Universität Potsdam

Joachim Schmidt

Die Arbeit bei irreversibler Druck-Volumen-Änderung

Varianten der Berechnung

Universität Potsdam

Die Arbeit bei irreversibler Druck-Volumen-Änderung

Joachim Schmidt

Die Arbeit bei irreversibler Druck-Volumen-Änderung

Varianten der Berechnung

Universität Potsdam

Universität Potsdam 2015

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
URN urn:nbn:de:kobv:517-opus4-74931
http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-74931

Die Arbeit bei irreversibler Druck-Volumen-Änderung. Varianten der Berechnung

Joachim Schmidt
Author Affiliation
Am Havelblick 2 D-14473 Potsdam, Germany
Email: joachim.schmidt57@freenet.de

Abstract

For the calculation of the work in an irreversible pressure-volume change, we propose approximations, which in contrast to the usual representation in the literature reflect the work performed during expansion and compression symmetrically. The calculations are based on the Reversible-Share-Theorem: Is used the force to overcome for calculating the work, so it captures only the configurational reversible work share.

Keywords

Physics, Physical Chemistry, Thermodynamics, irreversible volume-change, Reversible-Share-Theorem, total work, reversible work share, irreversible work share.

Einführung

Expansion und Kompression sind Prozesse, die mit mechanischer Arbeit verknüpft sind. Die Arbeit, welche bei Expansion zum Anheben eines Gewichts genutzt werden könnte, wird als Volumenarbeit bezeichnet.

Das einfachste Modell, um eine Gleichung für die Volumenarbeit abzuleiten, ist ein mit idealem Gas gefüllter Zylinder, verschlossen mit einem reibungsfrei beweglichen Kolben. Bei manchen Autoren sind im Gefäß Stoppvorrichtungen (catches) angebracht, um eine beliebige Volumenänderung realisieren bzw. beschreiben zu können. In diesem Modell wird meist das Gas als System definiert. Kolben und Gefäß sowie eventuelle Stopper gehören zur Umgebung. Während die Volumenarbeit bei reversibler Prozessführung (Druck und Gegendruck differieren infinitesimal und der Prozess ist durch eine infinitesimale Änderung der Bedingungen umkehrbar) einfach zu berechnen ist [1], sind Berechnungen für irreversible Prozesse (Druck und Gegendruck unterscheiden sich merklich) nur näherungsweise möglich.

In Atkins [2] und anderen wichtigen Lehrbüchern der Physikalischen Chemie [3] wird gefordert, dass die Volumenarbeit sowohl für Expansion als auch für Kompression stets mit dem Außendruck p_{ext}, der auf dem Gas lastet, berechnet wird:

$$\delta w = - p_{ext} \cdot dv \qquad (1)$$

Begründet wird die Verwendung von p_{ext} mit dem Umstand, dass die Volumenarbeit äquivalent zum Anheben (bei Expansion) beziehungsweise Senken (bei Kompression) eines Gewichtes ist, also mit der Verrichtung von Arbeit in der Umgebung gemessen werden kann.

Es wird gefordert, dass der Prozess quasistatisch abläuft, also so langsam, dass im System keine größeren Temperatur- beziehungsweise Druckunterschiede auftreten. Einschränkungen hinsichtlich der Reversibilität und der Größe der Volumenänderung Δv werden nicht gemacht.

Die Forderung der Verwendung von p_{ext} wird im Allgemeinen von allen Autoren akzeptiert. In [4], [5] und [6] haben wir diese Definition übernommen. In [1] haben wir jedoch angemerkt, dass die Verwendung von p_{ext} - bei Expansion also des zu überwindenden Drucks und bei Kompression des wirkenden Druckes - unsymmetrisch ist. Wir sind inzwischen zu der Auffassung gelangt, dass die Definition und die Berechnung der Volumenarbeit für beliebige Volumenänderungen mit p_{ext} und Gleichung (1) nur für die Expansion passt, und dass diese Definition für den Fall einer irreversiblen Kompression nicht ohne weiteres übernommen werden kann. Dies möchten wir unter anderem im Folgenden diskutieren.

