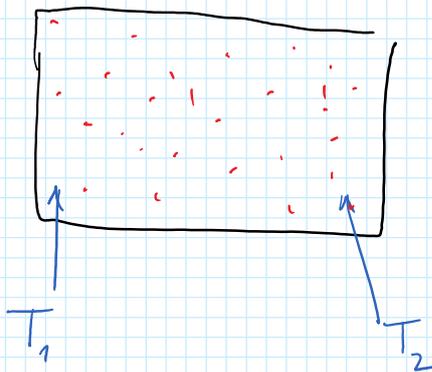


Reversibel \rightarrow System ist immer im Gleichgewicht
Irreversibel \rightarrow Nicht-Gleichgewicht \Rightarrow Gleichgewicht



$T_1 > T_2 \rightarrow$ Nicht-Gleichgewicht

Unterscheidung reversibel / irreversibel

Prozess (Zustandsänderung) wird gefolgt
 \rightarrow Film rückwärts abgespielt

Vorgang den es
in der Natur
nicht gibt

IRREVERSIBEL

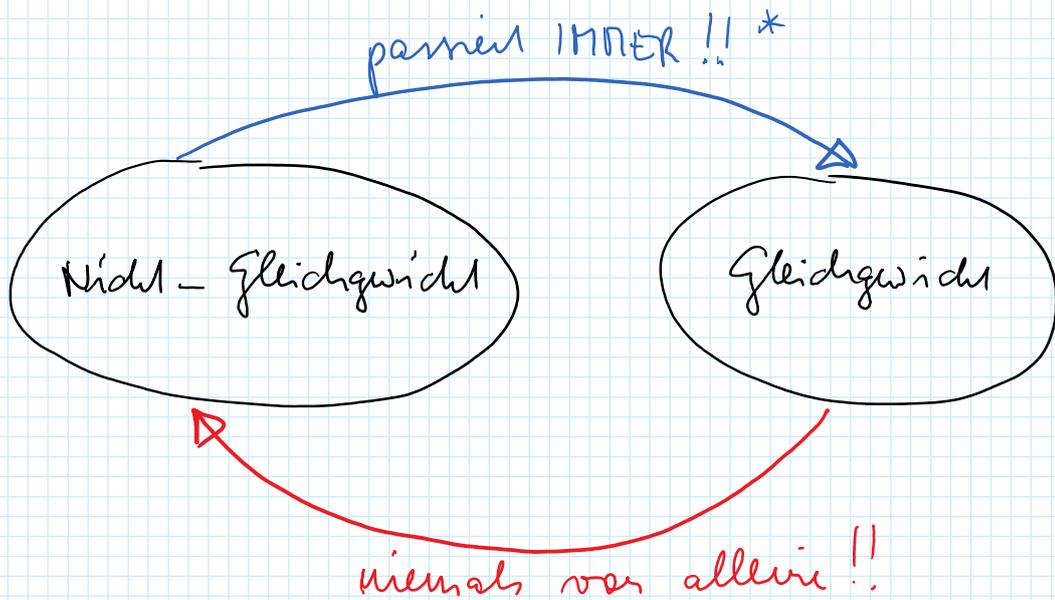
(Ei fällt auf den Boden,

Vorgang gibt es
in der Natur

REVERSIBEL

(reibungsfreies Pendel)

