

## Musterlösung Übung 4

### Aufgabe 1: Wärmepumpe

Das Prinzip einer Wärmepumpe ist schematisch in Abbildung 1-1 dargestellt. Überträgt man Wärme von der Region mit der tieferen Temperatur  $T_k$  zur Region mit der wärmeren Temperatur  $T_w$ , muss zusätzlich Arbeit aufgewendet werden (vgl. Formulierung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik von Clausius).

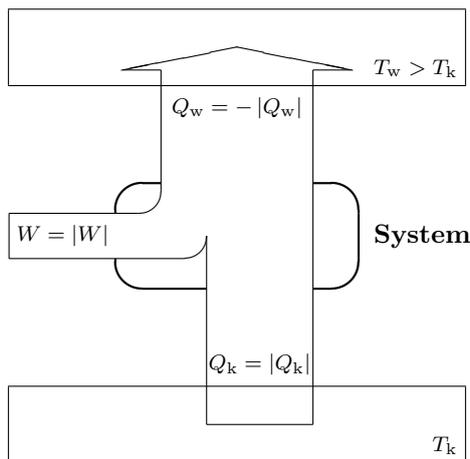


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung des Prinzips einer Wärmepumpe.  $T_k$  ist die Temperatur der Region mit der tieferen,  $T_w$  derjenigen mit der höheren Temperatur. Entsprechend sind  $Q_k$  resp.  $Q_w$  die vom System mit der kälteren resp. wärmeren Region ausgetauschten Wärmemengen.  $W$  ist die am System geleistete Arbeit. Gemäss der üblichen Vorzeichenkonvention gilt für den Betrieb der Maschine als Wärmepumpe:  $Q_k > 0$ ,  $Q_w < 0$  und  $W > 0$ .

a) Da die Wärmepumpe reversibel arbeiten soll, gilt:

$$\frac{|Q_w|}{|Q_k|} = \frac{T_w}{T_k} \quad (1.1)$$

Damit erhält man:

$$T_w = T_k \frac{|Q_w|}{|Q_k|} = 288.15 \text{ K} \cdot \frac{95 \text{ kJ}}{78 \text{ kJ}} = 350.95 \text{ K} = 77.80 \text{ °C} \quad (1.2)$$

b) Die aufzuwendende Arbeit  $W$  ergibt sich mit Hilfe des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik:

$$W = -(Q_w + Q_k) = |Q_w| - |Q_k| = 17 \text{ kJ} \quad (1.3)$$

c) Die Effizienz einer reversibel arbeitenden Wärmepumpe ist der Quotient zwischen der in der wärmeren Region abgegebenen Wärme  $|Q_w|$  und der dazu aufzuwendenden Arbeit  $|W|$ :

$$\eta_{W,\max} = \frac{|Q_w|}{|W|} \quad (1.4)$$

Mit (1.1) und (1.3) findet man nun für einen reversiblen Prozess:

$$\begin{aligned}\eta_{W,\max} &= \frac{|Q_w|}{|W|} = \frac{|Q_w|}{|Q_w| - |Q_k|} = \left( \frac{|Q_w| - |Q_k|}{|Q_w|} \right)^{-1} = \left( 1 - \frac{|Q_k|}{|Q_w|} \right)^{-1} \\ &= \left( 1 - \frac{T_k}{T_w} \right)^{-1} = \frac{T_w}{T_w - T_k}\end{aligned}\quad (1.5)$$

Da für eine Wärmepumpe sinnvollerweise  $T_w > T_k$  gelten muss, kann  $\eta_W$  Werte im Bereich  $0 \leq \eta_W < \infty$  annehmen. Dabei ist die Effizienz der Wärmepumpe umso besser, je grösser  $\eta_W$  ist.

Setzt man die in der Aufgabenstellung gegebenen Zahlenwerte in (1.5) ein, findet man:

$$\eta_{W,\max}(T_k = 288.15 \text{ K}, T_w = 350.95 \text{ K}) = 5.59 \quad (1.6)$$

$$\eta_{W,\max}(T_k = 303.15 \text{ K}, T_w = 350.95 \text{ K}) = 7.34 \quad (1.7)$$

Man sieht, dass bei einer Erhöhung der Aussentemperatur von  $15^\circ\text{C}$  auf  $30^\circ\text{C}$  pro geleistete Arbeit ca. 31 % mehr Wärme dem wärmeren Thermostaten zugeführt wird, falls die Temperatur des letzteren konstant auf  $77.80^\circ\text{C}$  bleibt.

