$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

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

$$C_p > C_V$$

Volumenarbeit   kein Volumenarbeit

$$C_p - C_V = nR \quad \text{(ideales Gas)}$$

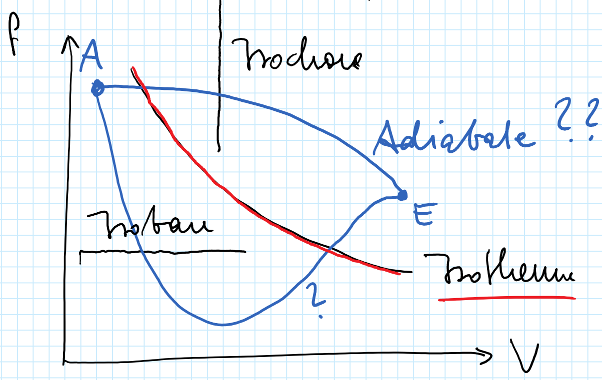
III.5 Adiabatische Vorgänge

$pV = nRT$

$p = \text{const} \Rightarrow$ Isobaren Vorgänge

$V = \text{const} \Rightarrow$ Isochore —"—

$T = \text{const} \Rightarrow$ Isotherme —"—



$p \sim \frac{1}{V}$

Erweiterung: $p \neq \text{const}$
$T \neq \text{const}$
$V \neq \text{const}$

keine Wärmezufuhr/-abfuhr

$\Rightarrow Q = 0$

$\downarrow$

adiabatischer Vorgang

(Exp.: Thermoskanne)

(Anm.: isothermer Prozess
(Exp.: Wasserbad))

isotherm: $T = \text{const} \rightarrow dT = 0$

adiabatisch: $\delta Q = 0$

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1. \text{HS})$$

$$dU = \delta W$$

$$\underbrace{dU}_{\text{Änderung der inneren Energie}} = \underbrace{-p\,dV}_{\text{Arbeit}}$$

Kompression: $dV < 0$

$dU > 0$

(Temperatur steigt)

Expansion: $dV > 0 \rightarrow dU < 0$

Temperatur sinkt

(Spraydose)

ideales Gas: $\longrightarrow$ U hängt nur von T ab

$$U_m = \underbrace{U_m(T=0)}_{\text{const}} + \tfrac{3}{2} RT \quad (\text{Atom})$$

(reales Gas: Wechselwirkungen!)

$\boxed{\text{isotherme Prozesse}}$

$T = \text{const} \Rightarrow U = \text{const}$

$dU = 0$

1. HS: $dU = \delta Q + \delta W$

$\delta Q = -\delta W$

$\delta Q = p\,dV$ Wärme wird vollständig in Arbeit verwandelt

$T = \text{const} \longrightarrow pV = nRT = \text{const}$

$\boxed{p \sim \frac{1}{V}}$ Boyle$^{\text{sches}}$ Gesetz

$\boxed{\text{adiabatische Prozesse}}$ $Q = 0 \longrightarrow p(V) = ?$

$dU = -p\,dV$

$$c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

ideales Gas : $U = U(T)$

$\rightarrow C_v = \frac{dU}{dT} \longrightarrow dU = C_v \, dT$

$-p\,dV = C_v\,dT$

$pV = nRT \longrightarrow p = \frac{nRT}{V}$

$C_v\,dT = -\frac{nRT}{V}\,dV$

$C_v \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V}$

$C_v \ln T = -nR \ln V + \text{const}$

$C_v \ln T + nR \ln V = \text{const}$

$\longleftarrow r \cdot \ln x = \ln(x^r)$

$\ln\left(T^{C_v}\right) + \ln\left(V^{nR}\right) = \text{const}$

$\longleftarrow \ln x + \ln y = \ln(xy)$

$\ln\left(T^{C_v} \cdot V^{nR}\right) = \text{const}$

ideales Gas: $C_p - C_v = nR$

$\ln\left(T^{C_v} \cdot V^{C_p - C_v}\right) = \text{const}$

$T^{C_v} \cdot V^{C_p - C_v} = \text{const} \qquad \Big| \sqrt[C_v]{}$

$T^{\frac{C_v}{C_v}} \cdot V^{\frac{C_p - C_v}{C_v}} = \text{const}$

$T \cdot V^{\frac{C_p}{C_v} - 1} = \text{const}$

"Adiabatenexponent"

