THERMODYNAMIK

- = Lehre vom Wärme (Energie)-Fluss (Austausch)
- Beschreibung der makroskopischen Eigenschaften eines Systems

DEFINITION VON SYSTEMEN:

Umgebung

- Einteilung je nach Energie / Materie Austausch mit der Umgebung

EINTEILUNG VON SYSTEMEN:

MÖGLICHKEITEN DER PROZESSFÜHRUNG / ZUSTANDSÄNDERUNG

- Einteilung nach Art des Energieaustausches:

ISOCHOR	keine Volumänderung, $dV=0$; $V = \text{konstant}$
ISOBAR	keine Druckänderung, $dp=0$; $p = \text{konstant}$
ISOTHERM	keine Temperaturänderung, $dT=0$; $T = \text{konstant}$
ADIABATISCH	kein Wärme-Fluss-Austausch, $dQ=0$; $Q = \text{konstant}$ (z.B. nur mechanische Arbeit)

BESCHREIBUNG EINES ZUSTANDES (=EIGENSCHAFT) EINES SYSTEMS DURCH:

speziellfall der ZG

- a) ZUSTANDS GRÖßEN - Größen, die den Zustand beschreiben; können konstant sein oder sich ändern
- b) ZUSTANDS VARIABLEN - veränderliche ZG, bestimmen durch ihre Änderung die Variationen anderer ZG Zustandsfunktion = f(Zustands Variable)
- c) ZUSTANDS FUNKTIONEN - ZG deren Änderung durch Variation von Zustands Variablen eindeutig festgelegt ist

DIE SECHS FUNDAMENTALEN ZUSTANDSGRÖßEN

- reichen zur Beschreibung der meisten Prozesse in homogenem Reinstoffen aus

NAME	SYMBOL
Stoffmenge	n
Volumen	V
Innere Energie	U
Entropie	S

extensive Größen
⇒ mengenabhängig

NAME	SYMBOL
Temperatur	T
Druck	P

intensive Größen
⇒ mengenunabhängig

- meist genügen 2 intensive Größen zur Beschreibung z.B. p, T
- für quantitative Beschreibung braucht man noch eine extensive Größe

$$\frac{\text{EXTENSIVE}}{\text{EXTENSIVE}} = \text{INTENSIVE} \quad \text{z.B. Dichte} = \frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}}$$

GRÖßE = ZAHLENWERT × EINHEIT

BASISGRÖßE	SYMBOL	BASISEINHEIT	SYMBOL
Länge	l	Meter	m
Masse	m	Kilogramm	kg
Temperatur	T	Kelvin	K
Zeit	t	Sekunde	s
Stoffmenge	n	Mol	mol
Reaktionsfortschritt			
Fläche	a	Quadratmeter	m^2
Volumen	V	Kubikmeter	$m^3 = 10^3 l$
Kraft (Masse × Beschleunigung)	F	Newton	$N = kg \cdot m \cdot s^{-2}$
Energie	$E_{\text{pot., kin.}}$ U, Q, W	Joule	$J = kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$
Druck	P	Pascal	$Pa = Nm^{-2}, Jm^{-3}$
Entropie	S	Clausius	$Cl = J mol^{-1} K^{-1}$

$$1 l = 1 dm^3 = (10^{-1} m)^3 = 10^{-3} m^3$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ bar} &= 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} \\ \text{torr} &= \text{mm Hg (Säule)} \\ 1 \text{ atm} &= 760 \text{ mm Hg} \\ &= 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} \end{aligned}$$

DEZIMAL-PRÄFIX	NAME	WERT
E	exa	10^{18}
P	peta	10^{15}
T	tera	10^{12}
G	giga	10^9
M	mega	10^6
k	kilo	10^3
h	hecto	10^2
da	deca	10^1
d	dezi	10^{-1}
c	zenti	10^{-2}
m	milli	10^{-3}

10^x = Eins mit
x Nullen

10^{-x} = Null mit
einer Eins in der
x-ten Stelle hinter
Komma

μ
n
p
f
a

mikro
nano
pico
femto
atto

10⁻⁶
10⁻⁹
10⁻¹²
10⁻¹⁵
10⁻¹⁸

ZUSTANDSGRÖßEN MIT ZUSTANDSVARIABLEN

dV = Totales Differential

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} dn$$

⇒ Änderung Vol. = Änd T + Änd p + Änd n

INDEX = bleibt konstant

$\frac{\partial V}{\partial n}$ = Partielles Differential

KOEFFIZIENT = STEIGUNG

$$(dV)_n = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} dp$$

Stoffmenge = konstant ; dn = 0

$$(dV)_{n,p} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} dT$$

Stoffmenge & Druck = konstant

$$(dV)_{n,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} dp$$

Stoffmenge & Temperatur = konstant

DEFINITION DES IDEALES GASES

- kein Eigenvolumen, punktförmige Masse
- keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen
- Beispiele: verdünnte Gase, Edelgase

ÄNDERUNG DES VOLUMENS ALS FUNKTION DER T, DES p UND DER n

- zur Vereinfachung: Einfluss der T-änderung bei konst. n und p bei einem idealen Gas

$$(dV)_{p,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n} dT$$

- Experiment:

• Ergebnis vom Experiment:

$$(dV)_{p,n} = \text{const.} \times dT$$

↳ Integration von V_0 (= Anfangsvolumen) mit T_0 auf V mit T

$$V_{p,n} = V_0 + \text{const.} (T - T_0) \quad T_0 = 0^\circ\text{C}$$

$$V_{p,n} = V_0 + \text{const.} \times T$$

ideales Gas, T in $^\circ\text{C}$

$$\text{const.} = \frac{\text{Volumen bei } 0^\circ\text{C}}{+273,15^\circ\text{C}}$$

$$V_{p,n} = V_0 + \frac{V_0}{273,15^\circ\text{C}} \times T = V_0 (1 + \alpha_0 T)$$

TEMPERATUR IN KELVIN

- $0\text{ K} = -273,15^\circ\text{C}$
- $273,15\text{ K} = 0^\circ\text{C}$
- $373,15\text{ K} = 100^\circ\text{C}$

GAY-LUSSAC (1808)

$$V = \text{const.} T$$

⇒ Das Volumen einer bestimmten Gasmenge ist bei konst. Druck proportional der absoluten Temperatur

$$dV \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} dT$$

Temperaturkoeffizient des Volumens ⇒ thermischen Ausdehnungskoeff.

EXTENSIVE GRÖÖE (mengenabhängig)

$$dV = \frac{V}{V} \times \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} dT$$

α = THERMISCHE AUSDEHNUNGSKOEFF.

$$dV = V \alpha \times dT$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n}$$

α stärker d. Vol auf die Temperaturänderung reagiert, umso höher α

• AUSDEHNUNGSKOEFFIZIENT EINIGER SUBSTANZEN:

Diamant	Wasser	Argon
0,03	2,10	34,1

DRUCK ABHÄNGIGKEIT DES VOLUMENS

BOYLE-MARIOTTE'SCHES GESETZ

• VORBETRACHTEN: $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{n,T} dp$

$p \sim \frac{1}{V}$ | $p \cdot V = \text{const.}$

- Das Volumen einer bestimmten Gasmenge ist bei konstanter Temperatur umgekehrt proportional dem Druck

• GRAPHISCHE DARSTELLUNG VON B.-M.

entweder $p \cdot V(p)$ oder $V(p)$ oder $p(V)$
 $p \cdot V = f(p)$

Isotherme - $T = \text{const.}$
 $n = \text{const.}$

auch innere Energie ist konstant

KOMPRESSIBILITÄTSKOEFFIZIENT κ

$\kappa = \text{Kappa}$

- Analog zum thermischen Ausdehn.koeff.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{n,T} dp$$

$$dV = \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{n,T} dp$$

$\kappa = \text{Kompressibilitätskoeffizient}$

$$dV = -V \cdot \kappa \cdot dp$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{n,T}$$

Schau Seite vorher

Höher κ bedeutet hohe Komprimierbarkeit bei steigendem Druck

- KOMPRESSIBILITÄTSKOEFFIZIENT IN 10^5 K/bar^{-1} EINIGER SUBSTANZEN

Diamant
0,0187

Wasser
4,91

Argon
33,50 22700
Professur Buch

ABHÄNGIGKEIT VON DER STOFFMENGE ("DAS MOLARE VOLUME")

$$(dV)_{p,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{p,T} dn$$

EXTENSIVE GRÖÖE
mengeabhängig

$$v = \frac{V}{n}$$

MOLARE VOLUME
INTENSIVE GRÖÖE

mengeunabhängig

- EIN IDEALES GAS: - 1 mol hat bei 0°C und 1,013 bar ein Volumen von $22,42 \text{ dm}^3$
- Das molare Volume beträgt demnach $22,42 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ und ist unabhängig von der Gesamtgasmenge