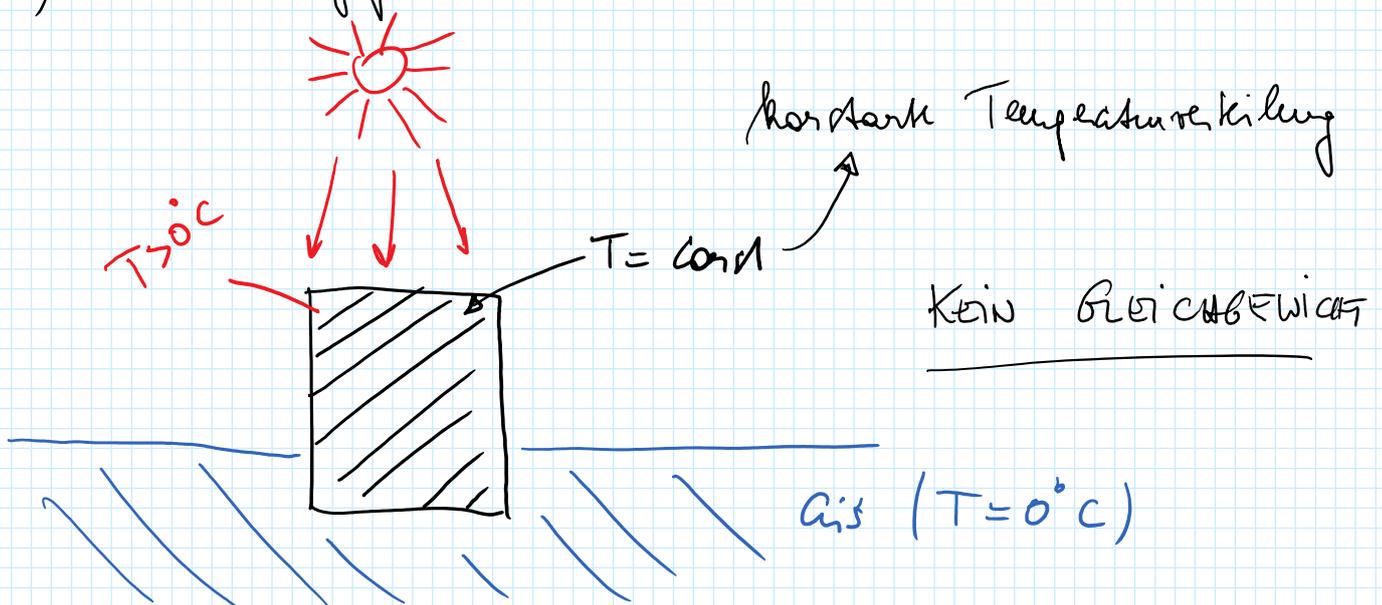
Gas strömt in 2. Kammer)



*) nach ausreichende Wartezeit

"Gleichgewicht": ein bzgl. der Zustandsgrößen
stationärer* Zustand eines Systems
wobei sich die zeitliche Veränderung
nicht aus äußeren Prozessen ergibt

*) zeitunabhängig



Irreversible Prozesse kehren sich NIE um!
 Reversible Prozesse sind umkehrbar

Notstandsänderung: (I) System in Gleichgewicht

↓ Störung von außen

(II) Nicht-Gleichgewicht

↓

(III) Gleichgewicht

↖ unterschiedlich

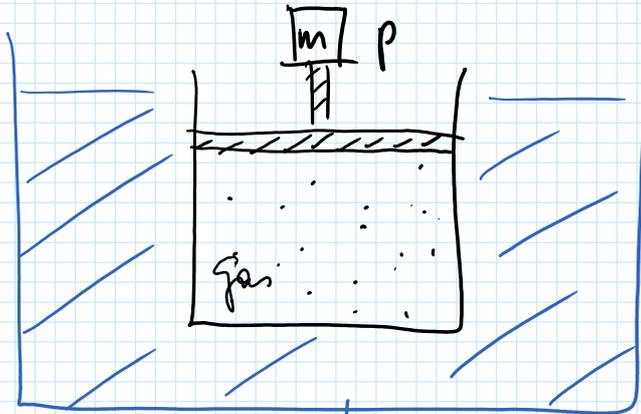
ISOTHERME
 EXPANSION

1) Irreversibel

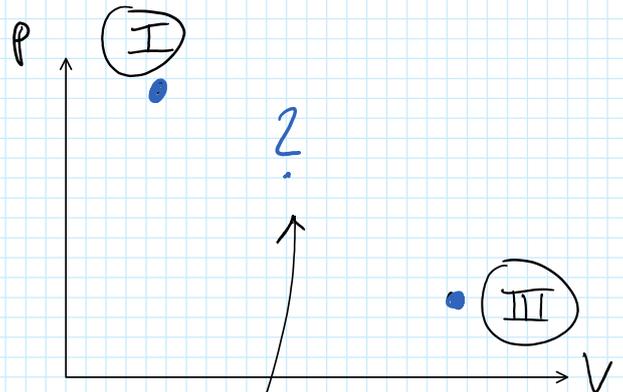
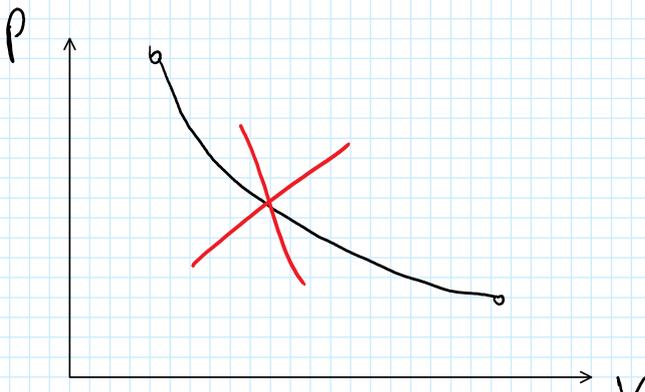
Massen m wird
 plötzlich weggenommen

