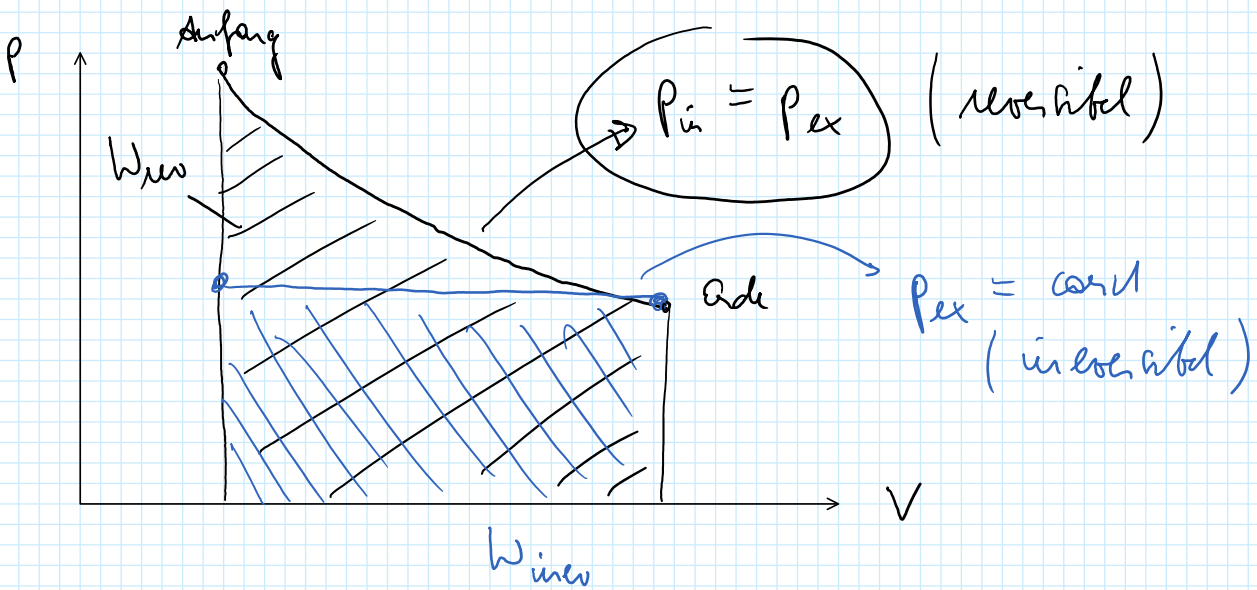


Vergleich reversible / irreversible Expansion



$$|W_{rev}| > |W_{irrev}|$$

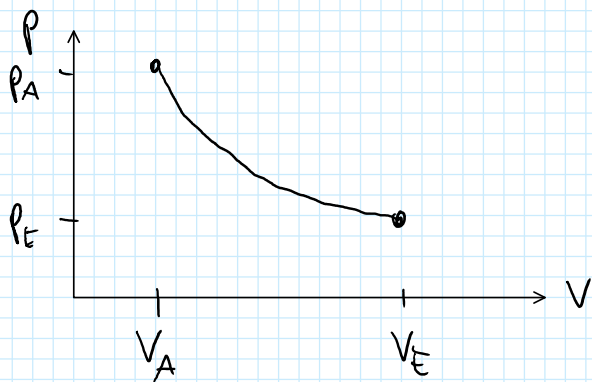
Maximale Volumenarbeit wird mit reversiblen Prozess erzielt

Expansion eines Gases

## REVERSIBEL

immer im Gleichgewicht

isotherm ( $T = \text{const}$ )



$$W = -nRT \cdot \ln \frac{V_E}{V_A}$$

$$P_{in} = P_{ex}$$

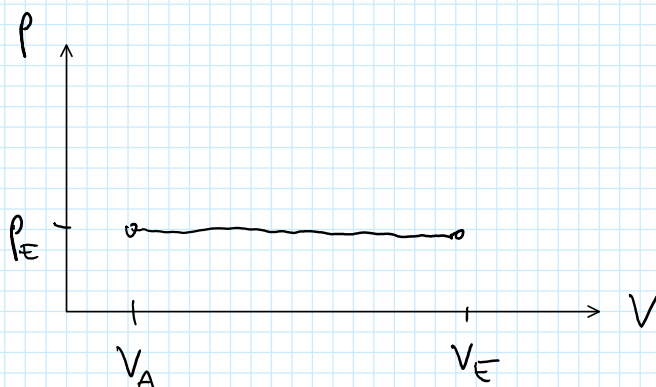
$$P_{ex} \neq \text{const}$$

Exp.: quasi-statisch  
(Wegnehmen der Masse  
in infinitesimal  
kleinen Schritten)

