

Chemische Thermodynamik

Kapitel 3: Energie und Wärme

18. Oktober 2019

Gliederung

- 1 Die innere Energie
 - Reversible adiabatische Volumenänderung
 - Erwärmung durch Arbeitsleistung
 - Wärme und Wärmeäquivalent
- 2 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik
- 3 Zustandsgleichungen für U
 - Das ideale Gas
 - Reales Gas
 - Reale Materialien

Marcus Elstner
Institut für Physikalische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie
Wintersemester 2018/2019

Vorlesung Physikalische Chemie I(A)

Energie als gespeicherte Arbeit

Die Energie $E(x)$ wird folgendermaßen eingeführt:

$$E(x_2) - E(x_1) = \Delta W = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx. \quad (1)$$

Wenn die Arbeit gespeichert ist, z.B. in einer Feder, dann muss die **gleiche Menge** auch wieder abgegeben werden können. D.h., die Arbeitszufuhr muss **reversibel** sein.

Reversibel = umkehrbar!

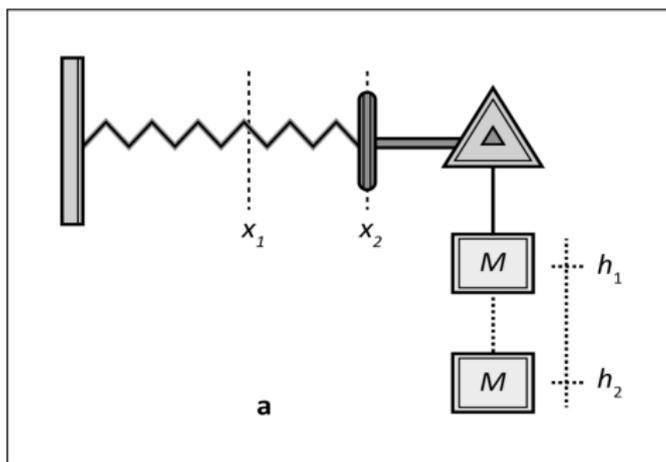


Abbildung: Kopplung der Feder an einen reversiblen Arbeitsspeicher,

Dieser Prozess ist **reversibel**: Arbeit beim Senken des Gewichts wird in Federdehnung **vollständig** umgesetzt. Und umgekehrt!

Definition

Reversibel (umkehrbar) bedeutet, dass genau die gleiche Menge an Arbeit, die zugeführt wurde, in einem Umkehrprozess wieder abgegeben werden kann.

Für das Heben der Masse ist die Kraft durch $F = m \cdot g$ gegeben, für die Feder durch das Hook'sche Gesetz $F(x) = k \cdot x$.

$$\begin{aligned} E_{\text{pot}}(x_2) - E_{\text{pot}}(x_1) &= mgx_2 - mgx_1, & (2) \\ E_{\text{Feder}}(x_2) - E_{\text{Feder}}(x_1) &= 0.5kx_2^2 - 0.5kx_1^2. \end{aligned}$$

Referenzpunkt: Energie ist bis auf eine Konstante definiert

Man startet an einem Referenzpunkt x_1 . Die Energiedifferenz zwischen zwei Punkten gibt dann die ‚gespeicherte‘ Arbeit an, die Arbeit, die nun in dem System (Feder, Masse) an dem Punkt x_2 ‚steckt‘, und wieder abgegeben werden kann. Der Referenzpunkt ist beliebig, und der Referenzwert $E(x_1)$ kann dementsprechend beliebig (z. B. $E(x_1) = 0$) gewählt werden.

Wichtig

Dies ist die Bedeutung der Energie. Sie ist sozusagen ein Index, den wir an ein System heften, der den Wert der Arbeit angibt, den das System leisten kann. Wir haben Energie über eine ‚**Operation**‘ definiert, über ein Verfahren, nach dem durch das Zuführen von Arbeit jedem Punkt x ein Energiewert $E(x)$ experimentell zugewiesen werden kann. Dadurch verliert der Begriff der Energie seinen vagen Charakter.

Genau definierte Energiemenge wird zugeführt.