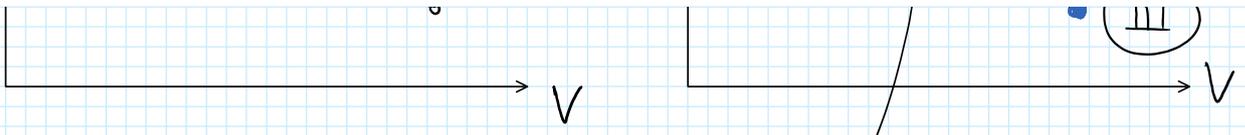
↓

Kolben schießt nach oben!



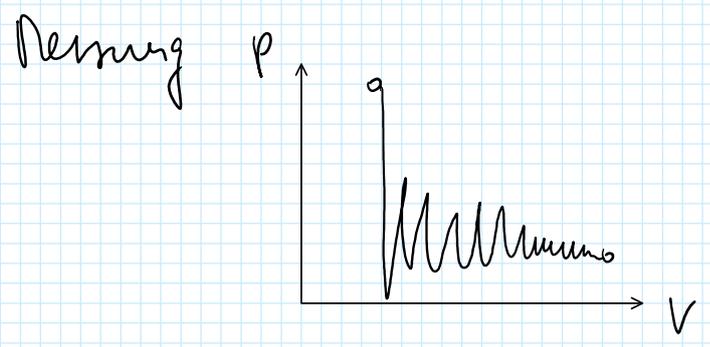
Wasserbad (isotherm)



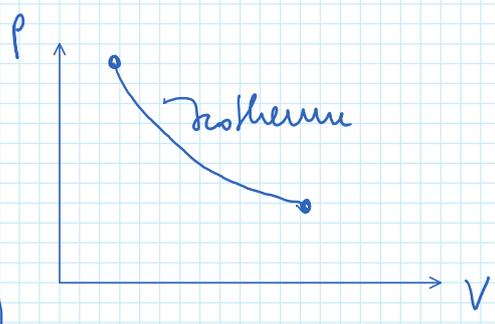


II

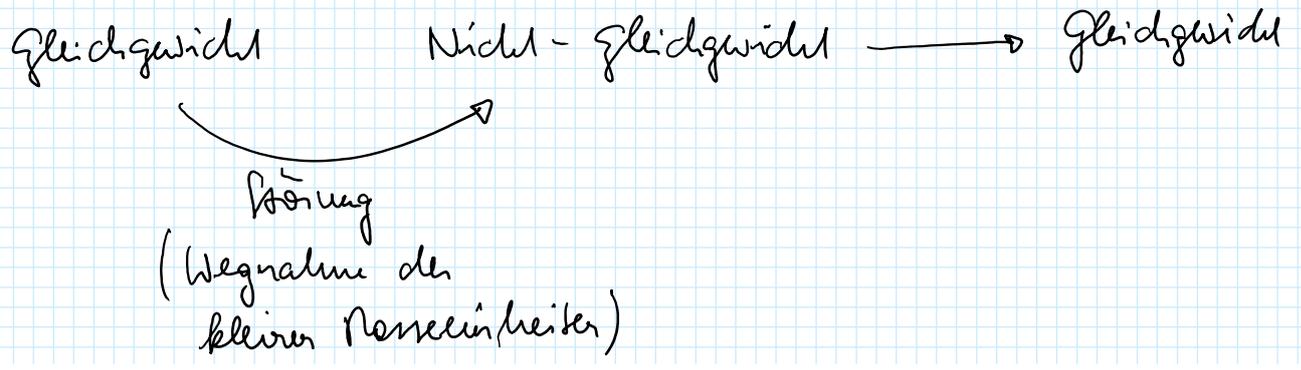
Nicht-Gleichgewicht
(Zustandsgrößen nicht definiert)