Basis unserer Überlegungen

Wir gehen von folgenden grundlegenden Voraussetzungen aus:

1. In der Thermodynamik ist es sinnvoll, die physikalischen oder physikalisch-chemischen Eigenschaften in einem räumlich abgegrenzten Bereich der realen Welt zu untersuchen, welchen man als System bezeichnet. Die Festlegung der Systemgrenzen ist im Prinzip willkürlich, kann also für den gleichen Prozess je nach Anliegen unterschiedlich erfolgen. Außerhalb des Systems liegt die Umgebung. In geschlossenen Systemen, die unseren Betrachtungen zugrunde liegen, ist Energieaustausch in Form von Arbeit und Wärme aber kein Stoffaustausch mit der Umgebung möglich. Die Prozessgrößen Arbeit und Wärme werden zwischen Umgebung und System über die Systemgrenzen hinweg ausgetauscht. Der Verlust an Energie auf der einen Seite ist gleich dem Gewinn auf der anderen Seite.
2. In der Physik und Physikalischen Chemie gilt die Konvention: Von der Umgebung am System verrichtete Arbeit bzw. dem System zugeführte Wärme werden positiv gewertet, die vom System an der Umgebung verrichtete Arbeit bzw. der Umgebung vom System zugeführte Wärme hat ein negatives Vorzeichen. Bezüglich des Zugewinns beziehungsweise des Verlustes der Energie betrachtet man die Änderung vom Standpunkt des Systems aus.
3. Die Ursache von Volumenänderungen sind Druckdifferenzen zwischen System und Umgebung. Wenn größere Druckdifferenzen bereits im Ausgangszustand bestehen, kommt es zu einer irreversiblen Volumenänderung. Wenn infinitesimal kleine Druckdifferenzen während des Prozesses immer wieder neu erzeugt werden, indem der Außendruck oder der Innendruck stetig verändert wird und der Prozess durch eine infinitesimale Änderung der Bedingungen umgekehrt werden kann, kommt es zu reversiblen Volumenänderungen. Letzteres nimmt man näherungsweise für Phasenübergänge an, bei denen sich die Stoffmenge des Dampfes mit nicht zu hoher Geschwindigkeit ändert.
Wenn eine Verdampfung oder eine chemische Reaktion in einem verschlossenem Gefäß stattfindet und der Druck beispielsweise durch entstehendes Gas steigt, verrichten die Reaktionspartner zwar Technische Arbeit [7, S. 242], jedoch keine Verschiebungsarbeit und nur mit letzterer befasst sich die klassische Thermodynamik.
4. Die Volumenänderung kann isotherm oder adiabatisch erfolgen. Viele Autoren diskutieren die adiabatische Volumenänderung, also den Fall, dass keine Wärme zwischen Umgebung und System ausgetauscht wird und die verrichtete Arbeit gleich der Änderung der Inneren Energie des Systems ist. Obwohl durch Reibung zwischen Gefäßwand und Kolben erzeugte Wärme nach der von den Autoren vorgenommenen Definition - von System und Umgebung - in der Umgebung stattfindet, und die adiabatische Grenze eigentlich mit der Systemgrenze identisch sein sollte, wird darüber diskutiert, dass sich die Reibungswärme zwischen Umgebung und System aufteilen kann. Um solche Komplikationen zu vermeiden, besprechen wir nur die isotherme Volumenänderung, bei der die verrichtete Arbeit gleich der ausgetauschten Wärme ist und die Innere Energie des Systems konstant bleibt.
5. Die Verschiebungsarbeit wird in der Physik durch das Skalarprodukt von Kraft und Weg (Verschiebung) definiert [8], [9] (Gleichung (1)):

$$\delta w = F_{\text{ext}} \cdot \mathrm{d}s \cdot \cos\alpha \qquad (1)$$

In dieser Gleichung ist δw eine infinitesimal kleine Arbeitsmenge. F_{ext} ist der Betrag der Kraft, welche von außen auf einen Körper einwirkt. Das Differential ds ist der Weg (Betrag der Verschiebung), den ein Massepunkt infolge der einwirkenden Kraft zurücklegt, und α ist der Winkel zwischen den Vektoren Kraft und Verschiebung. In [1] haben wir nachgewiesen, dass bei Verwendung einer systemimmanenten Kraft des Betrages F_s anstelle von F_{ext} in Gleichung (1) ein negatives Vorzeichen verwendet werden muss, um der Vorzeichenkonvention (Punkt 2) Rechnung zu tragen.
6. In [1] haben wir empfohlen, bei der Berechnung der mechanischen Arbeit stets vom Skalarprodukt auszugehen, um deutlich zu machen, dass die Vektoren Kraft und Verschiebung sowie deren Beträge von Natur aus positive Größen sind. Gegensinnigkeit der Richtungen von Kraft und Verschiebung wird durch cos α erfasst. Eine Aussage $F < 0$ würden wir vermeiden. Negative Operatoren können erst durch die Beziehung zwischen Vektoren entstehen.
7. Folgendes Theorem ist Grundlage unserer Analyse: Wird die Arbeit bei irreversibler Prozessführung mit der zu **überwindenden** Kraft berechnet, erfasst die Rechnung nur den reversiblen konfigura-

tiven Teil der Arbeit. In den Lehrbüchern der Physik [10]-[20], die wir durchgesehen haben, und in den Artikeln zur Volumenarbeit beziehungsweise Thermodynamik [21]-[40], die wir gelesen haben, war zu dem hier formulierten Theorem keine explizite Bemerkung zu finden. Falls dieses Theorem kein Irrtum ist (denn es wirbelt bisherige Auffassungen ziemlich durcheinander) ist anzunehmen, dass es in anderem Zusammenhang bereits publiziert ist. Da ein kurzes Keywort für das Theorem gebraucht wird und uns bisher keine Autorenschaft bekannt ist, haben wir uns erlaubt, als Keywort „Reversible-Share-Theorem" zu verwenden.

8. Weil die meisten Autoren die Volumenarbeit anhand einer Expansion durch die Gleichung $\delta w = - p_{ext} \cdot dv$ definieren, also durch die zu überwindende Kraft, haben wir uns entschlossen, den Begriff Volumenarbeit auch bei irreversibler Volumenänderung auf den reversiblen Teil der Arbeit zu beschränken. Die bei der Expansion so berechnete Volumenarbeit ist äquivalent zur Verschiebungsarbeit, die bei der reversiblen Anhebung einer Masse verrichtet wird.

Berechne ich die Arbeit mit der größeren **wirkenden** Kraft, so werden neben dem reversiblen konfigurativen Arbeitsanteil auch die charakteristischen irreversiblen Anteile wie Beschleunigungsarbeit, Reibungsarbeit, Deformationsarbeit, Verwirbelungsarbeit usw. erfasst.

Die Differenz zwischen beiden so berechneten Arbeiten liefert die irreversiblen Arbeitsanteile.

Die Varianten der Berechnung von Arbeiten bei irreversibler isothermer Volumenänderung und konstantem Außendruck

Folgenden Entscheidungen müssen zunächst getroffen werden:

Wird eine Expansion oder eine Kompression untersucht?

Wird die Arbeit mit der wirkenden oder mit der zu überwindenden Kraft berechnet?

Ist die zur Berechnung herangezogene Kraft die vom Gas ausgehende systemimmanente Kraft oder die von der Umgebung ausgehende Kraft. Danach ist das Vorzeichen des Skalarprodukts zu wählen.

Expansion

Berechnung des reversiblen Anteils der Arbeit $w_{rev.\ share}$

Nach dem Theorem Punkt 7 berechnen wir bei einer Expansion den reversiblen Arbeitsanteil, also die Volumenarbeit, mit der zu überwindenden Kraft, verkörpert durch p_{ext} .

Bei der Expansion geht die zu überwindende Kraft von der Umgebung aus. Das Skalarprodukt ist deshalb mit positivem Vorzeichen anzusetzen. Die weitere Schrittfolge entspricht dem in [1] vorgestellten Algorithmus und führt nach Integration zu der Gleichung

$$w_{rev.\ share}(\text{Expansion}) = - p_{ext}\, \Delta v \qquad (2)$$

Wir betonen, dass wir eine irreversible Expansion untersuchen, also den Fall, dass der Gasdruck merklich größer als der auf dem Gas lastendende externe Druck ist, und es nicht um die Näherung einer quasistatischen Volumenänderung - wie in [2] gefordert - geht.

Dies zeigt, dass zwischen der Art des Prozesses und Art der Berechnung unterschieden werden muss.