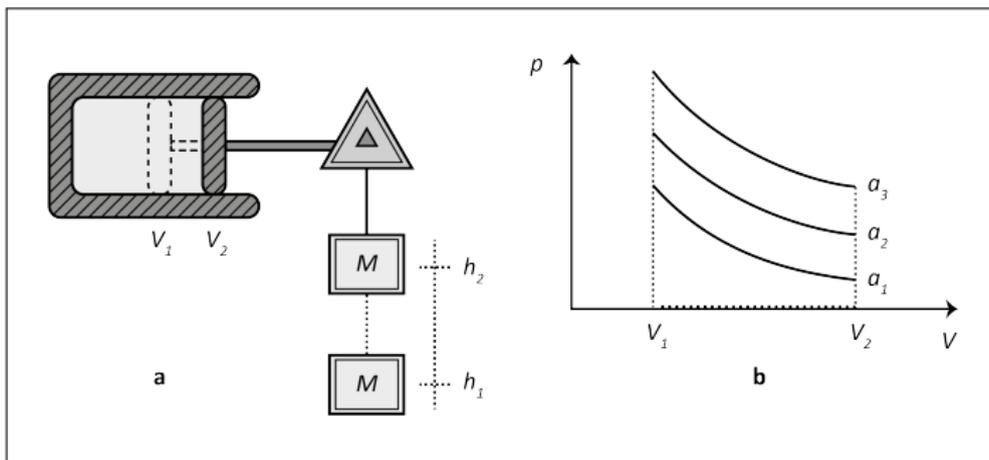


Abbildung: (a) Reversibler adiabatisch isolierter Arbeitsspeicher, (b) Adiabaten.

- Bei Volumen V_2 ist das Gewicht in der Lage h_2 , herablassen auf h_1 komprimiert das Gas auf V_1 .
- Es gilt immer $F_i = F_a$, d.h., der Prozess ist reversibel.

Aufgewendete Arbeit:

- Wenn beispielsweise ein Gewicht von 1 kg von h_2 nach h_1 um 1 m abgesenkt wird, ergibt sich folgende Energie:

$$1 \text{ kg} \cdot 1 \text{ m} \cdot 9,81 \text{ N/kg} = 9,81 \text{ J.}$$

Diese Energie wurde nun ins Gas überführt.

- **Reversibel = Umkehrbar:** Expansion des Gases auf V_2 führt zum Anheben des Gewichts auf h_2 .
- **Entlang einer Adiabaten ist die Expansion/Kompression reversibel. (Kap. 1)**
- In Analogie zur Feder definieren wir die im System **reversibel gespeicherte Arbeit** wie folgt:

$$U_2 - U_1 = \int_{V_1}^{V_2} dW = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV. \quad (3)$$

- Wir können U als Energie interpretieren, da das Gas die gespeicherte Arbeit ohne Verlust wieder abgeben kann, analog zur Feder und dem Gewicht.
- In der Thermodynamik wird für die innere Energie der Buchstabe U anstatt E verwendet. Man sagt nun, dass das Gas diese Energie gespeichert hat. Man spricht daher von ‚**innerer Energie**‘ des Gases, um anschaulich zu machen, dass nun die Energie ‚im Gas ist‘.
- Man kann also ein Gas unter diesen Bedingungen analog zu einer Feder komprimieren.
- Zentral ist daher der Begriff der **Reversibilität**, den wir in Kap. 1 für das Gas eingeführt haben, wenn es einen quasistatischen Prozess ausführt, indem es an den reversiblen Arbeitsspeicher gekoppelt ist.

- Die Kompression und Expansion verläuft entlang der Kurven ‚ $a_1, a_2 \dots$ ‘ in Abb. 2(b), die aufgrund der adiabatischen Isolierung des Systems **Adiabat** genannt werden.
- Es ändern sich also sowohl p , V als auch T , abhängig vom Anfangszustand.
- Wir starten auf einer Adiabat a_i bei dem Volumen V_2 , dann können wir eine Funktion $U(p, V)$ definieren, deren Wert genau die bis dorthin zugeführte Arbeit ist.
- Auf diese Weise kann man jedem Zustand auf einer Adiabate die Energie $U(p, V)$ zuordnen.

Aber wie kann man die Adiabat wechseln?