## IRREVERSIBEL

Übergang vom Nicht-Gleichgewicht  
ins Gleichgewicht

$T \neq \text{const}$



$$W = -P_E (V_E - V_A)$$

$$P_{in} \geq P_{ex}$$

$$P_{ex} = \text{const}$$

Exp.: Erzeugung eines  
Nicht-Gleichgewichtes  
(abruptes Wegnehmen  
der Masse)

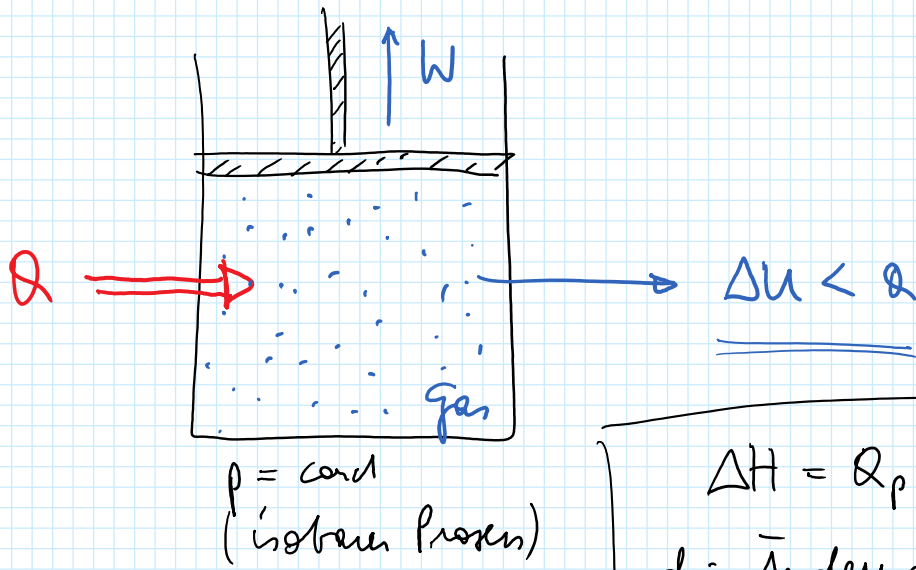
## III. 3 Enthalpie

("Wärmehalt")

$$H = U + pV$$

H: Enthalpie (Zustandsgröße)

$H$ : Enthalpie (Mstandsgröße)  
 $[H] = 1 J$



$\Delta H = Q_p$   
die Änderung der Enthalpie  
( $\Delta H$ ) ist gleich der is  
topen von Wärme  
ausgetauschten Menge

$H$ : Phasenübergänge: Verdampfungsenthalpie  
Siedehitzenthalpie  
(später in  $\rightarrow$  Thermochemie)

Anm.:  $H$  ist eine extensive Mstandsgröße

( $m, V, U, n, \dots$ )

$\Rightarrow$  nur für das gesamte System werden diese Größen

intensive Mstandsgrößen:  $p, T$ , molare Größen  
( $V_m$ )

⇒ lassen sich an jedem Punkt des Systems bestimmen

$$H = U + pV \quad \text{gilt immer (auch wenn } p \neq \text{const)}$$

isobare Prozesse ( $p = \text{const}$ ):

$$\left. \begin{array}{l} H_1 = U_1 + p_1 V_1 \\ H_2 = U_2 + p_2 V_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \Delta H = H_2 - H_1 \\ = U_2 - U_1 + p_2 V_2 - p_1 V_1 \\ (p = p_1 = p_2) \end{array}$$

$$\Delta H = \underbrace{U_2 - U_1}_{\Delta U} + p \underbrace{(V_2 - V_1)}_{\Delta V}$$

$$\boxed{\Delta H = \Delta U + p \Delta V}$$

$V = \text{const}$ :  $\Delta U = Q + W$   
 $W = 0 \quad (V = \text{const})$

$$\boxed{Q_V = \Delta U}$$

$p = \text{const}$ :  $\Delta U = Q + W$   $W = -p \Delta V$   
 $(p = \text{const})$

$$\Delta U = Q_p - p \Delta V$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

$$U_2 - U_1 = Q_p - pV_2 + pV_1$$

$$U_2 + pV_2 - U_1 - pV_1 = Q_p$$

$$\underbrace{(U_2 + pV_2)}_{H_2} - \underbrace{(U_1 + pV_1)}_{H_1} = Q_p$$

$$H = U + pV \rightarrow$$

$$H_2 - H_1 = Q_p \Rightarrow$$

$$Q_p = \Delta H$$

$$Q_v = \Delta U$$

(V = const)

$$Q_p = \Delta H$$

(p = const)