Berechnung der Arbeit unter Einbeziehung der irreversiblen Anteile $w_{irrev.total}$

Im Gegensatz zur Berechnung des reversiblen Arbeitsanteils, den wir mit der zu überwindenden Kraft bzw. den bei der Expansion zu überwindenden externen Drucks berechnet haben, müssen wir zur Berechnung der vom Gas verrichteten Gesamtarbeit $\delta w_{irrev.total}$, welche also die irreversiblen Arbeiten einbezieht, die wirkende Kraft des Gases zugrunde legen. Weil die Ableitung der angestrebten Arbeitsgleichung unter Verwendung der systemimmanenten Kraft des Gases in der Literatur wenig beschrieben wird, halten wir uns an den in [1] vorgestellten Algorithmus und beginnen mit dem Skalarprodukt von Kraft und Verschiebung (siehe Punkt 5)

Wegen der Verwendung der systemimmanenten Kraft F_s müssen wir vom Skalarprodukt mit negativem Vorzeichen ausgehen:

$$\delta w_{irrev.total} = - F_s \cdot ds \cdot cos\ \alpha$$

Die Vektoren Weg und Kraft haben im Falle der betrachteten Expansion die gleiche Richtung. Der Winkel α beträgt 0 Grad, und cos α ist gleich 1. Damit bleibt das Vorzeichen der Arbeitsgleichung negativ.

$$\delta w_{irrev.total} = - F_s \cdot ds$$

Beim Ersatz des Weges ds durch die Höhenänderung dh muss das Vorzeichen nicht gewechselt werden:

$$\delta w_{irrev.total} = - F_s \cdot dh$$

Durch Erweitern mit der Kolbenfläche A und Einführung des Gasdruckes $p = F_s/A$ sowie der Volumenänderung $dv = Adh$ ergibt sich die Gleichung :

$$\delta w_{irrev.total} = - p \cdot dv \qquad (3)$$

Um die Arbeit für eine merkliche Volumenänderung zu berechnen, müssen wir beachten, dass bei der betrachteten Expansion während der Volumenzunahme der Gasdruck und die wirkende Kraft abnehmen, aber die Kraft so lange Arbeit verrichten kann, bis Kraft und Gegenkraft sich kompensieren. Lässt man den Kolben sich frei bewegen, das heißt, stoppt man seine Bewegung nicht bei einem bestimmten Endvolumen ab und ist das Gefäß groß genug, dann wird die Volumenänderung erst beendet sein, wenn der Gasdruck den Wert des Außendrucks erreicht hat. Die Volumenänderung jedoch so lange laufen zu lassen, bis Gasdruck und Außendruck gleich sind, ist ein Spezialfall. Wir möchten den allgemeinen Fall behandeln und jede beliebige Volumenänderung zulassen. Im Modell wird man das Gefäß mit Stoppvorrichtungen ausstatten, an denen Arbeit verrichtet wird, bis wieder Kraft und Gegenkraft sich kompensieren. Welcher Art die Arbeit an den Stoppern ist, hängt von deren Material ab. Wir nehmen deformierbares Material an und bezeichnen die Arbeit an den Stoppern als Deformationsarbeit.
Wie wird nun der Gasdruck während der irreversiblen Expansion abnehmen?
Einer der Gründe für die Forderung, die Volumenarbeit mit p_{ext} zu berechnen, soll die Schwierigkeit sein, den während der Expansion dynamisch abnehmenden Gasdruck erfassen zu können. Als Näherung nehmen wir deshalb an, dass sich Gasdruck und Außendruck nicht stark unterscheiden. Wir beschränken uns auf den Fall eines mittleren Reversibilitätsgrades. Dann können wir davon ausgehen, dass der Prozess annähernd quasistatisch verläuft und der dynamische Druck durch den momentanen Gasdruck repräsentiert wird .
Bei idealen Gasen wird der Gasdruck mit Zunahme des Volumens entsprechend dem Gasgesetz abnehmen. Letztlich ergibt sich, dass der Gasdruck nicht anders abnimmt, als wir es von der reversiblen Expansion kennen, bei der Außendruck und Gasdruck stetig gleichbleibend verringert werden. Die Berechnung dieser Arbeit ergibt sich durch Einsetzen der Gleichung idealer Gase $p \cdot v = n \cdot R \cdot T$ in Gleichung (3) und anschließende Integration.
In unserem Falle haben wir auf diese Weise unter Nutzung der wirkenden Kraft die gesamte Arbeit berechnet, die das expandierende Gas bei der Ausdehnung vom v(1) zu v(2) verrichtet:

$$w_{irrev.total}(\text{Expansion}) = -\int_{v(1)}^{v(2)} p\,dv = -nRT\int_{v(1)}^{v(2)} dv/v = -nRT \cdot [\ln v(2) - \ln v(1)] \qquad (4)$$

