

Die Hauptsätze der Thermodynamik

HS sind Postulate (nicht beweisbar) auf denen die TD aufbaut

- Generelle Form
- 1) Def einer Zustandsfunktion Z
 - 2) Math Ausdruck der Form $dZ = 0$
 - 3) "populäre" Interpretation

1. HS der TD \rightarrow Erweiterung der Energie-Erhaltung der Mechanik (also von makroskopischen Systemen auf mikroskopische)

die Energie eines makroskopischen Systems hat:

1) makroskop Anteil: mechanische Energie

2) mikroskop Anteil: "innere" Energie

\rightarrow E_{kin} (ungeordnete Bewegungsenergie) } TD
 E_{pot} (WH-Energie, reale Gase, FK) } TD
Energie { der Elektronenhiillen } invariant in der TD
 { der Kerne }

1. Formulierung des 1. HS

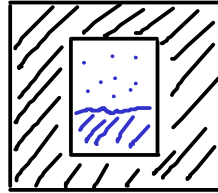
Im einem abgeschlossenen System ist die Gesamtenergie (d.h. die Summe aller im System enthaltenen Energien) konstant.

1. Formulierung des 1. HS

Im einem abgeschlossenen System ist die Gesamtenergie (d.h. die Summe aller im System enthaltenen Energien) konstant.

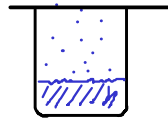
Was für Systemen begegnen wir?

a) abgeschlossenes System



keine WW mit Umgebung:
⇒ kein Austausch von
 $E (W), Q, n$

b) geschlossenes System



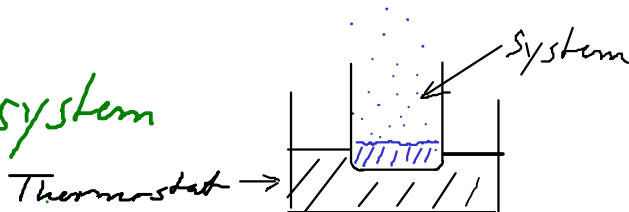
E-Austausch
kein n-Austausch

c) offenes System



E-Austausch
und n-Austausch

d) Gesamt-system



Umgebung + System

$$\Delta n_s \neq \Delta n_{ges}$$

Versuchsbedingungen wichtig!

Wärme ist keine Erhaltungsgröße! (z.B. Reibungseffekte: Wärme entsteht, ohne das surroundings Wärme abfließt)

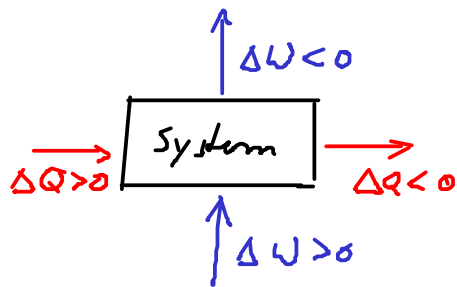
Energieerhaltung: zugeführte Energie (egal welcher Art) bewirkt Zunahme der inneren Energie des Systems

die innere Energie U eines abgeschlossenen Systems ist konst.

Nicht abgeschlossenes System:

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta Q + \Delta W$$

Änderung der inneren Energie von außen zugeführte Wärme von außen zugeführte Arbeit



die nicht zu gemeinsam geordneten Bewegungen führt
→ Hochheben eines Gasballons
⇒ $\Delta \mathcal{E} = 0$

$$\Rightarrow \Delta Q = \Delta \mathcal{E} - \Delta W$$

Die dem System zugeführte Wärme ist die Differenz seiner inneren Energie und der von ihm verrichteten Arbeit

Konsequenzen:

- \mathcal{E} ist nicht absolut bestimmbar, nur $\Delta \mathcal{E}$ wichtig. $\Delta \mathcal{E} = \Delta Q + \Delta W$
- adiabatische Prozesse $\Delta Q = 0 \Rightarrow \Delta \mathcal{E} = \Delta W$
→ ohne Wärmeaustausch mit Umgebung
- Für abgeschlossenes System gilt für beliebige Zustandsänderung:
 $\mathcal{E} = \text{const.}$, also $\Delta \mathcal{E} = 0$ (oder für kleine Schritte $d\mathcal{E} = 0$)
- keine Erzeugung von Energie, nur Umwandlung von Energieformen
- $d\mathcal{E}$ ist das totale Differential der inneren Energie

