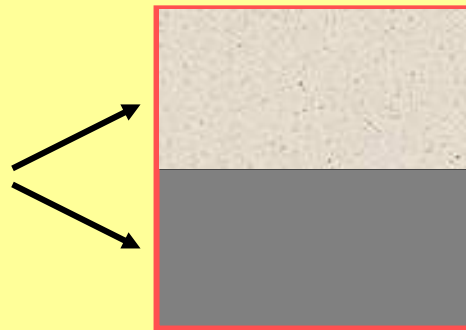


Dampfdruck

- oberhalb von Flüssigkeit gibt es Moleküle, da wegen Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung einige Moleküle genügend große Energie zum Verlassen der Flüssigkeit haben – die Zahl nimmt mit steigender Temperatur zu
- da die schnellen Moleküle die Flüssigkeit verlassen, bleiben nur langsame zurück → Abkühlung durch Verdampfen
- bei abgeschlossenem Gasvolumen: Moleküle aus Gasphase kondensieren auch wieder, d.h. es stellt sich dynamisches Gleichgewicht ein

Brownsche Molekularbewegung

dynamisches Gleichgewicht



Gasraum

Dampfdruck p

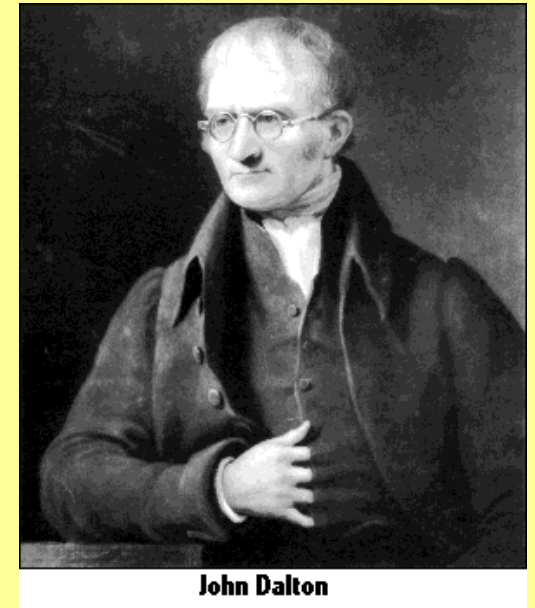
kondensierter
Bereich

Gehäuse unter Temperatur T

Dalton'sches Gesetz

Betrachtet man ein **Gemisch von Gasen**, die **nicht miteinander reagieren** und sich ideal verhalten, so werden die Anteile der einzelnen Komponenten durch ihre Partialdrücke wirksam.

Der **Partialdruck einer Komponente** entspricht dem Druck, den diese Komponente ausüben würden, wenn sie sich alleine in dem betrachteten Volumen befände.



Das Daltonsche Gesetz der Partialdrücke besagt, dass sich der **Gesamtdruck p** eines Gasgemisches **additiv aus den Partialdrücken p_i** der Komponenten zusammensetzt:

Beispiel: 1 l Gas A bei 0,2 bar und 1 l Gas B bei 0,4 bar mischt sich zu 1 l Gesamtvolumen und führt zu p (ges.) = 0,6 bar.

$$p = nkT$$

$$n = n_1 + n_2 + \dots \Rightarrow p = n_1kT + n_2kT + \dots$$

$$p_{Ges} = \sum_i p_i$$



Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung für Gasmoleküle (Teilchen)

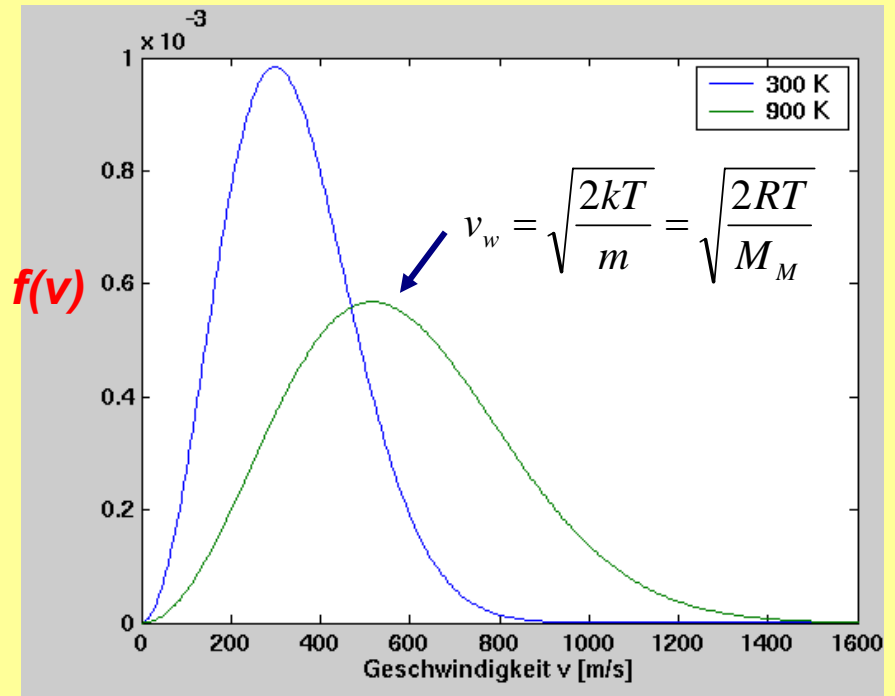
□ Moleküle bewegen sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten v

□ Moleküle stoßen untereinander → Änderung von v und Richtung

□ $dN = N \cdot f(v) dv$ Zahl der Teilchen mit Geschwindigkeitsbetrag zwischen $v + dv$

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \cdot \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right)$$

Mit dieser Verteilung lassen sich z.B. **mittlere Geschwindigkeiten** von Molekülen für bestimmte Temperatur (z.B. 273 K) leicht berechnen:



$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$H_2 \rightarrow 1700 \frac{m}{s} \quad N_2 \rightarrow 453 \frac{m}{s} \quad O_2 \rightarrow 447 \frac{m}{s}$$

Beispiel: *Trockene Luft in Meereshöhe*

□ Der Luftdruck beträgt auf Meereshöhe (**Normalbedingung**) **101,325 kPa**. Die wesentlichen **Bestandteile** der Luft sind hierbei Stickstoff (78 % Vol.), Sauerstoff (21 % Vol.) und Argon (1 % Vol.) – auf ein Prozent gerundet.

□ Man kann hier den **Volumenanteil mit dem Teilchenanteil** (die relative Anzahl der Teilchen (Atome oder Moleküle) oder Partikel dieser Komponente an der Gesamtteilchenzahl des Stoffgemisches) **gleichsetzen**, da es sich um annähernd ideale Gase handelt.

□ Die anderen Bestandteile **der trockenen Luft** kann man aufgrund ihres geringen Anteils vernachlässigen. Es ergibt sich somit nach Dalton ein **Partialdruck** von von 79,03 kPa für Stickstoff, 21,28 kPa für Sauerstoff und 1,01 kPa für Argon.

□ Diese Gasanteile bleiben weitgehend konstant. Der **Gehalt an Wasserdampf** ist großen **Schwankungen** unterzogen. Es werden daher zur Beschreibung des Zustandes von Luft unter Berücksichtigung von Wasserdampf weitere Parameter außer dem Partialdruck benötigt.

Es ist neben der **Temperatur** auch die **Luftfeuchtigkeit**.

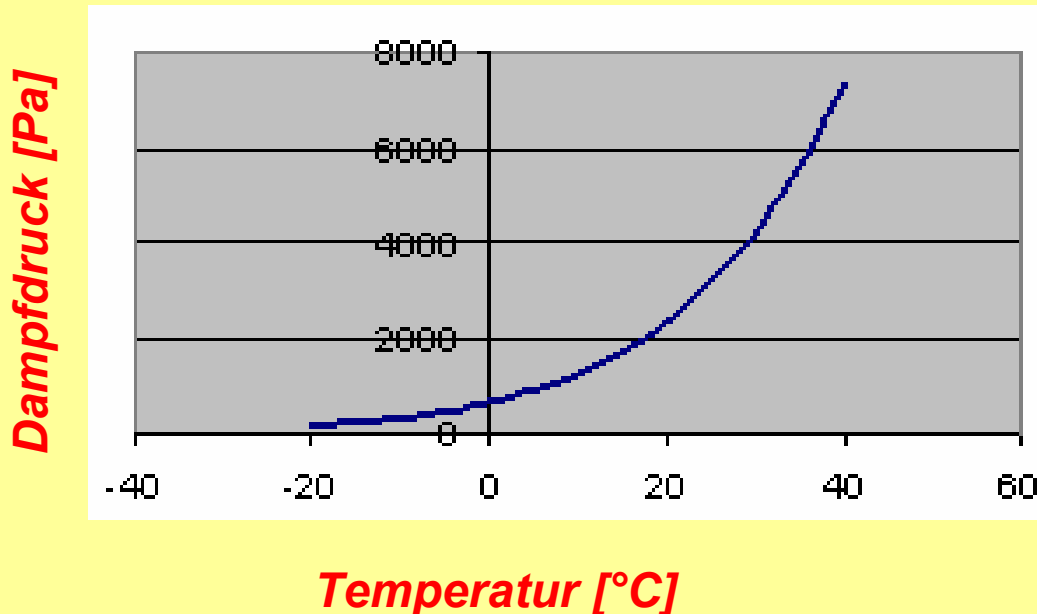
Wasserdampf in der Luft

$$1\text{Torr} = 133.3\text{Pa} \approx 0.02\text{lb} / \text{in}^2$$

- für Wasser bei Raumtemperatur ist **Dampfdruck 18 Torr**; in Sekunde und pro m^2 verlassen etwa 10^{26} Moleküle die Oberfläche
- wenn gesamte Flüssigkeit verdampft wurde entsteht ungesättigter Dampf
- **Sättigungsdampfdruck** entsteht in geschlossenem Gefäß; **hängt nur von Temperatur**, aber nicht vom Druck anderer Gase ab (→ **Daltonsches Gesetz**)
- wenn Gefäß offen: gesamte Flüssigkeit wird verdunsten, weil “Rückfluss” nicht funktioniert
- wenn Temperatur soweit erhöht ist, dass **Dampfdruck = äußerem Luftdruck**, dann wird Druck im Inneren einer Flüssigkeit so groß, dass sich Gasblasen bilden → **Sieden**
- bei normalem Luftdruck ($760\text{ Torr} \approx 10^5\text{ Pa}$): alle Flüssigkeiten sieden, wenn Dampfdruck = Luftdruck, aber auch:
- **jede Flüssigkeit siedet**, wenn **äußerer Druck** auf **Dampfdruck** bei der jeweiligen Temperatur verringert wird (Wasser bei Raumtemperatur: ca. 18 Torr, oder 2340 Pa)