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{n,p} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} dn$$

$$dV = \alpha V dT + \kappa V dp + v dn$$

DIE ZUSTANDSGLEICHUNG DES IDEALEN GASES

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ALLGEMEINE GASKONSTANTE

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

DIE ALLGEMEINE GASKONSTANTE R

- verknüpft p, V und T
- wird ermittelt als Gleichung $= n \cdot R$ für $p \cdot V = (T)$
- 1 mol ideales Gases: 273,15 K, 1,013 bar, 22,42 dm³

$$R = \frac{p \cdot V}{n \cdot T} = \frac{1,013 \text{ bar} \times 22,42 \text{ dm}^3}{1 \text{ mol} \times 273,15 \text{ K}} = 0,0831 \frac{\text{bar} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$R = 0,0831 \frac{\text{bar} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} = \frac{10^5 \text{ Pa}}{\text{bar}} \cdot \frac{1 \text{ J m}^{-3}}{\text{Pa}} \cdot \frac{\text{m}^3}{10^3 \text{ dm}^3} = \boxed{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}}$$

EINFLUSS: TEMPERATUR AUF DRUCK WENN VOLUME KONSTANT

- Integration von Anfangsdruck p_a und Anfangstemperatur T_a aus p und T gibt:

$$p_{n, V} = p_a + \text{const} (T - T_a)$$

$$\text{in } ^\circ\text{C: } p_{n, V} = p_a + \text{const} \cdot T$$

$$\text{für } p = 0 \text{ bar } T = -273,15 \text{ } ^\circ\text{C} \quad p_{n, V} = p_0 + \frac{p_0}{273,15 \text{ K}} \cdot T = \boxed{p_0 (1 + \beta_0 \times T)}$$

Druck bei 0°C

$\beta_0 =$ Spannungskoeffizient

$$\beta_0 = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{n, V}$$

$$dp = p \beta_0 dT$$

$$\boxed{\beta_0 = \left(\frac{1}{T} \right)_{n, V}}$$

ADIABATISCHE KOMPRESSION

abhängig von Gas

$$p \cdot V^\gamma = \text{const.}$$

- kein Wärmeaustausch (mit Umgebung)

DALTON'S DE PARTIALDRUCKGESETZ (MISCHUNG IDEALER GASE)

Gesamtdruck in Mischung = Summe der Partialdrücke der Einzelkomponenten

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_z$$

$$= \sum_{i=1}^z P_i \quad \text{PARTIALDRUCK}$$

$$P_i = \omega_i \frac{R \cdot T}{V}$$

$$P = n_1 \cdot \frac{R \cdot T}{V} + n_2 \cdot \frac{R \cdot T}{V} + \dots + n_z \cdot \frac{R \cdot T}{V} = \frac{R \cdot T}{V} \sum_{i=1}^z n_i$$

$$V_{ges} = V_a + V_b$$

$$p = (n_1 + n_2) \frac{R \cdot T}{V_{ges}}$$

MOLENBRUCH: $x_i = \frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i \left(\frac{R \cdot T}{V}\right)}{n \left(\frac{R \cdot T}{V}\right)} = \frac{\text{STOFFMENGE EINZELKOMPONENTE}}{\text{GESAMTSTOFFMENGE}}$

SUMME ALLER MOLENBRÜCHE = 1 $\sum_{i=1}^z x_i = 1$

ANWENDUNG d. ZUSTANDSGLEICHUNG IDEALER GASE (nach Victor Mayer)

= Molmassenbestimmung

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \& \quad n = \frac{m}{M} \quad \text{stoffmenge} = \frac{\text{Masse d. Gases}}{\text{Molmasse}} \rightarrow$$

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{p \cdot V}$$

nach Victor Mayer: m, p, T vorgegeben
wie stellt sich V ein?

BESTIMMBAR

ZUSTANDSGLEICHUNG REALER GASE → Abweichen vom ideal Verhalten

- a) Wechselwirkungen zwischen Teilchen → realer Druck wird kleiner
- b) Eigenvolumen → reale Volumen größer
- c) reale Gase höhere Wärmekapazität → mehr Wärme für gleiche Temp. Erhöhung
- d) Verflüssigung → Auswirkungen auf 2-Phasen Diagramm

→ Rotation, Schwingung
im realen
molekularen
Gas

DAS p(V) DIAGRAMM EINES REALEN GASES

(ideales Gas ist
atomar → Schwingung
nicht möglich)

VOM IDEALEN GASGESETZ ZUR VAN DER WAALS GESETZ

- Reale Gase $\neq$ idealen, weil
- Eigenvolumen
 - Wechselwirkung

→ dies soll in $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ berücksichtigt werden

a) REALE VOLUMEN > IDEALE VOLUMEN

- effektive Eigenvolumen sei b (pro mol)
- freie Volumen = $V - n \cdot b$ (n = Anzahl der Mol)

$b = ?$

- effektive Eigenvolumen eines 2-atomigen, realen Gases sei entstanden aus 2 einatomigen, idealen Gasteilchen

$$b = \frac{4}{3} \pi (2r)^3 \times \frac{N_A}{2} = N_A \times 4 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3$$

reale Volumen 4x größer als das ideale Volumen

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow p(V - nb) = n \cdot R \cdot T$$

b) WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN DER TEILCHEN

= anziehend → innere Druck wird kleiner

← Druck mit auf Wand kleiner wegen Wechselwirkungen der sich anziehenden Teilchen

$$P_{\text{REAL}} = P_{\text{IDEAL}} - P_{\text{WECHSELW.}}$$

$$P_{\text{WW}} = a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \leftarrow \text{TEILCHEN PRO VOLUMEN}$$

$$P_{\text{REAL}} = P_{\text{IDEAL}} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$$

- im $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

a und b sind die v.d.W.-Konstanten

$$\left[p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] [V - n \cdot b] = n \cdot R \cdot T$$

VAN DER WAALS GLEICHUNG REALER GASE

„Addition“ weil p kleiner wegen WW
 „Subtraktion“ wegen Eigenvolumen der Teilchen

ANWENDUNG DER VAN DER WAALS - GLEICHUNG AUF P(V) DIAGRAMM

RADIUS DES METHAN MOLEKÜLS

$$V_{\text{KUGEL}} = (2r)^3 \frac{4}{3} \pi$$

$$b = \frac{4}{3} \pi (2r)^3 \frac{N_A}{2}$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3b}{16\pi N_A}} = 1,62 \times 10^{-10} \text{ m} = 1,62 \text{ \AA}$$

Å = Angström

HAUPTSATZ DER THERMODYNAMIK (0, 1, 2, 3)

- MASSEVERHALTUNG: bei Prozessen in geschlossenen Systemen bleibt die Masse konstant
- ENERGIEERHALTUNG: bei Prozessen in geschlossenen Systemen bleibt die Energie konstant
Normalerweise ist es nicht möglich Masse und Energie zu erzeugen oder vernichten
- **1.HS**: Änderung der inneren Energie im geschlossenen System geschieht über den Energieaustausch mit der Umgebung
$$dU = \sum \text{PROZESSGRÖßEN}$$

→ WÄRME
→ ARBEIT
- **2.HS**: In einem abgeschlossenen System nimmt die ENTROPIE immer zu während eines Prozesses
- **3.HS**: Im Kristall geht die ENTROPIE gegen 0.
- **0.HS**: Herstellt thermisches Gleichgewicht zwischen System 1 und 2, und zwischen System 2 und 3, dann stehen auch 1 und 3 miteinander im Gleichgewicht.