Isochore Erwärmung:

Apparatur von James Prescott Joule (1818–1889) h

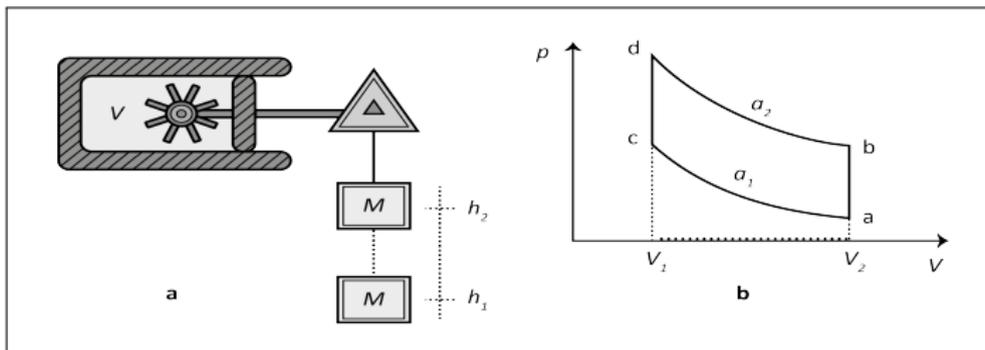
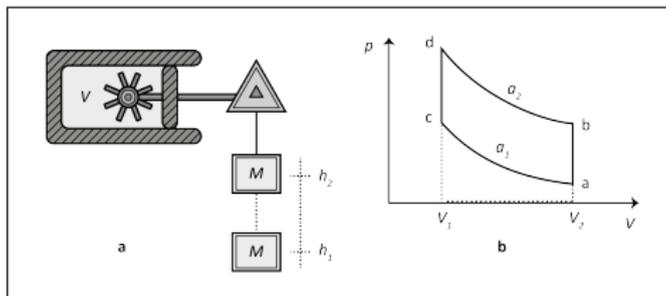


Abbildung: (a) Vorrichtung zur Umwandlung von Arbeit in Wärme, (b) Darstellung des Prozesses im p - V -Diagramm

Zuführung von mechanischer Energie, gemessen wird die Temperaturerhöhung.

Isochore: Zustandsänderung bei konstantem Volumen



2 Wege von a nach d:

- Man erwärmt im pV -Diagramm von Zustand a nach b **isochor** und komprimiert dann auf der **Adiabat** a_2 von b nach d.
- Man komprimiert entlang der **Adiabat** a_1 von a nach c und erwärmt von c nach d **isochor**.

Man kann feststellen, dass jedesmal die gleiche Arbeit geleistet wurde.

Auf beiden Wegen werden die zwei obigen Vorrichtungen verwendet, und zusammengenommen werden die Gewichte um die gleiche Höhe Δh abgesenkt. D. h. um von a nach d zu kommen ist die gleiche mechanische Energie $mg\Delta h$ aufzuwenden.

Damit kann man, mit dem analogen Argument wie bei Gl. 3 jedem Punkt eine Funktion $U(p, V)$ zuordnen mit

$$U_d - U_a = \Delta W_{da} = mg\Delta h. \quad (4)$$

Zugeführte Energie ist wegunabhängig, und damit eine Zustandsfunktion

Bemerkungen:

- Die innere Energie ist eine Funktion des Zustands $U(p, V)$, sie wird **Zustandsfunktion** genannt. Der Wert von U ist durch die Angabe von (p, V) bestimmt und nicht vom Weg, auf dem (p, V) erreicht wurde. Allgemein ist die Arbeit W vom Prozess abhängig, aber für diesen speziellen Fall der adiabatischen Isolierung ist sie es nicht.
- Damit kann man sagen, das System (Gas) **hat** im Zustand (p, V) eine bestimmte Energie $U(p, V)$, so wie man sagen kann, das Gas hat im Zustand eine bestimmte Temperatur $T(p, V)$. Das ist der tiefere Sinn der Rede von ‚Zustandsfunktion‘. Durch eine solche Zustandsfunktion wird dem System eine bestimmte Eigenschaft **zugeordnet**.

Bemerkungen:

- Wie bei den Zustandsgleichungen für p , V und T besagt der allgemeine Formalismus der Thermodynamik nur, dass sich die Größen als Funktionen schreiben lassen. Wie diese Funktionen im Detail aussehen, sagt die Thermodynamik nicht. Hier müssen wir, wie bei den Zustandsgleichungen in Kap.1 für $p(V, T)$, $V(p, T)$ und $T(p, V)$, spezielle Modelle investieren.
- Wie in der Mechanik ist bei einer solchen Einführung der Absolutwert der inneren Energie immer bezüglich eines Referenzpunktes definiert. Wie man das genau macht, werden wir beispielsweise in dem Kapitel zur Thermochemie (Kap.5) sehen.