Sättigungsdampfdruck p_s : Wasser

Ist der Dampfdruck gleich dem Sättigungsdampfdruck p_s , dann ist die maximal mögliche Wasserdampfmenge in der Luft erreicht. Wasserdampfmoleküle stehen im Gleichgewicht mit dem flüssigen Wasser. Sättigungsdampfdruck (auch die Dichte ρ) sind stark von der Temperatur abhängig

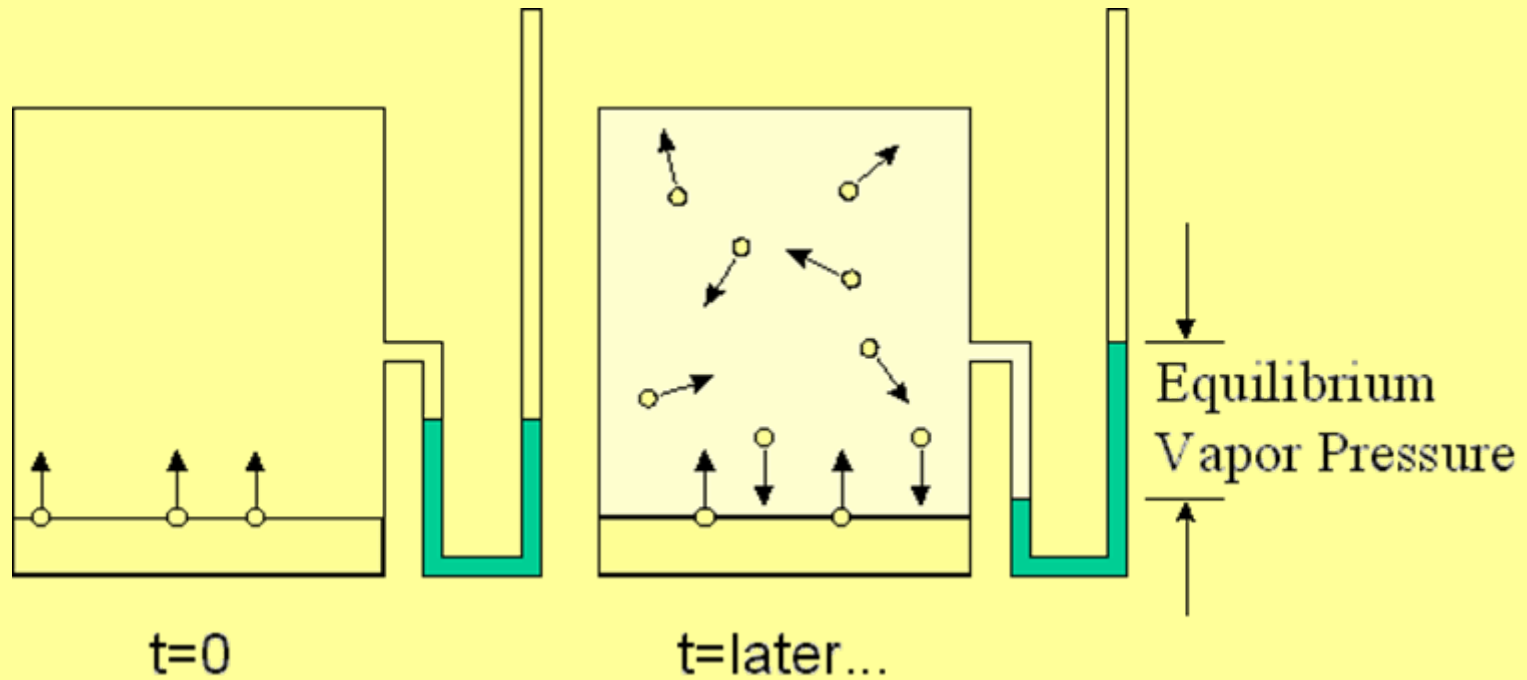


$$p_s = 611 \cdot \exp\left(\frac{17.27\vartheta}{237.3 + \vartheta}\right)$$

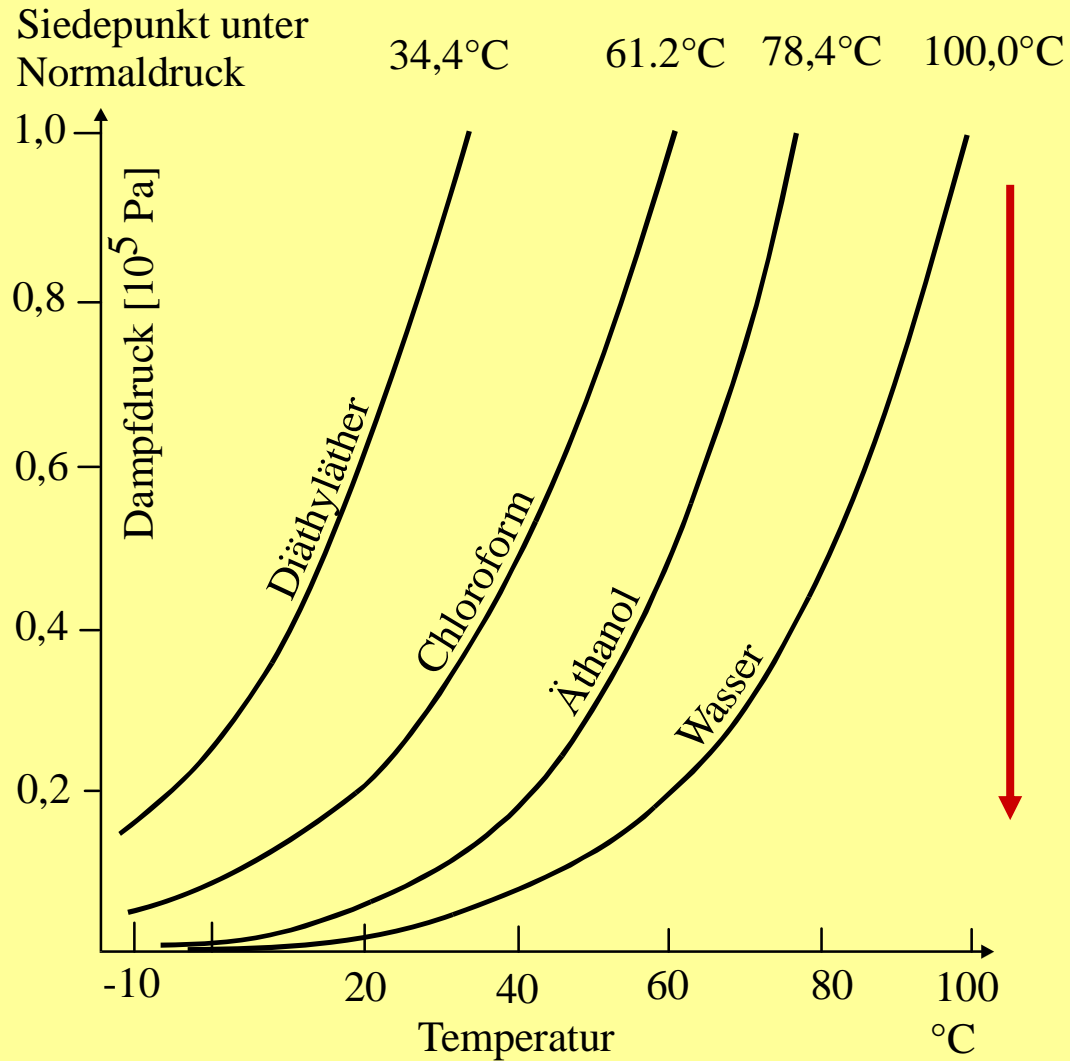
z.B. $p_s(30^\circ\text{C}) = 4245 \text{ Pa}$

**Näherungsformel für
Temperaturbereich
von -20 bis 40 °C**

***Bestimmung des Dampfdruckes als
Funktion der Temperatur***



Dampfdruck oder Sättigungsdruck einer Flüssigkeit



Sieden?

Wenn die Luft nicht trocken ist ...

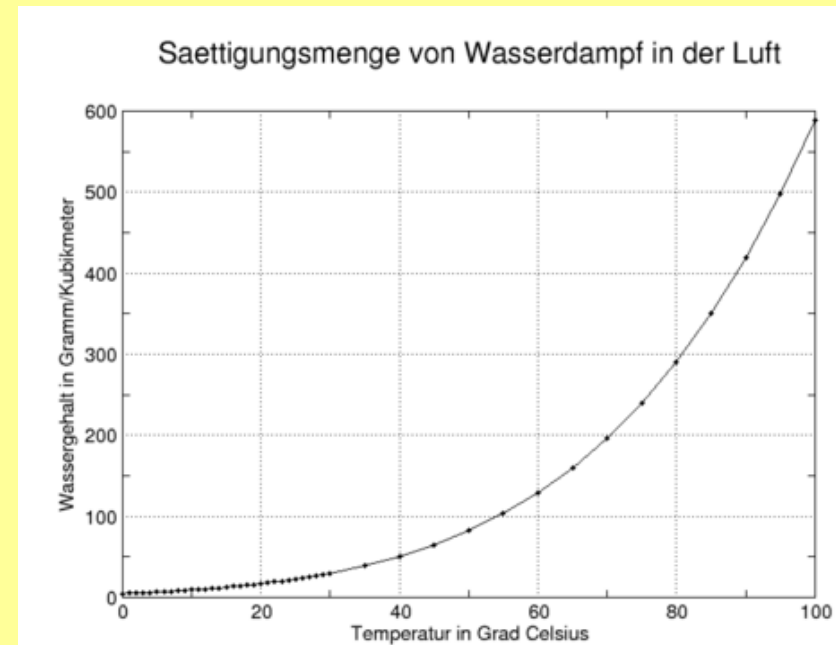
Die **absolute Luftfeuchtigkeit**, auch **Wasserdampfdichte**), ist die **Masse** des Wasserdampfes in einem **bestimmten Luftvolumen**, also dessen Dichte, üblicherweise angegeben in **Gramm Wasser pro Kubikmeter** Luft.