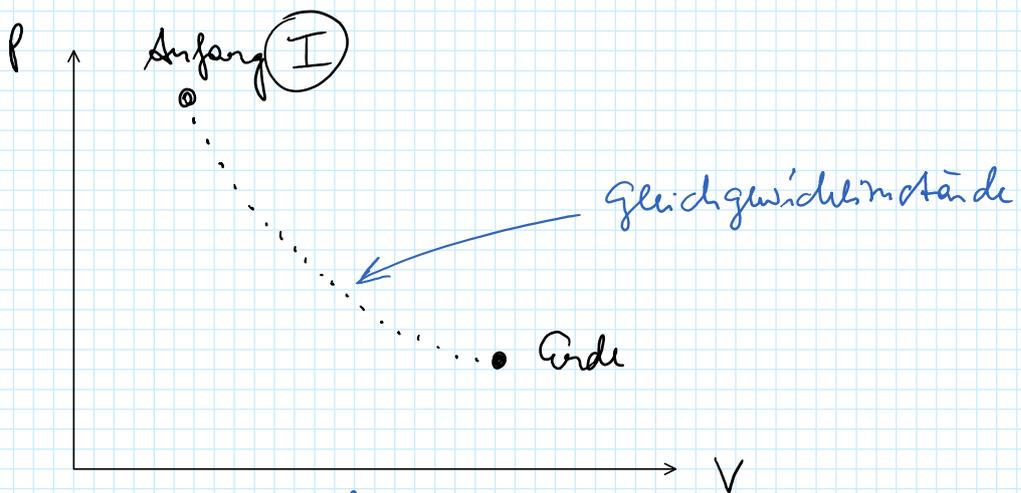


Reversibel:
(ideal)
(nicht im Experiment!)



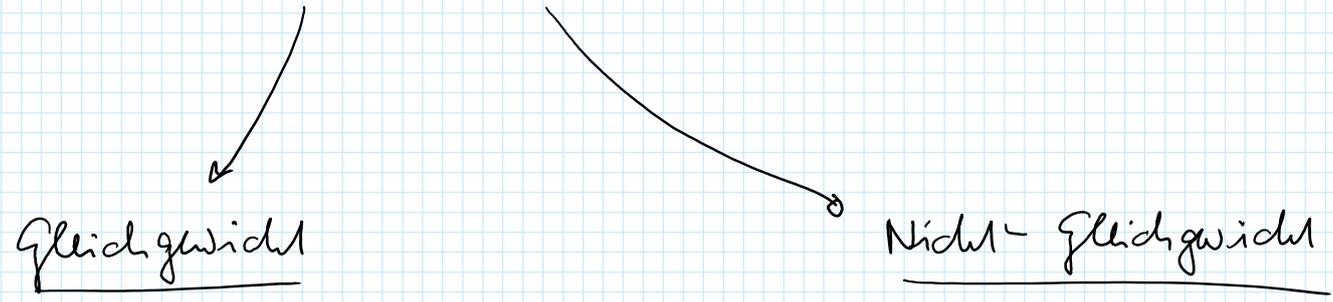
2) Quasi-Statisch: Prozess in sehr langsam verringern!
(durch Wegnahme sehr kleiner Masseinheiten)





Quasi-statisch:
 näherungsweise Realisierung einer reversiblen
 Zustandsänderung

Richtung von Änderungen



Änderung eines Zustandsgrößen
 führt zu entsprechend
 definierter Zustandsänderung
 in die jeweilige Richtung
 $(P_{ex} = P_{in})$
 P_{ex} wird verringert (s.o.)
 ↓
 V vergrößert sich

gilt nicht
 unbedingt
 $P_{ex} > P_{in}$
 P_{ex} wird verringert
 ↓
 V verringert sich?