Arbeit kann also Wärme erzeugen. Auf der anderen Seite weiß man aber auch, dass Wärme in Arbeit umgewandelt werden kann, prominent untersucht beispielsweise in der Arbeit von Sadi Carnot ‚Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers‘ von 1825, es ist das Zeitalter der Erfindung der Dampfmaschinen. Wir haben dem System, sofern in ihm Arbeit reversibel gespeichert ist, eine bestimmte Energie zugeordnet. Wenn Wärme Arbeit leisten kann, ist sie dann nichts anderes als Energie?

Wärmeäquivalent

Wenn man annimmt, dass die geleistete Arbeit **vollständig** in Wärme übergeht, kann man das sogenannte **mechanische Wärmeäquivalent** bestimmen. Damit kann man ausrechnen, wieviel J (Nm) man benötigt, um 1 g Wasser um 1 K zu erwärmen. Es sind 4,19 J.

(Mayer, Joule) Mechanische Energie ist durch den Rührer in Wärme überführt worden. Daher ist Wärme eine Form von Energie.

Bisher war das System adiabatisch isoliert, d. h. Energie wurde nur in Form von Arbeit zu- oder abgeführt.

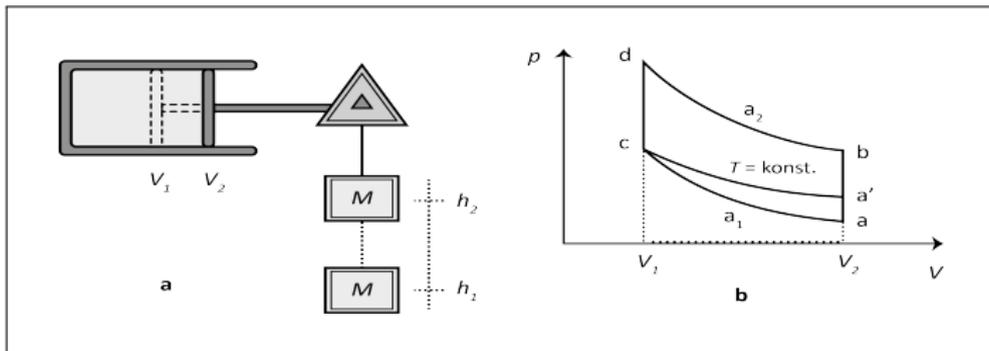
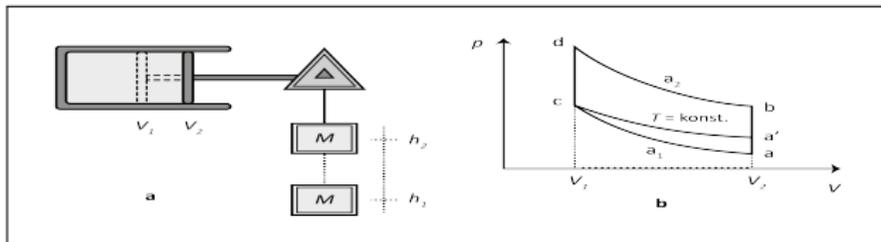


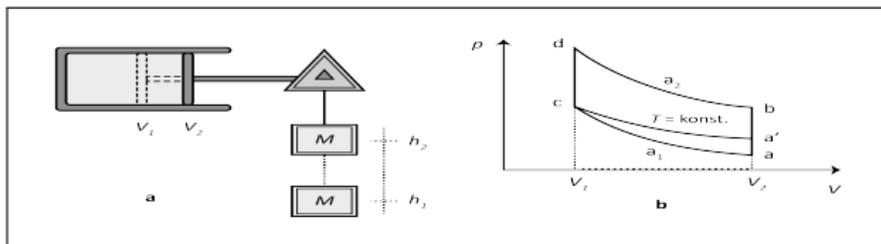
Abbildung: (a) Diathermer Zylinder, gekoppelt an reversiblen Arbeitspeicher, (b) Isotherme $T = \text{konst.}$

Dadurch konnten wir allen Punkten eine Energie zuordnen, insbesondere haben wir $U(a)$, $U(b)$, $U(c)$, $U(d)$ und $U(a')$ definiert.



