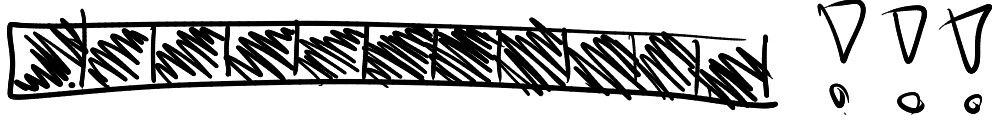


Willkommen zur E2/E2p

Wir machen noch ein paar checks - 8¹⁵ gilt's los

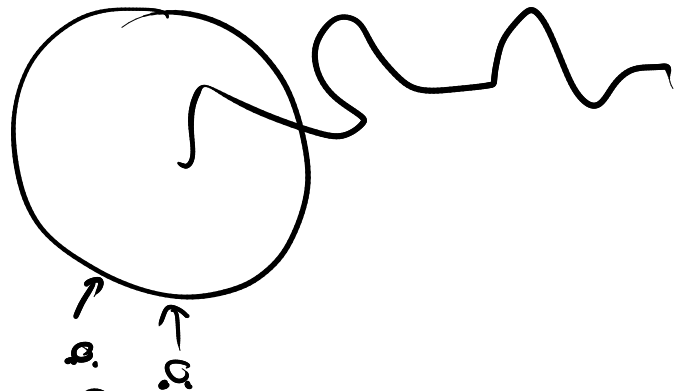


Grundlagen des Wärmelehre

Wärme ist ungeordnete Teilchenbewegung

Exp: Brown'sche Bewegung

Brown: Pollenpartikel in Wasser
(11 Monate in Alkohol)



- Ursache für Diffusion.
- Grund: Bewegung der Wasserpartikel

Erweiterung des Energiesatzes der Mechanik

Mechanik: $\Delta(E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}}) = 0$

Hinzunahme mikroskopischer Energie U
(innere Energie)

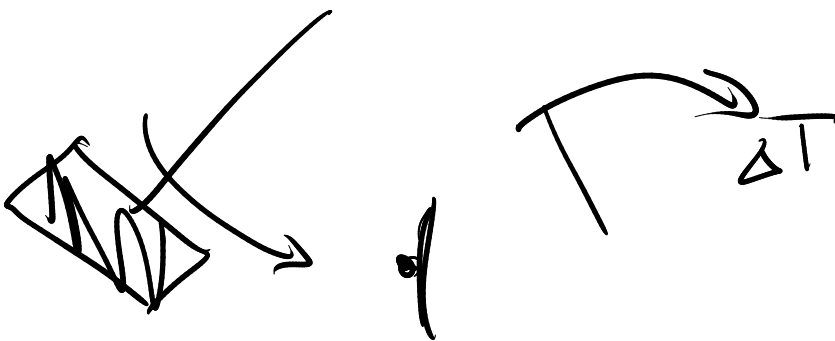
$$\Delta(E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} + U) = 0$$

Beispiele: Knet (inelastischer Stoß)

$$\Delta U = \int F ds \text{ beim Aufprall}$$

Exp: Wärmehaare

→ inelastische Anteile im Stoß.



→ schnelleren mikroskopischen Bewegung.