III. 2 Volumenarbeit

\Rightarrow
 ↓ $\int P_{ex}$

III.2 Volumenarbeit

$$W = \vec{F} d\vec{z}$$

$$\vec{F} \parallel -d\vec{z}$$

$$W = -F dz$$

$$p = \frac{F}{A} \rightarrow F = p \cdot A$$

$$W = -p A dz$$

p_{ex}

$$W = - \int_{V_A}^{V_E} p_{ex} dV$$

$$A dz = dV$$

quasi statisch (näherungsweise reversibel):

$$p_{in} = p_{ex}$$

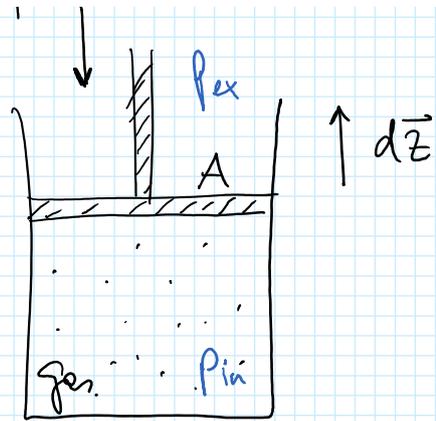
Expansion: $V_E > V_A \rightarrow \int_{V_A}^{V_E} p_{ex} dV > 0$

$$\Rightarrow W < 0$$

(Arbeit wird vom System verrichtet)

Kompression: $V_E < V_A \rightarrow \int_{V_A}^{V_E} p_{in} dV < 0$

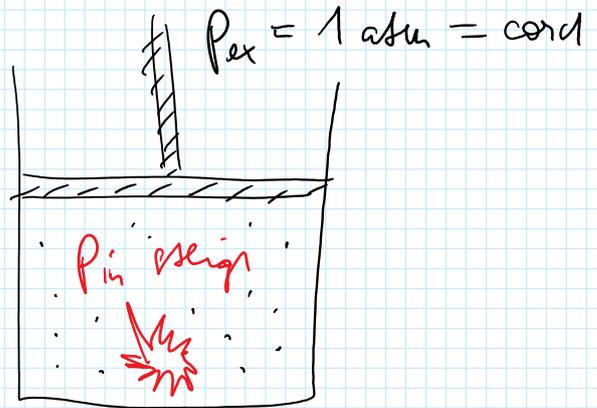
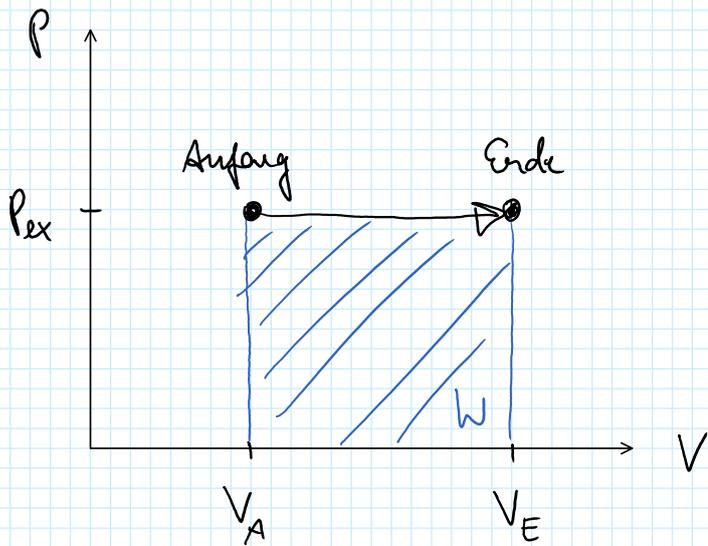
$$\Rightarrow W > 0$$



(Arbeit wird aus System geleistet)

Gehtete Druck im Inneren (chem. Reaktion)