Nach oben begrenzt wird sie durch die **maximale Feuchte (Sättigungsmenge)** ρ_W

$$\rho_{W,\max} = \frac{p_s \cdot M_M}{RT}$$

M_M ... Molare Masse (Wasserdampf $\cong 18$)

Üblicherweise ist Wasserdampfgehalt der Luft kleiner als die Sättigungsmenge, dann wird statt p_s , der aktuelle Dampfdruck p eingesetzt



□ Die **relative Luftfeuchtigkeit** f ist das **prozentuale Verhältnis** zwischen der absoluten Luftfeuchtigkeit und deren maximaler Feuchte.

□ Sie steht für den **relativen Sättigungsgrad** des Wasserdampfs. Die relative Luftfeuchtigkeit wird demzufolge auch in Prozent angegeben.

□ Bei Wert von 100 % relativer Luftfeuchtigkeit ist die Luft vollständig mit Wasserdampf gesättigt. Bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von **50 % enthält die Luft die Hälfte der Wasserdampfmenge**, die sie bei dieser Temperatur maximal aufnehmen könnte.

□ Wird der **Sättigungsgrad von 100 % überschritten**, so schlägt sich die überschüssige Feuchtigkeit als **Kondenswasser** nieder.

$$\text{rel. Feuchte } f = \frac{\rho_W}{\rho_{W,\max}} \cdot 100\%$$

$$\text{rel. Feuchte } f = \frac{p}{p_s} \cdot 100\%$$



Fenster beschlagen mit Wasserdampf

Einige Beispiele.

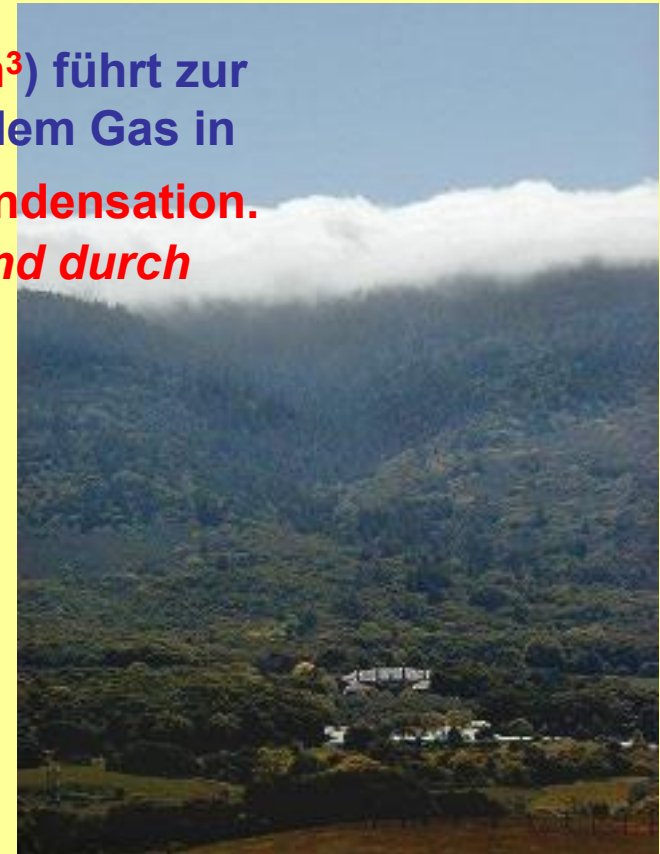
Bei **25°C** ist die rel. Feuchte $f = 70\%$. Bei dieser Temperatur ist die Sättigungsmenge etwa gleich **24 g/m³**. ↗

Die abs. Feuchte ist dann: $f(\text{abs}) = (24) \times (0.7) = \mathbf{16.8 \text{ g/ m}^3}$.

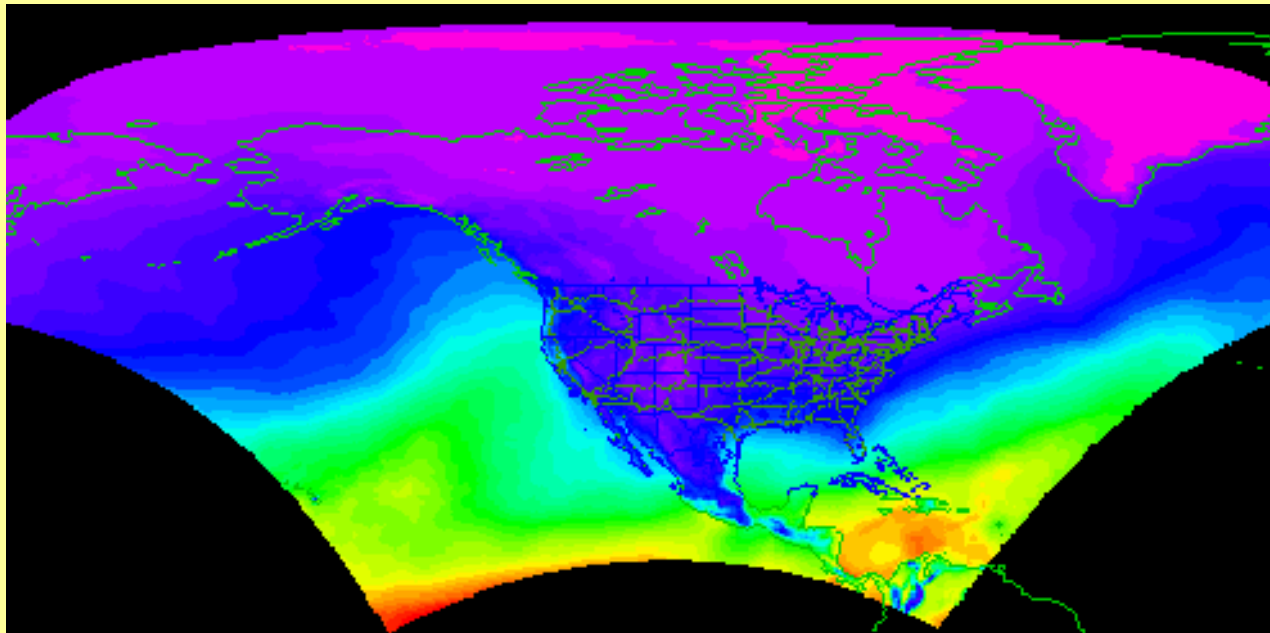
Tritt eine **Abkühlung** auf **20°C** ein so erhalten wir für diese Temp. die Sättigungsmenge von **17.5 g/ m³**, folglich rel. Feuchte **f = 96%**.

Weitere Abkühlung auf **15°C** (mit $\rho_{W, \text{max}} = 12.8 \text{ g/ m}^3$) führt zur rel. Feuchte **f = 131%**, d.h. es müssen **4g /m³** aus dem Gas in den flüssigen Zustand übergeführt werden → **Kondensation**.

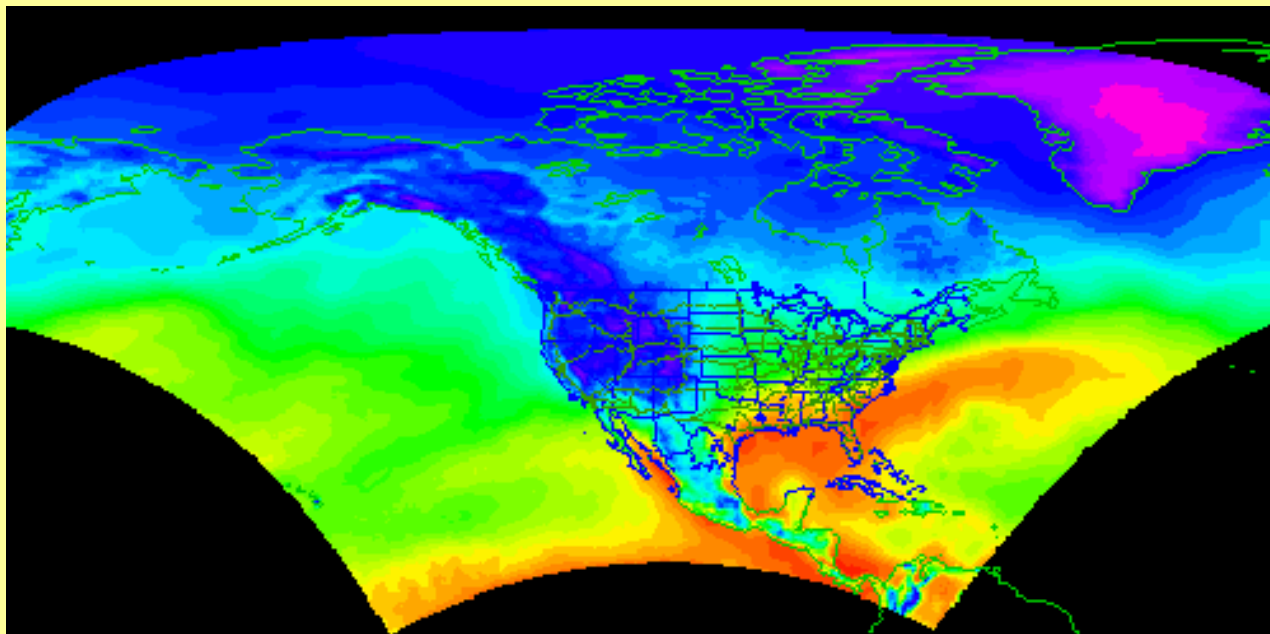
*In der Atmosphäre manifestiert sich dieser Vorgang durch **Nebel, oder Wolkenbildung***



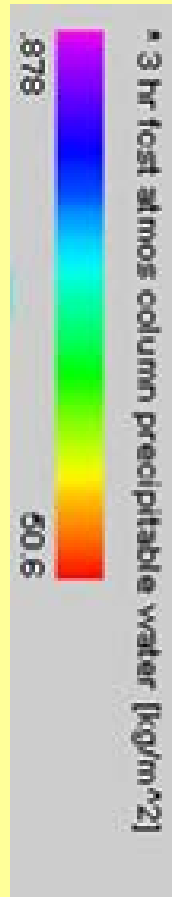
Präzipitables Wasser in der Atmosphäre



Jänner 2003



Juli 2003



Lunge – ein System mit großer flüssigkeitbenetzter Oberfläche. Beim Ausatmen wird mit Wasserdampf gesättigte Luft abgegeben.