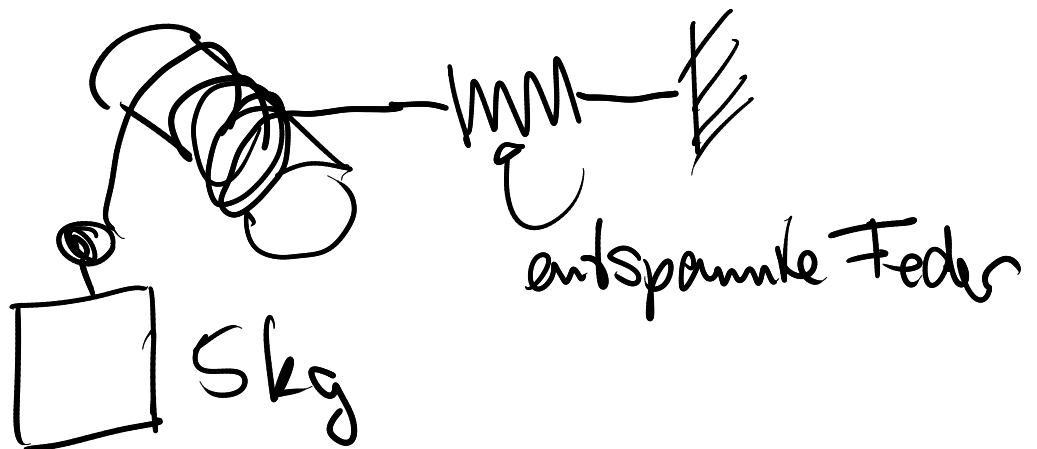
Das mechanische Wärmeäquivalent

Vorgriff: Temperaturanstieg ΔT ist ein Maß
des aufgenommenen Wärme ΔQ :

$$\Delta Q = C \cdot \Delta T$$

Wärmekapazität

Exp:



- Reibung trägt das Gewicht
- Trichter + Band hat eine Wärmekapazität von 12g H_2O
(z.B. Mischexp)

$$\begin{aligned} W_R &= F_R \cdot s \\ &= 5 \text{ kg} \cdot 9,8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \cdot 200 \pi \cdot 4,8 \text{ cm} \\ &= 1470 \text{ Nm} \end{aligned}$$

$$= 72 \text{ g} \cdot C_{H_2O} \cdot \underbrace{(T_{\text{End}} - T_{\text{Start}})}_{4,9 \text{ K}}$$

$$\leadsto C_{H_2O} = 4,16 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{g}}$$

Die innere Energie U des Wassers wurde durch Reibung erhöht. Früher:

- 1 cal $\hat{=}$ 1g Wasser um 1°C erhöht

jetzt: 14,5°C auf 15,5°C

- 1 cal = 4,186 J

I. Hauptsatz der Thermodynamik

Für ein abgeschlossenes System ist der gesamte Energievorrat - die Summe aus der inneren Wärmeenergie U und mechanischer (+ elektrischer) Energie konstant.

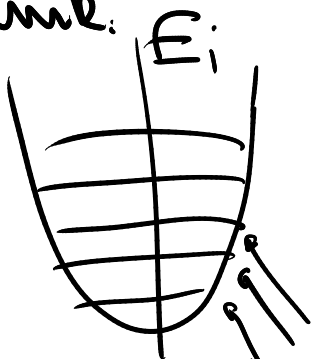
[Energieerhaltung, Robert Mayer 1842]

$$\text{Es gilt: } dU = \delta Q + \delta W$$

↑
Zugeführte Wärme
(spontane Wärme-
leitung)

↓
Am System
geleistete
Arbeit
(mech. Energie)

Quantenmechanik.

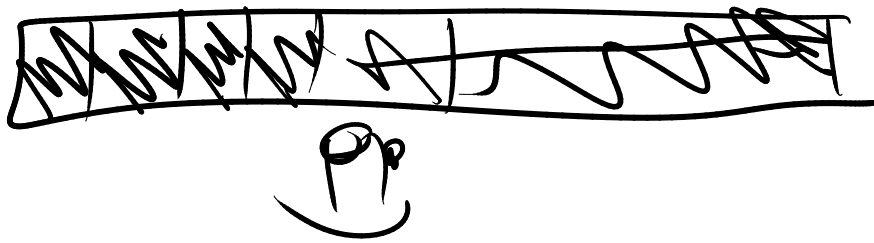


Besetzung n_i

Änderung der
Besetzung der
Zustände

Änderung der
Energielevels
 E_i

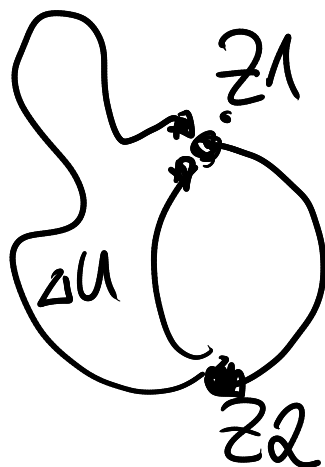
Kleine Pause



Innere Energie U ist eine eindeutige Funktion von Zustandsgrößen (etwa Temperatur T , Volumen V ...) und hängt nicht von der Art einer Zustandsänderung ab (Historie).