Eine reale Wärmepumpe arbeitet nicht reversibel. Der Wirkungsgrad beschreibt das Verhältnis der realen Effizienz zur Effizienz einer reversibel arbeitenden Wärmepumpe:

$$\epsilon = \frac{\eta_{W,\text{real}}}{\eta_{W,\max}} \quad (1.8)$$

Damit können wir die reale Effizienz berechnen:

$$\eta_{W,\text{real}} = \epsilon \eta_{W,\max}(T_k = 288.15 \text{ K}, T_w = 350.95 \text{ K}) = 3.07 \quad (1.9)$$

$$\eta_{W,\text{real}} = \epsilon \eta_{W,\max}(T_k = 303.15 \text{ K}, T_w = 350.95 \text{ K}) = 4.04 \quad (1.10)$$

d) Wärmepumpen und Kühlschränke arbeiten im Prinzip identisch, die Anwendung ist jedoch verschieden.

Bei Wärmepumpen ist man in der Regel an der der wärmeren Region zugeführten Wärmemenge interessiert. Dabei sollte man auf eine möglichst stabile Temperatur der kälteren Region (z.B. See im Winter) achten, damit die abgegebene Wärmemenge allein über die von der Wärmepumpe geleistete Arbeit reguliert werden kann.

Bei Kühlschränken ist man an der Region mit der tieferen Temperatur interessiert. Für einen optimalen Betrieb muss dafür gesorgt werden, dass die Abwärme in der Region mit der höheren Temperatur möglichst effizient weggeführt wird, da sonst die Temperatur dort ansteigt, was zu einer geringeren Effizienz des Kühlschranks führt.

## Aufgabe 2: Entropieänderungen und spontane Prozesse

Zum Lösen dieser Aufgabe geht man mit Vorteil von den folgenden Beziehungen aus:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2.1)$$

$$\delta W = -p_a dV \quad (2.2)$$

$$dH = dU + p dV + V dp = \delta Q + V dp \quad (2.3)$$

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (2.4)$$

$$dS^{(U)} = \frac{\delta Q_{\text{rev}}^{(U)}}{T_U} \quad (2.5)$$

Dabei beschreibt  $dS$  resp.  $dS^{(U)}$  die Änderung der Entropie im System resp. in der Umgebung. Betrachtet man die Umgebung als ein ideales Bad ( $T_U, p_U, V_U$  konstant, keine Volumenarbeit), dann erfolgt jeder Wärmeaustausch der Umgebung *reversibel* und man kann (2.5) schreiben als

$$dS^{(U)} = -\frac{\delta Q}{T_U} \quad (2.6)$$

wobei  $\delta Q$  der vom *System* freigesetzten oder aufgenommenen Wärmemenge entspricht (deshalb das negative Vorzeichen in (2.6)).

In (2.2) steht  $p_a$  für den Aussendruck. Bei einem reversiblen Prozess muss der Systemdruck  $p$  zu jedem Zeitpunkt gleich dem Aussendruck  $p_a$  sein, sonst ist der Prozess irreversibel.

Die vom System ausgetauschte Arbeit  $W$  und Wärmemenge  $Q$  sowie die Entropieänderung  $\Delta S$  im System und  $\Delta S^{(U)}$  in der Umgebung findet man durch Integration zwischen Anfangs- und Endzustand:

$$W = \int_A^E \delta W \quad (2.7)$$

$$Q = \int_A^E \delta Q \quad (2.8)$$

$$\Delta S = S_E - S_A = \int_A^E dS = \int_A^E \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (2.9)$$

$$\Delta S^{(U)} = S_E^{(U)} - S_A^{(U)} = \int_A^E dS^{(U)} \stackrel{T_U = \text{konst.}}{=} -\frac{1}{T_U} \int_A^E \delta Q = -\frac{Q}{T_U} \quad (2.10)$$

Gemäss dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik muss für spontane Prozesse in einem adiabatisch geschlossenem Gesamtsystem aus System und Umgebung die Beziehung (2.11) erfüllt sein

$$\Delta S^{(\text{tot})} = \Delta S + \Delta S^{(U)} \geq 0, \quad (2.11)$$

wobei die Gleichheit für reversible und die Ungleichheit für irreversible Prozesse zutrifft.