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

$T \cdot V^{\varkappa - 1} = \text{const}$

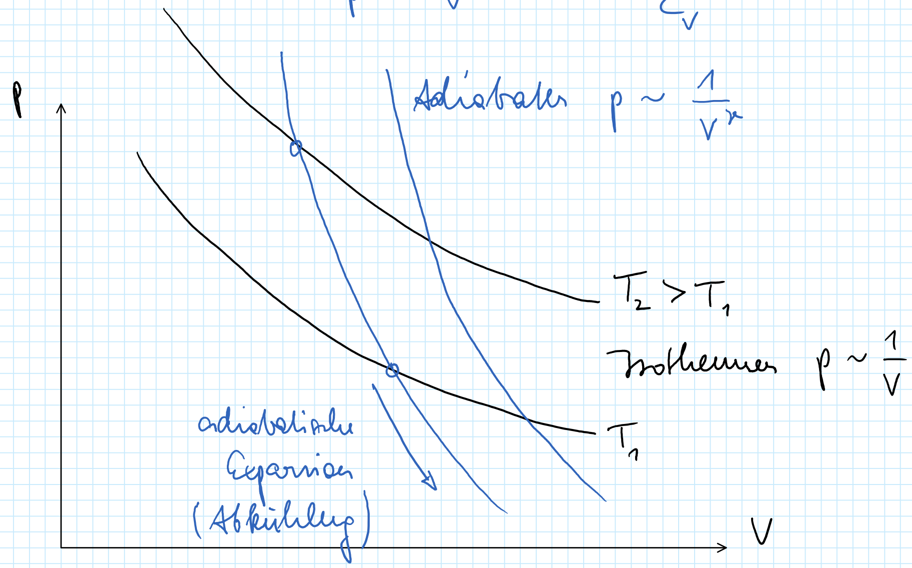
$$T = \frac{pV}{nR}$$

$$p \cdot V \cdot V^{\varkappa - 1} = \text{const}$$

$$p \cdot V^{\varkappa} = \text{const}$$

$$\boxed{p \sim \frac{1}{V^{\varkappa}}}$$ Adiabate

$$C_p > C_V \longrightarrow \varkappa = \frac{C_p}{C_V} > 1$$



Adiabaten verlaufen immer steiler als Isothermen im p(V) Diagramm

<u>Beispiel</u>: einatomiges ideales Gas

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

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

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = \underline{C_{V,m} = \frac{3}{2} R}$$

$$C_p - C_V = nR \quad | :n$$

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

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R$$

$$C_{p,m} = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

$$\varkappa = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} \longrightarrow \boxed{\varkappa = \frac{5}{3}}$$

$$\varkappa = 1,\dot{6}$$

für dieselbe Stoffmenge

$$S_1 \longrightarrow S_2$$

$$p_1,\ V_1 \qquad\qquad p_2,\ V_2 = 2V_1$$

isotherm: $pV = \text{const} \quad (= nRT)$

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_1}{2V_1} = \frac{1}{2}$$

$$\underline{p_2 = \frac{p_1}{2} = 0,5 \cdot p_1}$$

adiabatisch: $pV^{\varkappa} = \text{const}$

$$p \cdot V^{\frac{5}{3}} = \text{const}$$

$$p_1 V_1^{\frac{5}{3}} = p_2 V_2^{\frac{5}{3}}$$

$V_2 = 2V_1$: $\quad p_1 V_1^{5/3} = p_2 \cdot 2^{5/3} \cdot V_1^{5/3}$

$$p_1 = p_2 \cdot 2^{5/3}$$

$$p_2 = 2^{-\frac{5}{3}} \cdot p_1 = \underline{0,315\ p_1}$$

$\Downarrow$

Druckabfall ist stärker

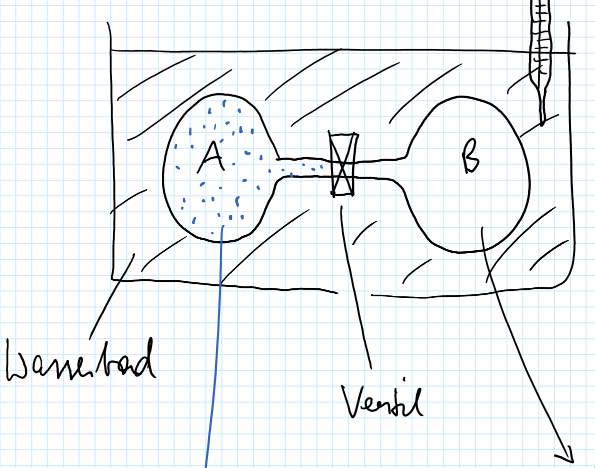
als kein isothermer Prozess

III . 6 Joule'sches Experiment

Frage: Wie ändert sich U mit V ?

