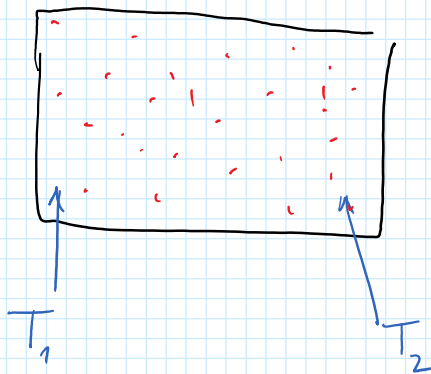


Reversibel \rightarrow System ist immer im Gleichgewicht
Irreversibel \rightarrow Nicht-Gleichgewicht \Rightarrow Gleichgewicht



$T_1 > T_2 \rightarrow$ Nicht-Gleichgewicht

Unterscheidung reversibel / irreversibel

Prozess (Zustandsänderung) wird gefolgt
 \rightarrow Film rückwärts abgespielt

Vorgang den es
in der Natur
nicht gibt

IRREVERSIBEL

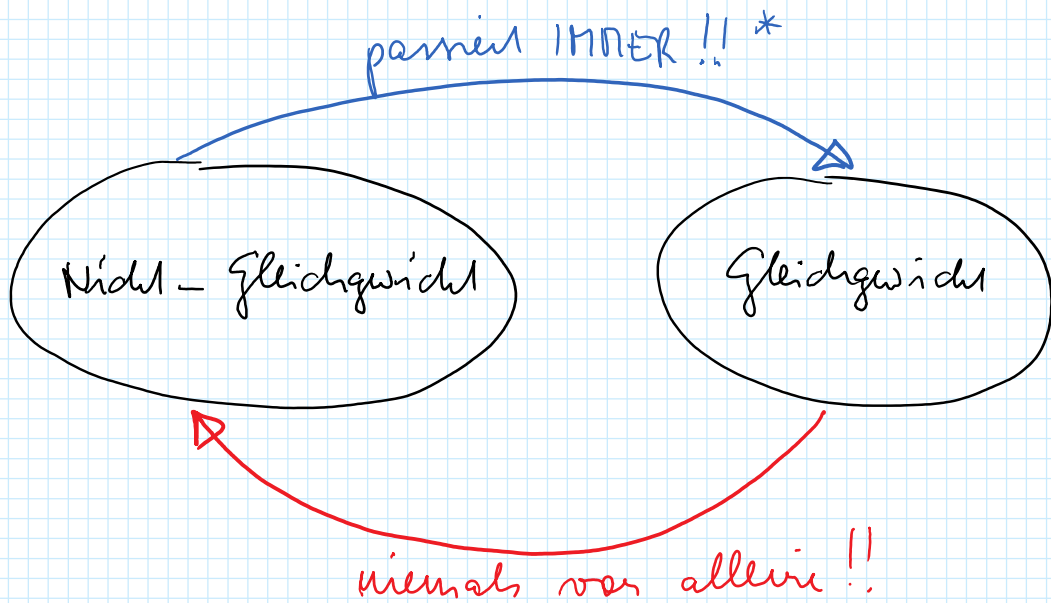
(Ei fällt auf den Boden,

Vorgang gibt es
in der Natur

REVERSIBEL

(reibungsfreies Pendel)