Nun kann man am Punkt (c) das System statt der adiabatischen mit einer diathermen Wand ausstatten und einen isothermen Prozess $c-a'$ betrachten. Von ,c' startend dehnt sich das Gas aus und leistet Arbeit, man kann nun feststellen, dass dabei mehr Arbeit $W_{ca'}$ freigesetzt wird als durch die Änderung der inneren Energie $\Delta U_{ca'}$ frei wird, diese Differenz **definieren** wir als Wärme:

$$\Delta Q_{ca'} = \Delta U_{ca'} - \Delta W_{ca'}. \quad (5)$$



Energie in Form von Wärme fließt in das System und wird in Arbeit umgewandelt. Adiabatisch würde nur die Arbeit repräsentiert durch die Fläche unter der Kurve c-a frei, isotherm die Arbeit unter der Kurve c-a'. Gleichung 5 wird oft auch als der 1. Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet. Er besagt die Erhaltung der Energie, die innere Energie kann sich bei Zustandsänderungen nur durch Aufnahme oder Abgabe von ΔQ und ΔW ändern.

Wir haben hier eine neue Größe eingeführt, nämlich die während eines Prozesses aufgenommene Wärme ΔQ . Wie die Arbeit ist die Wärme keine Zustandsgröße. Arbeit und Wärme sind Energieformen, die dem System während eines Prozesses zugeführt werden können. U ändert sich, indem man mechanische Arbeit zu- oder abführt, oder indem man durch thermischen Kontakt Wärme zu- oder abführt.

Wie bei der Arbeit, legen wir das Vorzeichen durch eine Konvention fest:

Definition

- $\Delta Q > 0$, wenn Wärme in das System hineingebracht wird.
- $\Delta Q < 0$, wenn Wärme aus dem System herausgebracht wird.

Jetzt kann man erst eine Wärmemenge ΔQ definieren, nämlich über das Wärmeäquivalent: Wenn Wasser über eine diatherme Wand um x K erwärmt wird, weiß man, dass das gleiche erreicht werden kann, wenn man isochor y kJ/mol Arbeit zuführt. Diese Energiemenge ist dann über den diathermen Kontakt in Form von Wärme zugeführt worden.

Interessant dabei ist, dass wir die Wärme ΔQ wieder, wie bei T , über den Umweg der Mechanik bestimmt haben. Wir können eine Wärmemenge über die mechanische Arbeit bestimmen. Damit ist die Wärme als vom selben Typ wie die Arbeit charakterisiert, sie sollte also, wie die Arbeit, wegababhängig sein. Dies schlägt sich im Formalismus nieder, indem wir δQ für infinitesimale Wärmemengen schreiben.

Die Wärmekapazität

Verschiedene Stoffe erwärmen sich nicht um die gleiche Temperaturdifferenz, wenn eine bestimmte Wärmemenge zugeführt wird. Dies zeigt, dass Temperatur und ‚im Körper enthaltene Wärmemenge‘ nicht identisch sind. Die sogenannten **Wärmekapazitäten** geben an, wie stark sich die Temperatur erhöht, wenn man eine bestimmte Wärmemenge ΔQ zuführt.

$$c_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V, \quad (6)$$

Der Index 'V' bedeutet, dass die Temperaturveränderung bei konstantem Volumen gemessen wird.

Wichtig

Die spezifische Wärmekapazität von Wasser beispielsweise beträgt $4,19 \text{ J/gK}$. D. h., um 1 g Wasser um 1 K zu erwärmen benötigt man $4,19 \text{ J}$.

Differentielle Form des 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Durch Mayer und Joule wurde Wärme als Energieform erkannt, einem System kann demnach Energie in Form von Arbeit oder Wärme zugeführt werden und man kann schreiben:

$$dU = \delta W + \delta Q. \quad (7)$$

Aber sonst kann keine Energie 'verlorengehen,

- dU ist ein vollständiges Differential (obwohl δW und δQ es nicht sind!),
- U eine Zustandsfunktion.

Integriert zwischen zwei Zuständen ,1' und ,2' erhält man:

$$\Delta U_{12} = \int_1^2 (\delta W + \delta Q).$$

- Sowohl die geleistete Arbeit als auch die übertragene Wärme sind wegababhängig, das ist durch das , δ ' ausgedrückt. In der Summe sind sie aber nicht wegababhängig.
- Auf einem Weg wird z. B. mehr Arbeit geleistet und weniger Wärme übertragen, auf einem anderen Weg zwischen denselben Zuständen mag es umgekehrt sein.
- Aber die insgesamt zu- oder abgeführte Energie ist die gleiche.