Änderungen von U und H

$\Delta U$  und  $\Delta H$

### III.4 Wärmekapazität

Wärme = chemische Energie

Kalorimetrie: Untersuchung von Wärmestromen

Kalorimeter: Gefäß zur Untersuchung von Wärmestromen

$$Q \sim \Delta T$$

Proportionalität?

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

$$[C] = \frac{J}{K}$$

$C$ : Wärmekapazität

$$C = c \cdot m$$

spezifische

Wärmekapazität (Materialkonstante)

Masse

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T$$

$$\rightarrow Q \sim \Delta T$$

$$\rightarrow Q \sim m$$

$$C = C(T)$$

$C$  ist temperaturabhängig

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

$$\Delta U = W + Q$$

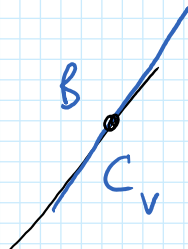
$V = \text{const}$ :  $W = 0$ ;  $\Delta U = Q$

$$C_v = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v$$

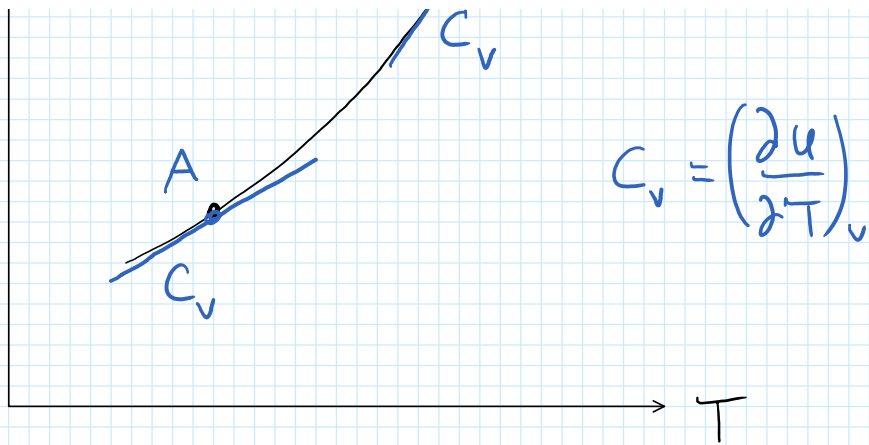
$$Q = C \cdot \Delta T$$

$$\Delta U = Q: C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$U$



$$C_v(A) < C_v(B)$$



## Generelle Betrachtung

Wärmeaustausch ↔ Änderung von U, H

$$dU = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{v, n} dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T, n} dv + \underbrace{\left(\frac{\partial u}{\partial n}\right)_{T, v}}_{=0} dn$$

(n = const)

$$dU = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv = \delta Q - p dv$$

$$\left( \begin{array}{l} 1. Hauptsatz: dU = \delta Q + \delta W \\ dU = \delta Q - p dv \end{array} \right)$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[ \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p \right] dv$$

↑  
"Binnendruck"

ideale Gas:  $U \neq U(v)$  (U hängt nur von T ab)

ideales Gas:  $U \neq U(V)$  ( $U$  hängt nur von  $T$  ab)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

reales Gas:  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \neq 0$

Enthalpie:  $U = f(T, V, n_1, n_2, \dots)$   $U \rightarrow T, V$   
 $H = f(T, p, n_1, n_2, \dots)$   $H \rightarrow T, p$

$\Delta$   $n = \text{const}$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \quad (\text{totales Differential von } H)$$

$$H = U + pV \rightarrow dH = d(U + pV) = dU + p dV + V dp$$

$$dU = \delta Q - p dV \quad (\text{s.o.})$$

$$dH = \delta Q + V dp$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left[ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right] dp$$

spezielle Fälle:

$$V = \text{const} : \delta Q_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT$$

s.o.

$$Q_v = \Delta U$$



$$V = \text{const} : \int \delta Q_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT \quad Q_v = \Delta u$$

$$p = \text{const} : \int \delta Q_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT \quad Q_p = \Delta h$$