Für die Temperatur der **ausgeatmeten Luft** von 34°C ist die **Sättigungsmenge** **35 g / m³**. Bei 20 lpm (0.00033m³ /s) ergibt sich die ausgeatmete Wasserdampfmenge zu:

$$\dot{m} = 0.00033 \cdot 35 = 0.0116 \frac{\text{g}}{\text{s}} = 1.16 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \approx 1 \frac{\text{kg}}{\text{Tag}}$$

Diese Abschätzung würde bei völlig trockener Luft eintreten.

Bei 20°C und **f = 60%** erhalten wir immerhin die Menge von etwa **0.7 kg / Tag**. Berücksichtigen wir nun dass zum **Verdampfen** die Verdampfungswärme **Q_v x m** aufgewendet werden muss, die durch den Stoffwechsel aufgebracht wird, so wird das Atmen einen ziemlichen **Energieaufwand** bedeuten (ca. 1560 kJ/ Tag ~ 375 kcal/Tag).

□ Verdampfen von Wasser – auch durch die Hautoberfläche, Schleimhäute. Das merkt man bei niedrigen rel. Luftfeuchten durch Austrocknung. Für ein angenehmes Befinden benötigen Menschen eine rel Feuchte von etwa 50%.

□ Da zum Verdampfen Wärmeenergie nötig ist wird zur Regelung der Körpertemperatur schnelle Feuchteabgabe benutzt – das Schwitzen.

Thermodynamik

- System und Zustand
- Temperatur
- Zustandsänderungen:
 - Isochore
 - Isobare
 - Adiabatische
 - Isotherme
- Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

Thermodynamik – Grundideen und Begriffe

□ Die Thermodynamik ist eine makroskopische Theorie, die davon ausgeht, dass sich die physikalischen Eigenschaften eines Systems hinreichend gut mit **makroskopischen Zustandsgrößen** beschreiben lassen.

□ Dabei werden *intensive Zustandsgrößen*, beispielsweise Temperatur T , Druck p , von *extensiven Zustandsgrößen*, beispielsweise inneren Energie U , Entropie S , Volumen V und Teilchenzahl N , unterschieden.

□ Arbeit W und Wärme Q sind keine Zustandsgrößen - zu einem festen Zeitpunkt *charakterisieren sie* das System *nicht* in eindeutiger Weise.

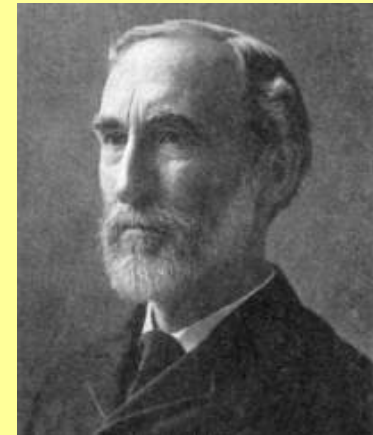
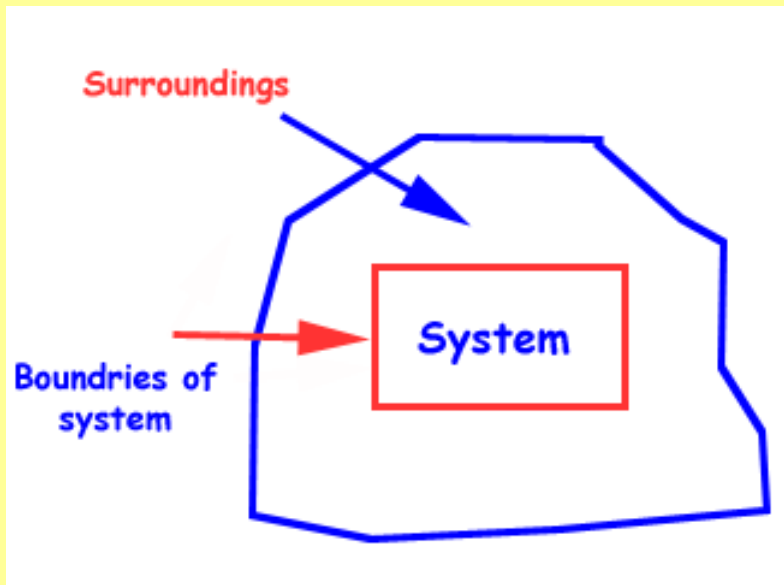
□ Gleichungen, die Zusammenhänge zwischen den Zustandsgrößen für spezielle physikalische Systeme (z.B. ideales Gas) liefern, heißen Zustandsgleichungen.

□ Die Thermodynamik kann vollständig auf vier Axiome – Hauptsätze - aufgebaut werden. Diese sind - in ihrer ursprünglichen Formulierung - entsprechend ihrer Entstehung auf **empirischen Beobachtungen** basiert. Es sind **reine Erfahrungssätze**.

□ Die elegante mathematische Struktur erhielt die Thermodynamik durch die Arbeiten von **J. Gibbs**.

□ Durch die statistische Mechanik nach **Maxwell** und **Boltzmann** können viele Aspekte der Thermodynamik anhand **mikroskopischer Theorien** bestätigt werden.

□ In ihrer gesamten Darstellung behält **Thermodynamik** allerdings weiterhin den ausgezeichneten Status einer **eigenständigen physikalischen Theorie**. Ihre **Anwendbarkeit** muss allerdings eingeschränkt werden auf **geeignete Systeme**: das sind solche, die sich aus genügend vielen Einzelsystemen – Teilchen - zusammensetzen.



Joshua W. Gibbs

System und Zustand

☞ Das System (griechisch **σύστημα**, **systema** - wörtlich **das Gebilde**) hat verschiedene Bedeutungen - die jedoch alle die "Zusammenstellung" aus **mehreren Elementen**, die untereinander **in Wechselwirkung** stehen, gemeinsam haben.

☞ Jedes System besteht aus **Elementen** (Komponenten, **Subsystemen**), die untereinander in Beziehung stehen. Meist bedeuten diese Relationen ein **wechselseitiges** Beeinflussen - aus der Beziehung wird ein Zusammenhang.

☞ Ein System in diesem Sinn lässt sich durch die Definition zweckmäßiger **Systemgrenzen** von seiner **Umwelt** (den übrigen Systemen) weitgehend abgrenzen, um es **modellhaft isoliert** betrachten zu können.

☞ Das System selbst ist wiederum Teil eines Ensembles von Systemen und bestimmt mit ihnen die Eigenschaften eines übergeordneten Systems.

☞ Viele Systemtheoretiker verstehen ein **System nicht als realen Gegenstand**, sondern als **Modell der Realität**. Diese Beschreibung ist mehr oder weniger zweckmäßig.

Eine **Zustandsgröße** ist eine physikalische Größe beziehungsweise ein **Parameter** in einer **Zustandsgleichung**, die nur vom **momentanen Zustand** des betrachteten physikalischen Systems **abhängt** und daher **vom Weg**, auf dem dieser Zustand erreicht wurde, **unabhängig** ist. Sie beschreibt also eine **Eigenschaft des Systems** in diesem Zustand.

Beispielsweise ist die Menge Bier in einem Glas eine Zustandsgröße.

Im Gegensatz hierzu stehen die **wegabhängigen Prozessgrößen** wie beispielsweise die verrichtete **Arbeit** oder die übertragene **Wärme** eines Prozessschrittes.

Die Menge Bier, die im Laufe eines Abends aus diesem Bierglas getrunken wurde, eine Prozessgröße.

So ist auch der **Ort** eine **Zustandsgröße**, die **Ortsänderung** aber, also die **Geschwindigkeit**, ist eine **Prozessgröße**.

Den **Wechsel** zwischen **zwei** verschiedenen **Zuständen** und damit auch die **Veränderung** der Zustandsgrößen bezeichnet man als **Zustandsänderung**.

□ In der Thermodynamik erfolgt also die **eindeutige Beschreibung** eines Systems unter anderem mittels der Zustandsgrößen **Druck p** , (absolute) **Temperatur T** , **Volumen V** und **Teilchenzahl N** bzw. **Stoffmenge n** , **Dichte ρ** , **innere Energie U** , **Enthalpie H** und **Entropie S** .

□ Sind diese **Zustandsgrößen konstant**, so befindet sich ein ein System im **thermodynamischen Gleichgewicht**.

□ Weiter lassen sich Zustandsgrößen in **intensive und extensive Größen** einteilen.

□ **Intensive** Zustandsgrößen sind **von der Größe des Systems unabhängig**, also beispielsweise Druck, Dichte und Temperatur.

□ **Extensive** Zustandsgrößen hingegen sind jedoch **von der Größe des Systems abhängig**, so wie beispielsweise Teilchenzahl und Volumen, Masse

Die Biermenge im Glas ist eine extensive Größe, da zwei Gläser die doppelte Menge Bier enthalten. Die Temperatur des Bieres hingegen ist eine intensive Größe - zwei Gläser Bier sind nicht doppelt so warm wie ein einzelnes.

