

# Überblick

Thermodynamik = Theorie der Umwandlung von Themen

## Grundlagen lernen

- Welche Konzepte können aus der Physik übernommen werden?

- 0ten Hauptsatz
  - Definiert Temperatur

Theorie



- 1sten Hauptsatz

Anwendung

Thermochemie

- Wärme = auch Energie

- Energie kann nicht produziert, nur umgewandelt werden  
(U+H)

$$\Delta \text{Energie} = \text{Wärme} + \text{Arbeit}$$

- 2sten Hauptsatz

- Entropie im Universum steigt immer

- Beschränkung der maximalen Energie, die eine Maschine umwandeln kann ( $\rightarrow$  Carnot-Maschine)

- Dritter Hauptsatz

- Unreichbarkeit von  $T=0$  Kelvin

## Freie Energien ( $A, G$ )

- Hilfswerkzeug
- konstanten  $T, U \rightarrow A = \text{Arbeit}$

## Phasen

- alles nochmal für unterschiedliche Phasen

## Thermochemie

- Energien von chemischen Reaktionen
- Gleichgewichte berechnen
- Le Chatelier

---

## Variablen

### Grundlagen

- $p, V, n$
- Arbeit  $w$

zweiter Hauptsatz:  $T$

erster Hauptsatz:  $U (H), q$

Zweiter Hauptsatz:  $S$

Hilfspotentialen:  $A, G$

Thermodynamik:  $n, \mu$

Phasen: Indices für Phasen

e.g.  $\mu^{(\text{liquid})}$ ,  $\mu^{(\text{solid})}$ ,  $n^{(\text{liquid})}$ , ...

## Statistische Mechanik

Quantenmechanik  
→ Energien auf Quantenebene

StatMech

Energie

Entropie

Thermo

- Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustats  
↔ Energie des Mikrozustats

$$p_i \propto \exp(-\epsilon_i / k_B T)$$

- Entropie für Wahrscheinlichkeits-  
verteilung

$$S = -\sum p_i \ln p_i$$

$$S = \int \frac{\delta Q}{T}$$

Stat Mech kann Thermo auf tieferer Ebene erklären

## PKK Struktur

Tag 1: Überblick, Grundlagen.

Tag 2: Erster Hauptsatz

Ziel: Energien und Zustandsänderungen

für alle Prozesse berechnen können

Tag 3: • Zweiter Hauptsatz

• Carnot-Maschine

• Entropie

• Clausius-Theorem

Tag 4: Mikroskopisch

Tag 5: • Thermodynamik


• Phasen

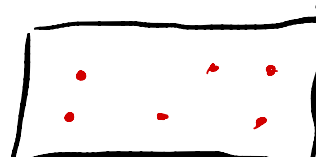


# Intensiv / extensiv

intensiv: hängen nicht von Grösse des Systems ab

extensiv: hängen von  $n$  —

System   $p, T, V, U$

↳ 

z.B. Teilchenzahl  $n$  ist extensiv

Temperatur  $T$  ist intensiv

# Arbeit w

- Arbeit ist nutzbare Energie
  - ↳ bedeutet: z.B. Auto Umwandlung von Wärme in Volumenarbeit in Bewegung
- verschiedene Arten von Arbeit

## Arbeit

Volumenarbeit

$$-pdV$$

Chemische Arbeit

$$\mu dn$$

(Magnetonische Arbeit

$$H d\eta)$$

⋮

- von Interesse: Volumenarbeit

$$\delta w = -p_{\text{ext}} dV$$

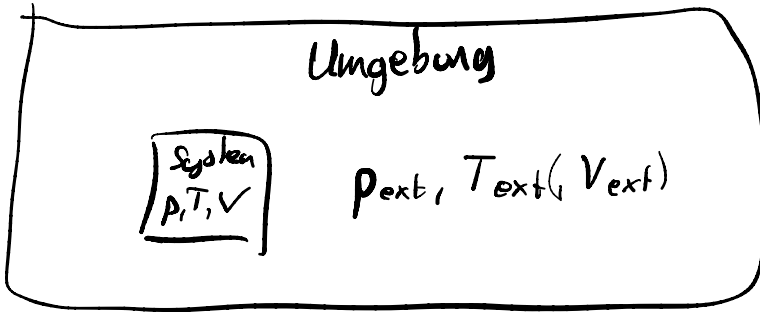
(infinitesimal)

