

## Reale Gase

- van der Waals-Gleichung
- Virial-Ansatz
- Kritische Größen

## Erster Hauptsatz der Thermodynamik

- Kleiner Einschub:  
Rechnen mit Funktionen zweier Variablen
- Wärme, Arbeit und die Erhaltung der Energie
  - Grundlagen
  - Der Erste Hauptsatz

# Zusammenfassung

---

## Phänomenologische Thermodynamik

- Unterteilung der betrachteten Welt in System und Umgebung

## Thermodynamisches System:

- Teil des Universums, durch wirkliche oder gedachte Wände gegen die Umgebung abgegrenzt
- Unterscheidung in offenes, geschlossenes, adiabatisches und abgeschlossenes System
- Unterscheidung in homogene und heterogene Systeme

## Thermodynamisches Gleichgewicht:

- Zustandsgrößen in einem System ändern sich nicht.
- Es läuft kein chemischer oder physikalischer Prozess (mehr) ab.
- Es herrscht eine einheitliche Temperatur im ganzen System
  
- Es kann ein **thermisches Gleichgewicht** (einheitliche Temperatur) erreicht werden ohne dass ein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht wird.

# Zusammenfassung

---

## Nullter Hauptsatz der Thermodynamik:

• Befinden sich zwei Körper hinreichend lange im thermischen Kontakt, besteht thermisches Gleichgewicht und sie besitzen eine gemeinsame Eigenschaft, die als Temperatur bezeichnet wird.

• Stehen zwei Systeme mit einem dritten im Gleichgewicht, so stehen sie auch untereinander im Gleichgewicht.

- Wärme : Energie der ungeordneten Bewegung der Atome und Moleküle der Stoffe.
- Fluss von **Wärme Q** zwischen zwei Körpern A und B = Übergang von Energie, der sich als Summe von Energieübertragungen durch **Stöße zwischen den Teilchen** der Körper A und B an der **Berührungsfläche (thermische Kontakt)** vollzieht.
- Die **mittlere kinetische Energie** der Teilchen auf einer Seite der Grenzfläche muss größer als auf der anderen Seite der Grenzfläche sein.
- **Wärme fließt vom wärmeren zum kälteren Körper**
- Der Wärmefluss ist null, wenn die Temperatur beider Körper gleich ist.

# Zusammenfassung

---

## Wärmekapazität

- Zufuhr von Wärme  $Q$  zu einem System: Erhöhung seiner Temperatur von  $T_1$  auf  $T_2$ .

$$Q = C \cdot (T_2 - T_1) = C \Delta T$$

- Proportionalitätsfaktor  $C$  (Wärmekapazität) ist in der Regel nur für kleine Intervalle  $\Delta T$  von der Temperatur unabhängig.
- Allgemein gilt:

$$dQ = C(T) dT$$

## Spezifische Wärmekapazitäten

- Bei homogenen Systemen: Bezug der Wärmekapazität auf die Masseneinheit.

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

## Molare Wärmekapazität reiner Stoffe

Definition:

molare Wärmekapazität  $C_m$ :  $C_m \equiv c \cdot M$

# Zusammenfassung

---

## Definition des idealen Gaszustands:

- Das ideale Gas ist ein Grenzzustand, es besitzt kein Eigenvolumen und es existiert keine Wechselwirkung der Moleküle untereinander
- Ein Gas nähert sich um so mehr dem idealen Zustand an, um so schwerer es unter Normaldruck (101325 Pa) zu verflüssigen ist, d.h. umso tiefer sein Siedepunkt liegt:
- Oder umso niedriger der Druck ist (Wechselwirkungen werden geringer)

## Ideales Gasgesetz

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

# Zusammenfassung

---

Zur Beschreibung realer Gase reicht das ideale Gasgesetz **nicht** aus, denn es berücksichtigt nicht:

- 1) Eigenvolumina der Moleküle
- 2) Wechselwirkungen zwischen den Molekülen

- Bei **hohen Temperaturen** spielen die Wechselwirkungen keine Rolle, jedoch die **Eigenvolumina der Moleküle**  $\Rightarrow$  Man benötigt einen höheren Druck, um das Gas zu komprimieren
- Bei **tiefen Temperaturen** und **kleinem Druck: Anziehende Wechselwirkungen** zwischen den Teilchen machen sich bemerkbar  $\Rightarrow$  Man benötigt weniger Druck für eine Kompression, das Gas lässt sich stärker komprimieren
- Bei **tiefen Temperaturen** und **höherem Druck** wirken wieder die Eigenvolumina der Moleküle (repulsive Kräfte)

# Zusammenfassung

---

- Zwischen Gasteilchen im Abstand  $r$  bestehen
- Anziehungskräfte  $F_{\text{an}} \sim 1/r^6$
- Abstoßungskräfte  $F_{\text{ab}} \sim 1/r^{12}$
  
- Bei der **Boyle-Temperatur** kompensieren sich gerade beide Kräfte. Das reale Gas zeigt annähernd ideales Verhalten.
  
- Dies ist eine stoffspezifische Größe.

## Korrektur der Idealen Gasgleichung:

Van der Waals-Gleichung:

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

mit  $a, b$  = van der Waals-Konstanten (stoffspezifische Größen)

# Zusammenfassung

---

## **Van der Waals-Gleichung:**

- beschreibt das  $p, V, T$ -Verhalten eines reinen Gases bei hohen Drücken wesentlich besser als das ideale Gasgesetz.
- Genauigkeit ist umso besser, je höher die Temperatur des Stoffes über seiner kritischen Temperatur liegt.
- Bei geeigneter Interpretation der berechneten Isothermen: sinnvolle Beschreibung des flüssig/gasförmig-Zweiphasenbereich

## **Bedeutung der van der Waals-Konstanten:**

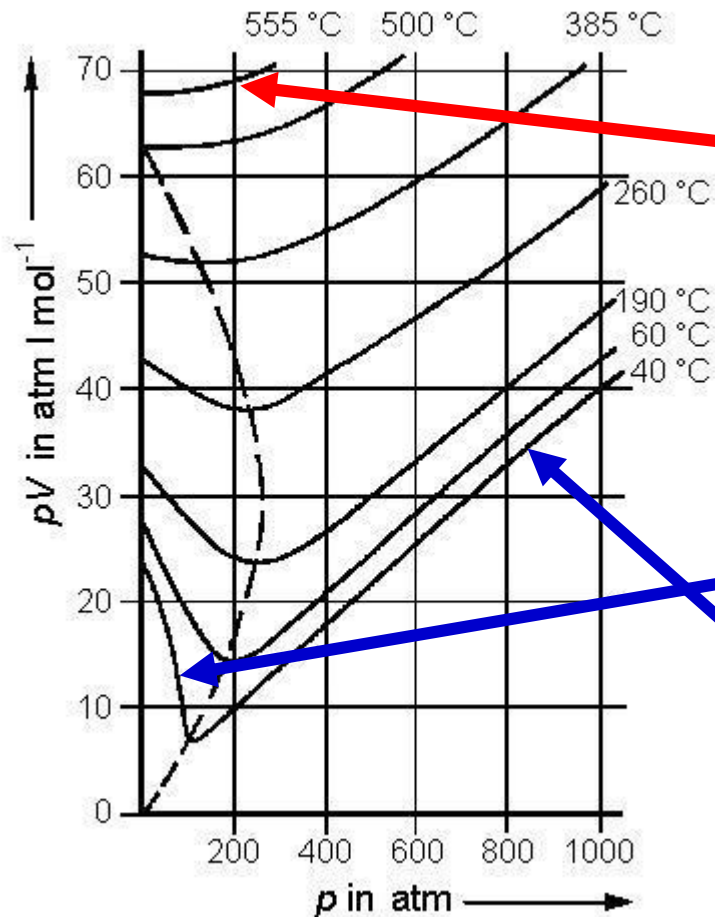
- Ausgehend vom idealen Gasgesetz wird ein „Ausschlussvolumen“  $n \cdot b$  berücksichtigt („Eigenvolumen“ eines Teilchens multipliziert mit  $n \cdot N_A$ )

$$p = \frac{n R T}{V - n b}$$

- Beziehung beschreibt ein Gas, dessen Teilchen **abstoßende** Wechselwirkungen bei sehr geringen Abständen zeigen.
- Man kann aus  $b$  den **Teilchendurchmesser** zu bestimmen.



