastischen und paramagnetischen Stabes . . . . .	329
Aufgabe A 26 Temperaturverlauf in der „adiabaten“ Atmosphäre . . . . .	330
Aufgabe A 27 Zustandsgleichungen fluider Materie im elektrostatischen Feld . . . . .	330
Aufgabe A 28 Thermostatisches Gleichgewicht fluider Materie im homogenen elektrischen Feld . . . . .	331
Aufgabe A 29 Thermostatisches Gleichgewicht fluider Materie im homogenen Magnetfeld . . . . .	332
Aufgabe A 30 Dissoziationsgleichgewicht von Distickstofftetroxid in einer Ultrazentrifuge . . . . .	333
Aufgabe A 31 Thermostatisches Gleichgewicht fluider Materie im homogenen elektrischen Feld . . . . .	334
 Lösungen zu den Aufgaben A 1–31 . . . . .	336
 A 16 Anhang: Abstrakte Formulierung der Thermostatik geschlossener Einphasensysteme . . . . .	431
A 16.1 Gleichgewichtsprinzipien und thermostatische Stabilität . . . . .	437

B	Darlegung von Grundbegriffen der klassischen Thermodynamik der irreversiblen Prozesse . . . . .	443
B 1	Arbeitsaustausch zwischen zwei idealen Gasen . . . . .	446
B 1.1	Die Entropieproduktion des Vorgangs . . . . .	451
B 2	Wärmeaustausch zwischen Festkörpern . . . . .	454
B 2.1	Die Entropieproduktion des Vorgangs . . . . .	460
B 3	Massenaustausch zwischen isothermen fluiden Stoffen . . . . .	462
B 3.1	Die Entropieproduktion des Vorgangs . . . . .	468
B 4	Massen- und Wärmeaustausch zwischen fluiden Systemen . . . . .	470
B 4.1	Die phänomenologischen Transport- oder Verhaltengleichungen des Systems . . . . .	474
B 4.2	Zwei stationäre Zustände des Systems . . . . .	478
B 4.3	Die Entropieproduktion des Vorgangs . . . . .	479
B 4.4	Die Symmetriebeziehung von L. Onsager . . . . .	482
B 5	Die elastische Spannungs-Dehnungs-Relaxation von Kork . . . . .	484
B 5.1	Eine dynamische Materialgleichung für Kork . . . . .	485
B 5.2	Thermostatik von Medien mit einer inneren Variablen . . . . .	487
B 5.3	Die Entropieproduktion des Deformationsvorganges und die Materialgleichung von Thomson-Poynting . . . . .	491
B 6	Übungsaufgaben zu Abschnitt B . . . . .	494
Aufgabe B 1	Quasistatisch irreversible Expansion eines idealen Gases . . . . .	494
Aufgabe B 2	Ein Beispiel zur Wärmeleitung . . . . .	494
Aufgabe B 3	Wärmeaustausch Wohnraum-Außenluft . . . . .	495
Aufgabe B 4	Permeation . . . . .	495
Aufgabe B 5	Ein Beispiel für Massenaustausch zwischen thermodynamischen Systemen . . . . .	496
Aufgabe B 6	Die Überführungswärme bei isothermer Permeation . . . . .	497
Aufgabe B 7	Thermoosmose von Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) durch Gummimembranen . . . . .	498
Aufgabe B 8	Der kaloromechanische Effekt bei idealen Gasen . . . . .	498
Aufgabe B 9	Mechanische Modelle für das elastische bzw. inelastische Verhalten fester Körper . . . . .	499
Aufgabe B 10	Experimentelle Bestimmungen der Materialparameter eines Voigtschen Mediums mittels Biegeschwingungen . . . . .	501
Lösungen zu den Übungsaufgaben B 1–10 . . . . .	503	
B 7 Der Formalismus der klassischen Thermodynamik der irreversiblen Prozesse	526	
Bezeichnungen und Symbole . . . . .	530	
Biographische Notizen . . . . .	543	
Zeittafel . . . . .	549	
Schrifttum . . . . .	551	
Sachwortverzeichnis . . . . .	565	