SYSTEM:

Offen – Energie und Materie werden mit der Umgebung ausgetauscht

Geschlossen – kein Materieaustausch mit Umgebung, Arbeit oder Wärme können über die Systemgrenzen treten

Adiabatisch – geschlossen, ohne Wärmeaustausch

Isotherm – geschlossen mit Wärmeaustausch

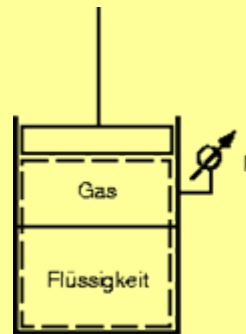
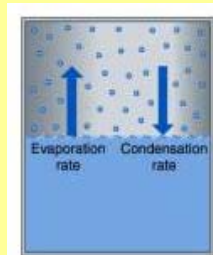
Isoliert – keine Wechselwirkung über die Systemgrenzen

Homogen – beinhaltet Materie gleicher Zusammensetzung (Phase)

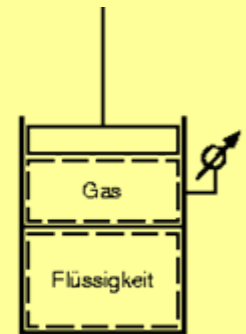
Inhomogen – im System gibt es mehrere Phasen



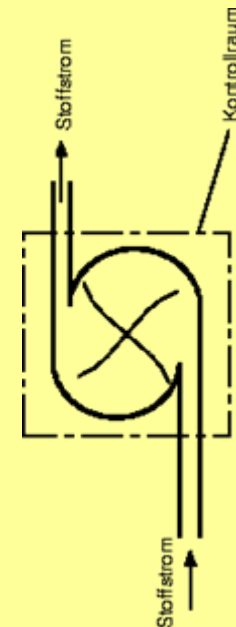
--- Systemgrenze



Gesamtsystem



Teilsysteme



Zustandsänderungen

□ Befindet sich ein System in einem Gleichgewichtszustand – dann tritt eine Änderung nie „von selbst“ ein. Eine Einwirkung von außen verursacht *durch einen thermodynamischen Prozess* eine Änderung

□ Den **Wechsel** zwischen **zwei** verschiedenen **Zuständen** und damit auch die Veränderung der Zustandsgrößen bezeichnet man als **Zustandsänderung**.

□ Viele Änderungen, können als quasistatistisch [☞] aufgefasst werden, wenn die Prozesse langsam genug ablaufen.

□ Für ideale Gase können wir einige quasistatistische Zustandsänderungen diskutieren - z.B. so-genannte „Isoprozesse“. Es sind solche Prozesse bei denen eine thermodynamische Variable bleibt konstant: **isobare**, **isochore**, **isotherme** Zustandsänderung und **adiabatische** Zustandsänderung ($dQ=0$).

☞) **Quasistatische (quasistationäre) Prozesse**

Wir gehen von einem Gleichgewichtszustand aus, ändern die thermodynamischen Variablen beliebig wenig und warten, bis sich wieder ein neues thermisches Gleichgewicht eingestellt hat. Diesen Vorgang wiederholen wir so lange, bis die gewünschte Gesamtveränderung herbeigeführt ist. Dieser Prozess ist insofern idealisiert, als wir beliebig viele beliebig kleine Schritte machen müssen. Nach jedem Schritt müssen wir im Grunde genommen unendlich lange warten, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Wir bezeichnen einen solchen Prozess als quasistatisch.

Isochore Zustandsänderung

System geschlossen.

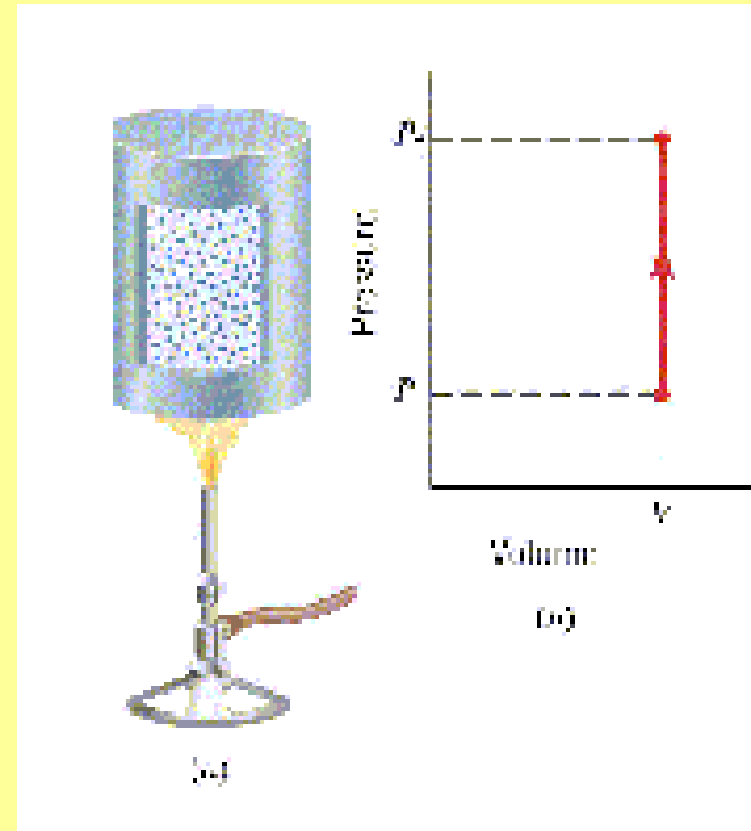
Volumen konstant.

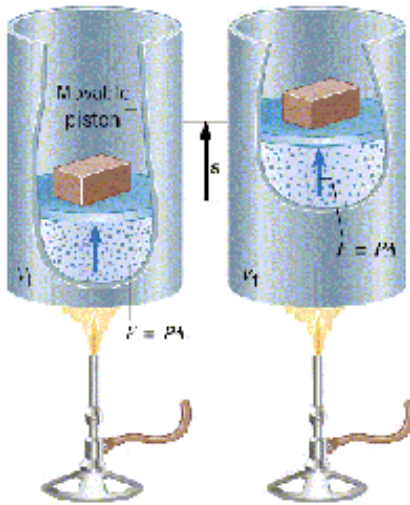
Wird die Wärmemenge $dQ=mc_vdT$ zugeführt, so geht sie zur Gänze in die kinetische Energie der Moleküle. Energie der Moleküle.

$c_v=(3/2)R$.

Es wird keine Arbeit geleistet, da keine Volumenänderung eintritt.

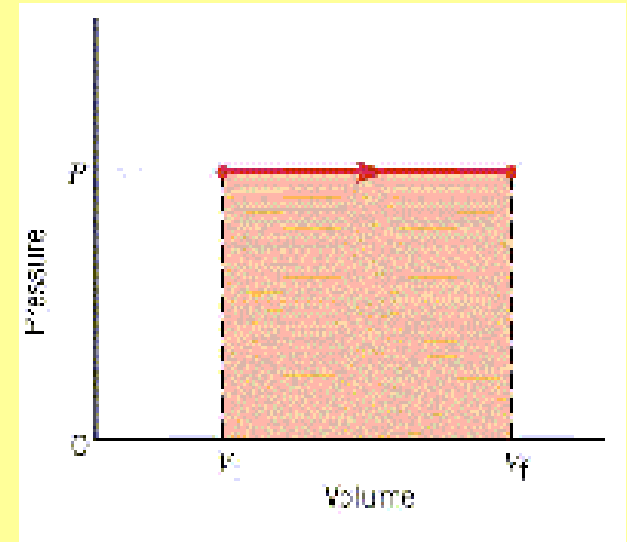
$$W = pdV = 0$$





Isobare Zustandsänderung

Arbeit ist gegeben durch die Fläche in dem pV-Diagramm



Erwärmung bei $p = \text{const.}$, d.h. Gas muss sich bei der Erwärmung ausdehnen, so ergibt sich für $n=1$ Mol bei der Temperaturerhöhung dT eine Volumenvergrößerung dV und somit Arbeit:

$$W = pdV = RdT$$

Da die Wärmeenergie auch zur Erhöhung von E_T beiträgt, gilt:

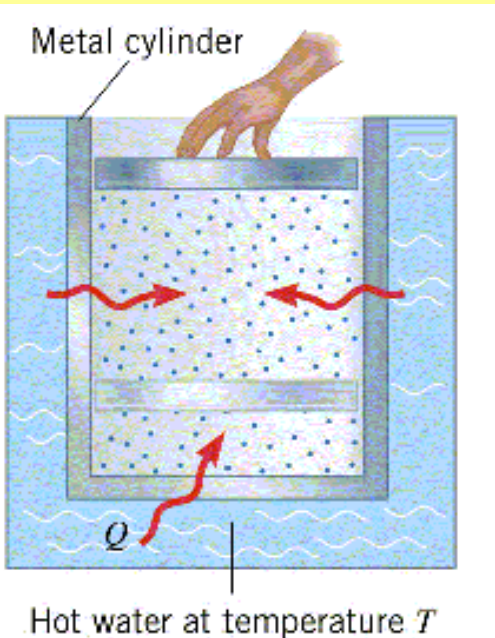
$$dQ = dE_T + pdV = \frac{3}{2}RdT + RdT = \frac{5}{2}RdT$$

Isotherme Zustandsänderung

⊗ Temperatur bleibt konstant

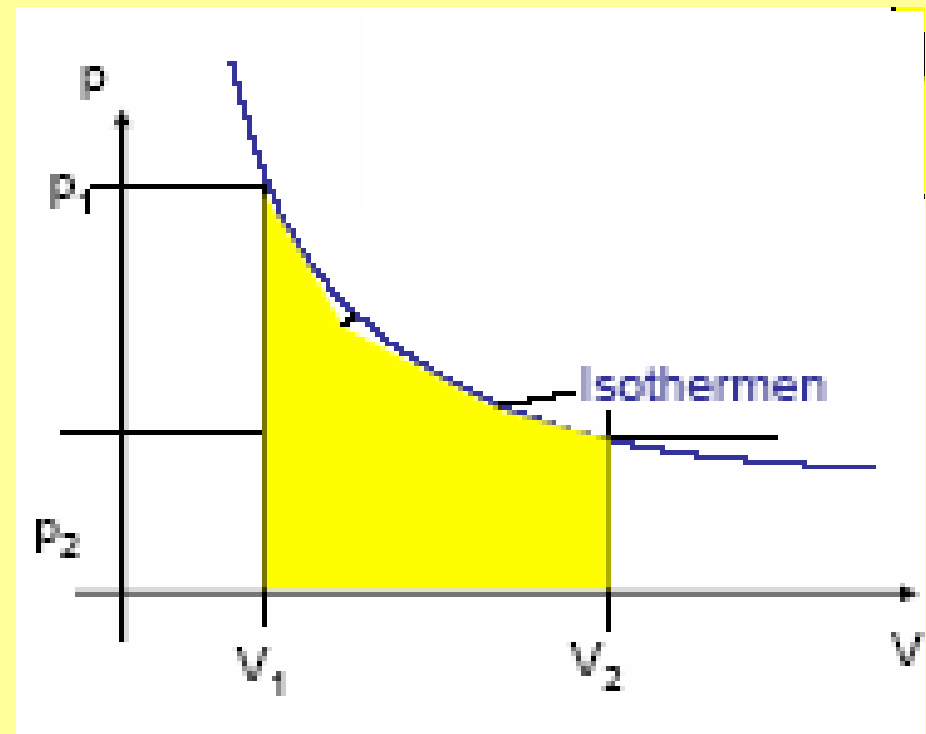
Dann gilt: $pV = p_1V_1$. Die Arbeit ergibt sich aus:

$${}_1W_2 = \int_1^2 p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{p_1 V_1}{V} dV = p_1 V_1 \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = {}_2W_1$$

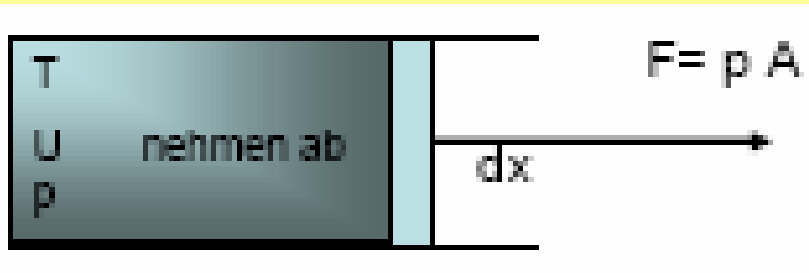


Bei isothermen Zustandsänderung wird die zugeführte Wärme völlig in mechanische Arbeit umgewandelt

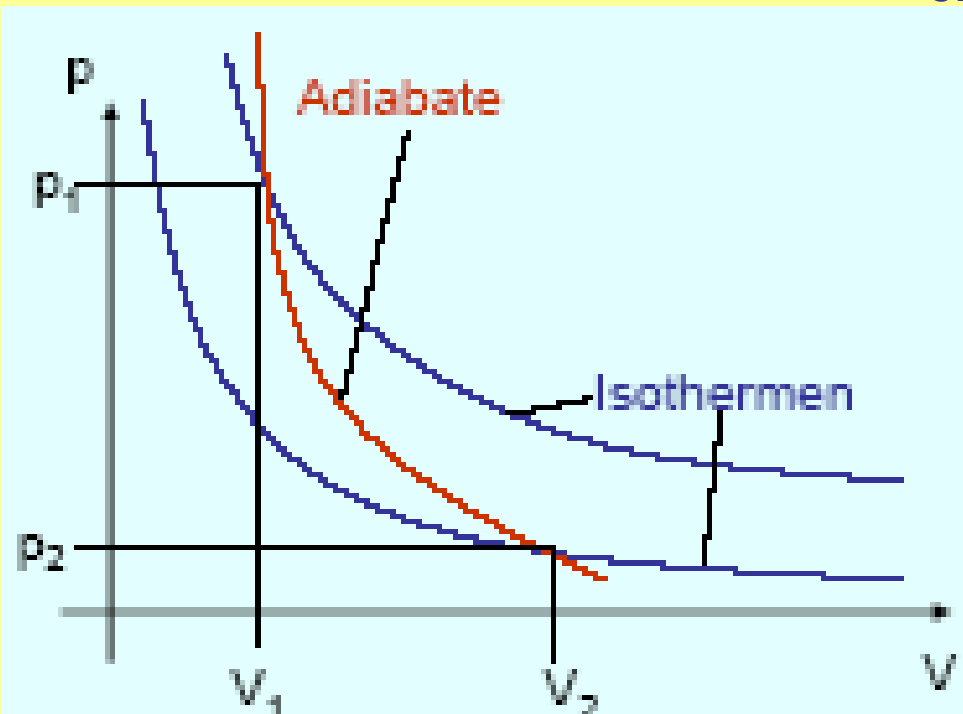
Der Prozess ist umkehrbar – bei einer Kompression kann Wärme erzeugt werden



Adiabatische Zustandsänderung: $dQ=0$



„Adiabatisch“ bedeutet „ohne Durchgang“ von Wärme, also ohne Wärmezufuhr oder Ableitung. d.h., dass man für die Expansion oder Kompression eines Gases die Nebenbedingung $dQ = 0$ einführt. p, V und T ändern sich gleichzeitig in einer ganz bestimmten Weise:



$$p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa$$

$$T_1 V_1^{\kappa-1} = T_2 V_2^{\kappa-1}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} ; \kappa = \frac{c_p}{c_v}$$

$$\kappa = \frac{5}{3} \quad \text{1-atomige Gase (Ar, He)}$$

$$\kappa = \frac{7}{5} \quad \text{2-atomige Gase (N}_2, \text{O}_2)$$

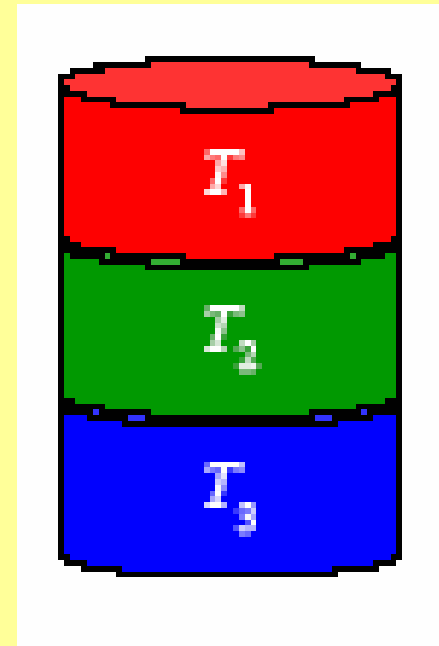
Nullter Hauptsatz der Thermodynamik

☯ Wenn ein **System A** sich mit einem **System B** sowie B sich mit einem **System C** im thermischen Gleichgewicht befinden, so befindet sich auch A mit C im thermischen Gleichgewicht – das **Gleichgewicht ist transitiv**.

☯ Dies erlaubt es, eine neue Zustandsgröße, die empirische Temperatur θ einzuführen, so dass zwei Systeme genau dann die gleiche Temperatur haben, wenn sie sich im thermischen Gleichgewicht (über eine diatherme Wand) befinden.

Dieses Gesetz wurde erst nach den drei anderen Hauptsätzen formuliert. Da es eine wichtige Basis bildet, wurde es später als Nullter Hauptsatz bezeichnet.

In einem isolierten System herrscht im Gleichgewicht überall dieselbe Temperatur



$$T_1 = T_2 = T_3$$

Erster Hauptsatz der Thermodynamik

*Nach der jahrhundertelangen Erfahrung aller Patentämter gibt es kein **Perpetuum mobile I. Art**, d. h. keine Maschine, die Arbeit leistet, ohne in ihrer Umgebung Veränderungen herbeizuführen, nämlich ihr die entsprechende Energie zu entziehen.*

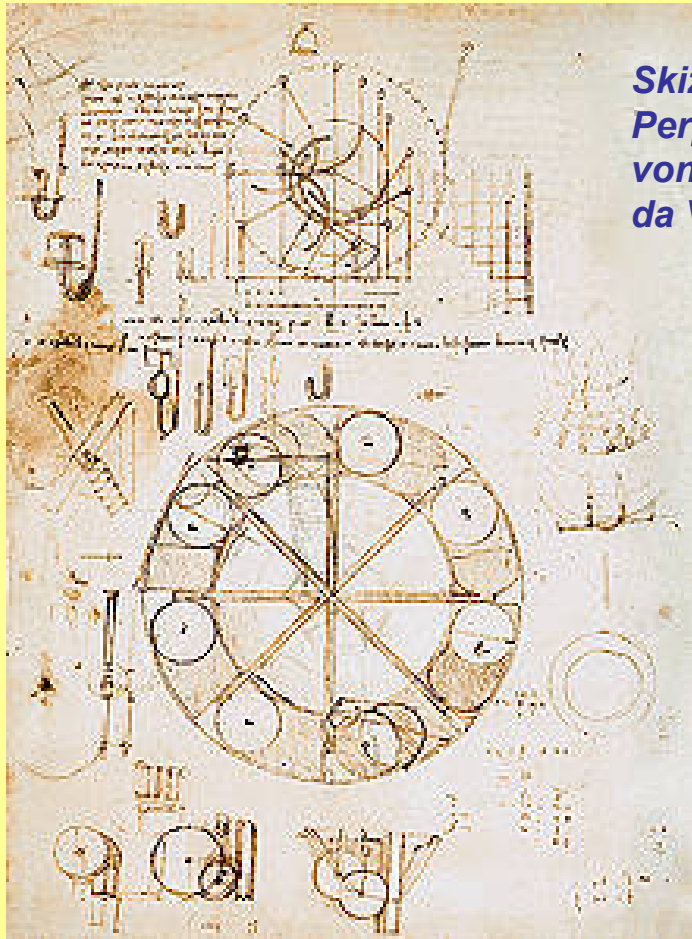
Wie sollen wir den Satz verstehen und wie hängt er mit dem Verhalten der Gase zusammen ?

Betrachten wir zunächst ein ideales Gas – wird die Wärme zugeführt die nicht zur Volumenarbeit verbraucht wird so erhöht sich die Temperatur des Gases und somit die mittlere kinetische (Translationsenergie) der Moleküle. Dies passiert auch z. B. bei einer adiabatischen Kompression. Diese Prozesse beeinflussen somit die **innere Energie U** eines Systems.

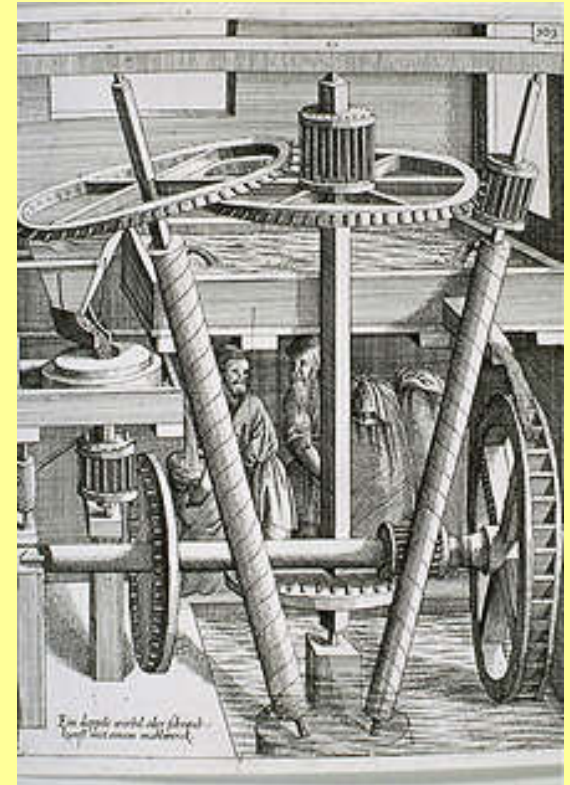
Mit der **inneren Energie U** lässt sich ein **Energieerhaltungssatz** für ein geschlossenes System formulieren → wird bei einem Prozess dem System eine Wärmemenge (δQ) und die Arbeit (δW) zugeführt, so verändert sich dadurch die innere Energie (dU).