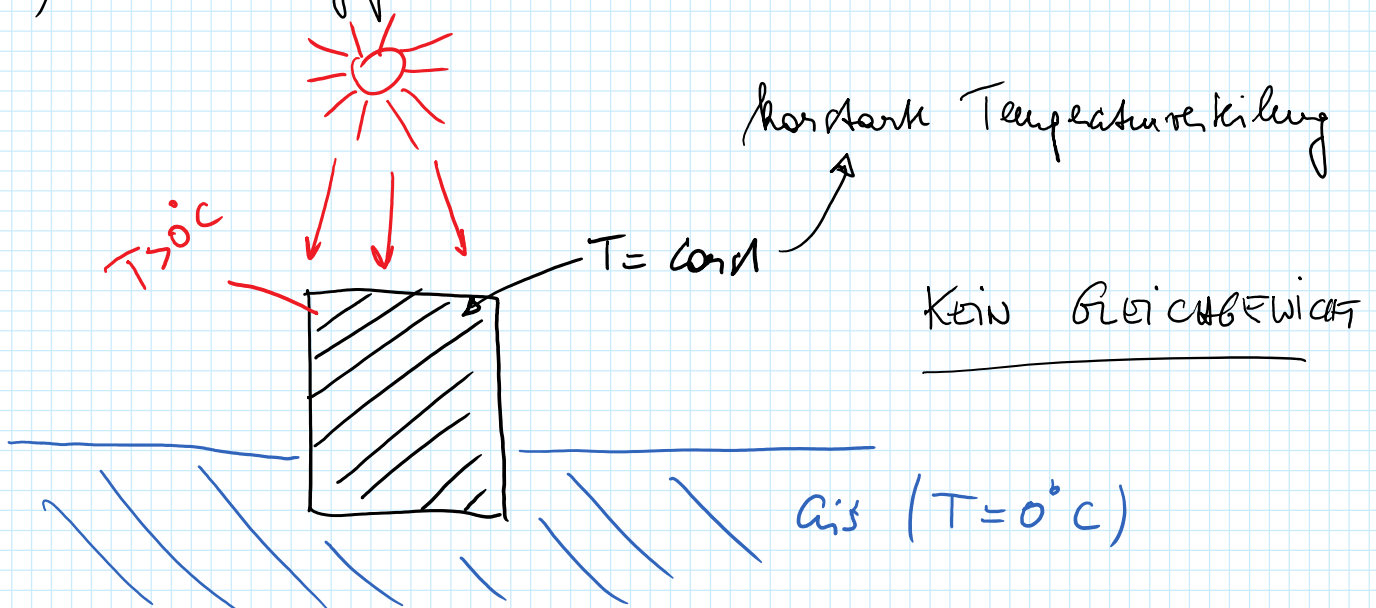
Gas strömt in 2. Kammer)