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

$$C = \frac{\partial Q}{\partial T}$$

$$C_v = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

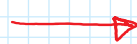
$$C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$$

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

$$C_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p$$

$$\underline{Q = C \cdot \Delta T}$$

V = const  
Temperaturänderung

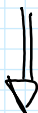


p = const  
Temperaturänderung  
+ Volumenarbeit

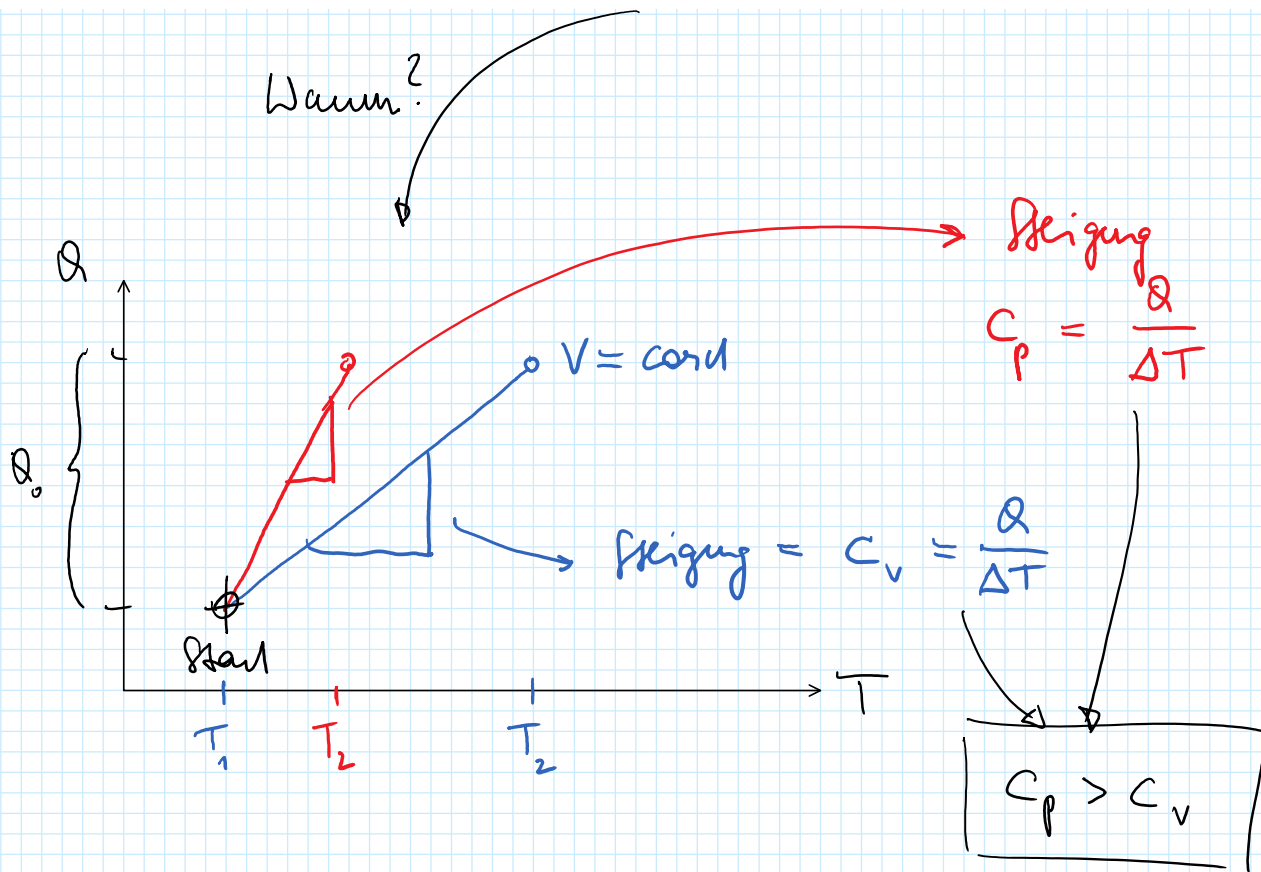
"Zusatzarbeit erperformt"



$\Delta T$  muss gleich sein  
als bei  $V = \text{const}$



$$C_p > C_v$$



bei idealen Gasen:  $C_p - C_v = nR$

$$C_{p,m} - C_{v,m} = R$$