

$$U_m = U_m(T=0) + \frac{3}{2} RT$$

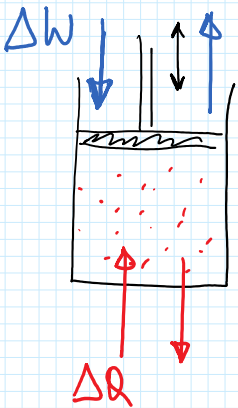
↓
chemischer Beitrag
kinetische Energie

nicht-thermischer Beitrag
potentielle Energie

⇓

- Aggregatzustand (Bindungsenergien)
- chemische Reaktionen
- Potentialfelder : elektromagn. Felder
Gravitationsfelder
- $E = mc^2$
- Kernbindungsenergien

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



- Konvention:
- Energiezuführung : $W > 0$
 $Q > 0$
- Energieentnahme : $W < 0$
 $Q < 0$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta Q \neq 0 \\ \Delta W \neq 0 \end{array} \right\} \longrightarrow \Delta U$$

Änderung von U
→ Differential

dU

$$\Delta W \neq 0$$

Änderung von U \rightarrow Differential dU

Absolutwert von U ist
schwer festzulegen

Totales Differential

U ist eine Zustandsfunktion

$$\Delta U (\text{zwischen 2 Zuständen}) = \int_{\text{Anfang}}^{\text{Ende}} dU$$

ΔU hängt nur von Anfang- / Endzustand ab

$\Rightarrow dU$ ist ein totales Differential

$$\cancel{\Delta Q = \int_A^E dQ}$$

kein totales Differential dQ, dW

kleine Änderungen: dU innere Energie

δQ Wärme

δW Arbeit

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$U = f(T, V, n_1, n_2, \dots) \rightarrow (dU)$$

totales Differential : Funktion $f = f(x)$

Änderung von f soll über die
... ..

Änderung von f soll über die
Änderung von x ausgedrückt werden

infinitesimal kleine Änderung von f : df

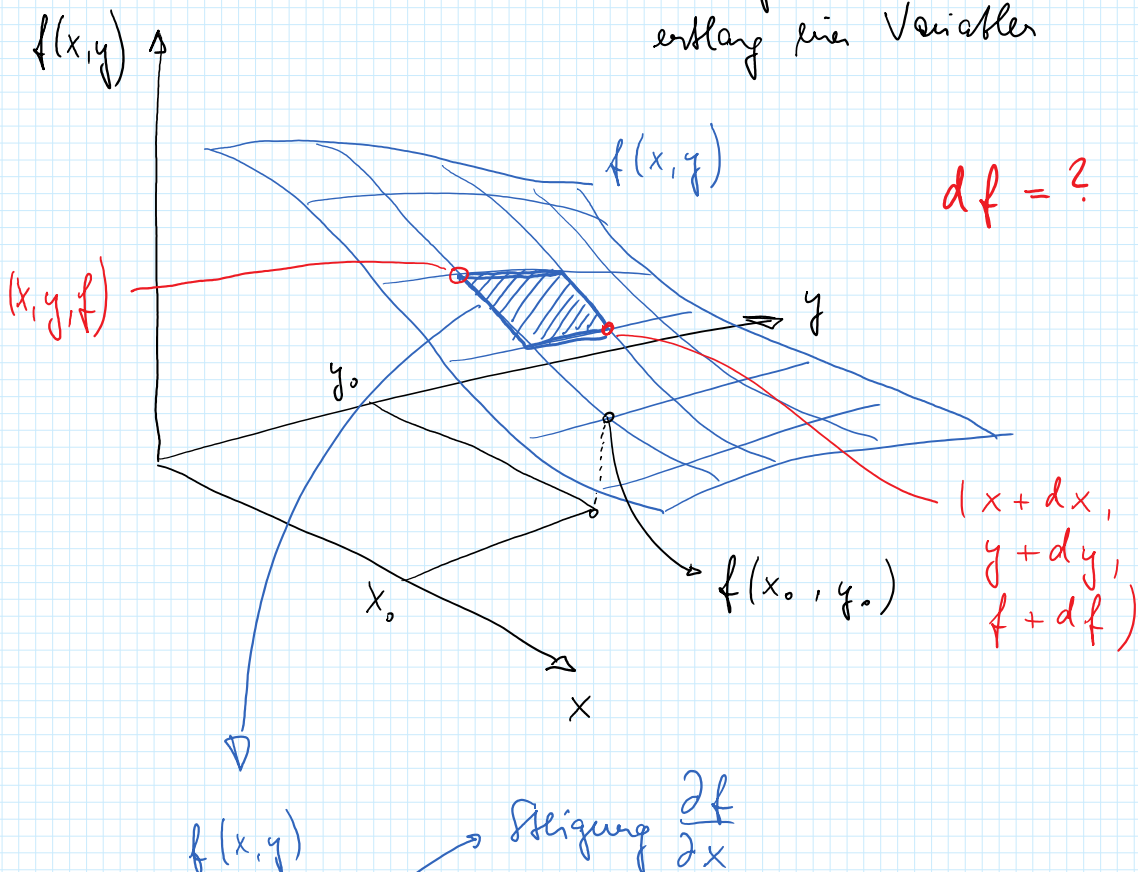
$$df = \frac{df}{dx} dx \hat{=} \text{wie ändert sich } f \text{ bei} \\ \text{einer kleinen Änderung } dx?$$