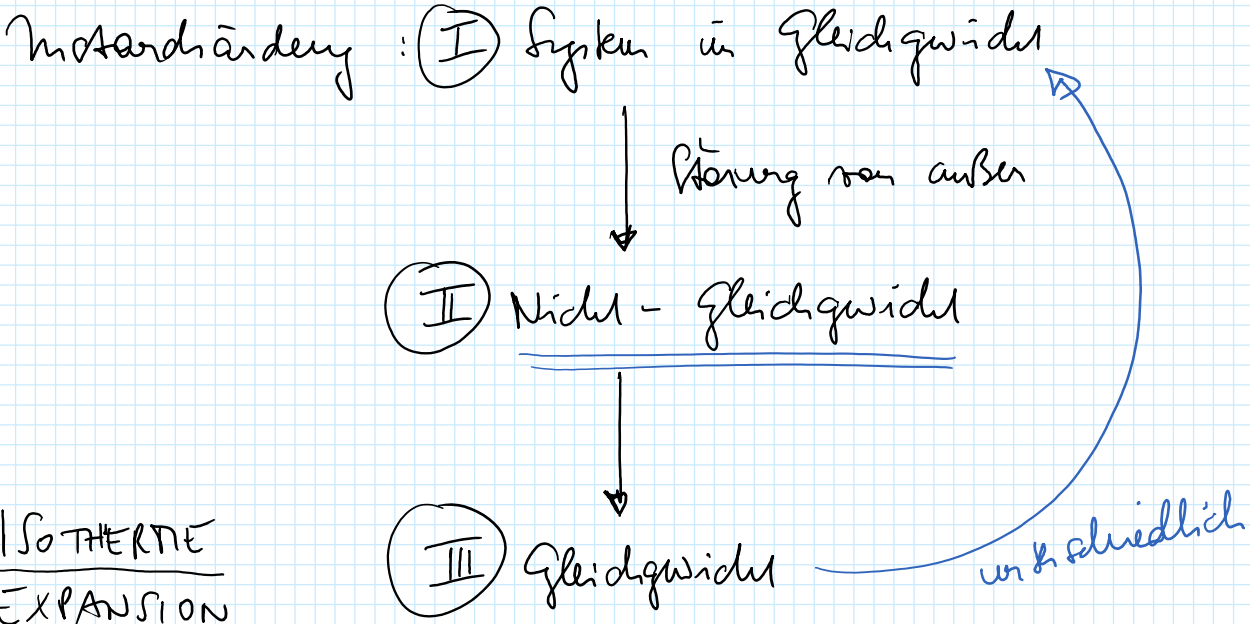
*) nach ausreichende Wartezeit

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

*) zeitunabhängig



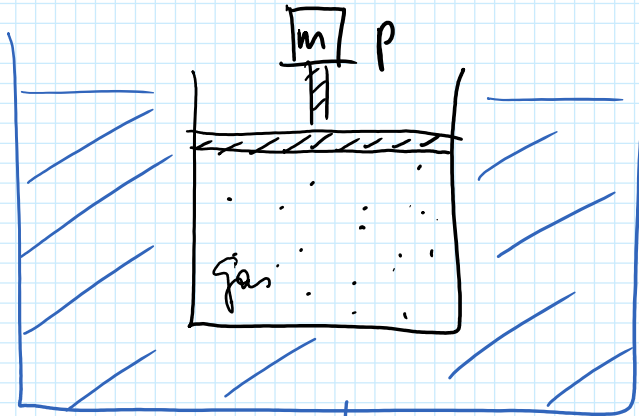
Irreversible Prozesse kehren sich NIE um!
 Reversible Prozesse sind umkehrbar



ISOTHERME EXPANSION

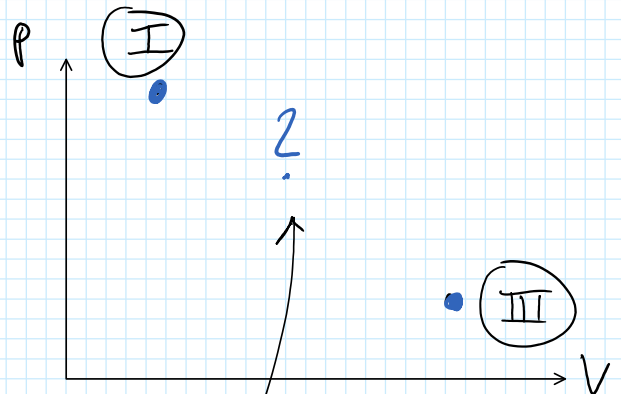
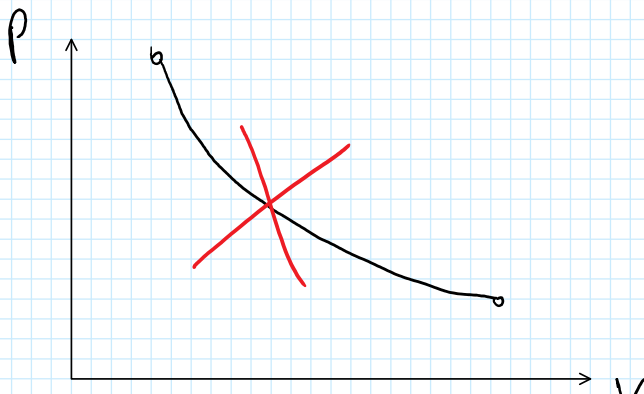
1) reversibel

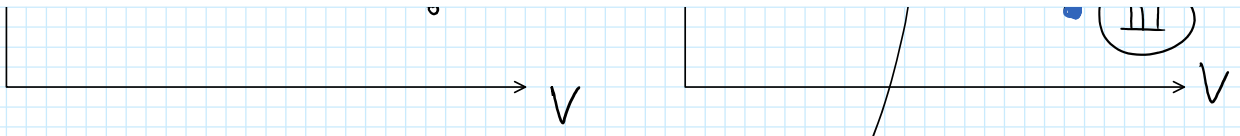
Massen m wird plötzlich weggenommen



Kolben schießt nach oben!