DIE KALORISCHEN ZUSTANDSGLEICHUNGEN

DIE INNERE ENERGIE U

- = Summe der potentiellen und kinetischen Energien aller Teilchen eines Systems
- Absolutbetrag der I.E. ist nicht bestimmbar (einfach)
- aber Änderung der I.E. (genauer) bestimmbar
- MODELL: hochhaus im Nebel

- ÄNDERUNG DER INNEREN ENERGIE IM MODELL durch Erhöhung der Stoffmenge oder der Temperatur

VERÄNDERUNG DER INNEREN ENERGIE ALS KALORISCHE ZUSTANDSGLEICHUNG

$$U(T, p, n) \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T, n} dp + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T, p} dn$$

$$U(T, V, n) \quad dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, n}}_{\text{TEMPERATURKOEFFIZIENT}} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T, n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{T, V} dn$$

TEMPERATURKOEFFIZIENT
= WÄRMEKAPAZITÄT

DER ERSTE HAUPTSATZ DER THERMODYNAMIK

= Im geschlossenen System ist die Änderung der IE gleich der Summe der Prozessgröße Wärme Q und Arbeit W

$dU = dQ + dW$ GESCHL. SYSTEM $\rightarrow$ 1. HS der Thermodynamik
 ↳ verschiedene Formen: wichtig im Modell = Volumenarbeit -

• MODELLWELT:

- Prozess von Zustand 1 $\rightarrow$ Zustand 2 wird formuliert als:

$U_2 - U_1 = Q + W$

Differenz der I.E. = Wärme + Arbeit

ÜBERGANG VON U_1 AUF U_2

= Zusammenspiel von Wärme und Arbeit

ÜBERGANG $U_1 \rightarrow U_2$: DARSTELLUNG IM P(V) DIAGRAMM

DIE ENTHALPIE

ISOCHORER PROZESS

$$(dU)_{V,n} = (\delta Q)_{V,n}$$

$V = \text{const.}$ nur Wärmeaustausch

- Wärmeübertragung und Temperaturkoeffizient = leicht bestimmbar

ISOBARE PROZESSE (meistens)

$$(dU)_{p,n} = (\delta Q)_{p,n} - (pdV)_{p,n}$$

$p = \text{const.}$

- PROBLEM: Volumenarbeit schwer bestimmbar (Temp. Koeff.)

- TRICK: $(\delta Q)_{p,n} = (dU)_{p,n} + (pdV)_{p,n} \rightarrow$ Wärmeänderung = Änd. IE + Volumenarbeit

$dH =$ Enthalpie Änd.

$$(dH)_{p,n} = (\delta Q)_{p,n} = (dU) + (pdV)_{p,n}$$

- ENTHALPIE-DEFINITION:

$$H \equiv U + pV$$

- ENTHALPIE-ÄNDERUNG:

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

isobar ($dp=0$)

$$dH = dU + pdV$$

- INTEGRATION DES AUSDRUCKS FÜR ÜBERGANG VON ZUSTAND 1 AUF ZUSTAND 2:

$$H_2 - H_1 = (U_2 - U_1) + [p(V_2 - V_1)]$$

KALDRISCHE GLEICHUNG DER ENTHALPIE $H(T, p, n)$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{T,p} dn$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n} dT = (dQ)_p$$

Wärmeänderung = Wärmeaustausch System mit Umgebung

VERGLEICH INNERE ENERGIE MIT ENTHALPIE-ÄNDERUNG

Absolutwerte
sind unbekannt

ISOCHORE WÄRMEKAPAZITÄT C_V

$$\underbrace{(dU)_{V,n}}_{C_V} = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n}}_{C_V} dT = (\delta Q)_V = C_V dT = n C_{m,V} dT$$

$$C_{m,V} = \frac{C_V}{n} \quad \text{ISOCHORE MOLARE WÄRMEKAPAZITÄT (intensive Größe)}$$

höher Wert C_V = höhere Änderung der Inneren Energie bei bestimmter Temperaturänderung

$$C_{m,V} = \frac{3}{2} R = 1,5 R = \underline{12,47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \quad (\text{ideales Gas})$$

- EINFACHE BERECHNUNG DER ÄND. I.E. BEI T-ÄNDERUNG:

$$(U_2 - U_1) = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot (T_2 - T_1)$$

ISOBARE MOLARE WÄRMEKAPAZITÄT

$$\underbrace{(dH)_{p,n}}_{C_{p,n}} = \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n}}_{C_{p,n}} dT = (\delta Q)_p = n \cdot c_p \cdot dT$$

$$c_p = \frac{C_p}{n} \quad \text{ISOBARE MOLARE WÄRMEKAPAZITÄT (intensive Größe)}$$

die molare Wärmekapazität erlaubt die Berechnung der Wärme, die System aufnimmt / abgibt bei Temperaturübergang

$$dH = dU + d(p \cdot V)$$

$$dU = n \cdot c_v \cdot dT \quad d(pV) = nR dT$$

$$dH = n(c_v + R) dT = n \cdot c_p \cdot dT$$

$$c_p = c_{m,V} + R = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R = \underline{20,78 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

- ideales Gas: $(H_2 - H_1) = \frac{5}{2} n R (T_2 - T_1)$

IRREVERSIBLE VOLUMENARBEIT

- RANDBEDINGUNGEN - isotherm (Thermostat)
diathermisch (wärmeliegend)

- was passiert
- $P_1 < P_2$ Druck erhöht
 - Energiezufuhr
 - Volumenarbeit am System verrichtet
 - Temperatur zunächst $\uparrow$, Wärmeabgabe an Umgebung - dadurch bleibt Temperatur const.
 - $V_2 < V_1$
 - T_1 und U_1 werden dadurch wieder erreicht

- was passiert
- $P_2 < P_1$ Verminderung des Ausendruck
 - Volumenarbeit wird vom System verrichtet
 - dem System wird Energie entzogen
 - daher wird Wärme von Umgebung zugeführt
 - $T_1, U_1 = \text{const.}$

QUASI ISOTHERMER IRREVERSIBLER MODELLPROZESS

1. - alle gehen zugleich auf Level 1

2. - Gas expandiert

3. - Kompression alle gleichzeitig drauf

alle gleichzeitig
= Irreversibel

SCHNELLER PROZESS

DARSTELLUNG IM P(V) Diagramm UND ENERGIE BILANZ

Volumenarbeit : $W = - p_{\text{ex}} \int_1^2 dV$

$W_{\text{KOM}} = + P_1 (V_1 - V_2)$

IRREVERSIBLE KOMPRESSIONSARBEIT

$W_{\text{EXP}} = - P_2 (V_2 - V_1)$

IRREVERSIBLE EXPANSIONARBEIT

$W_{\text{KOM}} - W_{\text{EXP}} = (P_1 - P_2) \cdot (V_2 - V_1)$

= Energie, die die 5 Personen aufwenden um einen Kreisprozess zu erlauben
= Hubarbeit

QUASI REVERSIBLER MODELLPROZESS

KLEINERER ENERGIEVERBRAUCH:
• jedes Männchen ein Stück, nicht alle die ganze Strecke

1.+2. - nacheinander runter

- nacheinander drauf

nacheinander = reversibel

LANGSAMER PROZESS

DARSTELLUNG IM P(V) DIAGRAMM

ideal Expansionarbeit = Kompressionsarbeit
⇒ REVERSIBEL

isotherm: $dU = 0$ entlang der Isotherm

- 1. HS: $(\delta Q)_{\text{is}} = -(\delta W_{\text{vol}})_{\text{is}} = (P_{\text{ex}} dV)$
- reversibel $P_{\text{ex}} = P$ so dass $(dQ)_{\text{is}} = (pdV)_{\text{is}}$

ENERGIEBILANZ - REVERSIBLE, ISOTHERME VOLUMENARBEIT

$$W = -\int p dV$$

- ideales Gas $p = \frac{nRT}{V}$

$$W_{\text{REV},T} = -nRT \int \frac{dV}{V} \quad \text{es gilt: } \left(\frac{dV}{V}\right) = d \ln V$$

$$W_{\text{REV},T} = -nRT \int d \ln V$$

REVERSIBLE ISOTHERME VOLUMENARBEIT
für Übergang Zustand 1 auf 2

- REVERSIBLE ISOTHERME EXPANSIONSARBEIT VON 1 NACH 6:

$$W_{\text{REV},T} = -nRT \ln \frac{V_6}{V_1} \quad (\text{Vorzeichen = negativ; Gas verrichtet die Arbeit})$$

- REVERSIBLE ISOTHERME EXPANSIONSARBEIT VON 6 NACH 1:

$$W_{\text{REV},T} = -nRT \ln \frac{V_1}{V_6} \quad (\text{positiv, Energie wird vom System eingenommen})$$

- ALLGEMEINE REVERSIBLE EXPANSION ODER KOMPRESSION VON ZUSTAND 1 AUF 2:

$$W_{\text{REV},T} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{ISOTHERME REVERSIBLE VOLUMENARBEIT}$$

ISOBARE VOLUMENARBEIT

$$W_{\text{REV},P} = -P(V_2 - V_1)P \\ = -nR(T_2 - T_1)P$$

bei Expansion < 0
bei Kompression > 0

- GRAPHISCHE BESTIMMUNG VOLUMENARBEIT:

$$P_{a1}(V_2 - V_1) = P_{a2}(V_4 - V_3)$$

Volumenarbeit (isobarer
Erwärmung) ist für hoch
komprimiertes Gas ebenso groß
wie für ein niedrig komprimiertes
Gas bei gleicher Temperatur-
Differenz