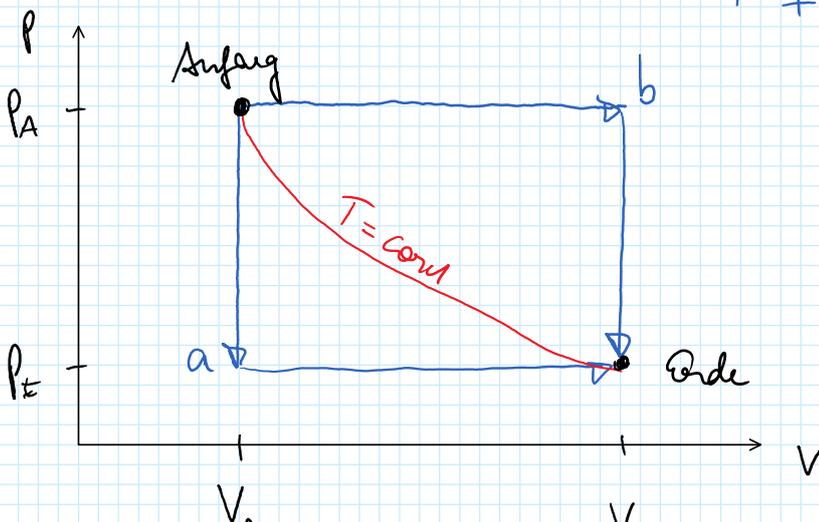
($P_{ex} = 1 \text{ atm} = \text{const}$)



$$W = -P_{ex} (\underbrace{V_E - V_A}_{\Delta V})$$

W hängt vom Weg ab

$T \neq \text{const}$





$$a: W = -p_E (V_E - V_A)$$

$$b: W = -p_A (V_E - V_A)$$

$$|W_b| > |W_a| \quad \text{weil } p_E < p_A$$

Isotherme Expansion (quantitativ bzw. wesentlich)

$$W = - \int_{V_A}^{V_E} p_{\text{ex}} dV \quad \text{Volumenarbeit}$$

$$p_{\text{ex}} = p_{\text{in}} \leftarrow$$

$$pV = nRT \rightarrow p = \frac{1}{V} nRT$$

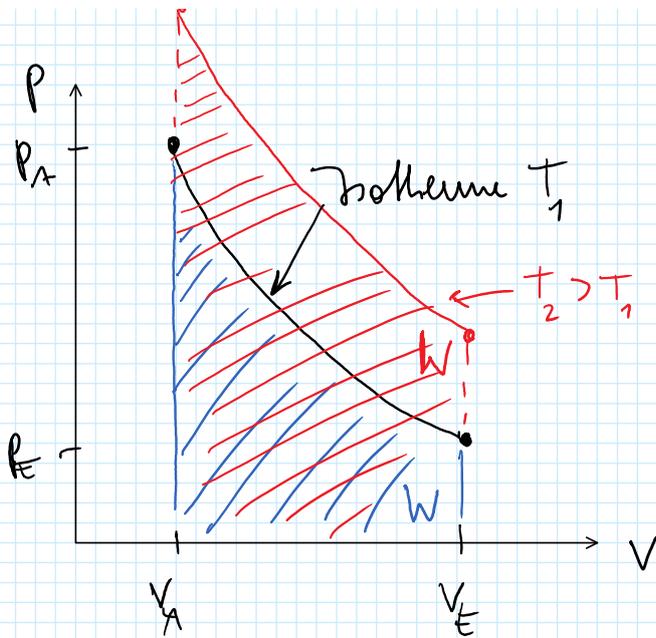
$$W = - \int_{V_A}^{V_E} \frac{1}{V} nRT dV$$

const weil isotherm

$$W = -nRT \int_{V_A}^{V_E} \frac{1}{V} dV = -nRT (\ln V) \Big|_{V_A}^{V_E}$$

$$W = -nRT_1 (\ln V_E - \ln V_A) = -nRT_1 \cdot \ln \frac{V_E}{V_A}$$





$$V_E > V_A \Rightarrow \frac{V_E}{V_A} > 1$$

$$\Rightarrow W < 0$$

höherer Temperatur T_2

$$W = -nRT_2 \cdot \ln \frac{V_E}{V_A}$$

größer!

$$W(T_2) > W(T_1)$$

gleich wie bei T_1

$P_{ex} = P_{in} \rightarrow p$ bei T_2 ist größer als bei T_1

P_{ex} bei T_2 größer als bei $T_1 \Rightarrow$ Gas muss gegen höhere Atmosphärendruck Anteil expandieren (bei T_2) $\Rightarrow W(T_2) > W(T_1)$

1. Hauptsatz: $\Delta U = W + Q$

isotherm $\rightarrow T = \text{const}$

$$\Rightarrow U = \text{const} : \Delta U = 0$$

$$W < 0 \Rightarrow Q > 0$$

(aus dem Wärmebad)

Wärm muss ergefühlt werden!