Es gibt kein Perpetuum mobile

Da U eine Zustandsfunktion ist, hängt die innere Energie im Zustand (p, V) nicht von dem Weg ab, auf dem dieser Zustand erreicht wurde. Wenn dem so wäre, dann könnte man auf einem Weg, der wenig Arbeit erfordert diesen Zustand erreichen, und auf einem anderen, der viel Arbeit abgibt, wieder zum Ausgangszustand zurückkommen.

Dies wäre ein Kreisprozess, in dem effektiv Energie erzeugt würde, ein **Perpetuum mobile erster Art**.¹ Dies kann man wie folgt einsehen:

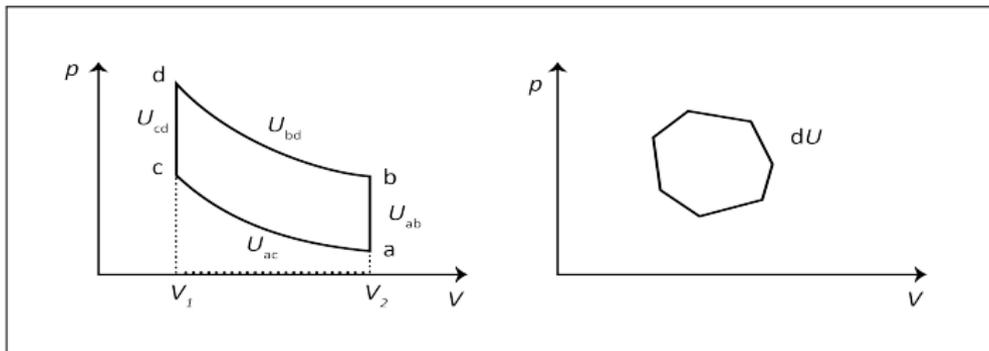
¹Der Zusatz ‚erster Art‘ kommt daher, dass eine solche Maschine vom ersten Hauptsatz ausgeschlossen wird. Wir werden später ein Perpetuum mobile kennenlernen, das nur durch den zweiten Hauptsatz ausgeschlossen wird.

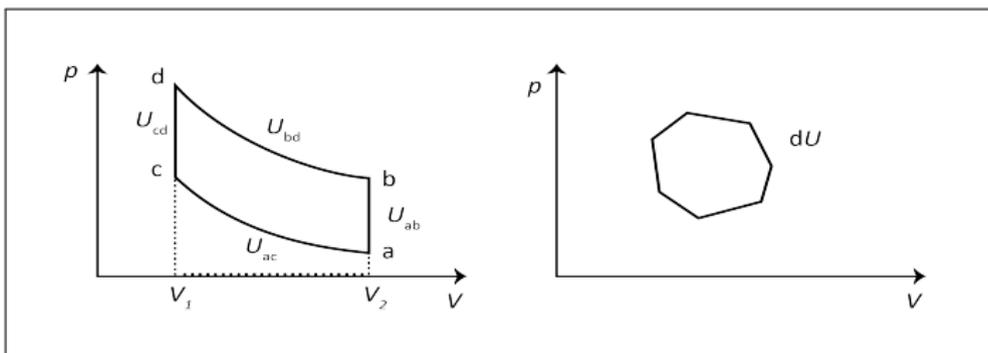
Ein **Kreisprozess** ist eine Folge von einzelnen Zustandsänderungen, die hintereinander ausgeführt wieder zum Ausgangszustand zurückführen. Da U eine Zustandsfunktion ist, gilt für die Änderungen der inneren Energie ΔU_i entlang der Strecken

$$\sum_i \Delta U_i = \Delta U_{ab} + \Delta U_{bd} + \Delta U_{dc} + \Delta U_{ca} = 0$$

da

$$U_d - U_a = \Delta U_{ab} + \Delta U_{bd} = \Delta U_{dc} + \Delta U_{ca}$$





Wenn man die einzelnen Zustandsänderungen infinitesimal klein macht, wird aus ΔU_i das vollständige Differential dU und man schreibt das Integral entlang einer geschlossenen Kurve im Zustandsraum als:

$$\sum_i \Delta U_i \rightarrow \oint dU = 0.$$

Die Änderung der inneren Energie entlang eines Kreisprozesse verschwindet. Dies haben wir aus dem Umstand abgeleitet, dass U eine Zustandsfunktion ist.