Weiters gilt für ein ideales Gas

$$dU = n C_{V,m} dT \quad (2.12)$$

$$dH = n C_{p,m} dT \quad (2.13)$$

wobei man für einatomige ideale Gase findet:

$$C_{V,m} = \frac{3}{2} R \quad (2.14)$$

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R = \frac{5}{2} R \quad (2.15)$$

a) *Isochore Erwärmung*

- **Arbeit**

$$\delta W = -p_a dV = 0, \text{ da } dV = 0 \quad (2.16)$$

$$\Rightarrow W = 0 \quad (2.17)$$

- **Wärme**

$$\delta Q = dU = n C_{V,m} dT \quad (2.18)$$

$$\Rightarrow Q = n C_{V,m} \int_{T_A}^{T_E} dT = n C_{V,m} (T_E - T_A) = 374.2 \text{ J} \quad (2.19)$$

- **Entropieänderung im System**

Wegen (2.18) ist  $\delta Q$  in diesem Fall ein totales Differential und man findet für die Entropieänderung im System:

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU}{T} = n C_{V,m} \frac{dT}{T} \quad (2.20)$$

$$\Rightarrow \Delta S = n C_{V,m} \int_{T_A}^{T_E} \frac{dT}{T} = n C_{V,m} \ln \left( \frac{T_E}{T_A} \right) = 1.026 \text{ J K}^{-1} \quad (2.21)$$

- **Entropieänderung in der Umgebung und totale Entropieänderung**

Mit (2.10) und (2.19) erhält man für die Entropieänderung in der Umgebung

$$\Delta S^{(U)} = -0.985 \text{ J K}^{-1} \quad (2.22)$$

und gemäss (2.11) gilt für die totale Entropieänderung

$$\Delta S^{(\text{tot})} = 0.041 \text{ J K}^{-1} > 0 \quad \Rightarrow \quad \text{irreversibler Prozess} \quad (2.23)$$

b) *Isobare Erwärmung*

- **Wärme**

$$\delta Q \stackrel{(2.3)}{\underset{p=\text{konst.}}{=}} dH = n C_{p,m} dT \quad (2.24)$$

$$\Rightarrow Q = n C_{p,m} \int_{T_A}^{T_E} dT = n C_{p,m} (T_E - T_A) = 623.58 \text{ J} \quad (2.25)$$

- **Arbeit**

Da gemäss (2.24)  $\delta Q = dH$  in diesem Fall ein totales Differential ist, muss wegen (2.1) auch  $\delta W$  ein totales Differential sein und die Arbeit  $W$  ist nur vom Anfangs- und Endzustand, nicht aber vom Weg abhängig. Mit (2.12) bis (2.15) erhält man:

$$\delta W = dU - \delta Q = dU - dH = n(C_{V,m} - C_{p,m}) dT = -n R dT \quad (2.26)$$

$$\Rightarrow W = -n R \int_{T_A}^{T_E} dT = -n R (T_E - T_A) = -249.43 \text{ J} \quad (2.27)$$

- **Entropieänderung im System**

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dH}{T} = n C_{p,m} \frac{dT}{T} \quad (2.28)$$

$$\Rightarrow \Delta S = n C_{p,m} \int_{T_A}^{T_E} \frac{dT}{T} = n C_{p,m} \ln \left( \frac{T_E}{T_A} \right) = 1.709 \text{ J K}^{-1} \quad (2.29)$$

- **Entropieänderung in der Umgebung und totale Entropieänderung**

$$\Delta S^{(U)} \stackrel{(2.10)}{\underset{(2.25)}{=}} -1.641 \text{ J K}^{-1} \quad (2.30)$$

$$\Delta S^{(\text{tot})} \stackrel{(2.11)}{=} 0.068 \text{ J K}^{-1} > 0 \quad \Rightarrow \quad \text{irreversibler Prozess} \quad (2.31)$$

c) *Reversible isotherme Expansion*• **Arbeit**

$$\delta W = -p_a dV = -p dV = -\frac{nRT}{V} dV \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow W &\stackrel{T=\text{konst.}}{=} -nRT \int_{V_A}^{V_E} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \left( \frac{V_E}{V_A} \right) = -nRT \ln \left( \frac{4V_A}{V_A} \right) \\ &= -nRT \ln(4) = -4380 \text{ J} \end{aligned} \quad (2.33)$$

• **Wärme**

$$dU = nC_{V,m} dT = 0, \text{ da } dT = 0 \quad (2.34)$$

$$\Rightarrow \delta Q = -\delta W \quad (2.35)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow Q &= -W = nRT \ln \left( \frac{V_E}{V_A} \right) = nRT \ln \left( \frac{4V_A}{V_A} \right) \\ &= nRT \ln(4) = 4380 \text{ J} \end{aligned} \quad (2.36)$$

• **Entropieänderung im System**

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (2.37)$$

$$\stackrel{T=\text{konst.}}{\Rightarrow} \Delta S = \frac{1}{T} \int_{V_A}^{V_E} \delta Q_{\text{rev}} = \frac{Q}{T} \stackrel{(2.36)}{=} 11.53 \text{ J K}^{-1} \quad (2.38)$$

• **Entropieänderung in der Umgebung und totale Entropieänderung**

$$\Delta S^{(U)} \stackrel{(2.10)}{=} \stackrel{(2.36)}{=} -11.53 \text{ J K}^{-1} \quad (2.39)$$

$$\Delta S^{(\text{tot})} \stackrel{(2.11)}{=} 0 \Rightarrow \text{reversibler Prozess} \quad (2.40)$$

d) *Reversible adiabatische Expansion*• **Wärme**

$$\delta Q = 0 \quad (2.41)$$

$$\Rightarrow Q = 0 \quad (2.42)$$

• **Arbeit**

$$\delta W = dU = nC_{V,m} dT \quad (2.43)$$

$$\Rightarrow W = nC_{V,m} \int_{T_A}^{T_E} dT = nC_{V,m}(T_E - T_A) \quad (2.44)$$

Die Endtemperatur  $T_E$  lässt sich aus der Anfangstemperatur  $T_A$  mit Hilfe der Adiabaten-gleichung für ein ideales Gas

$$T_\alpha V_\alpha^{\chi-1} = T_\beta V_\beta^{\chi-1} = \text{konst.}, \text{ mit } \chi = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} \quad (2.45)$$

bestimmen und man erhält mit (2.14) und (2.15):

$$T_E = T_A \left( \frac{V_A}{V_E} \right)^{\frac{5}{3}-1} = T_A \left( \frac{V_A}{4V_A} \right)^{\frac{2}{3}} = T_A \left( \frac{1}{4} \right)^{\frac{2}{3}} = 150.80 \text{ K} \quad (2.46)$$

$$\stackrel{(2.44)}{\Rightarrow} W = nC_{V,m} T_A \left( \left( \frac{1}{4} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right) = -2858 \text{ J} \quad (2.47)$$

• Entropieänderung im System

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \stackrel{(2.41)}{=} 0 \quad (2.48)$$

$$\Rightarrow \Delta S = 0 \quad (2.49)$$

• Entropieänderung in der Umgebung und totale Entropieänderung

$$\Delta S^{(U)} \stackrel{(2.10)}{=} \stackrel{(2.42)}{=} 0 \quad (2.50)$$

$$\Delta S^{(\text{tot})} \stackrel{(2.11)}{=} 0 \Rightarrow \text{reversibler Prozess} \quad (2.51)$$

e) Irreversible isotherme Expansion

• Arbeit

$$\delta W = -p_a dV \quad (2.52)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow W &= -p_a \int_{V_A}^{V_E} dV = -p_a (V_E - V_A) = -p_a (4V_A - V_A) = -3p_a V_A \\ &= -3p_a \frac{nRT}{p_A} = -\frac{3}{4} nRT = -2370 \text{ J} \end{aligned} \quad (2.53)$$

• Wärme

$$dU = n C_{V,m} dT = 0, \text{ da } dT = 0 \quad (2.54)$$

$$\Rightarrow \delta Q = -\delta W \quad (2.55)$$

$$\Rightarrow Q = -W = 3p_a \frac{nRT}{p_A} = 2370 \text{ J} \quad (2.56)$$

• Entropieänderung im System

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{dU - \delta W_{\text{rev}}}{T} \stackrel{(2.54)}{=} \frac{-\delta W_{\text{rev}}}{T} = \frac{p dV}{T} = \frac{\frac{nRT}{V} dV}{T} \\ &= nR \frac{dV}{V} \end{aligned} \quad (2.57)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta S &= nR \int_{V_A}^{V_E} \frac{dV}{V} = nR \ln \left( \frac{V_E}{V_A} \right) = nR \ln \left( \frac{4V_A}{V_A} \right) \\ &= nR \ln(4) = 11.53 \text{ J K}^{-1} \end{aligned} \quad (2.58)$$