# van-der-Waalssche Zustandsgleichung



- Bei **hohen Temperaturen** spielen die Wechselwirkungen keine Rolle, jedoch die **Eigenvolumina der Moleküle** ⇒ Man benötigt einen höheren Druck, um das Gas zu komprimieren
- Bei **tiefen Temperaturen** und **kleinem Druck**: **Anziehende Wechselwirkungen** zwischen den Teilchen machen sich bemerkbar ⇒ Man benötigt weniger Druck für eine Kompression, das Gas lässt sich stärker komprimieren
- Bei **tiefen Temperaturen** und **höherem Druck** wirken wieder die Eigenvolumina der Moleküle (repulsive Kräfte)

K.-H. Näser, Physikalische Chemie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1976

pV- p-Isothermen von CO<sub>2</sub> bei verschiedenen Temperaturen.

# Reale Gase

---

## Bedeutung der van der Waals-Konstanten:

- Die zusätzliche Berücksichtigung anziehender Wechselwirkungen bei etwas größeren Teilchenabständen führt zu einer Druckreduzierung, die proportional zum Quadrat der Teilchendichte ( $N/V$ ) bzw. zur molaren Teilchenkonzentration ( $n/V$ ) ist:

$$p = \frac{n R T}{V - n b} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \quad (12)$$

Umformung ergibt die o.g. Form der van der Waals-Gleichung (Übungsaufgabe)

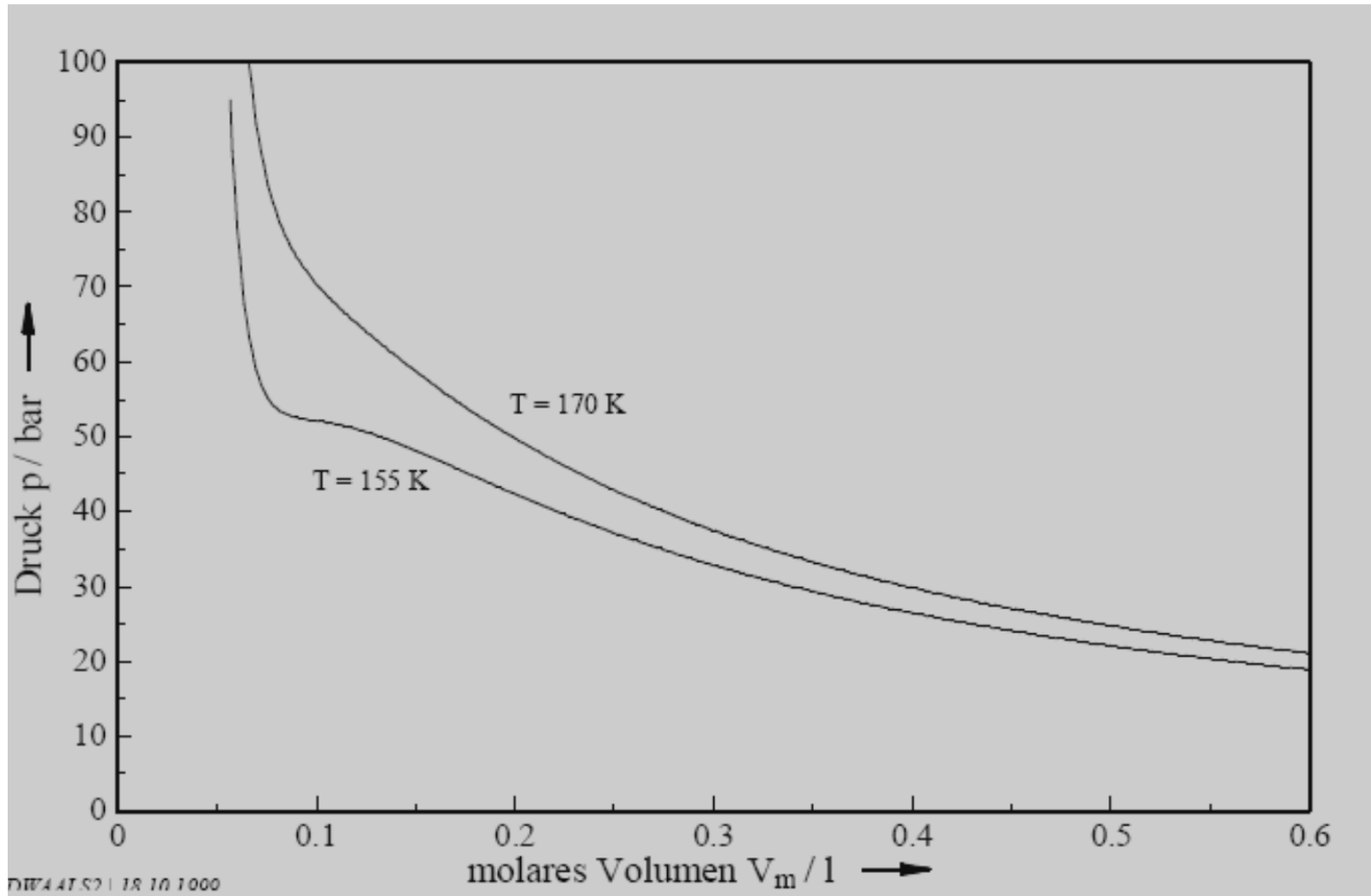
Beispiele zu van der Waals-Konstanten:

Gas	$a / \text{l}^2 \text{ bar mol}^{-2}$	$b / \text{l mol}^{-1}$
Helium	0,034	0,024
Wasserstoff	0,246	0,027
Sauerstoff	1,374	0,032
Ammoniak	4,21	0,037

:

# Reale Gase

Graphische Darstellung der van-der-Waals-Gleichung für 1 mol Sauerstoff:

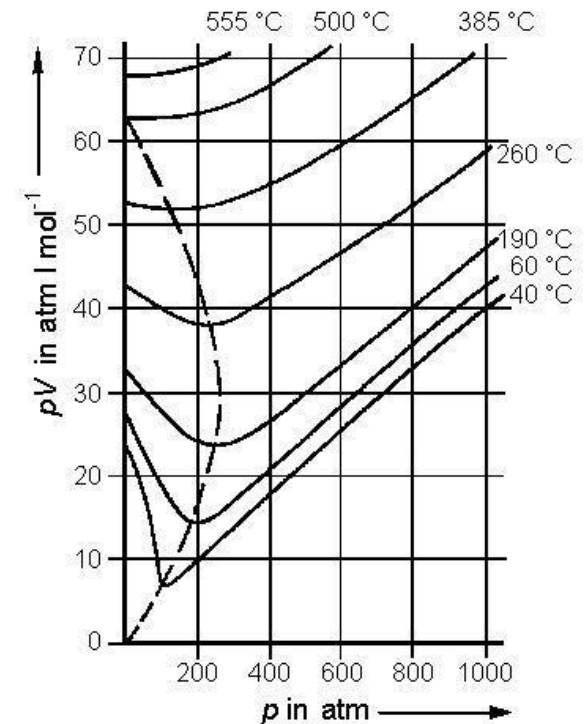


# Virialansatz

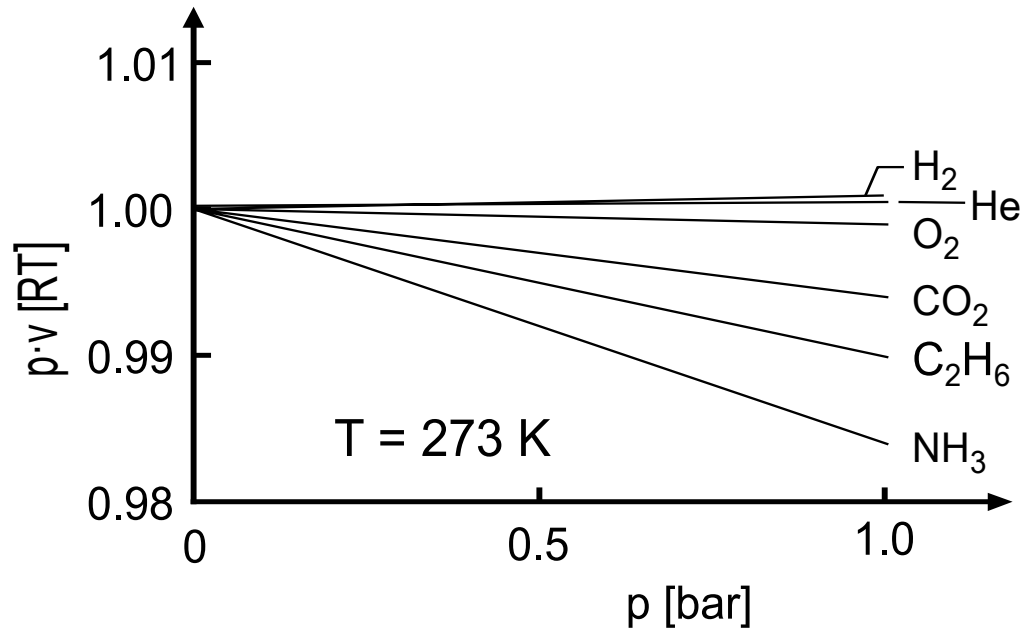
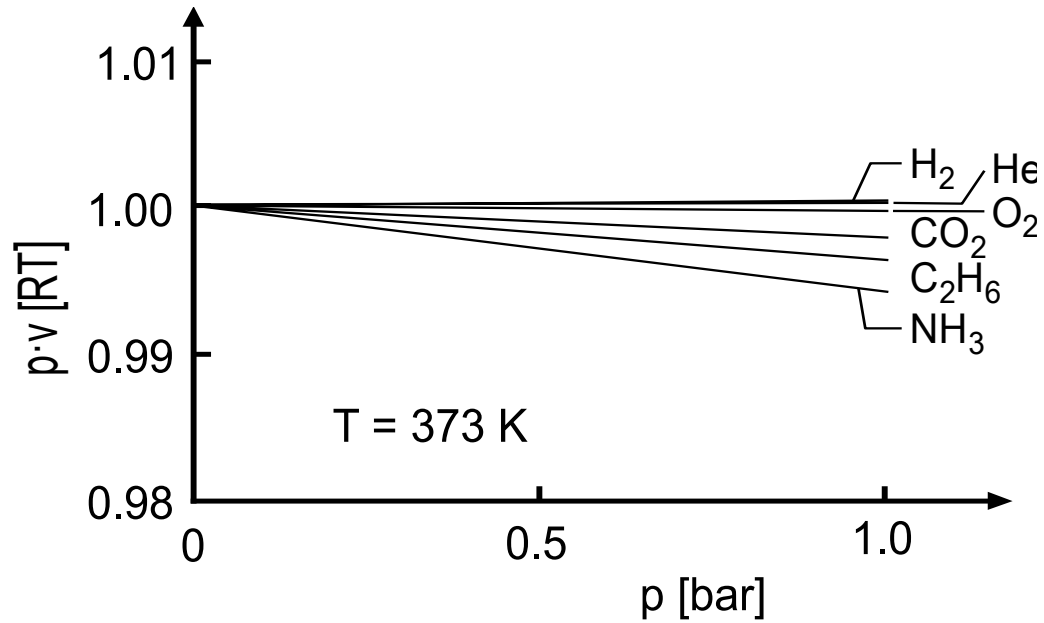
- Produkt  $p \cdot V$  bei konstanter Temperatur:
- Nur für ideale Gase wirklich konstant.