VERLAUF ADIABATE

reversible isotherme Arbeit

reversible adiabatische Arbeit

$$\delta W_{\text{rev, ad}} = n c_{v, m} \int dT = - \int p dV$$

$$pV^\gamma = \text{const. mit } \gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

Reversible adiabatische Volumenarbeit
= REIN Wärmeaustausch

$$1. HS: (dU)_{\text{ad.}} = \cancel{dQ} + (dW)_{\text{ad.}}$$

- EXPANSION: Gas kühlt sich ab
- KOMPRESSION: Gas wärmt sich auf

$$p_{\text{ext}} = p \Rightarrow \text{reversibel}$$

$$(dU)_{\text{rev, ad}} = (dW)_{\text{rev, ad}} = -(pdV)_{\text{rev, ad}}$$

$$(dW)_{\text{rev, ad}} = (dU)_{\text{rev, ad}} = n c_{v, m} dT$$

$$W_{\text{rev, ad.}} = U_2 - U_1 = n \cdot c_{v, m} (T_2 - T_1)$$

REVERSIBLE ADIABATISCHE VOLUMENARBEIT

KREISPROZESS: DER CARNOT'SCHE PROZESS

- Kreisprozess
- Umwandlung: Wärme / Arbeit durch Expansion / Kompression
- nur reversible Teilschritte
- ideale Gas
- Zylinder + reibungslose Kolben
- quasi abgeschlossenes System
- 2 Wärmetauscher + 1 Arbeitswechsler

A → B Reversible isotherme Kompression

B → C Reversible adiabatische Kompression

C → D

D → A

start bei
maximaler
Kompression

• $\text{A} \rightarrow \text{B}$ REVERSIBLE ISOTHERME KOMPRESSION

- Modell: unendlich viele Männchen nacheinander auf unendlich viele aufsteigende Niveaus auf Kolben
- zugeführte mechanische Energie wird als Wärme abgegeben (Wärmetauscher T_1)
- langsam: Männchen springen nacheinander in großer zeitlicher Abfolge auf den Kolben
- Volumen $\Rightarrow$ isotherm (Wärmeabfuhr) reversibel (kleine Schritte, langsam)
- Innere Energie bleibt konstant

• $\text{B} \rightarrow \text{C}$ REVERSIBLE ADIABATISCHE KOMPRESSION

- zugeführte mechanische Energie wird nicht abgeführt, sondern verbleibt im System, d.h. Temp. und IE nehmen zu
- Modell: unendlich viele Männchen springen schnell, nacheinander, damit kein Wärmeaustausch stattfindet

• $\text{C} \rightarrow \text{D}$ REVERSIBLE ISOTHERME KOMPANSION

- Modell: Personen verlassen Kolben
- ∞ -viele verschiedene Niveaus
- fast gerichtslos
- sehr langsam
- Gas dehnt sich aus
- aufzubringende Energie für Hubarbeit kommt als Wärme aus Wärmetauscher 1 (Heiß) T_2

• $\text{D} \rightarrow \text{A}$ REVERSIBLE ADIABATISCHE EXPANSION

- weiter expandiert ohne Wärmeaustausch
- Modell: ∞ kleine Personen verlassen in scheller Folge ($\Rightarrow \delta Q = 0$) den Kolben
- ∞ viele Niveaus } Reversibel
- Volumenarbeit wird für Expansion verbraucht / verrichtet
- kommt aus IE des Gases, es kühlt sich ab $T_2 \rightarrow T_1$ und $U_2 \rightarrow U_1$

$\text{A} \rightarrow \text{B}$ Teilschritt 1

- reversible Volumenarbeit für Kompression und dem System zugeführt

$$W_{\text{rev}, T_1} = -nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

negatives Vorzeichen, damit positiver Betrag für aufgenommene Energie wird über Wärmetauscher als Wärme Q_{rev, T_1} abgeführt

$$Q_{\text{rev}, T_1} = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$\text{B} \rightarrow \text{C}$ Teilschritt 2

- dem Gas wird zugeführt: $W_{\text{rev., ad., kom.}} = nC_{V,m} (T_2 - T_1)$ $\delta Q = 0$ (adiabatisch)

- IE nimmt zu

$$(U_C - U_B) = nC_{V,m} (T_2 - T_1)$$

$\text{C} \rightarrow \text{D}$ Teilschritt 3

- Gas verrichtet reversible Volumenarbeit: $W_{\text{rev., T}_2} = -nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$
- die Arbeit ist negativ, da $T_1 < T_2$
- Gas gibt Arbeit ab $\rightarrow$ negatives Vorzeichen $V_D > V_C$
- vom Wärmetauscher übertragene Wärme hat gleichen Betrag, wie Arbeit aber umgekehrtes Vorzeichen

$$Q_{\text{rev., T}_2} = nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

① → ④ Teilschritt 4

- Gas verrichtet Arbeit für die reversible adiabatische Expansion:

$$W_{rev, ad, Exp} = n C_{vm} (T_1 - T_2)$$

die Arbeit ist "negativ", da $T_1 < T_2$

- Energie "kommt" aus der IE des Gases

$$U_A - U_D = n C_{vm} (T_1 - T_2)$$

CARNOT PROZESS IN DER ZUSAMMENFASSUNG

TEILSCHRITT	ARBEIT	WÄRME	ÄNDERUNG DER IE
Reversible isotherme Kompression	$-nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_A}$ <small>POS</small>	$nRT_1 \ln \frac{V_D}{V_A}$ <small>NEG</small>	0
Reversible adiabatische Kompression	$n C_{vm} (T_2 - T_1)$ <small>POS $T_2 > T_1$</small>	/	$n C_{vm} (T_2 - T_1)$
Reversible isotherme Expansion	$-nRT_2 \ln \frac{V_C}{V_B}$ <small>NEG</small>	$nRT_2 \ln \frac{V_C}{V_B}$ <small>POS</small>	0
Reversible adiabatische Expansion	$n C_{vm} (T_1 - T_2)$ <small>NEG $T_1 < T_2$</small>	/	$n C_{vm} (T_1 - T_2)$

W-Arbeit, die verrichtet wird
Q-Wärme, die abgeführt wird

BESTIMMUNG DER NUTZARBEIT

- NUTZARBEIT - Wärmetauscher Nr. 2 überträgt Wärme (Q_{rev, T_2}) zur Verrichtung von Arbeit (W_{rev, T_2})
- Wärmetauscher Nr. 1 entnimmt Q_{rev, T_1} , die als W_{rev, T_1} (mechanische Energie) auftrat

= Differenz der Volumenarbeiten rev. isoth. Expansion und Kompression
! die adiabatischen Arbeiten heben sich auf

$$W_{CARNOT} = W_{NUTZARBEIT} = |W_{rev, T_2}| - |W_{rev, T_1}| \quad T_2 > T_1 \text{ bei } T_2: \text{Expansion}$$

$$W_{Carnot} = nR(T_2 - T_1) \ln \frac{V_D}{V_C} \quad \text{da gilt: } \frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B}$$

- je größer ΔT ist, desto mehr Nutzarbeit wird verrichtet

• CARNOT WIRKUNGSGRAD = Verhältnis von Nutzen zu Aufwand

$$\text{Wirkungsgrad } \eta = \frac{\text{gewonnene Nutzarbeit}}{\text{zugeführte Wärme (bei } T_2)}$$

$$\eta = \frac{W_{Carnot}}{Q_{rev, T_2}} = \frac{nR(T_2 - T_1) \ln \frac{V_D}{V_C}}{nRT_2 \ln \frac{V_D}{V_C}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{T_{warm} - T_{kalt}}{T_{warm}}$$

$$|W_{Carnot}| = \eta Q_2 = \frac{T_2 - T_1}{T_2} Q_2 \quad \text{MAXIMAL ERREICHBARE NUTZARBEIT}$$

Q_2 - ans System übertragene Wärme

1. Die Bedeutung der Steigung einfacher Funktionen am Beispiel der Geschwindigkeit eines Fahrzeugs

1.1. Hintergrund

Die Geschwindigkeit u eines gleichförmig bewegten Körpers ist gegeben durch den Quotienten der Wegstrecke Δs und der dafür benötigten Zeitspanne Δt . Es gilt also;

$$u = \frac{\Delta s}{\Delta t} \quad \text{Geschwindigkeit} = \frac{\Delta \text{Strecke}}{\Delta \text{Zeit}} \quad (\text{für konstante Geschwindigkeit}) \quad (1)$$

Hinweis: Bei wechselnder Geschwindigkeit erhält man nach dieser Beziehung nur den Betrag der mittleren Geschwindigkeit $\bar{u}$ während der Zeitspanne Δt .

Um bei wechselnder Geschwindigkeit die Geschwindigkeit an einem bestimmten Ort der Wegstrecke s oder zu einem bestimmten Zeitpunkt t anzugeben, darf man den Quotienten nur mit einer differentiellen (sehr kleinen) Wegstrecke ds während der differentiellen Zeitspanne dt als Differentialquotient formulieren. Dann gilt die allgemeine Beziehung:

$$u = \frac{ds}{dt} \quad (\text{bei einem bestimmten Ort oder Zeitpunkt}) \quad (2)$$

Wichtig: Nur unter Beachtung und Angabe der Randbedingungen erhält man mit den Beziehungen (1) bzw. (2) verlässliche Daten.

Der Differentialquotient (ds/dt) entspricht der Steigung eines Graphen in einem $s(t)$ -Diagramm, also einem Diagramm, in dem die Wegstrecke s (als abhängige Variable auf der Ordinate) gegen die Zeit t (als unabhängige Variable auf der Abszisse) aufgetragen ist.

Im Hinblick auf die numerische Bestimmung der Strecke ds während der Zeitspanne dt formuliert man die Beziehung (2) daher als

$$ds = u dt \quad (\text{für } u = \text{ bei einem bestimmten Ort oder Zeitpunkt}) \quad (3)$$

Die Geschwindigkeit u ($= ds/dt$) ist dann der Gradient, der bestimmt, um welchen Betrag (ds) sich bei einem bestimmten Ort oder zu einer bestimmten Zeit die Wegstrecke während einer bestimmten Zeitspanne dt ändert.

Die Beziehung (3) signalisiert uns, dass wir die Größe s als Funktion der Größe t in einem Diagramm darstellen können und der Graph die Steigung u besitzt. Diese Vorgehensweise ist allgemein gültig.

Wichtig: Die Wegstrecke und die Zeit sind keine Größen, die den Zustand eines Körpers angeben. Das hier gebrachte Beispiel soll nur einen mathematischen Zusammenhang zwischen zwei Variablen erläutern, der in ähnlicher Weise in der Thermodynamik häufig auftritt. Darüberhinausgehende Schlussfolgerungen, wie sie mit Zustandsgrößen möglich sind, dürfen nicht gezogen werden.

1.2. Aufgaben

1.2.1. Erstellen eines Graphen im Weg(Zeit)-Diagramm

Skizziere in einem $s(t)$ -Diagramm den Graphen für ein Auto, das langsam anfährt, dann beschleunigt, dann einige Zeit mit konstanter Geschwindigkeit fährt, dann vor einer Ampel bremst, einige Zeit anhält, anschließend wieder beschleunigt und auf der Autobahn mit hoher Geschwindigkeit weiterfährt.

1.2.2. Bestimmen der Steigung $u = (ds/dt)$

Lege an unterschiedlichen Orten bzw. zu verschiedenen Zeitpunkten Tangenten an den Graphen. Schätze anhand der gewählten (willkürlichen) Skalierung von Abszisse und Ordinate die relativen Geschwindigkeiten an diesen Punkten anhand der Steigung der Tangenten ab.

1.2.3. Veränderung von Randbedingungen

Skizziere in dem obigen Diagramm zusätzlich einen Graphen für einen Fahrradfahrer und für einen Rennwagen. Bestimme zunächst graphisch zu einem bestimmten Zeitpunkt für eine bestimmte Zeitspanne dt die Änderung der Wegstrecke ds der drei Fahrzeuge (auf der Ordinate). Ermittle alternativ die Steigung der drei Graphen an dem gewählten Zeitpunkt und berechne numerisch die Änderung der Wegstrecke ds nach der Beziehung (3).

1.2 AUFGABEN

$$u = \frac{\Delta s}{\Delta t} = \frac{d \cdot s}{d \cdot t} = \frac{v \cdot s}{v \cdot t}$$

$$\frac{\Delta s_1}{\Delta t} < \frac{\Delta s_2}{\Delta t} < \frac{\Delta s_3}{\Delta t}$$

$$u_1 < u_2 < u_3$$

2. Die Steigung einfacher Funktionen am Beispiel des Einflusses von Temperatur bzw. Druck auf das Volumen eines Körpers

2.1. Hintergrund

Das Volumen V eines Körpers ändert sich meist bei Veränderung der Temperatur T und/oder des Drucks p . Besonders deutlich wird dies bei Gasen. Normalerweise nimmt das Volumen mit steigender Temperatur zu (wichtige Ausnahme: Wasser zwischen 0 und 4 °C) und sinkt mit steigendem Druck.

Eine einfache Beschreibung der Änderung des Volumens ist nur dann möglich, wenn Randbedingungen festgelegt werden. So hält man bei der Untersuchung der Temperaturhängigkeit eines Körpers meist den Druck konstant (z. B. den aktuellen Luftdruck), während man bei der Untersuchung der Druckabhängigkeit eine Veränderung der Temperatur vermeidet.

Wichtig: Volumen, Druck und Temperatur sind Zustandsgrößen. Im Gegensatz zum Beispiel der Aufgabe 1 lassen sich weitergehende Schlussfolgerungen ziehen.

2.2. Aufgaben

2.2.1. Einfluss der Temperatur auf das Volumen (bei konstantem Druck)

- 2.2.1.1. Skizziere für ein Gas, das in einem Zylinder mit einem frei bewegbaren Kolben eingeschlossen ist, in einem $V(T)$ -Diagramm die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur. Wähle auf der Abszisse eine Skalierung in einer beliebigen Temperaturskala (nicht in Kelvin, sondern auch mit negativen Temperaturen) und auf der Ordinate eine frei gewählte Skalierung einer Volumeneinheit. Beginne nicht beim Volumen $V = 0$ (in der gewählten Skalierung), aber bei der Temperatur $T = 0$ Grad. Nimm eine nahezu lineare Vergrößerung des Volumens bei Erhöhung der Temperatur an.
- 2.2.1.2. Formuliere den allgemein gültigen Ausdruck für die Steigung des Graphen. Welche Randbedingung sollte (oder besser: muss) man angeben?
- 2.2.1.3. Verdopple bzw. halbiere das Anfangsvolumen (bei 0 Grad) und trage die zu erwartenden Graphen bei Erhöhung der Temperatur ein.
- 2.2.1.4. Ermittle auf Basis der gewählten Skalierung den Betrag der Steigung der drei Graphen
- 2.2.1.5. Bestimme für alle drei Beispiele graphisch und numerisch die Änderung des Volumens bei einer Erhöhung der Temperatur um beispielsweise 10 Grad
- 2.2.1.6. Berechne für jeden Graphen den Quotienten aus Steigung und Volumen bei 0 Grad. Er sollte für alle drei Beispiele den gleichen Wert haben. Warum?

2.2.2. Einfluss des Drucks auf das Volumen (bei konstanter Temperatur)

- 2.2.2.1. Skizziere für ein Gas, das in einem Zylinder mit einem frei bewegbaren Kolben eingeschlossen ist, in einem $V(p)$ -Diagramm die Abhängigkeit des Volumens vom Druck für den Fall konstanter Temperatur. Nimm eine annähernd hyperbolische Verringerung des Volumens bei Erhöhung des Drucks an.
- 2.2.2.2. Formuliere den allgemein gültigen Ausdruck für die Steigung des Graphen. Warum ist der Betrag der Steigung negativ? Welche Randbedingung muss man angeben?
- 2.2.2.3. Wähle eine höhere (konstante) Temperatur. Wo liegt der neue Graph im Diagramm?
- 2.2.2.4. Ermittle auf Basis der gewählten Skalierung den Betrag der Steigung einer der beiden Graphen bei einem hohen und einem niedrigen Druck.

2.2.1

2.2.2

$V(p)$ T_{in} F-RANDBEDINGUNGEN

3. Das vollständige Differential am Beispiel der Änderung des Volumens

3.1. Hintergrund

Oft ändert sich gleichzeitig die Temperatur und der Druck, z. B. bei einem Wetterumschwung. Das Volumen eines Körpers (vor allem eines Gases) hängt dann sowohl von der Änderung der Temperatur wie auch der Änderung des Drucks ab. In Kurzschreibweise formuliert man $V = V(p, T)$ oder auch einfach $V(p, T)$. Die Darstellung der Änderung des Volumens ist dann nur in einem dreidimensionalen Koordinatensystem mit den Achsen V , p und T möglich.

Die Veränderung des Wertes einer Zustandsgröße aufgrund der simultanen Veränderung von zwei anderen Zustandsgrößen kann natürlich auch durch sukzessive Änderung der beiden unabhängigen Variablen erreicht werden. Nachfolgend ist die Veränderung des Volumens für eine differentielle Änderung der Temperatur (bei konstantem Druck) und eine nachfolgende differentielle Änderung des Drucks (bei konstanter Temperatur) formuliert.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (4)$$

Das Differentiationszeichen ∂ wird genauso ausgesprochen wie das einfache Differentiationszeichen d , es weist aber darauf hin, dass es mindestens eine weitere Variable gibt. Diese bleibt während der Differentiation konstant und wird rechts unten an die Klammer geschrieben.

Spielt die Reihenfolge der differentiellen Teiländerungen keine Rolle, wird die differentielle Änderung der abhängigen Größe (hier also dV) als vollständiges (totales) Differential bezeichnet. Das vollständige Differential ist die Summe aller partiellen Differentiale. Diese sind jeweils das Produkt von dem in Klammern gesetzten Differentialquotienten (auch Koeffizient genannt) und der differentiellen Änderung der entsprechenden Variablen (das ist die Zustandsvariable, nach der differenziert wird).

Ob die Reihenfolge der Differentiation tatsächlich belanglos ist, also dieselbe Änderung der abhängigen Zustandsgröße bewirkt, lässt sich durch zweifache Differentiation erkennen, die zum gleichen Ergebnis führen muss. Dieser "Schwarzsche Satz" wird am Beispiel des idealen Gases gezeigt werden. Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Festlegung des totalen Differentials nach Gleichung (4) umso besser erfüllt ist, je näher sich die differentiellen Änderungen der Variablen dem Wert Null annähern, also auch dV gegen Null geht.

Der Trick bei der Behandlung vollständiger Differentiale besteht nun darin, bei einem Teilprozess zumindest gedanklich immer alle Variablen außer einer konstant zu halten. Dann entspricht das vollständige Differential dem ausgewählten partiellen Differential. So hat unter isobaren Bedingungen

(konstanter Druck, d. h. $dp = 0$) das zweite partielle Differential den Wert Null, dV entspricht also nur dem partiellen Differential mit dT als Zustandsvariable. Demgegenüber verschwindet unter isothermen Bedingungen (konstante Temperatur, also $dT = 0$) das erste partielle Differential und dV entspricht dem partiellen Differential mit dp als Zustandsvariable. Man vereinfacht also die Beziehung (4) zu den weiter oben bereits angeführten Grenzfällen der Abhängigkeit des Volumens von nur einer Variablen.

Eine der wesentlichen Aufgaben der Thermodynamik ist es, für die Differentialquotienten (also die Steigungen der entsprechenden Graphen) Größen zu finden, die anderweitig bekannt, leicht zugänglich oder einfach zu messen sind. Durch Koeffizientenvergleich lassen sich dann mehr oder weniger brauchbare Beziehungen für die Änderung einer Zustandsgröße, wie hier das Volumen, gewinnen.

3.2. Aufgaben

3.2.1. Isobarer Prozess

- 3.2.1.1. Formuliere gemäß Gleichung (4) die Änderung des Volumens eines Gases in einem Zylinder mit beweglichem Kolben aufgrund der Veränderung der Temperatur unter konstantem Druck.
- 3.2.1.2. Skizziere unter Angabe der Randbedingungen den Graphen in einem Diagramm und kennzeichne den Temperaturkoeffizienten (den Differentialquotienten bzw. die Steigung).
- 3.2.1.3. Ersetze den Differentialquotienten durch den Term (nR/p) und formuliere unter Verwendung dieses Terms die Abhängigkeit des Volumens des nun als ideal angesehenen Gases von der Temperatur in der Kelvin-Skala (n = Stoffmenge, R = Allgemeine Gaskonstante).

3.2.2. Isothermer Prozess

- 3.2.2.1. Formuliere gemäß Gleichung (4) die Änderung des Volumens eines Gases in einem Zylinder mit beweglichem Kolben aufgrund der Veränderung des Drucks unter konstanter Temperatur.
- 3.2.2.2. Skizziere unter Angabe der Randbedingungen den Graphen in einem Diagramm und kennzeichne den Druckkoeffizienten (den Differentialquotienten bzw. die Steigung).
- 3.2.2.3. Ersetze den Differentialquotienten durch den Term $-(nRT/p^2)$ und formuliere die Abhängigkeit des Volumens des nun als ideal angesehenen Gases vom Druck.

3.2.3. Prozess unter Veränderung von Temperatur und von Druck

Formuliere durch Koeffizientenvergleich das vollständige Differential des Volumens eines idealen Gases unter Verwendung des oben angegebenen Temperaturkoeffizienten und des Druckkoeffizienten des idealen Gases bei Änderung von Temperatur und Druck.

3.2.4. Schwarzscher Satz

- 3.2.4.1. Formuliere die 2. Ableitung des Volumens nach Temperatur und Druck durch Differentiation des Terms (nR/p) nach dem Druck. Hinweis: Für die Differentiation nach dem Druck formuliere den Term als $(nR p^{-1})$.
- 3.2.4.2. Formuliere die 2. Ableitung des Volumens nach Druck und Temperatur durch Differentiation des Terms $-(nRT/p^2)$ nach der Temperatur.
- 3.2.4.3. Vergleiche die Resultate der beiden Differentiationen. Sie müssen identisch sein, denn nur dann ist dV entsprechend dem Satz von Schwarz ein vollständiges (totales) Differential.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

• VOLLSTÄNDIGES (TOTALES) DIFFERENTIAL = Reihenfolge der differentiellen Teiländerungen spielt keine Rolle

entweder 1) T-Änderung + 2) p-Änderung } liefert gleiches Ergebnis
 oder 1) p-Änderung + 2) T-Änderung

TEST: SCHWARZ'SCHER SATZ: Differentiation der Zustandsfunktion ist unabhängig von der Reihenfolge der Variablen beim Differenzieren

Funktion	$f(x)$	oder	$f(x)$
1. Ableitung	$f'(x)_P$	oder	$f'(x)_T$
2. Ableitung	$f''(x)_T$	=	$f''(x)_P$

3.2.1.3

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$p = \frac{n \cdot R}{V} \cdot T$$

$$f(x) = x^n$$

$$f'(x) = n \cdot x^{n-1}$$

1. Ableitung = Steigung

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) = \frac{n \cdot R}{P}$$

3.2.2.2

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = n \cdot R \cdot T \cdot p^{-1}$$

1. Ableitung = Steigung

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -n \cdot R \cdot T \cdot p^{-2}$$

$$dV = \left(-\frac{n \cdot R \cdot T}{p^2}\right) dP$$

3.2.3

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

1. Ableitung nach T

$$f' = dV = \left(\frac{n \cdot R}{P}\right) dT$$

2. Ableitung nach P

$$f'' = -\frac{n \cdot R}{P^2}$$

1. Ableitung nach P

$$\left(-\frac{n \cdot R}{P^2}\right)_T dP$$

2. Ableitung nach T

$$-\frac{n \cdot R}{P^2}$$

Prof. Dr. T. Drewello
Rechenübungen zur Vorlesung
„Thermodynamik und Elektrochemie“

Aufgabensatz 4

1. In einem geschlossenen Gefäß von 2,6 l Inhalt befindet sich Stickstoff bei 24°C und 740 Torr. Berechnen Sie die Masse des Stickstoffs.
2. In einem Gefäß mit 30 m³ Inhalt befinden sich 150 kg CO und 20 kg H₂ bei 27°C. Wie groß ist der Gesamtdruck der Gasmischung?
3. In ein mit Luft gefülltes Einschmelzrohr von 150 cm³ Inhalt wird Aceton bei 20°C und 1 atm eingefüllt. Das Rohr wird verschlossen und auf 400°C erhitzt. Wieviel Gramm Aceton darf man einfüllen, wenn der Druck höchstens 20 atm betragen darf?
4. Zwei über einen Hahn verbundene Glaskolben, deren Volumina 1 l bzw. 4 l betragen, sind mit Stickstoff unter einem Druck von $1,6 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ bzw. mit Sauerstoff unter einem Druck von $0,6 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ gefüllt. Der Hahn wird geöffnet und es findet Durchmischung statt. Berechnen Sie für die Mischung unter Voraussetzung idealen Verhaltens
 - (a) den Gesamtdruck
 - (b) die Partialdrucke der beiden Gase
 - (c) die Molenbrüche der beiden Gase

4.1

N_2
 $24^\circ C$
 740 Torr

Masse des Stickstoffs = ?
 N_2 sei ideales Gas

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$$

$$1 \text{ Torr} = \frac{101325 \cdot \frac{N}{m^2}}{760} = 133,3 \text{ Pa}$$

$$n = \frac{740 \text{ Torr} \times 2,6 \text{ l}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 24^\circ C}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Nm}$$

$$1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$0^\circ C = 273,15 \text{ K}$$

$$M(N_2) = 28,0134$$

$$n = \frac{98658 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \times 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ Nm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 297,15 \text{ K}} = \underline{0,1038 \text{ mol}}$$

$$m = \frac{m}{n} \Rightarrow m = n \times M$$

$$m = 0,1038 \text{ mol} \times 28,0134 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = \underline{\underline{2,91 \text{ g}}}$$

4.2

150 kg CO
 $20 \text{ kg } H_2$
 $27^\circ C$

Gesamtdruck der Gas Mischung = ?

Sie sollen als ideale Gase betrachtet werden

MAN KANN ES AUCH
 SO RECHNEN:

$$(n_{CO} + n_{H_2}) \cdot \frac{R \cdot T}{V}$$

$$P_{\Sigma} = P_{CO} + P_{H_2} = \frac{n_{CO} \cdot R \cdot T}{V} + \frac{n_{H_2} \cdot R \cdot T}{V}$$

$$CO: 1 \text{ mol} = 28,0104 \text{ g} = 0,028 \text{ kg}$$

$$n = \frac{150 \text{ kg}}{28 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = \underline{5355,23 \text{ mol}}$$

$$H_2: n = \underline{9900,99 \text{ mol}}$$

$$P_{\Sigma} = \frac{5355,23 \text{ mol} \times 8,314 \text{ Nm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300,15 \text{ K}}{30 \text{ m}^3} + \frac{823579,86 \text{ N}}{\text{m}^2}$$

P_{CO} P_{H_2}

$$P_{\Sigma} = 12,69 \cdot 10^5 \text{ Nm}^{-2} = \underline{\underline{12,69 \cdot 10^5 \text{ Pa}}}$$

4.3

150 cm^3 Luft + Aceton

Wieviel Aceton darf drin sein?

$$20^\circ C (= 293,15 \text{ K}) \rightarrow 400^\circ C (= 673,15 \text{ K})$$

$$1 \text{ atm} (= 101325 \frac{N}{m^2}) \rightarrow 20 \text{ atm} (= 101325 \times 20 \frac{N}{m^2})$$

$$P_{\text{max, gesamt}} = P_{\text{Luft}} + P_{\text{Aceton}}$$

$$P_{\text{Aceton}} = P_{\text{ges.}} - P_{\text{Luft}}$$

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \xrightarrow{\text{const.}} \frac{p_{\text{Luft 1}}}{T_1} = \frac{p_{\text{Luft 2}}}{T_2} \rightarrow p_{\text{Luft 2}} = \frac{p_{\text{Luft 1}}}{T_1} \times T_2$$

A = Aceton

$$m_A = n_A \times M_A = \frac{p_A \cdot V}{R \cdot T_2} \times M_A = \frac{M_A \cdot V}{R \cdot T_2} \times \left(p_2 - \frac{p_{\text{Luft 1}}}{T_1} \times T_2 \right)$$

$$= \frac{10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 150 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{8,314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 673,15 \text{ K}} \times \left(20 \times 101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} - \frac{101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}}{293,15 \text{ K}} \times 673,15 \text{ K} \right) =$$

$$= \underline{\underline{2,79 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}}$$

4.4

$$V_1 = 1 \text{ dm}^3$$

$$p_{1,0} = 1,6 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

$$V_2 = 4 \text{ dm}^3$$

$$p_{2,0} = 0,6 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

HAHN AUF!

- Partiäldrücke
- Gesamtdruck
- Molenbrüche

$$p_{1,0} \times V_1 = p_1 (V_1 + V_2)$$

$$p_{2,0} \times V_2 = p_2 (V_1 + V_2)$$

$$a) p_1 = \frac{p_{1,0} \times V_1}{V_1 + V_2} = \frac{1,6 \cdot 10^5 \times 10^{-3}}{5 \times 10^{-3}} = \underline{\underline{0,32 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}}}$$

$$p_2 = \frac{p_{2,0} \times V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0,6 \cdot 10^5 \times 4 \cdot 10^{-3}}{5 \times 10^{-3}} = \underline{\underline{0,48 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}}}$$

$\Rightarrow$ p_1 hat kleineren Druck

$$b) p_2 = p_1 + p_2 = 0,32 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} + 0,46 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} = \underline{\underline{0,78 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}}}$$

$$c) x_A = \frac{p_A}{p_2}$$

$$x_1 = \frac{p_1}{p_2}$$

$$x_2 = \frac{p_2}{p_2}$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$\frac{0,32}{0,78} = \underline{\underline{0,4}}$$

$$\frac{0,48}{0,78} = \underline{\underline{0,6}}$$

1

Aufgabensatz 5

Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Gib für 0.1 mol eines idealen Gases bei 1,013 bar (offenes System) für die drei Temperaturen 0 °C, 300 K und 600 K folgende Daten an:

5.1

- Das Volumen (es genügt eine Abschätzung)
- Den Temperaturkoeffizienten des Volumens
- Den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α
- Den Term αV

5.2

- Auf welches Volumen dehnt sich 1 Liter Argon aus, wenn die Temperatur von 0 °C auf 27 °C steigt? Nimm zur Berechnung den thermischen Ausdehnungskoeffizienten idealer Gase, der für das Volumen bei 0 °C zutreffend ist.
- Überprüfe den erhaltenen Wert mit Hilfe der idealen Gasgleichung (für einen Druck von 1,013 bar).
- Warum benötigt man die Angabe des Drucks nicht, wenn man die Berechnung mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten durchführt?

5.3

Um wie viele Milliliter nimmt das Volumen von einem Kubikmeter Wasser zu, wenn die Temperatur um 20 K steigt? Nimm für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Wassers den Wert $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

5.4

Ein Thermometer enthält insgesamt, also in der Kugel und im Steigrohr, 1.5 ml Quecksilber. Bei 20 °C sind im Steigrohr oberhalb der Quecksilbersäule noch 0,03 ml Luft eingeschlossen. Ab welcher Temperatur droht das Glasrohr zu platzen, wenn für den thermischen Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers im gesamten Temperaturbereich der Wert $1.82 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ angenommen werden kann?

Kompressibilitätskoeffizient

5.5

Gib für 1 mol eines idealen Gases (geschlossenes System, bewegbare Wand) bei 300 K für die drei Drücke 1 bar, 2 bar und 0,5 bar folgende Daten an:

- Das Volumen (es genügt eine Abschätzung)
- Den Druckkoeffizient des Volumens
- Den Kompressibilitätskoeffizienten κ
- Den Term κV

Auf welches Volumen wird 1 Liter Argon komprimiert, wenn der Druck von 1,00 bar auf 1,10 bar erhöht wird? Nimm zur Berechnung den Kompressibilitätskoeffizienten κ .

5.6

- Überprüfe den erhaltenen Wert mit Hilfe der idealen Gasgleichung (für $T = 300 \text{ K}$).
- Warum stimmen die Ergebnisse nicht überein?

5.7

Um welchen Betrag ändert sich das Volumen von einem Liter Wasser (unter Normalbedingungen), wenn der Druck auf 1000 bar erhöht wird? Der Kompressibilitätskoeffizient soll über den gesamten Prozess konstant $\kappa = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ sein.

5.8

Wie ändert sich das Volumen von 1 m³ Eisen, wenn der Druck auf 100 bar erhöht wird? Der Kompressibilitätskoeffizient ist $\kappa = 6,0 \cdot 10^{-7} \text{ bar}^{-1}$.

Allgemeines

5.9

Zeige mit Hilfe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten idealer Gase, dass das Gesetz von Boyle in der thermischen Zustandsgleichung $V(T, p, n)$ enthalten ist.