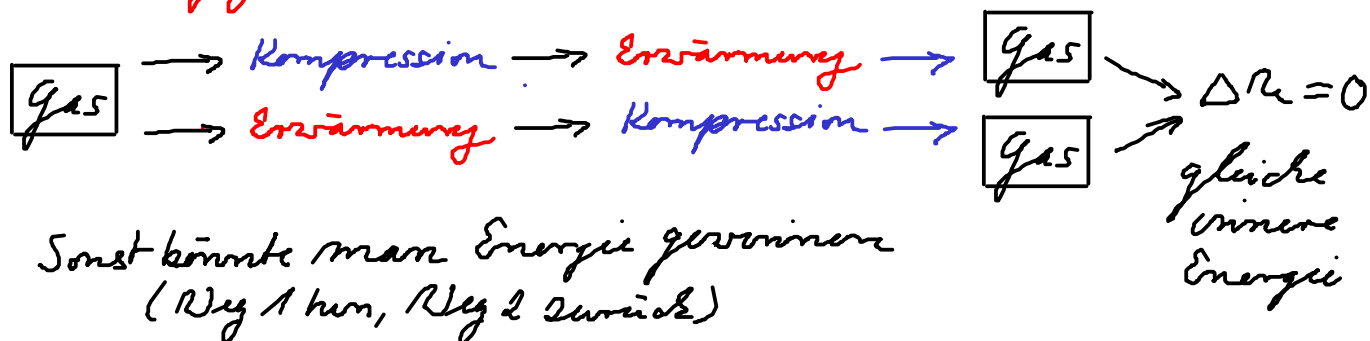
$$d\mathcal{E} = \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right)_T dV$$

\mathcal{E} ist Zustandsfunktion, d.h.:

- eindeutige Funktion der unabhängigen Zustandsvariablen.
(z.B. V, T beim Gas) (auch p, V und T sind Zustandsfunktionen)
- Achtung: Q und W sind keine Zustandsfunktionen
(d.h. charakterisieren Zustand des Systems nicht eindeutig, z.B. Wärme im System kann als mechanische Energie zugeführt worden sein)
 Q und W sind mögliche Energieformen, die mit Umgebung aus-tauschen können

U hängt nur vom Zustand des Systems ab. Nicht vom Weg, auf dem dieser Zustand erreicht wurde

Wegunabhängigkeit von U :



→ 2. Formulierung des 1. HS

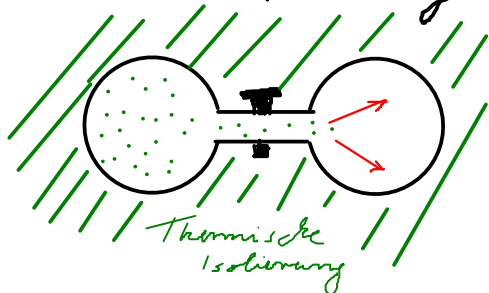
Es ist unmöglich eine Maschine zu konstruieren, die Arbeit leistet, ohne Energie aus äußeren Quellen zu schöpfen

→ Perpetuum mobile 1. Art ist unmöglich

Schlussfolgerungen aus dem 1. HS

Freie Expansion eines Gases

ideales Gas $\xrightarrow{\text{exp.}}$ Vakuum



Freie Expansion $\rightarrow \Delta W = 0$

Thermische Isolation $\rightarrow \Delta Q = 0$

$$\Rightarrow \Delta U = \Delta Q + \Delta W = 0$$

exp. Befund für ideales Gas: $T_i = T_f$

d.h.: Volumenänderung ändert U nicht! $\rightarrow \underline{\underline{U = f(N, T)}}$

Aber: Reales Gas:

Anziehungskräfte (v.d. Waals-Gleichung)

→ Bei Expansion nimmt E_{pot} zu (mittlerer Abstand der Atome)

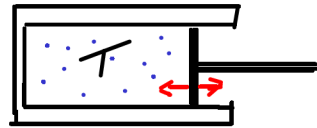
→ E_{kin} nimmt ab \rightarrow damit auch T (Joule-Thomson-Effekt)

ein reversibler Prozess:

Zustandsänderung, die jederzeit wieder umgekehrt ablaufen könnte, ohne daß sich bleibende Veränderungen ergeben würden

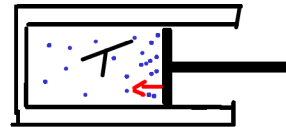
reversible ZÄ beim Gas:

Gas durchläuft eine Reihe von GG Zuständen durch infinitesimale Änderungen einer Zustandsgröße
z.B. äußerer Druck auf Kolben
→ sehr langsame Änderungen



irreversible ZÄ: bei schnellen Kolbenbewegungen:

p am Kolben zunächst höher
(nicht GG Zustand)
 p, T, ρ erst im therm. GG wieder definiert

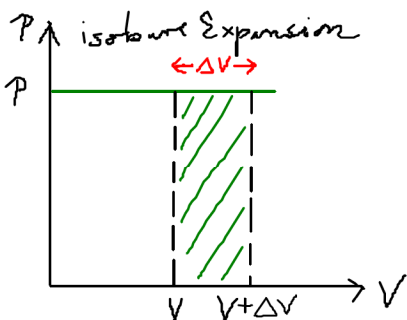
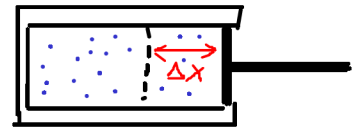


Volumenarbeit eines Gases

hier immer: reversible ZÄ

Expansionsarbeit

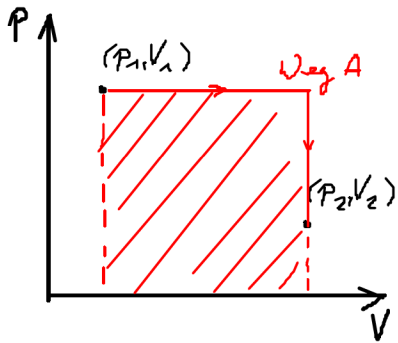
$$\Delta W = -F \cdot \Delta x = -p \cdot A \cdot \Delta x = -p \cdot \Delta V$$



Allgemein:
Verrichtete Arbeit $\hat{=}$ Fläche unter der Kurve
im pV Diagramm (z.B. Anfangs- + Endvolumen)

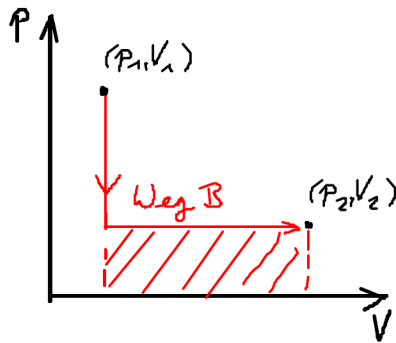
$$W = - \int p dV$$

Arbeit W ist Wegabhängig! (keine Zustandsfkt)
 z.B. unterschiedlich für isotherme / adiabatische Expansion



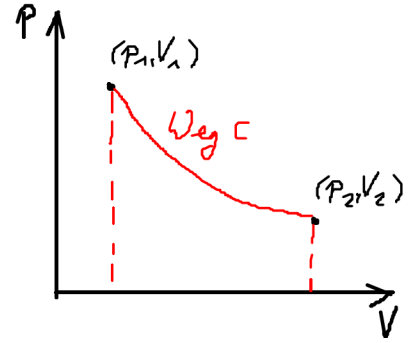
- a) isobar auf V_2 expandiert (erwärmt)
- b) isochor auf P_2 abgekühlt

$$\Rightarrow \underline{W_{12} = -P_1(V_2 - V_1)}$$



- a) isochor auf P_2 abgekühlt
- b) isobar auf V_2 expandiert (erwärmt)

$$\Rightarrow \underline{W_{12} = -P_2(V_2 - V_1)}$$



isotherme Expansion

$$(T = \text{const}) \rightarrow p \cdot V = \text{const}$$

$$\Delta W = -p \Delta V = -\frac{nRT}{V} \cdot \Delta V$$

$$W_{12} = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

$$\Rightarrow \underline{W_{12}^{\text{isoth}} = -nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

\Rightarrow Volumenarbeit unterschiedlich

Aber: innere Energie bleibt insgesamt gleich