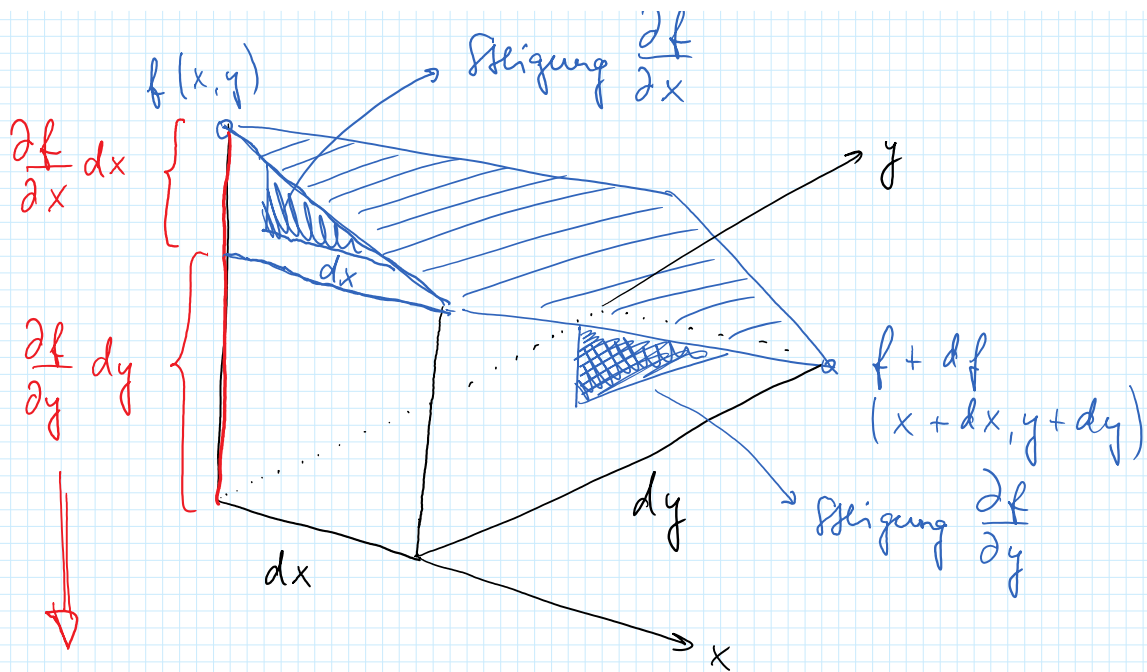
$$f = f(x, y)$$

totales Differential $df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$

df hängt ab von: dx und dy
 $\frac{\partial f}{\partial x}$ und $\frac{\partial f}{\partial y}$ (partielle
Ableitungen)