Expansion

Berechnung der irreversiblen Arbeitsanteile $w_{\mathrm{irrev.share}}$

Die irreversiblen Arbeitsanteile ergeben sich entsprechend aus der Differenz der Gleichungen (4) minus (2):

$$w_{\mathrm{irrev.share}}(\mathrm{Expansion}) = -\,\mathrm{nR}T \cdot [\ln v(2) - \ln v(1)] + p_{\mathrm{ext}}\,\Delta v \qquad (5)$$

Die irreversiblen Arbeitsanteile verteilen sich je nach Modell und angenommenen Bedingungen auf die Beschleunigung eines Kolbens, Reibung zwischen Gefäßwand und Kolben, Deformation der Stopper und Verwirbelung.

Kompression

Berechnung der reversiblen Arbeitsanteile $w_{\mathrm{rev.share}}$(Kompression)

Die Berechnungen der Arbeiten erfolgen symmetrisch zu den obigen Berechnungen für die Expansion.

Nach dem Reversible-Share-Theorem ergeben sich die reversiblen Arbeitsanteile durch die Arbeit, welche zur Überwindung der Gegenkraft nötig ist. Die Gegenkraft bei der Kompression ist die vom Gas ausgehende systemimmanente Kraft, verkörpert durch den Gasdruck. Mit der Beschränkung auf mittlere Irreversibilität und der Näherung quasistatischer Bedingungen wird der reversible Arbeitsanteil durch die rechte Seite der Gleichung (4) wiedergegeben.

$$w_{\mathrm{rev.share}}(\mathrm{Kompression}) = -\int_{\mathrm{v}(1)}^{\mathrm{v}(2)} p\,\mathrm{dv} = -\,\mathrm{nR}T\int_{\mathrm{v}(1)}^{\mathrm{v}(2)} \mathrm{d\,v/v} = -\,\mathrm{nR}T \cdot [\ln v(2) - \ln v(1)] \qquad (6)$$

Kompression

Berechnung der Arbeit unter Einbeziehung der irreversiblen Anteile $\mathrm{w}_{\mathrm{irrev.total}}$(Kompression)

Die Arbeit unter Einschluss der irreversiblen Anteile wird wieder unter Verwendung der wirksamen Kraft beziehungsweise des Außendrucks vorgenommen und entspricht der rechten Seite von Gleichung (2).

$$\mathrm{W}_{\mathrm{irrev.total}}(\mathrm{Kompression}) = -\,p_{\mathrm{ext}}\,\Delta v \qquad (7)$$

Kompression

Berechnung der irreversiblen Arbeitsanteile $w_{\mathrm{irrev.share}}$(Kompression)

Die Summe der irreversiblen Anteile ergibt sich aus der Differenz der Gleichungen (7) minus (6):

$$w_{\mathrm{irrev.share}}(\mathrm{Kompression}) = -\,p_{\mathrm{ext}}\,\Delta v + \mathrm{nR}T \cdot (\ln v(2) - \ln v(1)) \qquad (8)$$

Beispiel

Um einen Eindruck von den Relationen der einzelnen Arbeiten zu erhalten, rechnen wir mit angenommenen Zustandsvaraiablen den Fall einer Kompression durch:

$T = 298$ K	$n = 0{,}1$ mol	$v(1) = 3\cdot10^{-3}\ \mathrm{m}^3$	$v(2) = 1\cdot10^{-3}\ \mathrm{m}^3$
$R = 8{,}3144\cdot10^{-5}$ bar $\mathrm{mol}^{-1}\mathrm{K}^{-1}\mathrm{m}^3$		$p(1) = 0{,}826$ bar	$p(2) = 2{,}48$ bar

Diese Bedingungen entsprechen dem Zustand eines idealen Gases

Als konstanten Außendruck p_{ext} nehmen wir 5 bar an.