• Entropieänderung in der Umgebung und totale Entropieänderung

$$\Delta S^{(U)} \stackrel{(2.10)}{=} \stackrel{(2.56)}{=} -6.24 \text{ J K}^{-1} \quad (2.59)$$

$$\Delta S^{(\text{tot})} \stackrel{(2.11)}{=} 5.29 \text{ J K}^{-1} > 0 \Rightarrow \text{irreversibler Prozess} \quad (2.60)$$

f) Irreversible adiabatische Expansion mit  $p_a = 0$

• Wärme

$$\delta Q = 0 \quad (2.61)$$

$$\Rightarrow Q = 0 \quad (2.62)$$

- Arbeit

$$\delta W = -p_a dV = 0, \text{ da } p_a = 0 \quad (2.63)$$

$$\Rightarrow W = 0 \quad (2.64)$$

- Entropieänderung im System

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{dU - \delta W_{\text{rev}}}{T} \quad (2.65)$$

Gemäss dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik sowie mit (2.61) und (2.63) gilt in diesem Fall

$$dU = 0 \quad (2.66)$$

und man findet für  $dS$  resp.  $\Delta S$ :<sup>1</sup>

$$dS = -\frac{\delta W_{\text{rev}}}{T} = \frac{p dV}{T} = \frac{\frac{nRT}{V} dV}{T} = nR \frac{dV}{V} \quad (2.67)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta S &= nR \int_{V_A}^{V_E} \frac{dV}{V} = nR \ln \left( \frac{V_E}{V_A} \right) = nR \ln \left( \frac{4V_A}{V_A} \right) \\ &= nR \ln(4) = 11.53 \text{ J K}^{-1} \end{aligned} \quad (2.68)$$

- Entropieänderung in der Umgebung und totale Entropieänderung

$$\Delta S^{(U)} \stackrel{(2.10)}{=} \underset{(2.62)}{0} \quad (2.69)$$

$$\Delta S^{(\text{tot})} \stackrel{(2.11)}{=} 11.53 \text{ J K}^{-1} > 0 \Rightarrow \text{irreversibler Prozess} \quad (2.70)$$

### Aufgabe 3: Entropie

Um zu entscheiden, ob ein Prozess spontan oder nicht spontan abläuft, muss neben dem eigentlichen System immer auch die Umgebung berücksichtigt werden, denn  $\Delta S^{(\text{tot})} \geq 0$  gemäss (2.11) ist nur dann gültig, falls es sich beim Gesamtsystem um ein adiabatisch geschlossenes System handelt. Da reversible Prozesse lediglich idealisierte Grenzfälle sind, die in der Natur nicht beobachtet werden, gilt bei wirklichen Prozessen für das Gesamtsystem stets  $\Delta S^{(\text{tot})} > 0$ . Solange für das Gesamtsystem eine Entropiezunahme resultiert, ist es somit durchaus möglich, dass gewisse Teilprozesse stattfinden, obwohl sie mit einer Entropieabnahme verknüpft sind.

a) Wie im Hinweis in der Aufgabenstellung bereits erwähnt, werden die beiden Teilsysteme 1 und 2 separat betrachtet. Die Mischung entspricht dann der Expansion der beiden Gase 1 und 2 in die jeweils von ihnen zuvor unbesetzten Raumbereiche. Da die Expansion gegen keinen Aussendruck erfolgt, gilt für die geleistete Arbeit

$$\begin{aligned} \delta W &= \delta W_1 + \delta W_2 \\ &= -p_a^{(1)} dV_1 - p_a^{(2)} dV_2 = 0, \text{ da } p_a^{(1)} = p_a^{(2)} = 0 \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\Rightarrow W = 0 \quad (3.2)$$

<sup>1</sup>Beachten Sie, dass zur Berechnung der Entropie einen reversiblen Pfad vom Anfangs- (A) zum Endzustand (E) wählen. Das ist erlaubt, da die Systementropie eine Zustandsgrösse ist. Bei einer reversiblen Expansion ist der Aussendruck immer gleich dem inneren Druck des Systems:  $p_a = p = \frac{nRT}{V}$ .