Einer der ältesten Träume, seit es die Welt in physikalischer Betrachtung gibt: Das *Perpetuum mobile*, also eine Konstruktion, die, nachdem sie einmal in Gang gesetzt wurde, ewig in Bewegung bleibt.

Zugleich widerlegt die physikalische Betrachtung aber das Funktionieren einer solchen "Mutter aller Maschinen": die Thermodynamik verhindert es.



**Skizzen von
Perpetua Mobile
von Leonardo
da Vinci**



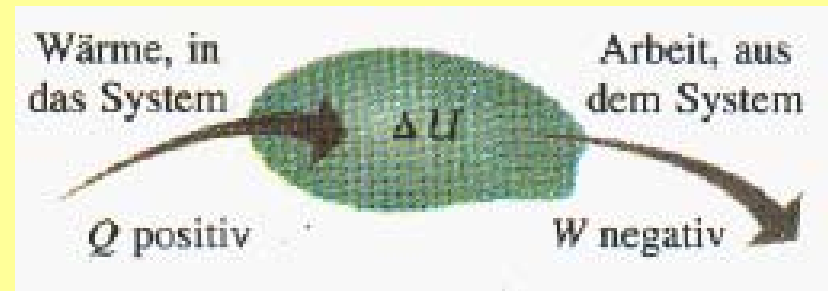
Eine Obsession der Erfinder des 17. und 18. Jahrhunderts: "Trockene Wassermühlen" - Schraubensysteme sollten in einem kontinuierlichen Kreislauf Wasser aufwärts transportieren.

*Der Erste Hauptsatz der Thermodynamik ist der Satz der Energieerhaltung: Jedes System besitzt eine **extensive** Zustandsgröße - die innere Energie U . Diese kann sich nur durch den Transport von Energie in Form von Arbeit W und Wärme Q über die Grenze des Systems ändern, das heißt:*

$$dU = \delta Q + \delta W$$

- Die **Energie** eines abgeschlossenen Systems bleibt **unverändert**.
- **Verschiedene Energieformen** können sich demnach ineinander **umwandeln**, aber **Energie** kann weder aus dem Nichts erzeugt werden noch vernichtet werden. Deshalb ist ein Perpetuum Mobile **erster Art** unmöglich.
- *Eine Einschränkung der Umwandelbarkeit von Wärme in Arbeit ergibt sich erst aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik.*

Änderung der inneren Energie ist die Summe von übertragener Arbeit und Wärme, wobei die **Vorzeichen von δQ und δW** sind immer vom System aus zu δQ betrachten – **Zufuhr ist positiv, die Abgabe negativ** zu zählen.

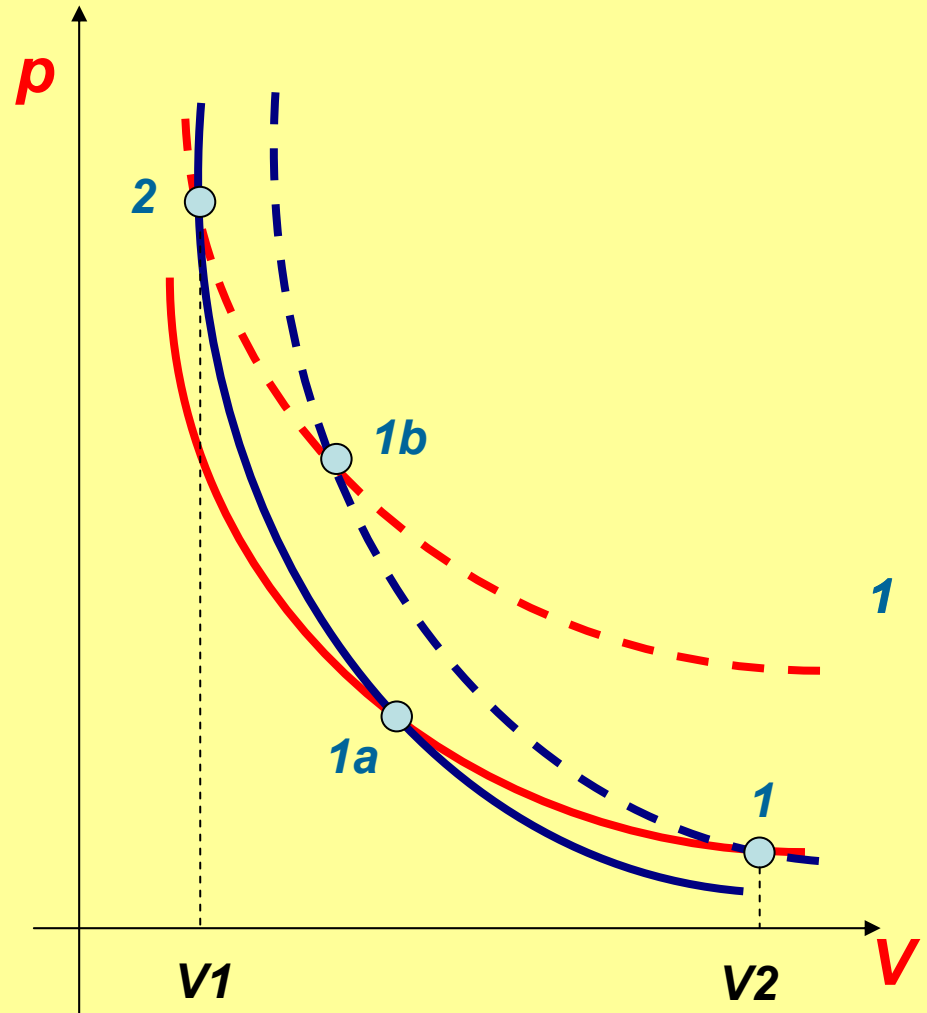


Erfahrungstatsache:

Bei Zustandsänderung ist die **Änderung der inneren Energie unabhängig vom Weg** der Änderung.

Das bedeutet, dass es nicht nötig ist einen bestimmten Prozess zur Ermittlung der inneren Energie zu verwenden.

Die innere Energie ist nur von der Temperatur abhängig und diese ergibt sich aus der Gasgleichung: $pV=nRT$ in eindeutiger Weise nur aus p und $V \rightarrow dU$ ist vom Weg **unabhängig**.



1. Hauptsatz – Wärmekapazitäten

- Bei Substanzen, die sich beim Erwärmen ausdehnen, ist die Wärmekapazität bei konstantem Druck (C_p) **größer** als die bei konstantem Volumen ($C_v = mc_v$).
- Bei unverändertem äußerem Druck wird durch die Ausdehnung des Gases Volumenarbeit verrichtet. *Diese spielt bei Flüssigkeiten und Festkörpern wegen der geringen Volumensänderung praktisch keine Rolle.*
- Bei Gasen muss jedoch zwischen C_p und C_v unterschieden werden, weil sie bei der Wärmeausdehnung gegen den konstanten äußeren Druck eine beträchtliche Volumenarbeit verrichten.

Energiezufuhr bei konstantem Volumen:

$$dQ_v = C_v dT$$

Nach dem 1. Hauptsatz gilt:

$$dQ_v = dU - dW = dU$$

Also ist die Wärmekapazität bei konstantem Volumen (C_v) gleich der Änderung der inneren Energie mit der Temperatur, weil keine Volumenarbeit verrichtet wurde.

$$dU = C_v dT \Rightarrow C_v = \frac{dU}{dT}$$

Wird beim konstantem Druck die Wärme zugeführt (dQ_p), dann dehnt sich das Gas aus und verrichtet die Volumenarbeit $dW = -pdV$ (neg. Vorzeichen weil die Arbeit an die Umgebung abgegeben wird). Hier nur ein Teil der zugeführten Wärme in die innere Energie umgewandelt wird.

Was ist die Differenz der Wärmekapazitäten (für ideales Gas) ?

Zunächst haben wir definitionsgemäß: $dQ_p = C_p dT$

Nach dem 1. Hauptsatz gilt:

$$dQ_p = dU - dW = dU + pdV$$

(bitte bemerken: $dU + pdV = dH$, also Enthalpieänderung)

$$C_p dT = dU + pdV$$

$$C_p dT = C_v dT + pdV$$

Für ideales Gas gilt: $pdV = nRdT \Rightarrow C_p dT = C_v dT + nRdT$

Endlich haben wir es:

$$C_p = C_v + nR$$

Die Wärmekapazitäten bei konstantem Druck, bzw. bei konstantem Volumen unterscheiden sich bei n Molen eines idealen Gases um nR .