Änderung der Funktion f
entlang einer Variablen





$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

Beispiel: $f(x, y) = \sqrt{x^2 + y^2}$

$$\left. \begin{array}{l} x=3 \\ y=4 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \Delta x = -0,02 \\ \Delta y = +0,01 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} x=3 \\ y=4 \end{array}} \right\} \text{Änderung auf } f$$

$$1) \quad f(3, 4) = \sqrt{3^2 + 4^2} = 5$$

$$f(3-0,02; 4+0,01) = \sqrt{2,98^2 + 4,01^2} = 4,99605$$

$$\Rightarrow df \approx -0,004$$

$$2) \quad df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

$$f = (x^2 + y^2)^{1/2}$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{1}{2} (x^2 + y^2)^{-1/2} \cdot 2x = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}}$$

inven Ableitung

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{1}{2} (x^2 + y^2)^{-\frac{1}{2}} \cdot 2y = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}}$$

$$df = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} dx + \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} dy$$

$$\left. \begin{array}{l} x=3 \\ y=4 \end{array} \right\} df = \frac{3}{5} dx + \frac{4}{5} dy \quad (\text{Vereinfachung})$$

$$\left. \begin{array}{l} dx = -0,02 \\ dy = +0,01 \end{array} \right\} df = \frac{3}{5} \cdot (-0,02) + \frac{4}{5} \cdot (0,01)$$

$$df = \frac{1}{5} (-0,06 + 0,04)$$

$$= \frac{1}{5} \cdot (-0,020)$$

$$\underline{df = -0,004}$$

Rolle des totalen Differentials in der Thermodynamik

dV_m (molares Volumen); dU (innere Energie)

$$pV = nRT \longrightarrow V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p}$$

$$V_m(T, p) = \frac{RT}{p}$$

totaler Differential:

$$dV_m = \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T dp$$

	$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p$	$\left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T$
Bedeutung	Isobar	Isobar
	"wie ändern sich	"wie ändern sich V_m

	<p>"wie ändern sich V_m bei isobaren Temperaturänderung?"</p>	<p>"wie ändern sich V_m bei isothermer Druckänderung?"</p>
Messung	<p>Änderung von V_m wenn T um 1 K geändert wird (bei konstantem Druck)</p>	<p>Änderung von V_m wenn p um 1 Pa geändert wird (bei konst. Temperatur)</p>

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} = \frac{V_m p}{T p} = \frac{V_m}{T} = \text{konstant (Isobar)}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T} \text{ (Ausdehnungskoeffizient)}$$

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2} = -\frac{V_m p}{p^2}$$

$$= -\frac{V_m}{p}$$

→ (Normierung auf das Volumen)

$$\Rightarrow -\frac{1}{p} \text{ (Kompressibilitätskoeff.)}$$

$$V_m = \frac{RT}{p} = RT \cdot p^{-1}$$

innere Energie U

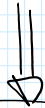
$$U = U(T, V, n)$$

(nur 1 Komponente)

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_{v,n} dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_{T,n} dv + \left(\frac{\partial u}{\partial n} \right)_{T,v} dn$$

Stoffmenge = konstant

$$dn = 0$$



$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

Vereinfachung \longrightarrow isotherme Zustandsänderung

$$v = \text{const}$$

$$dv = 0$$



$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT$$



bei Atomen $= \frac{3}{2} R \longrightarrow du$ lässt sich einfach bestimmen

$$(du = \delta q + \delta w)$$

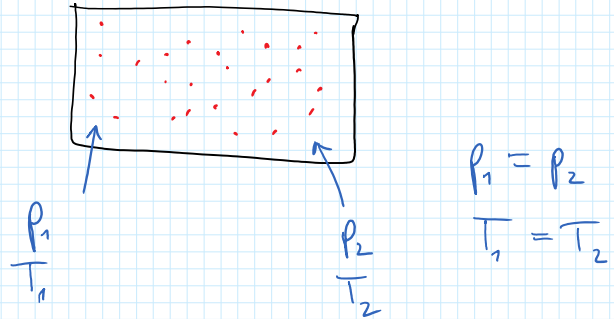
Reversibilität von Zustandsänderungen

2 Arten:

- 1) Reversible Zustandsänderungen
Das System befindet sich immer im Gleichgewicht!
- 2) Irreversible Zustandsänderungen
Zustandsänderung von einem Nicht-Gleichgewicht

Instandsänderung von einem Nicht-Gleichgewicht
in einen Gleichgewichtszustand

Gleichgewicht: p, T sind konstant über die Substanz



Nicht-Gleichgewicht:

