

# Erster Hauptsatz

In einem Wort: Energieerhaltung

In ein paar mehr Worten:

Energie eines Systems kann sich nur durch Wärme oder Arbeit ändern

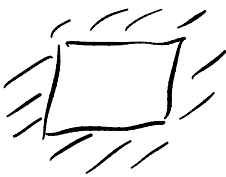
$$dU = \delta q + \delta w$$

$$\Delta U = q + w$$

(Infinitesimal)

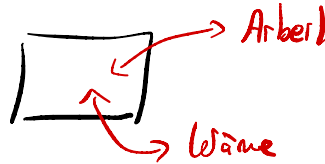
## Systeme

isoliert



Kein Austausch  
z.B. Universum

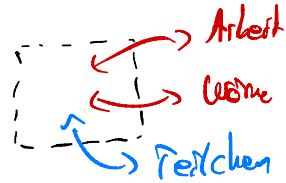
geschlossen



$$dn = 0$$

z.B. geschlossener  
Kochtopf?

offen



$$dn \neq 0$$

z.B. Labor

1. HS  $dU = 0$

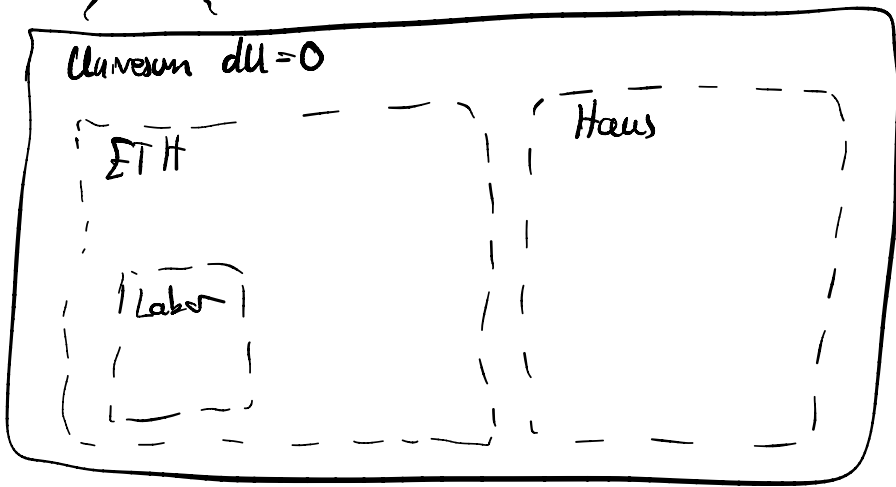
$$dU = \delta q + \delta w$$

↑ keine Teilchen-  
flüsse

$$dU = \delta q + \delta w$$

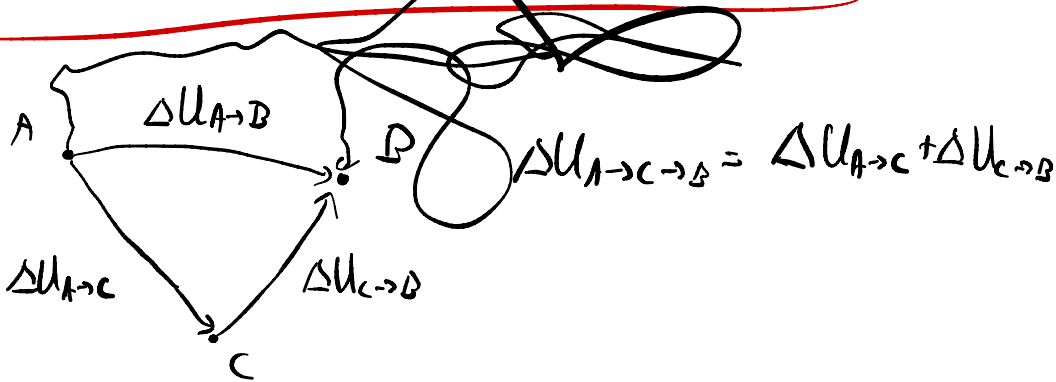
↑  
kann auch Teilchenflüsse  
beinhalten

# Geschachtelte Systeme



Innere Energie ist eine Zustandsfunktion

③

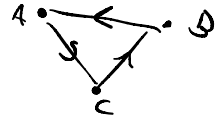


$\Delta U_{A \rightarrow C \rightarrow B} > \Delta U_{A \rightarrow B}$  Kann nicht sein, da  $U$  Zustandsfunktion, also nicht wegabhängig

$$\Rightarrow \Delta U_{A \rightarrow C \rightarrow B} = \Delta U_{A \rightarrow B}$$

④ Angenommen  $U$  wäre keine Zustandsfunktion  
z.B. wie in Aufgabe ③

- gehe von  $A$  nach  $C$  nach  $B$
- gehe von  $B$  nach  $A$



$$\Delta U = \Delta U_{A \rightarrow C \rightarrow B} + \Delta U_{B \rightarrow A}$$

$$= \Delta U_{A \rightarrow C \rightarrow B} - \Delta U_{A \rightarrow B} > 0$$

bedeutet: wenn  $U$  keine Zustandsfunktion wäre, könnte man zyklische Prozesse (gleicher Anfangs- und Endzustand) konstruieren, die Energie "aus dem Nichts produzieren" würden.

⑤ Ja, weil die Höhe unabhängig vom Weg.

# Wärme & Wärmekapazitäten

- Wärmekapazitäten = wie viel Wärme kostet es mich, um die Temperatur zu erhöhen =  $\frac{\text{Wärme}}{\Delta T}$

Prozess	Wärme
isochor $dV=0$	$\delta q = C_V dT$
isobar $dp=0$	$\delta q = C_P dT$
adiabatisch $\delta q=0$	$\delta q = 0$
isotherm $dT=0$	—

- Verbindung zw.  $C_V, C_P$  bei idealen Gas

$$C_P - C_V = nR$$

- $C_P \approx \left(\frac{q}{\Delta T}\right)_P$        $C_V \approx \left(\frac{q}{\Delta T}\right)_V$

- bei  $dp=0$  geht ein Teil von  $q$  in Volumenarbeit und ein Teil in der Erwärmung von System ( $\Delta T$ )
- bei  $dV=0$  kann keine Volumenarbeit stattfinden.  
Sämtliche Wärme geht in die Erwärmung von System

- Wärmekap. und Freiheitsgrade (dof)  $f$

$$C_v = \frac{1}{2} f n R, \quad C_p = \left(1 + \frac{f}{2}\right) n R$$

- Freiheitsgrade = Translation + Rotation + Vibration  
(3)                      (2)                      (2)

- monoatomisch:  $f = 3$  (nur Translation)

- diatomisch:
 

$f =$	{	$3$	$T < \sim 100\text{K}$ sehr kalt
		$3 + 2$ <small>trans    rot</small>	$\sim 100\text{K} < T < \sim 1500\text{K}$ dazwischen
		$3 + 2 + 2$	$\sim 1500 < T$ heiss

Beachte: bei Raumtemperatur  $f = 5$

# Enthalpie

$$\textcircled{2} \quad dU = \delta q + \delta w = C_p dT - p dV$$

$$\hookrightarrow \delta q = dU - \delta w$$

$$= dU + p dV + \underbrace{V dp}_{=0}$$

$$dp = 0$$

$$\frac{d(fg)}{dx} = f' \cdot g + f \cdot g'$$

$$= dU + d(pV)$$

$$= d(U + pV)$$

$$= dH$$

$\rightarrow$  Erkenntnis  $dH = \delta q$  bei  $dp = 0$

"H ist praktisch bei  $dp = 0$ "

$$dU = \delta q \quad \text{bei } dV = 0$$

$$\hookrightarrow dU = \delta q - \underbrace{p dV}_{=0} = \delta q$$

"U ist praktisch bei  $dV = 0$ "

$\textcircled{1}$  H ist eine Zustandsfunktion

# Prozesse

## Typische Annahmen

0. Konstante Teilchenzahl:  $dn = 0$

1. ideales Gas  $\rightarrow$  dann  $pV = nRT$  benutzen

- $d(pV) = d(nRT) = nRdT$

- $C_p - C_v = nR$

- $C_v = \frac{1}{2} f nR$ ,  $C_p = (1 + \frac{1}{2} f) nR$

- $U = U(T)$ , innere Energie ist nur Funktion der Temperatur (also nicht vom Volumen etc)  
z.B.  $\Delta U = 0$  bei isothermen Prozessen

- adiabatische Prozesse ( $\delta q = 0$ ) gilt

$$pV^\gamma = \text{const}$$

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}$$

$$p^{1/\gamma} T^\gamma = \text{const}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

bsp Prozess  $(T_1, V_1, p_1, n) \rightarrow (T_2, V_2, p_2, n)$

$$- p_1 V_1^\gamma = \text{const} = p_2 V_2^\gamma$$

- Arbeit

$$W = - \int p_{\text{ext}} dV \stackrel{\text{rev}}{=} - \int_{V_1}^{V_2} p_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma dV_2$$

2. Reversibel  $\leftrightarrow$

- $p_{\text{ext}} = p_{\text{int}}$
- maximale Arbeit

- $p_{\text{ext}} = p_{\text{int}}$

$$W = - \int p_{\text{ext}} dV = - \int p_{\text{int}} dV$$

$\rightarrow p_{\text{int}}$  zweifelsfrei • ideale Gas  $p_{\text{int}} = \frac{nRT}{V}$

• van der Waals Gas

$$p_{\text{int}} = \frac{R}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$[\bar{V} = V/n]$$

• Entropie im Allgemeinen  $dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \stackrel{\text{rev}}{=} \frac{\delta Q}{T}$

$\rightarrow$  schon Berechnung



3. Externen Druck konstant,  $p_{\text{ext}} = \text{const}$

$$w = - \int p_{\text{ext}} dV = - p_{\text{ext}} \Delta V$$

4.  $C_v, C_p$  unabhängig von  $T$

$$\delta q = C_v dT, \quad q = \int_{T_0}^{T_1} C_v(T) dT \quad (dV=0)$$

$$\begin{array}{l} C_v \text{ unabhängig} \\ \text{von } T \end{array} \equiv C_v \int_{T_0}^{T_1} dT = C_v \Delta T$$

$$\delta q = C_p dT$$

$$q = \int_{T_0}^{T_1} C_p(T) dT$$

$$\begin{array}{l} C_p \text{ unabhängig} \\ \text{von } T \end{array} \equiv C_p \Delta T$$

$$(dp=0)$$