Durch Einsetzen obiger Werte in die entsprechenden Gleichungen lassen sich für die Kompression berechnen:

$w_{\mathrm{rev.share}}$ (Kompession) = 272 Joule

$\mathrm{w}_{\mathrm{irrev.total}}$ (Kompression) = 1000 Joule

$w_{\mathrm{irrev.share}}$ (Kompression) = 728 Joule

Zusammenfassung

Unter Zugrundelegung des Theorems, dass bei Verwendung der zu überwindenden Kraft zur Berechnung der Arbeit nur der konfigurative reversible Arbeitsanteil erfasst wird, haben wir Gleichungen abgeleitet, die im Gegensatz zu den bisher in der Literatur üblichen Darstellungen die verrichteten Arbeiten bei Expansion und Kompression völlig symmetrisch widerspiegeln. Wir haben dabei Näherungen vorgenommen, doch ohne Näherungen kommt kein Modell aus. Die obigen Darstellungen sind theoretischer Natur. Sie lassen grob abschätzen, wie sich die reversiblen zu den irreversiblen Arbeitsanteilen verhalten.

Die Praxis wird sich vom Modell immer dadurch unterscheiden, dass viele im Modell vernachlässigte Kräfte wirken können. In der Technik wird man bestrebt sein, irreversible Arbeitsanteile so gering wie möglich zu halten, und man wird dies praktisch überprüfen, indem man den Energieaufwand und die erzielte Arbeit experimentell ermittelt und einander gegenüberstellt.

Literatur

[1] Joachim Schmidt, Wolfgang Bechmann: Zur Anwendung des Skalarprodukts von Kraft und Weg auf reversible Prozesse (Druck-Volumen-Änderung, Dehnung, Elektrostatische Wechselwirkung, Hub). Die Verwendung äußerer oder systemimmanenter Kräfte, urn:nbn:de:kobv:517-opus-69732

[2] Peter W. Atkins: Physikalische Chemie (aus dem Englischen von Anna Schleitzer und Michael Bär); Wiley-VCH Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto 3. Auflage 2001 S. 61

[3] G. Wedler: Lehrbuch der Physikalischen Chemie; Wiley-VCH Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto 4. Auflage 1997;
Thomas Engel, Philip Reid: Physical Chemistry; Pearson Education, Inc. San Francisco, 2. Auflage 2009

[4] Wolfgang Bechmann, Joachim Schmidt : Einstieg in die Physikalische Chemie für Nebenfächler; Vieweg + Teubner – Verlag Wiesbaden 4. Auflage 2010, S.75

[5] Wolfgang Bechmann, Joachim Schmidt: Zur Berechnung der Prozessgröße Arbeit, Praxis der Naturwissenschaften, Chemie in der Schule **63** (2014)43-45

[6] Wolfgang Bechmann, Joachim Schmidt: Die Prozessgröße Volumenarbeit und ihre spezielle Anwendung bei chemischen Reaktionen, Praxis der Naturwissenschaften, Chemie in der Schule **64** (2015)38-41

[7] Robert W. Pohl: Einführung in die Physik, 1. Band Mechanik, Akustik und Wärmelehre; Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg, 13. Auflage 1955,

[8] Rita G. Lerner, George L. Trigg: Encyclopedia of Physics; VCH Publishers, Inc. New York, Weinheim, Cambridge, Basel, Second Edition 1991. S. 352

[9] Lexikon der Physik 1. Band; Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin 1998, S. 124

[10] John G. Kirkwood, Irwin Oppenheim: Chemical Thermodynamics; Mc Graw-Hill Book Company INC New York, Toronto, London 1961

[11] Wilhelm Macke: Thermodynamik und Statistik; Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig Geest u. Portig K.-G., 2. Auflage 1963

[12] Yay Orear: Grundlagen der modernen Physik; Carl Hanser Verlag München 1971

[13] Richard Lenk, Lew. D. Landau: Lehrbuch der Theoretischen Physik, Band 5 Statistische Physik; Verlag Harri Deutsch 1987

[14] Georg Joos: Lehrbuch der Theoretischen Physik; Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt am Main, 15. Auflage 1989

[15] Ernst Schmutzer: Grundlagen der Theoretischen Physik, Teil 1; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1989