Bei realen Gasen vom Druck abhängig.

- Für nicht zu hohe Drücke (um Atmosphärendruck): Funktion  $pV(p)$  nahezu linear.
- Für höhere Drücke: je nach Art des Gases und gewählter Temperatur komplizierterer Verlauf, der vor allem durch ein Minimum bei mittleren Drücken und tieferen Temperaturen gekennzeichnet ist.
- Analytische Darstellung dieser Kurve durch eine unendliche Reihenentwicklung nach Potenzen von  $p$  bzw.  $1/V_m$  „Virialansatz“



# Virialansatz



*$pV_m$ - $p$ -Isothermen einiger realer Gase bei 273 K und 373 K;  $v$  ist hier das Molvolumen  $V_m$*

# Virialansatz

$$pV = nRT \Leftrightarrow pV_m = RT \text{ (ideales Gas)} \quad (7)$$

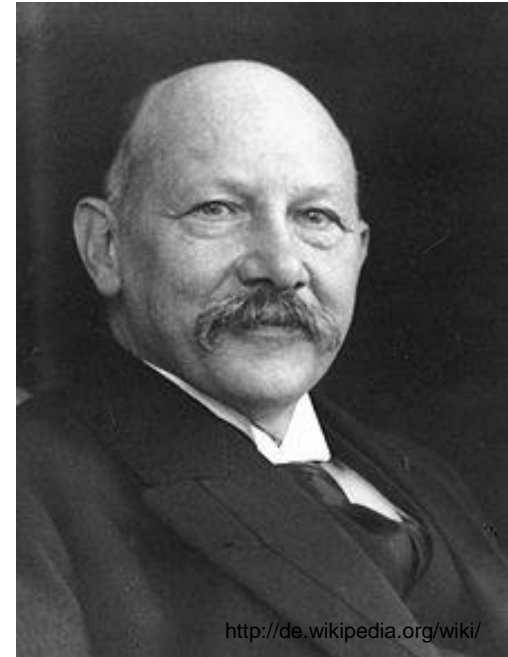
*Virialgleichung*: 1911 Kamerlingh - Onnes:

$$pV_m = RT + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots \quad (13)$$

*bzw. alternative Darstellung*:

$$pV_m = RT \left( 1 + B \frac{p}{RT} + C' \left( \frac{p}{RT} \right)^2 + D' \left( \frac{p}{RT} \right)^3 + \dots \right) \quad (14) \Leftrightarrow$$

$$pV_m = RT \left( 1 + B \frac{1}{V_m} + C' \frac{1}{V_m^2} + D' \frac{1}{V_m^3} + \dots \right) \quad (15)$$



*Heike Kamerlingh Onnes*

1853-1926

Mit

B, C, D (bzw. C', D') usw. : empirisch bestimmte Konstanten "Virialkoeffizienten"

# Virialansatz

## Virialkoeffizienten

- unabhängig vom Druck , aber abhängig von der Temperatur
- hängen von intermolekularen Wechselwirkungen ab.

