

Ideales u. reales Gas

① Erklären Sie, wie man die von-der-Weals-Gleichung aus der Gleichung der idealen Gase erhält (konzeptuell)

② Ideales Gas $pV = nRT$ = $\hat{n} k_B T$

$$\hookrightarrow p \bar{V} = p \frac{V}{n} = RT$$

\hat{V} molare Volumen

Von-der-Weals-Gas $\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right) \left(\frac{V}{n} - b\right) = RT$

$$p \cdot \bar{V} = RT \quad (\text{id gas})$$

$$\left(p + \frac{a}{\bar{V}^2}\right) (\bar{V} - b) = RT \quad (\text{vdW gas})$$

- reale Gase nehmen Platz ein und deswegen ist Volumen effektiver kleiner

$$\bar{V} \rightarrow \bar{V} - b$$

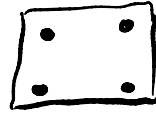
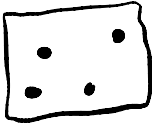
ideales Gas

vdW-Gas



- Druck in realen Gasen kann höher/tiefere sein, weil die Gas-Moleküle attraktiv oder repulsiv wechselwirken können

neutrales Gas: O_2 geladenes Gas: O_2^-



Nullter Hauptsatz

① Beschreiben Sie den nullten Hauptsatz.

Drei Systeme A, B, C mit Temperaturen T_A, T_B, T_C

Wenn A und B im GGW sind und B und C auch im GGW sind, dann sind auch A und C im GGW.

$$T_A = T_B \text{ und } T_B = T_C \Rightarrow T_A = T_C$$

Boyle's law

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{pV}{n} \right) = \lim_{p \rightarrow 0} (p\bar{V}) = \text{const} = f(T)$$

eine Funktion \hat{J}
von der Temperatur, aber
nicht von V, p, n

Boyle's law \leftrightarrow idealen Gas \leftrightarrow konstante R

ideale Gase $p\bar{V} = RT$

gelten in Näherung $p \rightarrow 0$

$$\lim_{p \rightarrow 0} (p\bar{V}) = f(T) = \text{konstant}$$

\rightarrow Festlegen auf Temperaturskala \rightarrow Kelvin-Skala
(Wie baut man ein Thermometer / Temperaturskala?)

- eine Funktion der Temperatur $f(T)$

- zwei Referenzpunkte

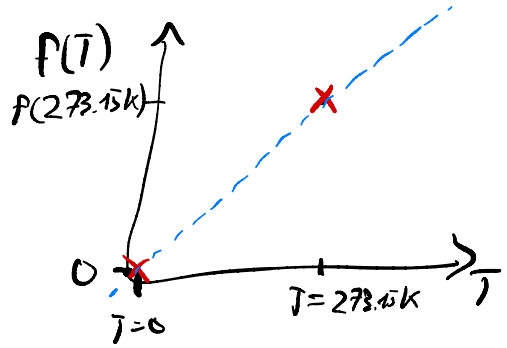
\hookrightarrow Kelvin: 0-Punkt und Tripelpunkt von H_2O

bei 273.15K

$$\lim_{p \rightarrow 0} (p\bar{V}) \Big|_{T=0} = 0 = f(0 \text{ K}) \quad \times$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} (p\bar{V}) \Big|_{T=273.15 \text{ K}} = f(273.15 \text{ K}) \quad \times$$

• Interpolation: *linear*



• Kelvin scale $K(T) = m \cdot \hat{T} + c$
 $\hookrightarrow c = 0$

$$= \underbrace{\frac{\lim_{p \rightarrow 0} (p\bar{V}) \Big|_{T=273.15 \text{ K}}}{273.15 \text{ K}}}_{R} \cdot \hat{T}$$

$$= R \cdot \hat{T}$$

[check $K(0) = 0$, $K(273.15 \text{ K}) = \lim_{p \rightarrow 0} (p\bar{V}) \Big|_{T=273.15 \text{ K}}$]

Erster Hauptsatz

In einem Verb: Energieerhaltung

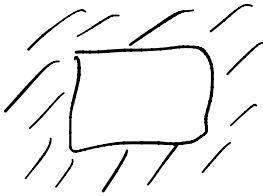
In präziser Formulierung:

Innere Energie eines Systems kann sich ändern durch Wärme oder durch Arbeit

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

Systeme

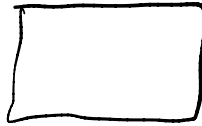
isoliert



→ kein Energieaustausch
kein Materieaustausch

1. HS $dU = 0$

geschlossen



→ Energieaustausch

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

offen



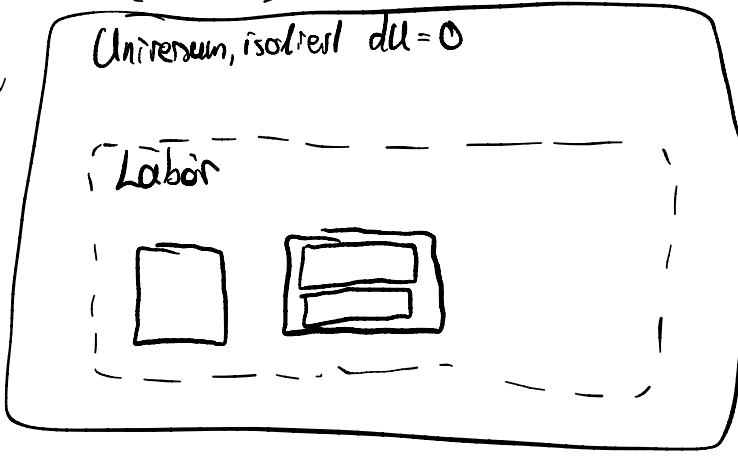
→ Energie- und
Materieaustausch

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

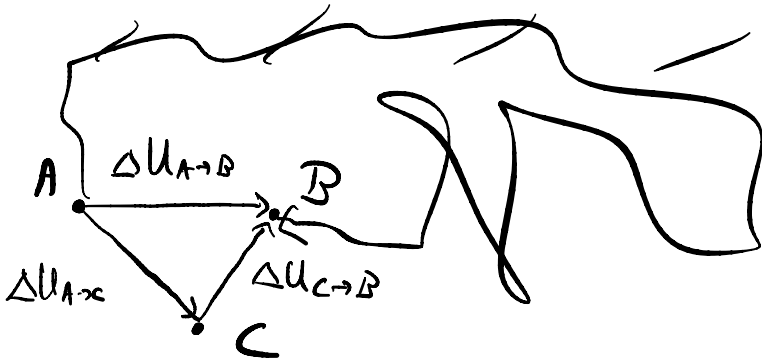
$$+ \sum_i \mu_i dn_i$$

↳ chemische Arbeit

Geschichtelte Systeme



③



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

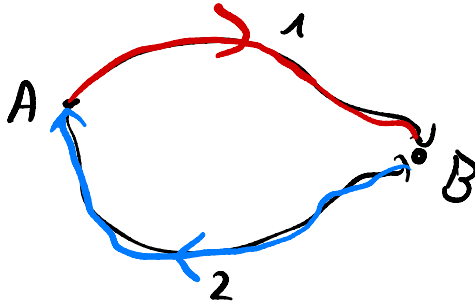
→ U ist eine Zustandsfunktion

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

④ Angenommen U wäre keine Zustandsfunktion
⇒ es existieren Zustände A, B und

2 ei Prozesse 1, 2, sodass

$$\Delta U_{1, A \rightarrow B} > \Delta U_{2, A \rightarrow B}$$



$$\begin{aligned}\Delta U_{A \rightarrow B \rightarrow A} &= \Delta U_{1, A \rightarrow B} + \Delta U_{2, B \rightarrow A} \\ &= \Delta U_{1, A \rightarrow B} - \Delta U_{2, A \rightarrow B} > 0\end{aligned}$$

⑤ Ja, unabhängig vom Weg.

Wärme & Wärmekapazitäten

Prozess	Wärme
Isochor $dV=0$	$\delta q := C_v dT$ $q = C_v \Delta T$
Isobar $dp=0$	$\delta q := C_p dT$ $q = C_p \Delta T$
Adiabatisch $\delta q=0$	$\delta q := 0$

(Werte C_v, C_p unabhängig von Temperatur)

- ideale Gase

$$C_p - C_v = \underbrace{nR}_{>0}$$

- - bei konstantem Volumen geht alle Wärme in eine Erhöhung der Temperatur
- bei konstantem Druck geht die Wärme teils in Volumenausdehnung, teils in Erhöhung der Temperatur

- Wärmekapazität hängt von der Anzahl Freiheitsgrade f ab

$$C_V = \frac{f}{2} nR, \quad C_P = \left(1 + \frac{f}{2}\right) nR$$

- Freiheitsgrade $f =$

+ translatorischen FG + vibratorischen FG
+ rotationel FG

→ monoatomisch: $f = 3$ (translatorisch)

→ diatomisch: $f = \begin{cases} 3 & T \leq 100\text{K} \\ 3+2 & 100\text{K} \leq T \leq 1500\text{K} \\ 3+2+2 & 1500\text{K} \leq T \end{cases}$

⑤ Diatomic Oxygen at 200 Kelvin

$$\Rightarrow f = 5 \Rightarrow C_V = \frac{5}{2} nR$$

$$C_P = \frac{7}{2} nR$$

⑥ Monoatomie $\Rightarrow f = 3 \Rightarrow C_V = \frac{3}{2} nR$

④ $N_2 \rightarrow$ diatomic, $\sim 150\text{K} \Rightarrow f = 5$

$$C_V = \frac{5}{2} nR$$

Enthalpie

Enthalpie H : • praktischer bei konstantem Druck

• ist eine Zustandsfunktion

② 1st law: $du = \delta w + \delta q$

$$= \delta q - p dV$$

$$\times d(U + pV)$$

$$\hookrightarrow \delta q = dU + p dV + V dp$$

0 (isobar)

$$= dU + d(pV)$$

$$= d(U + pV)$$

$$= dH$$

- bei konstantem Druck

$$dH = \delta q$$

- bei konstantem Volumen

$$dU = \delta q - \underbrace{pdV}_{=0} = \delta q$$

Adiabatische Prozesse

definiert als $q=0$

Adiabatenkonstante $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$

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

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

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

bsp: adiab. Prozess, der $V_1, p_1, T_1 \rightarrow V_2, p_2, T_2$

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

$$\Rightarrow p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma$$

Arbeit

$$\delta w = -p dV = -p_1 \left(\frac{V_1}{V} \right)^\gamma dV$$

$$w = -\int p dV = \dots = C_V \Delta T$$

$$u = w + q = C_V \Delta T$$