

Physikalische Chemie I

05. Mai 2011

PC I

05. Mai 2011

Zustandsgrößen / Zustandsfunktionen

Def.: Ihr Wert hängt nur vom Zustand ab, nicht von der Vorgeschichte.

Zustandsgrößen: V, p, T

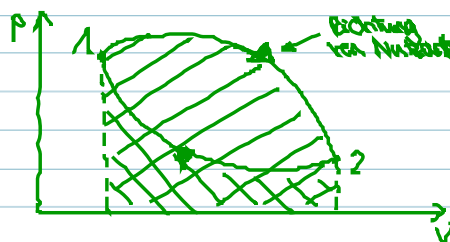
Zustandsfunktionen: U, H

$V = f(p, T, n_i)$ therm. Zustandsgl.

$U = f(V, T, n_i)$ kalorische Zustandsgl.

Kreisprozess

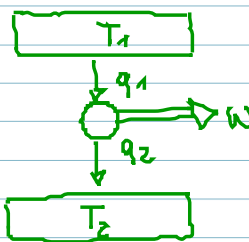
Def.: Folge von Zustandsänderungen, wobei Anfangs-, Endzustand identisch.



umschlossene Fläche
→ Nutzarbeit (////)

$$w = \oint p dV$$

Anwendung: Arbeitsweise von Wärmekraftmaschinen (z.B. Verbrennungsmotoren)



Richtung ?

Zustandsgrößen / Zustandsfunktionen

Def.: Ihr Wert hängt nur vom Zustand ab, nicht von der Vorgeschichte.

Zustandsgrößen: V, p, T

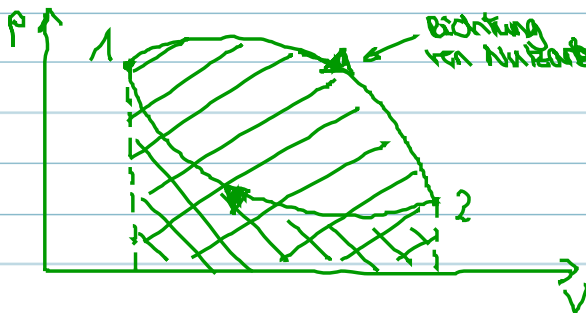
Zustandsfunktionen: U, H

$V = f(p, T, n_i)$ therm. Zustandsgl.

$U = f(V, T, n_i)$ kalorische Zustandsgl.

Kreisprozess

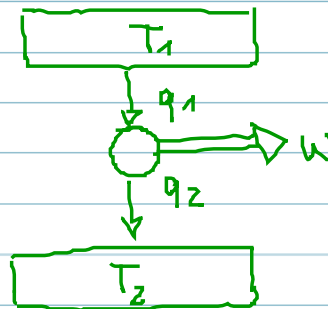
Def.: Folge von Zustandsänderungen, wobei Anfangs-, Endzustand identisch.



umschlossene Fläche
→ Nutzarbeit (////)

$$w = \oint p dV$$

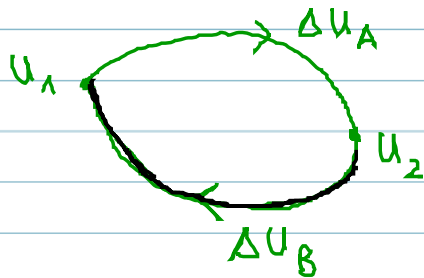
Anwendung: Arbeitsweise von Wärmekraftmaschinen (z.B. Verbrennungsmotoren)



Richtung?

c) Spezifische Formulierung des 1. Hauptsatzes

U ist eine Zustandsfunktion!



Annahme: ΔU sei wegunabhängig, d.h. $\Delta U_A \neq \Delta U_B$
↳ perpetuum mobile 1. Art

aber: 1. HS ∇ → U ist wegunabhängig: $\Delta U_A = \Delta U_B$

mathem.: vollständiges (totales) Differential

$$U = f(V, T)$$

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{\text{Volumen abhängig von U}} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{\text{Temperatur abhängig von U}} dT = -pdV + C_V dT$$

$\sum \Delta U = 0$
 $\oint dU = 0$

Volumen abhängig
von U

Temperatur abhängig
von U = C_V (Wärmekapazität bei konst. V)

von U = C_V (Wärmekapazität bei konst. V)

H ist eine Zustandsfunktion

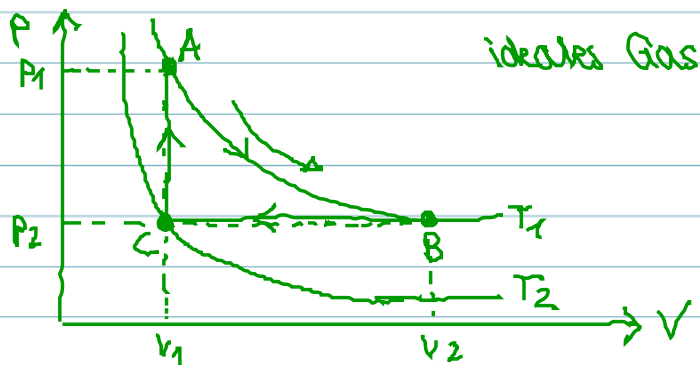
$$H = f(p, T)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{C_p} dT = Vdp + C_p dT$$