Für die ausgetauschten Wärmemengen gilt ( $i = \{1, 2\}$ )

$$\delta Q_i = dU_i \stackrel{(2.12)}{=}_{T=\text{konst.}} 0 \quad (3.3)$$

$$Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 = 0 \quad (3.4)$$

$$Q = 0. \quad (3.5)$$

Für die Berechnung der Entropieänderungen pro Teilsystem muss ein reversibler Prozess, der Anfangs- und Endzustand miteinander verbindet, angenommen werden:

$$\begin{aligned} dS_i &= \frac{\delta Q_{\text{rev},i}}{T} = \frac{dU_i - \delta W_{\text{rev},i}}{T} \stackrel{(2.12)}{=}_{T=\text{konst.}} \frac{-\delta W_{\text{rev},i}}{T} \\ &= \frac{p_i dV_i}{T} = \frac{n_i R T}{V_i} \frac{dV_i}{T} = n_i R \frac{dV_i}{V_i} \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\Delta S_i = n_i R \int_{V_i}^{V_E} \frac{dV_i}{V_i} = n_i R \ln \left( \frac{V_E}{V_i} \right) \quad (3.7)$$

erhalten. Da  $V_i$  und  $V_E$  extensive Größen sind,<sup>1</sup> die in idealen Systemen nicht von der Zusammensetzung abhängen und  $p_A = p_E$ , kann man (3.7) schreiben als

$$\begin{aligned} \Delta S_i &= n_i R \ln \left( \frac{n_E}{n_i} \right) = n_i R \ln \left( \frac{\sum_i n_i}{n_i} \right) = -n_i R \ln \left( \frac{n_i}{\sum_i n_i} \right) \\ &= -n_i R \ln x_i. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Für eine Mischung von  $N$  idealen Gasen findet man allgemein also:

$$\Delta S = \sum_{i=1}^N \Delta S_i = -R \sum_{i=1}^N n_i \ln x_i \quad (3.9)$$

Die Herleitung der Mischungsentropie zeigt, dass dieser spontane Prozess weniger durch die Mischung an sich, als mehr durch die freie Expansion der einzelnen Stoffe unabhängig voneinander getrieben wird. Wichtig ist aber dennoch, dass die beiden Stoffe unterschiedlich sind, da sonst Ausgangszustand und Endzustand identisch wären, und keine Entropieänderung erfolgt haben kann («Gibbssches Paradoxon»).

- b) Das Gefrieren von Wasser ist mit einer Entropieabnahme verbunden. Da es sich dabei aber um einen exothermen Vorgang handelt, wird bei diesem Prozess Wärme  $Q$  an die Umgebung abgegeben, was zu einer Erhöhung der Entropie in der Umgebung führt, so dass  $\Delta S^{(\text{tot})} = \Delta S + \Delta S^{(U)} = \Delta S - \delta Q/T > 0$ <sup>2</sup> erfüllt ist.

Die wichtigsten Angaben, welche für eine quantitative Erklärung benötigt würden, sind u.a. die Schmelzwärme (bei der Schmelztemperatur) und die Schmelztemperatur von Wasser sowie die Temperatur der Umgebung.

<sup>1</sup> $V_i$  steht in dieser Aufgabe für das Volumen des Teilsystems  $i$  und nicht für das partielle molare Volumen des Stoffes  $i$ .

<sup>2</sup>Die Gleichung  $dS^{(\text{tot})} = dS - \delta Q/T > 0$  kann als Motivation für die Definition der freien Energie (Helmholtz-Energie)  $A = U - TS$  und der freien Enthalpie (Gibbs-Enthalpie)  $G = H - TS$  dienen. Durch Multiplikation beider Seiten mit  $-T$  wird zunächst und allgemein gültig  $\delta Q - T\Delta S > 0$  erhalten. Unter isochoren Bedingungen gilt  $dU = \delta Q$  und das Kriterium für spontan ablaufende isochore Prozesse lautet  $dU - TdS > 0$ , während für isobar geführte Prozesse  $dH = \delta Q$  gilt und  $dH - TdS > 0$  erhalten wird. Die Ausdrücke auf der linken Seite entsprechen für isotherme Prozesse  $dA$  resp.  $dG$ , womit die Vorzeichen von  $dA$ , bzw. von  $dG$ , angeben, ob isochore, bzw. isobare, Prozesse spontan (negatives Vorzeichen), reversibel (die Grösse ist null) oder nur erzwungen (positives Vorzeichen) ablaufen.