Wenn wir einen Kreisprozess betrachten, so wird entlang der einzelnen Zustandsänderungen Wärme und Arbeit aufgenommen oder abgegeben. In der Summe muss dann gelten:

$$\sum_i (\Delta Q_i - \Delta W_i) = 0.$$

Diese Gleichung zeigt, dass die Summe der während des Kreisprozesses übertragenen Wärme genau die Arbeit kompensiert.

Das bedeutet, dass es keine Maschine geben kann, die mehr Arbeit leistet als man Wärme zu ihrem Betrieb aufwenden muss, ein **Perpetuum mobile erster Art**. Es kann damit keine Energie aus dem Nichts erzeugt werden, dies ist die direkte Folge davon, dass U eine Zustandsfunktion ist.

Wichtig

Innere Energie ist eine Eigenschaft eines **Systems** in einem bestimmten Zustand, es kann viel oder wenig Energie haben. **Arbeit und Wärme** treten dagegen während eines **Prozesses** auf, sie sind die Formen, in denen Energie zwischen Körpern oder Systemen übertragen wird.

Die innere Energie ist eine Zustandsgröße, also eine eindeutige Funktion der Zustandsvariablen:

$$U = U(p, V).$$

- Bisher haben wir drei thermodynamische Variable kennengelernt, p , V und T , die durch die Zustandsgleichungen $p(V, T)$, $V(p, T)$ und $T(p, V)$ voneinander abhängig sind.
- Die Zustandsfunktion U kann daher als Funktion von jeweils zwei dieser Variablen geschrieben werden, wir wollen hier zunächst $U(V, T)$ betrachten.
- Wie in Kap.2 für p , T und V ausgeführt, legt die Thermodynamik nur die allgemeine Form der Zustandsgleichungen fest.
- Um zu einer spezifischen Gleichung zu kommen, benötigt man entweder ein Modell, wie das des idealen Gases, oder empirische Parameter.

Ausgangspunkt dafür ist das vollständige Differential

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT. \quad (8)$$

In Kap. 2 wurden die partiellen Ableitungen auf Materialkonstanten zurückführt.

Für U kann man die Ableitung nach T sofort bestimmen, sie ist für konstantes V , d.h. $dV = 0$, durch die Wärmekapazität Gl. 6 gegeben:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V dT = c_V dT. \quad (9)$$

Die partielle Ableitung hat eine anschauliche (physikalische) Bedeutung. Sie gibt die ‚Steigung‘ von U entlang der ‚Koordinate‘ Temperatur an. Wie stark verändert sich die innere Energie, wenn die Temperatur um dT erhöht wird?

Für ein konstantes Volumen können wir die Energie in Bezug auf den Nullpunkt der Temperatur,

$$U(T) - U(0) = \int_0^T c_V(T) dT, \quad (10)$$

bestimmen. Die Wärmekapazität c_V ist i. A. selbst von der Temperatur abhängig.

- Um die Wärmekapazität des idealen Gases zu bestimmen, verwendet man den Prozess der isochoren Erwärmung.
- Die aufgewendete Arbeit sowie die Temperaturerhöhung werden gemessen, der Quotient ergibt die Wärmekapazität c_V .
- Für ein einatomiges ideales Gas erhält man

$$c_V = \frac{3}{2}nR,$$

- für ein zweiatomiges $c_V = \frac{5}{2}nR$, beide sind unabhängig von der Temperatur.
- Diese Werte können mit Hilfe der mikroskopischen Theorie verstanden werden (Kap. 16), in der Thermodynamik sind es experimentell zu bestimmende Materialkonstanten.

Nun fehlt noch die Ableitung $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$.

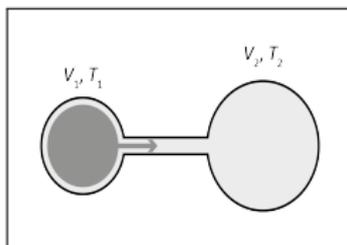


Abbildung: Überströmversuch von Guy-Lussac, bei dem das Gas ohne Verrichten von Arbeit expandiert. Dabei bleibt die Temperatur konstant.