Pfadfunktion



↳ externe Druck

Zustandsfunktion  $dF$   
 Pfadfunktionen  $\delta F = dF$



- finite (nicht infinitesimale) Arbeit

$$W = \int \delta W = - \int p_{\text{ext}} dV$$

- $p_{\text{ext}} = \text{konstant}$

$$\Rightarrow W = - \int p_{\text{ext}} dV = - p_{\text{ext}} \int dV$$

$$= - p_{\text{ext}} \Delta V$$

- reversible Prozesse:  $p_{\text{ext}} = p_{\text{int}} = p$

$$\delta W_{\text{rev}} = - p_{\text{ext}} dV = - p_{\text{int}} dV$$

$$\Rightarrow W_{\text{rev}} = - \int p_{\text{int}} dV$$

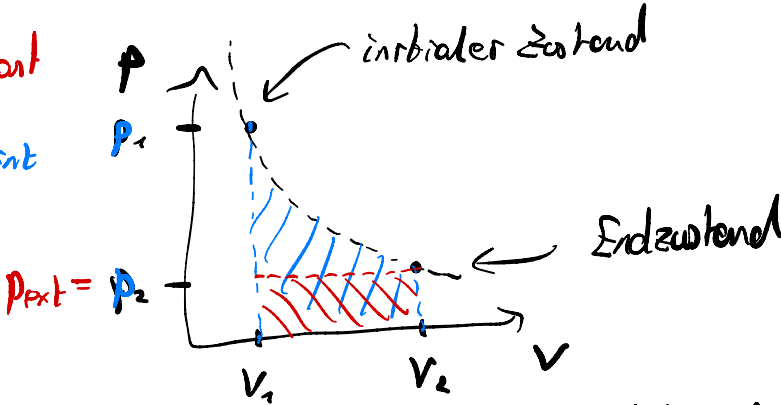
$p_{\text{int}} = p_{\text{int}}(V)$ , Abhängigkeit vom Volumen?

- einfachster und häufigster Fall: ideale Gas

$$p_{\text{int}} = p_{\text{int}}(V) = \frac{nRT}{V}$$

$$p_{\text{ext}} = \text{const}$$

$$p_{\text{ext}} = p_{\text{int}}$$



- maximale Arbeit wird in reversiblen Prozessen erreicht

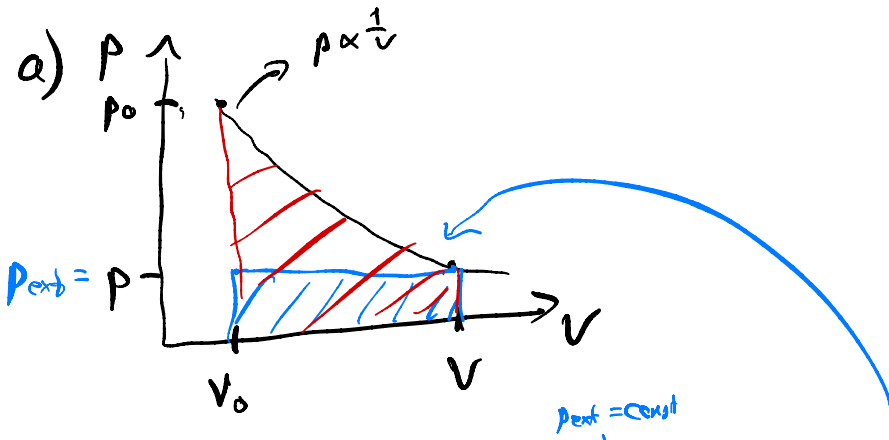
# Arbeit

## ① Beschreibe Arbeit

- nutzbare Energie
- Hauptform Volumenarbeit: System verändert Volumen gegen einen externen Druck, mathematisch

$$\delta w = -p_{\text{ext}} dV$$

## ② ideales Gas $p_0, V_0 \rightarrow p, V$

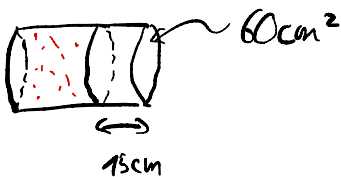


b) Work  $w = \int p_{\text{ext}} dV \stackrel{p_{\text{ext}} = \text{const}}{=} -p_{\text{ext}} \Delta V$

c) → reversiblen Prozess

Work  $w_{\text{rev}} = - \int p_{\text{int}} dV \stackrel{\text{id. gas}}{=} - \int \frac{nRT}{V} dV$

③



$$[V = A \cdot l]$$

Arbeit  $\delta w = -p_{\text{ext}} dV = -p_{\text{ext}} A dl$

$p_{\text{ext}} = \text{konstant}$   $l \rightarrow 60 \text{ cm}^2$

$$w = -p_{\text{ext}} A \Delta l$$

$\nearrow 121 \text{ kPa}$       $\nearrow 60 \text{ cm}^2$       $\hat{L} 15 \text{ cm}$

Slido  
#D377

④ Leiten Sie max Arbeit für isothermen Prozess her.

max Arbeit  $\hat{=}$  reversibel  
reversibel  $\Rightarrow p_{\text{ext}} = p_{\text{int}}$

$$w = - \int p_{\text{ext}} dV \hat{=} - \int p_{\text{int}} dV$$

$$\begin{aligned} & \text{id. gas} \\ & = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$