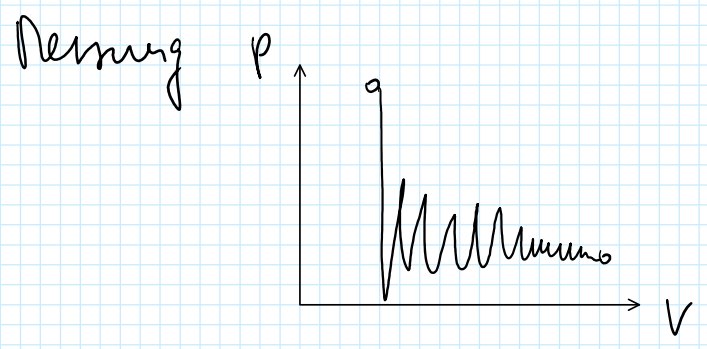
Wasserbad (isotherm)



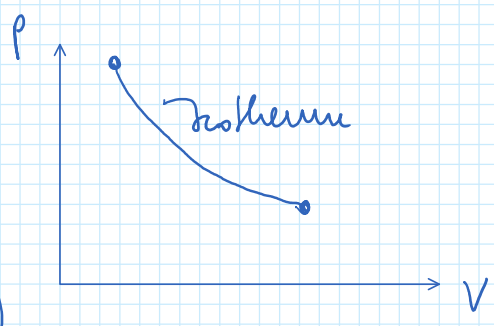


II

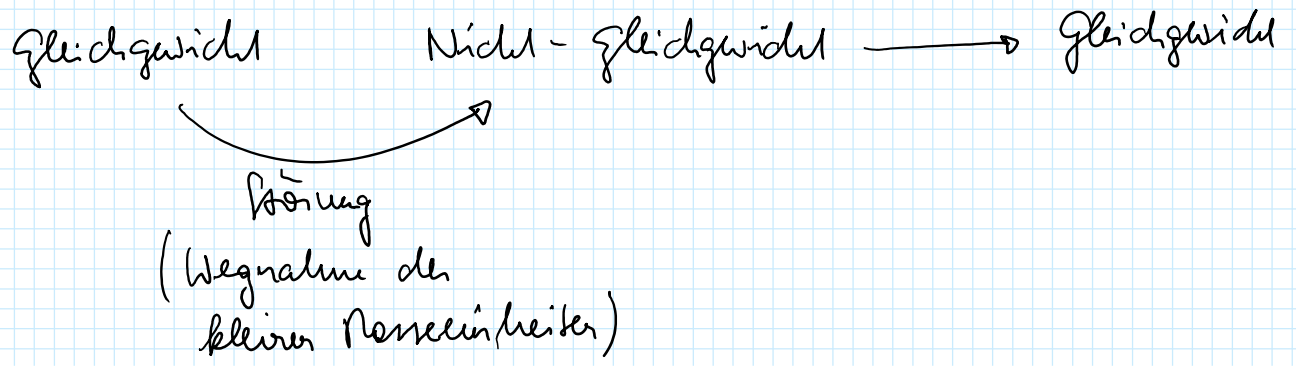
Nicht-Gleichgewicht
(Zustandsgrößen nicht definiert)