5.1
THERMISCHER
AUSDEHNUNG-
KOEFFIZIENT

5.1

0,1 mol
1,013 bar

$T_1 = 0^\circ\text{C} (= 273,15\text{ K})$

$T_2 = 300\text{ K}$

$T_3 = 600\text{ K}$

a) $p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p}$

$V_1 = \frac{0,1\text{ mol} \times 8,314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273,15\text{ K}}{1,013 \cdot 10^5\text{ J} \cdot \text{m}^{-3}} = 2,24 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3 = 2,24\text{ dm}^3 = \underline{\underline{2,24\text{ l}}}$

$V_2 = \frac{0,1\text{ mol} \times 8,314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300\text{ K}}{1,013 \cdot 10^5\text{ J} \cdot \text{m}^{-3}} = \underline{\underline{2,46\text{ l}}}$

$V_3 = \frac{0,1\text{ mol} \times 8,314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 600\text{ K}}{1,013 \cdot 10^5\text{ J} \cdot \text{m}^{-3}} = \underline{\underline{4,92\text{ l}}}$

b) $dV = \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{n,p}}_{\frac{V}{T}} dT$ Temperaturkoeff. des Volumens

$\frac{V_1}{T_1} = \frac{2,24\text{ l}}{273,15\text{ K}} = \underline{\underline{8,2 \cdot 10^{-3}\text{ dm}^3 \cdot \text{K}^{-1}}}$

$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \frac{V_3}{T_3} \Rightarrow$ dieser Koeffizient ist immer gleich

c) $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{n,p}$ VEREINFACHT: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{V}{T}\right) = \frac{1}{T}$

$\alpha_1 = \frac{1}{273,15\text{ K}} = \underline{\underline{3,66 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}}}$

$\alpha_2 = \frac{1}{300\text{ K}} = \underline{\underline{3,3 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}}}$

$\alpha_3 = \frac{1}{600\text{ K}} = \underline{\underline{1,67 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}}}$

α wird kleiner bei steigender Temperatur

d) $\alpha \cdot V$

$\alpha_1 \cdot V_1 = 3,66 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1} \times 2,24 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3 = \underline{\underline{8,2 \cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1} \cdot \text{m}^3}}$

$\alpha_1 \cdot V_1 = \alpha_2 \cdot V_2 = \alpha_3 \cdot V_3 \Rightarrow$ bleibt auch gleich

5.2

$V_1 = 1\text{ l Argon}$

$0^\circ\text{C} (273,15\text{ K}) \rightarrow 27^\circ\text{C}$

a) $dV = V \cdot \alpha \cdot dT$ Ausdehnungskoeffizient

volumen-
änderung Temperatur-
differenz

$V_2 - V_1 = V_1 \times \frac{1}{273,15\text{ K}} \times 27\text{ K}$

$V_2 = 1\text{ dm}^3 + 1\text{ dm}^3 \times \frac{27\text{ K}}{273,15\text{ K}} = \underline{\underline{1,0988\text{ dm}^3}}$

$dV = V_2 - V_1$

$$b) \left. \begin{array}{l} p_1 \cdot V_1 = n \cdot R \cdot T_1 \\ p_2 \cdot V_2 = n \cdot R \cdot T_2 \end{array} \right\} \frac{V_2}{T_2} = \frac{V_1}{T_1}$$

$$V_2 = \frac{T_2 \cdot V_1}{T_1} = \frac{300,15 \text{ K}}{273,15 \text{ K}} \times 1 \text{ dm}^3 = \underline{\underline{1,0988 \text{ dm}^3}}$$

$$c) \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} \text{ weil der konstant ist}$$

5.3

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad dT = 20 \text{ K}$$

$$dV = V \alpha dT$$

$$dV = 1 \text{ m}^3 \times 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \times 20 \text{ K}$$

$$= 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = \underline{\underline{4,2 \text{ l}}}$$

⇒

$$V_1 = 1 \text{ m}^3$$

$$V_2 = 1,0042 \text{ m}^3$$

5.4

1,5 ml Quecksilber

20°C (=293,15 K) → 0,03 ml Luft

$$\alpha = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$dV = V \alpha dT \Rightarrow (V_2 - V_1) = V_1 \cdot \alpha \cdot \underbrace{(T_2 - T_1)}_{\text{GESUCHT}}$$

$$\Delta T = \frac{0,03 \text{ ml}}{1,5 \text{ ml} \times 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}} = \underline{\underline{109,89 \text{ K}}}$$

$$T_2 = T_1 + \Delta T$$

$$T_2 = 293,15 \text{ K} + 109,89 \text{ K} = \underline{\underline{403,04 \text{ K}}}$$

Aufgabensatz 6

6.1 Ein ideales, einatomiges Gas, das ursprünglich bei 298 K unter einem Druck von 5 atm steht, wird auf einen Enddruck von 1 atm in folgender Weise expandiert:

1. isotherm und reversibel
2. isotherm gegen einen konstanten Druck von 1 atm.

Berechnen Sie für beide Fälle:

- a. die vom Gas absorbierte Wärme
- b. die vom Gas verrichtete Arbeit
- c. die Änderung der inneren Energie des Gases.

6.2 Berechnen Sie die maximale und minimale Arbeit, die zur Kompression von 1 mol eines idealen Gases von 1 atm auf 5 atm bei konstanter Temperatur von 273 K benötigt wird.

6.3 Ein ideales Gas, ursprünglich bei 273 K unter einem Druck von 10^5 Pa, wird adiabatisch auf einen Druck von 10^6 Pa komprimiert. Auf welchen Wert steigt die Temperatur mindestens und auf welchen steigt sie höchstens an?

Gegeben ist $C_V = 21 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

6.1 $T = 298 \text{ K}$ $P_1 = 5 \text{ atm}$ $P_2 = 1 \text{ atm}$

reversibel minimal
 reversibel maximal

1a) $dQ = -dW$ ABSORBIERTE WÄRME = - VERRICHTETE ARBEIT

1b) $W = -\int p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$
 $= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$

$= -nRT \ln 5 = -1,6 nRT = -3988 \text{ J}$ MAXIMAL VERRICHTETE REVERSIBLE ARBEIT

1c) $dU = dQ + dW = 0$ $T = \text{const.}$, $U = \text{const.}$

2a) $P_1 = 5 \text{ atm} \rightarrow P_2 = 1 \text{ atm}$ irreversibel

$dW = -p dV = -\int_1^2 p dV = -P_2 (V_2 - V_1) = P_2 \left(\frac{nRT}{P_1} - \frac{nRT}{P_2} \right) = nRT \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right) = -\frac{4}{3} nRT \approx -2 \text{ kJ}$

6.2

REVERSIBEL
 IRREVERSIBEL

a) reversible Kompression

$dW_{\text{rev}} = -nRT \frac{dV}{V} = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$ MINIMAL AUFZUBRINGENDE ENERGIE

$= 1 \times 8,314 \times 273 \times \ln \frac{6}{7} = 3,655 \cdot 10^3 \text{ J}$

b) irreversible Kompression

$W_{\text{irr}} = -\int P_2 dV = -P_2 (V_2 - V_1) = P (V_1 - V_2)$ MAXIMALE AUFZUBRINGENDE ARBEIT $V_2 = \frac{nRT}{P_2}$

$= 5 \times 1,01325 \times 10 \times (2,24 \cdot 10^{-2} - 4,45 \cdot 10^{-3}) \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \text{m}^3 = 9079 \text{ J}$

6.3

Adiabatisch reversibel

adiabatisch = keine Wärmeaustausch
 (man kann T nicht konstant halten)

reversibel = „mindest Temperatur“

$p \cdot V^\gamma = \text{const.}$

$P_1 = 10^5 \text{ Pa}$, $P_2 = 10^6 \text{ Pa}$, $T_1 = 273 \text{ K}$, $T_2 = ?$

$P_1 V_1^\gamma = n^\gamma \cdot R^\gamma \cdot T_1^\gamma \cdot P_1^{-\gamma} = P_2 \cdot V_2^\gamma$
 $V_2 = (n^\gamma \cdot R^\gamma \cdot T_1^\gamma \cdot P_1^{-\gamma} \cdot P_2^{-\gamma})^{\frac{1}{\gamma}} = nRT \cdot P_1^{\frac{1}{\gamma}-1} \cdot P_2^{-\frac{1}{\gamma}}$

$T_2 = \frac{P_2 V_2}{nR} = T_1 P_1^{\frac{1}{\gamma}-1} \cdot P_2^{\frac{1}{\gamma}}$

$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} = 1,396$

$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{1-\frac{1}{\gamma}} = 273 \text{ K} \left(\frac{10^6}{10^5} \right)^{1-\frac{1}{1,396}} = 524,6 \text{ K} \approx 525 \text{ K}$ MINIMALE TEMPERATUR

$W = -P_2 (V_2 - V_1)$

$dU = C_v (T_2 - T_1)$

$dU = W$

$-P_2 \left(\frac{RT_2}{P_2} - \frac{RT_1}{P_1} \right) = (T_2 - T_1) C_v$

$T_2 = T_1 \frac{P_1 \cdot R + C_v}{C_v + R} = 969,9 \text{ K}$ MAXIMALE TEMPERATUR BEI IRREV. ADIAB. KOMPRESSION