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \mathbf{1. \text{ Hauptsatz}}$$

Die innere Energie ist eine Zustandsgröße eines thermodynamischen Systems. Mit Hilfe des ersten Hauptsatzes lassen sich nun die bekannten Zustandsänderungen leicht darstellen:

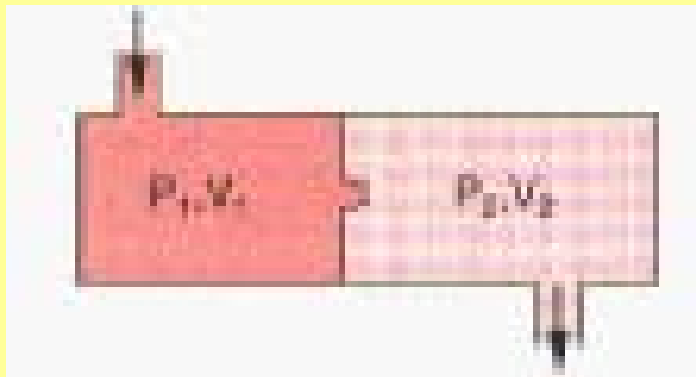
Adiabatische Z.: System ist wärmeisoliert. $\delta Q = 0$. $\delta W = dU$

Isochore Z.: keine Volumenänderung $\delta Q = dU$ weil $\delta W = pdV = 0$

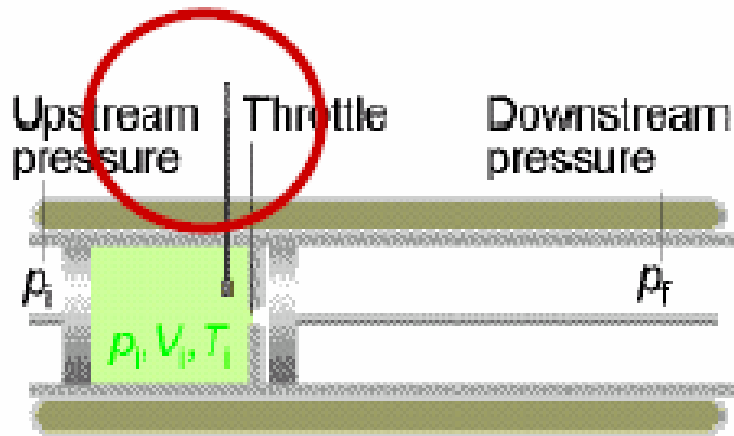
Isotherme Z.: keine Temperaturänderung $dU=0 \rightarrow \delta Q = -\delta W$

Isobare Z.: konstanter Druck (Vol. Arbeit) $\delta Q - pdV = dU$

Für Systeme in denen sich sowohl Druck, Volumen als auch die innere Energie verändern (z.B. Drosselprozesse) ist es nützlich eine neue Größe einzuführen – die **Enthalpie** $H = U + pV$. Sie ist auch eine Zustandsgröße.



$$U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2$$

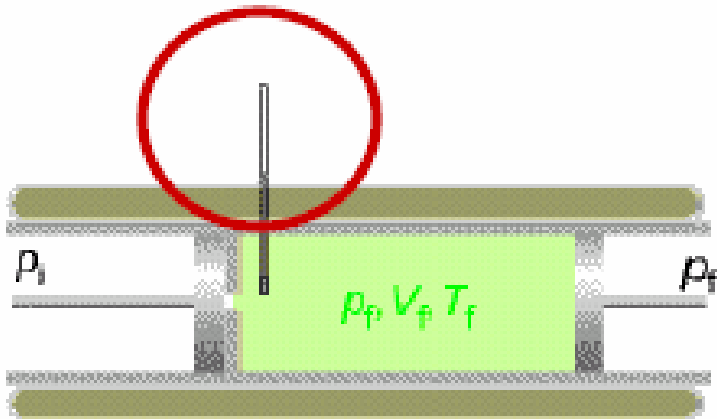


$$\Delta U = U_f - U_i = w = p_i V_i - p_f V_f$$

$$U_f + p_f V_f = U_i + p_i V_i \quad \text{or} \quad H_f = H_i$$

Falls die Anfangs- und Endwerte der Enthalpie gleich sind sprechen wir von *isenthalpischen* Zustandsänderung.

Enthalpie ist also eine **Zustandsgröße**.
Sie ist eine Funktion mehrer Variablen.



Zustandsgrößen (und etwas Mathematik)

Thermodynamisches System ist durch makroskopische Variable wie etwa p , V , T charakterisiert. Bei homogenen Systemen genügen 2 Variablen und die Angabe der Menge (kg, kMol). Andere Größen wie z.B. U oder H sind durch Kombinationen dieser Variablen beschreibbar. Sie sind Funktionen dieser Größen, z.B. $H = H(T,p)$, oder $U = U(p,V)$.

Bei Übergängen von einem Zustand zum anderen sind die Änderungen der abgeleiteten Größen oft von besonderem Interesse.

Es genügt kleine Änderungen zu betrachten, da sich eine Gesamtänderung als Summe der kleinen Veränderungen zusammensetzen lässt. Dazu werden Differentiale benutzt.

$$y = f(x); \quad y' = \frac{dy}{dx} = f'(x) \quad \text{oder} \quad dy = f'(x)dx$$

Gibt es Prozesse mit mehreren Variablen, die jedoch nicht unbedingt gleichzeitig einer Veränderung unterworfen sind kann man auch die Methode der Differentiale anwenden.

Beispiel:

Was passiert mit dem Volumen eines Gases (1 kMol) wenn sich Druck erhöht und die Temperatur erniedrigt ?

Wir betrachten zuerst den Fall dass die Temperatur konstant bleibt und sehen uns den Druckeinfluss an. Dann wenden wir uns der Temperatur zu.

$$dV = dV_1 + dV_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT$$

**gemischte partielle
Ableitungen**

aus der Gasgleichung : $V = T \cdot \left(\frac{R}{p} \right)$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -T \cdot \frac{R}{p^2} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$$

$$dV = dV_1 + dV_2 = -dp \cdot T \cdot \frac{R}{p^2} + dT \cdot \frac{R}{p}$$

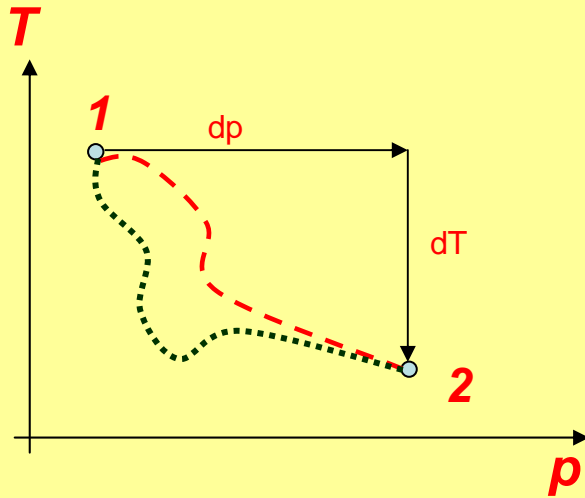
**Das Differential einer
Zustandsgröße wird mit
„d“ geschrieben.**

**Das Differential einer
Prozessgröße wird mit
„δ“ geschrieben.**

Dies erklärt nun die Schreibweise des 1. Hauptsatzes: $dU = \delta Q + \delta W$

Wir müssen uns aber Fragen stellen:

Ist die Änderung einer Größe wegunabhängig? Wann gilt es?



- ⊗ Falls die Änderung von 1→2 in einer Art „Höhendifferenz“ zwischen diesen Punkten resultiert ist diese sicher wegunabhängig.
- ⊗ Betrachten wir für die Änderung die nötige Zeit wird dies vom Weg abhängen.
- ⊗ Mathematisch gesehen liegt ein totales (wegunabhängiges) Differential vor, wenn die **gemischten partiellen Ableitungen gleich sind**.

Es muss gelten:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Rightarrow \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{TR}{p^2} \right) = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{R}{p} \right)$$
$$-\frac{R}{p^2} = -\frac{R}{p^2}$$

Alle Größen die diese Bedingung erfüllen sind Zustandsgrößen

Die Verdampfung einer Flüssigkeit erfolgt beim konstantem Druck. Das Differential der **Enthalpie** $H = U + pV$ lautet:

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

z. B. Isobares Prozess (dp = 0) $dH = dU + pdV$

Übergang Flüssig – Gasförmig: Dampf nimmt größeres Volumen ein und bei der Ausdehnung ist gegen den herrschenden Druck eine **Arbeit** pdV zu leisten. Die innere Energie ändert sich um dU und dazu haben noch die Gasmoleküle geringere Bindungsenergie.

Daher ist die Änderung der Enthalpie jene Energie die zur Verdampfung nötig ist. Sie ergibt sich (pro Masseneinheit) als Differenz der spezifischen Enthalpien im flüssigen und im gasförmigen Zustand.

Biologische Prozesse laufen beim konstanten Luftdruck ab. Enthalpieänderungen geben dann die Veränderungen des Energiezustandes an.

Dank Enthalpie (Zustandsgröße) können komplexe Prozesse durch einen Anfangs- und Endzustand dieser Größe determiniert werden.

Reversible und irreversible Prozesse

- Nach dem 1. HS - alle Energieformen sind beliebig ineinander umwandelbar
- Dies widerspricht aber der Erfahrung: mechanische Arbeit ist einfach in Wärme zu verwandeln (Reibung), aber kinetische Energie entsteht nicht spontan unter Abkühlung eines Körpers (Beispiele → Stein, Auto-Bremsen)
- Wärmeleitung ist mit 1. HS allein nicht zu erklären
- Erfahrung: es gibt (irreversible) Prozesse, die nur in einer Richtung ablaufen (nicht umkehrbar) - oft ist Wärmeenergie beteiligt
- Wärmeenergie lässt sich (bei periodischen Prozessen) nicht vollständig in andere Energieformen umwandeln (Wirkungsgrad prinzipiell $< 100\%$). Dies gilt auch nicht bei reversibel ablaufenden Prozessen

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

- **Erfahrungstatsache – Wärme kann nicht ohne weiteres in mechanische Arbeit umgewandelt werden**
- **Wärme kann nicht vollständig in Arbeit umgewandelt werden. Dies wäre eine Realisierung eines Perpetuum Mobile zweiter Art.**
- **Feststellung in welcher Richtung Prozesse ablaufen, welche mit unserer Intuition übereinstimmt:**
 - **Wärme fließt nicht spontan vom kalten zum warmen Körper**
 - **Alle Prozesse, bei denen Reibung stattfindet, sind irreversibel**
- **Die Unordnung kann nicht verringert werden, aber sie vergrößert sich durch (fast) alles was man tut – Begriff der Entropie mit dem man auch rechnen kann.**

Entropie

(griechisch εντροπία - die Wendung, Umwandlung)

- **Eine Systemeigenschaft welche die Richtung des Prozessablaufes angibt**
 - **Entropie ist ein Maß für Unordnung**
 - **Entropie gibt an in welchem Ausmaß von einem System nützliche Arbeit verrichtet werden kann**
 - **Entropie determiniert die Kausalität**
- **Entropie in einem abgeschlossenen Systems nimmt niemals ab**
- **Entropie ist für viele Systeme als Funktion von Druck, Volumen, Temperatur berechenbar**