D. h., es handelt sich um einen isothermen Prozess und es wird keine Energie von der Umgebung aufgenommen (adiabatische Isolierung), d.h. U bleibt konstant.

Da das Volumen größer wird, T aber gleich bleibt, d.h.

$$\left(\frac{dT}{dV}\right)_U = 0$$

gilt, lässt darauf schließen, dass die innere Energie nicht vom Volumen abhängt. Um das zu sehen, verwenden wir Gl. ??

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

mit $x = T$, $y = V$ und $z = U$, und erhalten nach Umformen

$$0 = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}.$$

Die Ableitung $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V > 0$ ist die Wärmekapazität, daher muss $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ gelten.

Für das ideale Gas ist U nur eine Funktion von T , da die Ableitung nach V verschwindet. Damit können wir Gl. 10 verwenden, um $U(T)$ zu bestimmen. Man erhält die innere Energie für das einatomige Gas als

$$U(T) = \frac{3}{2}nRT, \quad (11)$$

wenn man $U(0) = 0$ setzt. Am absoluten Temperaturnullpunkt verschwindet die innere Energie des idealen Gases.

Bei realen Gasen findet man ein Abkühlung in einem Überströmversuch, d.h., U hängt auch von V ab, die Ableitung

$$\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

verschwindet bei realen Materialien nicht. Bei konstanter Temperatur, d.h. $dT = 0$, reduziert sich Gl. 8 auf

$$dU = \pi dV.$$

Dies sieht aus wie der Ausdruck für die Volumenarbeit $p dV$, π hat also die Dimension eines Drucks und wird **Binnendruck** oder **innerer Druck** genannt.

In Kap. 2 haben wir gesehen, dass der Druck nach Gl ??

$$p_{\text{eff}} = p + \frac{n^2 a}{V^2} \quad (12)$$

aus zwei Anteilen besteht, dem Druck p , der eine Kraft auf die Fläche der Wand ausübt, und dem sogenannten Binnendruck

$$p_b = \frac{n^2 a}{V^2},$$

der aus den Wechselwirkungen des Gases resultiert.

Mikroskopisch kann man das Abkühlen so verstehen: Wenn das Volumen expandiert, dann werden die mittleren Abstände zwischen den Teilchen größer, d.h., es werden Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen schwächer oder aufgelöst. Dies benötigt Energie, die von außen zugeführt werden muss. Daher können reale Gase bei Expansion ohne Arbeitsleistung abkühlen. Abhängig vom Anfangszustand kann aber auch das Gegenteil passieren, wie wir in Kap. 9 sehen werden.

Im Rahmen der Thermodynamik benötigen wir jedoch nicht zwangsläufig die mikroskopische Interpretation, wir berechnen einfach die Arbeit bei der Expansion

$$\delta W = p_{\text{eff}} dV.$$

Beim Überströmen wird keine Arbeit an der Wand verrichtet wird, d.h. das Integral

$$\int_{V_1}^{V_2} p dV = 0$$

verschwindet. Nicht jedoch das Integral über den Binnendruck,

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} p_b dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{n^2 a}{V^2} dV = -\left(\frac{n^2 a}{V_2} - \frac{n^2 a}{V_1}\right)$$

Wir können also die Identifikation $\pi = p_b$ vornehmen und erhalten für das vollständige Differential von U in Gl. 8:

$$dU = c_V dT + \pi dV. \quad (13)$$

Durch integrieren erhält man

$$U(T, V) = c_V T - \frac{n^2 a}{V}. \quad (14)$$

Diese Darstellung ist aber immer noch spezifisch für das spezielle Modell des realen Gases.

Eine allgemeine Darstellung der Zustandsgleichung der inneren Energie als Funktion der Materialkonstanten werden wir in Kap.8 geben, wenn diese mit dem dort bereitgestellten Formalismus einfach abzuleiten sind, man erhält für das vollständige Differential

$$dU = c_v dT + (T\beta_V - 1) p dV$$

einen Ausdruck, der wie die Zustandsgleichungen für p , V und T in Kap. 2 von **Materialkonstanten** abhängt. Man muss also den Wert U_0 für einen Referenzzustand (p_0, V_0) bestimmen, und kann von da aus den Wert von U für andere Zustände durch Integration von dU erhalten. Wir werden dies in Kap. ?? noch im Detail ausführen.