Messung: ΔU bei isothermer Expansion

Thermometer



Vakuum

Experiment:
Öffnen des Ventils
→ Gas strömt nach B

⇒ Messung von T
vorher / nachher

Gas unter hohem Druck
($p = 2.2$ MPa ≈ 22 atm)

kein Temperaturänderung!

Erklärung von Joule:

$W = 0$

$T = \text{const}$ $\qquad (Q = 0)$

$dU = 0$

$$\boxed{dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT}$$

$= 0$ $\qquad\qquad$ $= 0$

$=0$ $\qquad\qquad$ $=0$

$$\Downarrow$$

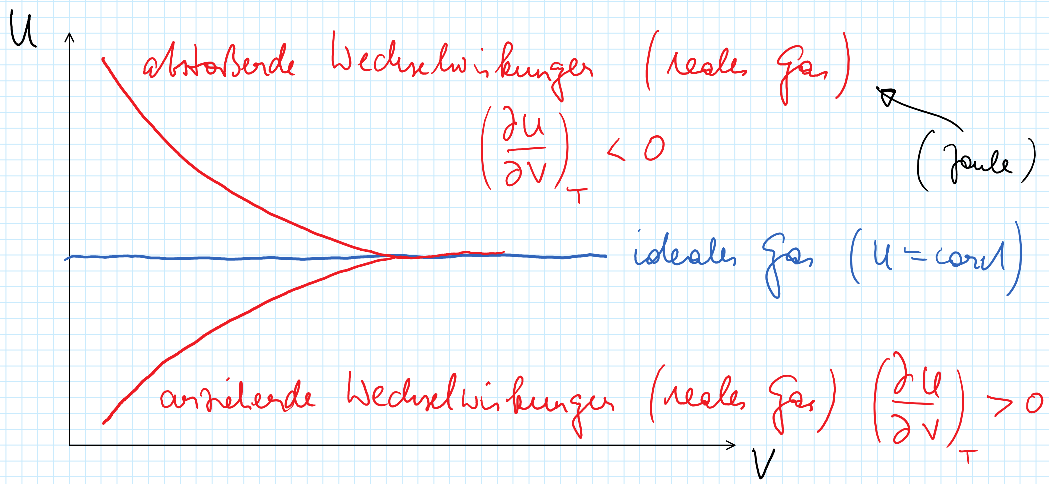
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0 \qquad dV \neq 0 \text{ (Expansion)}$$

$$\Downarrow$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \Longrightarrow U \text{ ist unabhängig von } V!$$

$$\downarrow$$

gilt nur bei idealen Gasen! (U hängt nur von T ab)



reales Gas: anziehende / abstoßende Wechselwirkungen

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

ändert sich

III.7 Thermochemie

→ exotherm (Wärme entsteht) $\qquad \Delta H < 0$

→ endotherm (Wärme wird aufgenommen) $\qquad \Delta H > 0$

$\boxed{\text{Standardenthalpie } \Delta H^{\ominus}}$

ΔH im "Standardzustand"
(d.h. reine Form der Substanz)
($p = 1$ bar)

meistens $T = 25\,°C$ (Normtemperatur)
(aber nicht unbedingt ⟶ Temperatur angeben)

Anm.: Standardbildungsenthalpie ≠ Standardenthalpie !

↓

(Bildung einer Substanz)
(im stabilsten Zustand
per Def. = Null)

Beispiel: H_2O
(Tabellen)

$\Delta_s H^{\ominus}(0\,°C) = 6{,}008\ \frac{kJ}{mol}$ für $H_2O(s)$ (Schmelzenthalpie)

H_2O (solid) ≙ Eis
fest

$\Delta_k H^{\ominus}(25\,°C) = -285{,}83\ \frac{kJ}{mol}$ für $H_2O(\ell)$ (Kristallisationsenthalpie)

exotherm

Standardbedingungen $\quad \Delta_k H^{\ominus}(25\,°C) = \Delta_k H^{\ominus}$

$\Delta_s H^{\ominus}(25\,°C) \Rightarrow$ undefiniert !
für $H_2O(s)$

bei $25\,°C$ und 1 bar
gibt es kein $H_2O(s)$!!