[16] Charles Kittel, H. Krömer: Physik der Wärme; Oldenbourg Verlag München, 4. Auflage 1993

[17] W. Greine, L. Neise, H. Stöcker: Theoretische Physik Band 9,Thermodynamik und Statistische Mechanik; Springer-Verlag, 2. Auflage 1993

[18] Ingo Müller: Grundzüge der Thermodynamik; Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1994,

[19] Dilip Kondepudi, Ilya Prigogine: Modern Thermodynamics; John Wiley & Sons Ltd. West Sussex 1998
[20] Lionel N. Raff: Principles of Physical Chemistry; Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey 2001
[21] Daniel Kivelson, Irwin Oppenheim: Work in Irreversible Expansions, J. Chem. Educ. 43 (1966) 233-235
[22] Eric A. Gislason, Norman C. Craig: General Definitions of Work and Heat in Thermodynamic Processes, J. Chem. Educ. 64 (1987) 660-668
[23] Norman C. Craig, Eric A. Gislason: First Law of Thermodynamics; Irreversible and Reversible Processes, J. Chem. Educ. 79 (2002) 193-200
[24] Rodrigo de Abreu: The First Principle of Thermodynamics and the Non-Separability of the Quantities "Work" and "Heat"; The adiabatic piston controversy, arXiv: cond-mat/0205566 (2002)
[25] Carl E. Mungan: Irreversible Adiabatic Compression of an Ideal Gas, The Physics Teacher 41(2003) 450-453
[26] Joaquim Anacleto: Identical thermodynamical processes and entropy, Can. J. Phys. 83 (2005) 629-636
[27] Eric A. Gislason, Norman C. Craig: Cementing the foundations of thermodynamics: Comparison of system-based and surroundings-based definitions of work and heat, J. Chem. Thermodynamics 37(2005) 954-966
[28] Jeane-Louis Tane: Thermodynamics and Relativity: A Revised Interpretation of the Concepts of Reversibility and Irreversibility, arXiv 0710, 5657[physics.gen-ph] (2007)
[29] J. Güemez, C. Fiolhais and M. Fiolhais: Physics of the fire piston and the fog bottle, Eur. J. Phys. 28 (2007) 1199-1205
[30]Eric A. Gislason, Norman C. Craig: Pressure-Volume Integral Expressions for Work in Irreversible Processes, J. Chem. Educ. 84 (2007) 499-503
[31] Joaquim Anacleto, Joaquim Alberto C. Anacleto: Thermodynamical Interactions: subtleties of heat and work concepts, Eur. J. Phys. 29 (2008) 555-566
[32] E. N. Miranda: What lies between a free adiabatic expansion and a quasi-static one?, Eur. J. Phys. 29(2008) 937-943
[33] Joaquim Anacleto, J.M. Ferreira and Alcinda Anacleto: Identical thermodynamical processes and the generalization of the Clausius inequality, Can. J. Phys. 86 (2008) 369-377
[34] Joaquim Anacleto, Mario G. Pereira: From free expansion to abrupt compression of an ideal gas, Eur. J. Phys. 30 (2009) 177-183
[35]Joao P.S. Bizarro: Thermodynamics with friction. I. The Clausius inequality revisited, J Appl. Phys. 108 (2010) 054907- 1-9
[36] Rodrigo de Abreu, Vasco Guerra: Comment on "A close examination of the motion of an adiabatic piston" by Eric A. Gislason [Am. J. Phys. 78, 995-1001 (2010] arXiv: 1012.4918v1 [physics.class-ph] (2010)
[37] Joaquim Anacleto, Mario G. Pereira, J.M. Ferreira: Dissipative work in thermodynamics, Eur. J. Phys 32 (2011) 37-47
[38]P.D. Gujrati: Generalized Non-equilibrium Heat and Work and the Fate of the Clausius Inequality, arXiv: 1105.5549v1 [physics.chem-ph] (2011)
[39] Rodrigo de Abreu, Vasco Guerra: The concepts of work and heat and the first and second laws of thermodynamics, arXiv:1203.2294v1 [physics.gen-ph] (2012)
[40]Valeriy A. Etkin: Methodological Principles of Modern Thermodynamics, arXiv:1401.0550 [physics.gen-ph]

Den Artikel widme ich meinem Diskussionspartner Prof. Wolfgang Bechmann