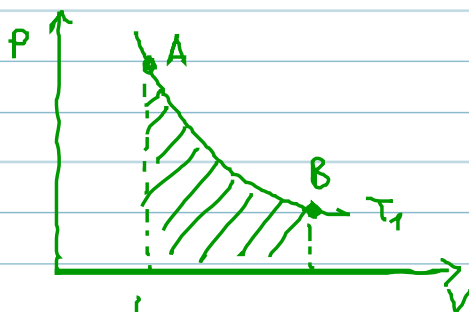
dw und dq sind keine Zustandsfunktionen

d.h. $\sum w \neq 0$ $\sum q \neq 0$

Bsp.: Arbeit verschwindet bei Kreisprozess nicht



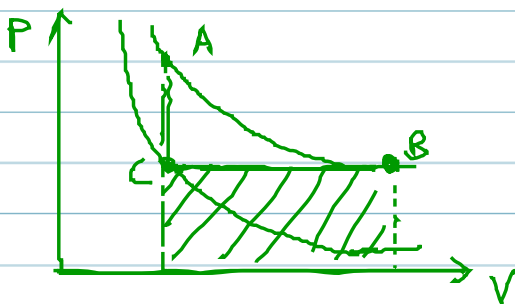
$$\begin{aligned} \text{Arbeit } A \rightarrow B: w_{AB} &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV \\ &= - \int_{V_1}^{V_2} \frac{RnT}{V} dV \\ &= - RnT \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$



↳ isotherme Expansion

$$\text{Arbeit } B \rightarrow C: w_{BC} = -p(V_2 - V_1) = p(V_2 - V_1)$$

↳ isobare Kompression



$$\text{Arbeit } C \rightarrow A: w_{CA} = 0, \text{ da } dV = 0$$

vollständiger Umlauf \rightarrow Kreisprozess

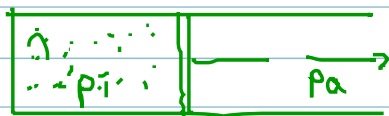
$$W = \oint p dV$$

3.3. Reversible und Irreversible Prozesse

a) Rev. Prozesse

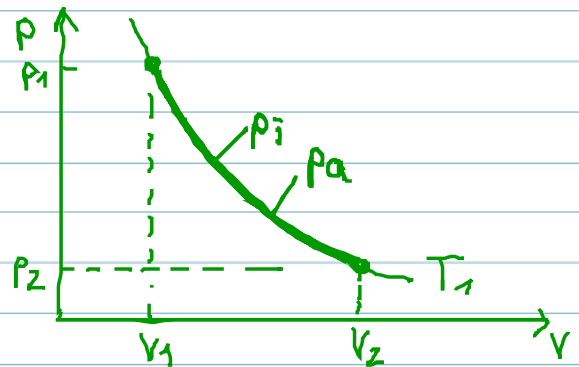
Def.: Zustandsänderungen, die über GG-Zustände laufen, jederzeit umkehrbar

Bsp.: Expansion von Gas



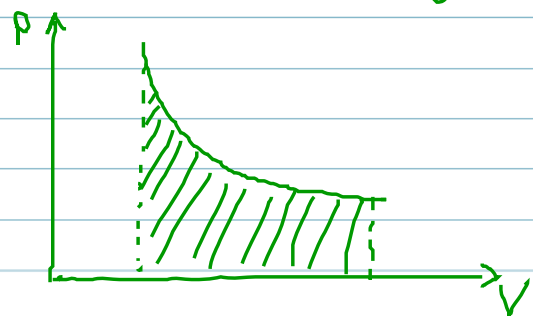
$$\text{GG: } p_i = p_a$$

$$\text{Exp.: } p_i > p_a$$



Prozessführung: unendlich langsam, quasi-statisch
 \rightarrow max. Arbeitsleistung

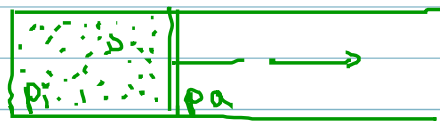
aber: reversible Prozesse Idealisierung



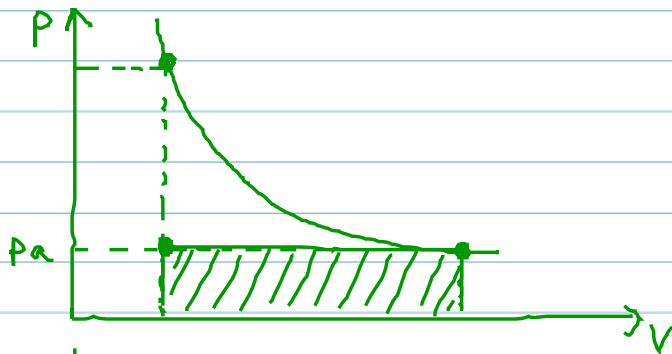
b) Irreversible Prozesse

Def.: Zustandsänderungen, die über Nicht-G.G.-Prozesse ablaufen,
nicht umkehrbar

Bsp.: Expansion von Gas



$p_i \gg p_a$
↳ sofortige Expansion



↳ Arbeitsleistung geringer als bei reversiblen