Sonst: Auf anderem Weg mit weniger Energie den Ausgangspunkt wiederherstellen und den Prozess wiederholen

↳ Arbeit aus dem Nichts (Perpetuum mobile 1. Art)



Wichtig: Je nachdem, welche Zustandsgrößen in einem Prozess konstant gehalten werden, bleiben andere thermodynamische Potentiale konstant:

Enthalpie H

freie Energie F

freie Enthalpie G (Gibbs free energy)

Intensive Größen	<p>Druck p [$\frac{N}{m^2} = Pa$]</p> <ul style="list-style-type: none"> • Kraft auf eine Flächeneinheit • $1 Pa = 10^{-5} bar$ 	<p><u>Zustandsgrößen</u></p> <p>Temperatur T [Kelvin]</p> <ul style="list-style-type: none"> • Maß für die Energie der zufälligen Teilchenbewegung 	<p>Chemisches Potential μ [Joule/Teilchen]</p> <ul style="list-style-type: none"> • Energiegewinn des Systems, wenn ein Teilchen zugeführt wird
Extensive Größen	<p>Volumen V [m^3]</p> <ul style="list-style-type: none"> • Geometrische Größe 	<p>Entropie S [Joule/K]</p> <ul style="list-style-type: none"> • Logarithmisches Maß der mikroskopischen Möglichkeiten Ω einen Makrozustand zu ergeben. • $S_1 + S_2 = k \ln(\Omega_1 \cdot \Omega_2)$ 	<p>Teilchenzahl N</p> <ul style="list-style-type: none"> • $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ f. Teilchen Avogadro-Konstante • $1 mol \equiv N_A$ Teilchen

Fundamentalrelation der Thermodynamik

$$dU = \underbrace{T \cdot dS}_{\delta Q} - \underbrace{p \cdot dV}_{\delta W} + \mu \cdot dN : \text{totales Differential}$$

$$\Rightarrow U(S, V, N)$$

$$U = \int \int \int \dots dU$$

$$dU = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial S}}_T \cdot dS + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial V}}_{-p} \cdot dV + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial N}}_{\mu} \cdot dN$$

$\Rightarrow U = \text{const}$ wenn $S = \text{const}$, $V = \text{const}$, $N = \text{const}$.

Bei z.B.: $T = \text{const}$ und $p = \text{const}$?

Definition: Enthalpie $H = U + p \cdot V$

$$\begin{aligned}dH &= dU + p dV + V dp \\&= T dS - p dV + \mu dN + \cancel{p dV} + V dp \\&= T dS + V dp + \mu dN\end{aligned}$$

$H(S, p, N)$: $dH = 0$ für
 S, p, N konstant.

Freie Energie: $F = U - TS$

$$\begin{aligned}dF &= dU - T dS - S dT \\&= \cancel{T dS} - V dp + \mu dN - \cancel{T dS} - S dT \\&= -S dT - p dV + \mu dN : F(T, V, N)\end{aligned}$$

Freie Enthalpie: $G = U + pV - TS$

$$= -S dT + V dp + \mu dN$$

$G(T, p, N)$.

Nicht aufgeführt: Großkanonische Potentiale, wenn
 μ konstant und Teilchenmenge
veränderlich ist: $\Theta = \dots - \mu N$

Ausblick in die statistische Mechanik

- Alles lässt sich aus der Entropie (d.h. der Kombinatorik der Mikrozustände) herleiten:
(Umkehrung der Fund. Rel.):

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN : S(U, V, N)$$

Temperatur: $\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N = \text{const}}$

Druck: $\frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N}$

Chem. Potential $\frac{\mu}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U, V}$

Ausgelassene Größe
Energie
Volumen
Teilchen