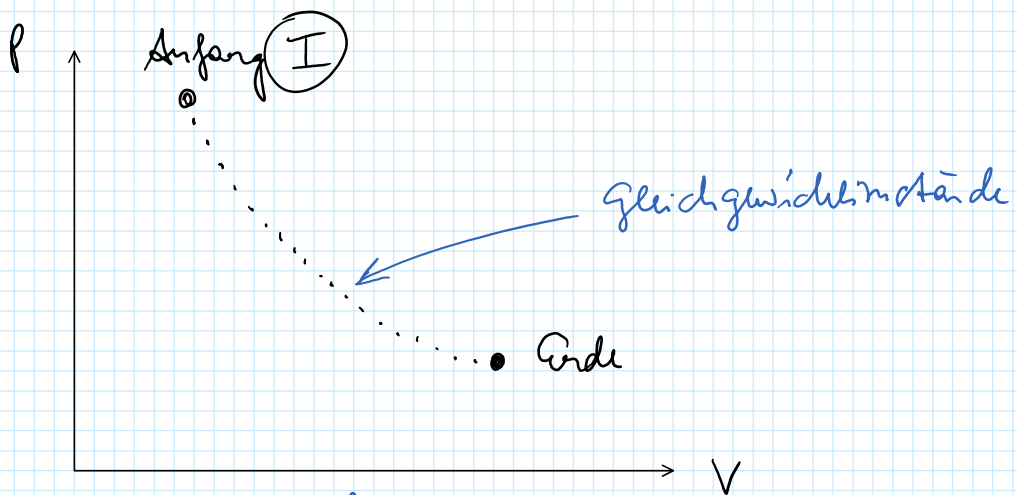


Reversibel:
(ideal)
(nicht im Experiment!)



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





Quasi-statisch:
 näherungsweise Realisierung einer reversiblen
 Zustandsänderung

Richtung von Änderungen

Gleichgewicht

Nicht-Gleichgewicht

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

gilt nicht
 unbedingt
 $P_{ex} > P_{in}$
 P_{ex} wird vermindert
 ↓
 V vermindert 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):

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

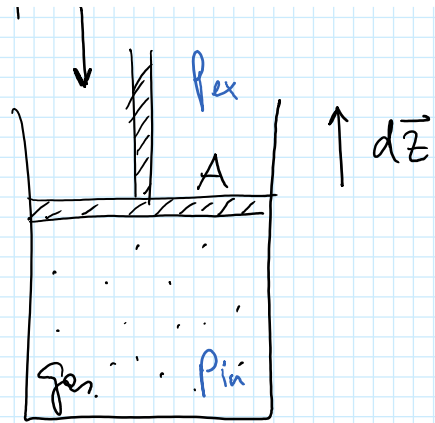
Expansion: $V_E > V_A \rightarrow \int_{V_A}^{V_E} p_{ex} dV > 0$

$$\Rightarrow W < 0$$

(Arbeit wird vom System verrichtet)

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

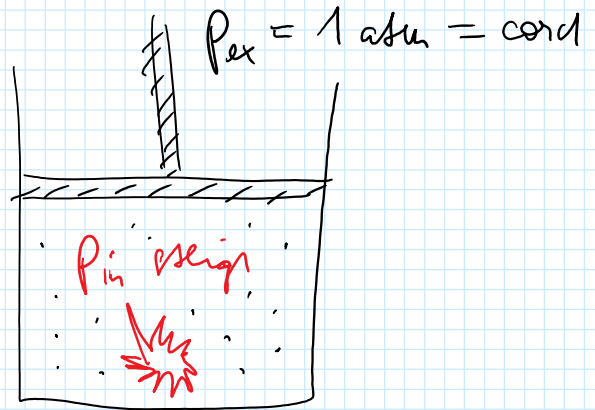
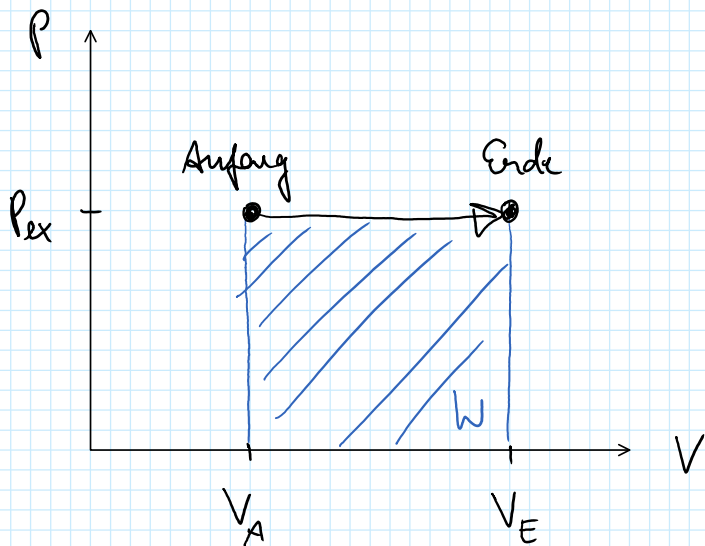
$$\Rightarrow W > 0$$



(Arbeit wird aus System geleistet)

Erhöhter Druck im Inneren (chem. Reaktion)

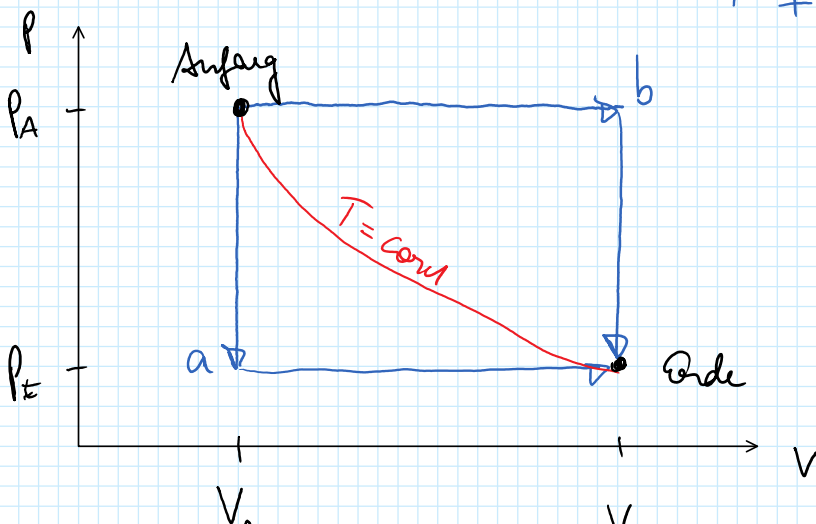
($P_{ex} = 1 \text{ atm} = \text{const}$)

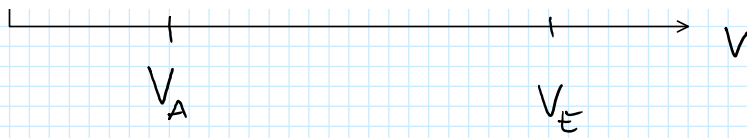


$$W = -P_{ex} (\underbrace{V_E - V_A}_{\Delta V})$$

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 (quasistatisch bzw. reversibel)

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

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

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

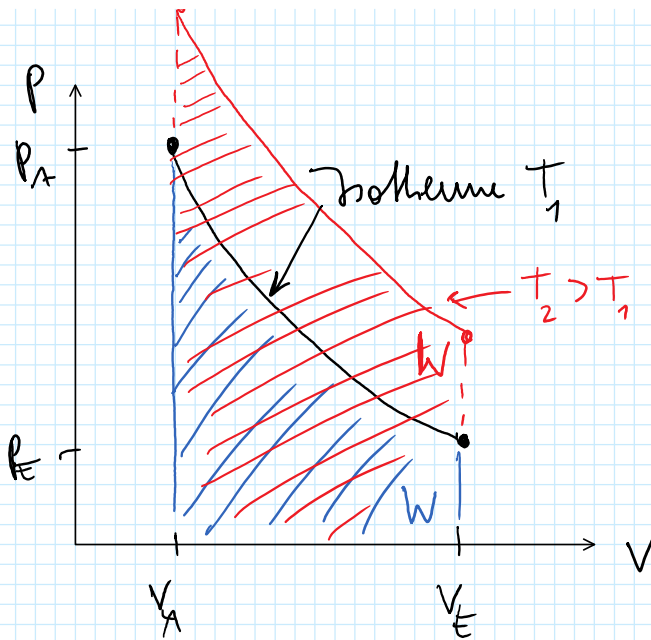
$$W = - \int_{V_A}^{V_E} \frac{1}{V} nRT dV$$

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 Anwachsende Anteil resistieren (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!