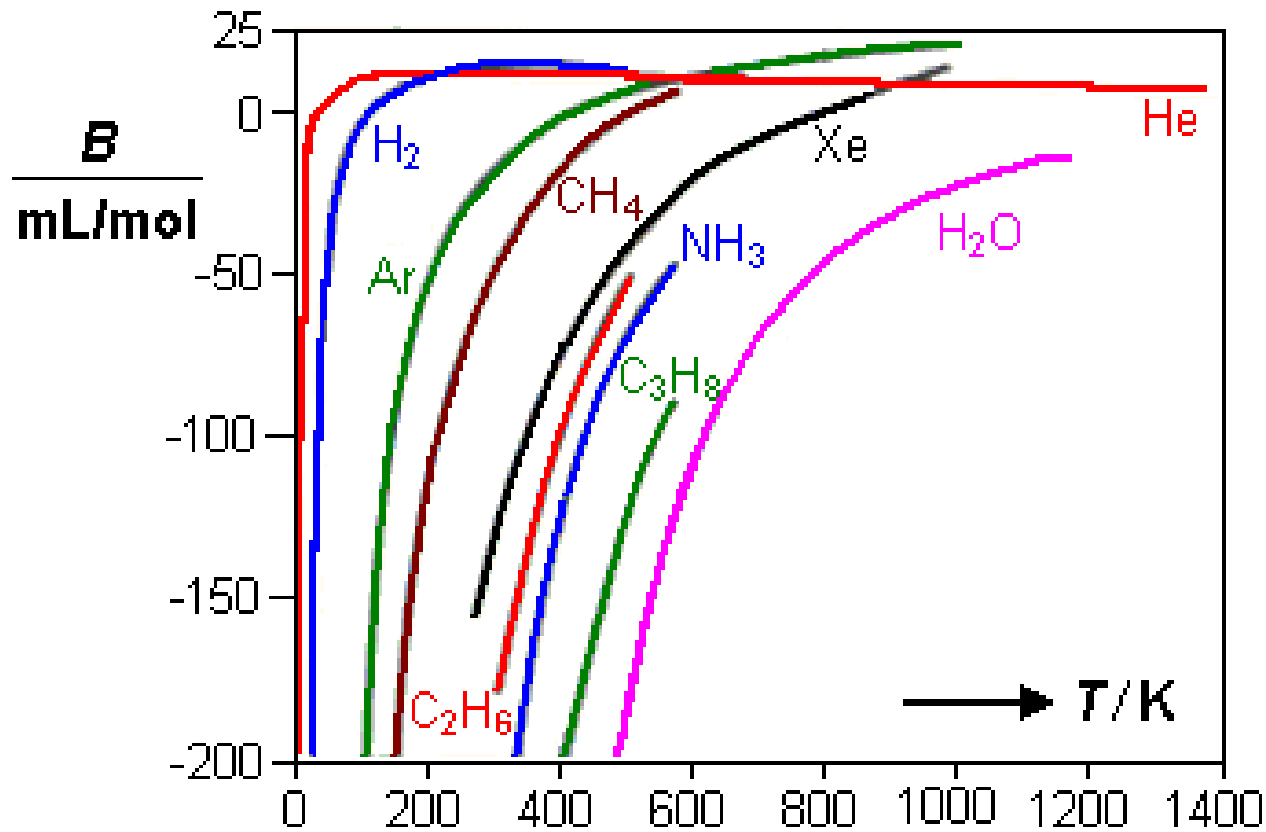
**Tabelle:** Koeffizienten  $B(T)$  und  $C(T)$  für verschiedene Gase

Gas	$B / \text{mL mol}^{-1}$	$C / \text{mL}^2 \text{mol}^{-2}$
H <sub>2</sub>	14,1	350
He	11,8	121
N <sub>2</sub>	-4,5	1100
O <sub>2</sub>	-16,1	1200
Ar	-15,8	1160
CO	-8,6	1550

**Tabelle:** Zweiter und dritter Virialkoeffizient für Kohlendioxid

T / K	273,15	298,20	303,05	304,19	305,23	313,25	322,86	348,41	372,92	398,16	412,98	418,20	423,29
B/mLmol-1	-151,18	-86,68	-123,56	-73,68	-119,45	-62,20	-118,37	-55,76	-117,29	-54,02	-110,83	-52,23	-103,52
C/mL <sup>2</sup> mol-2	5608	4429	4931	4154	5160	3623	5112	3044	4902	3084	4987	3046	492

# Virialgleichung



Zweiter Virialkoeffizient  $B(T)$  wichtiger Gase



# Virialansatz

---

## Virialgleichung:

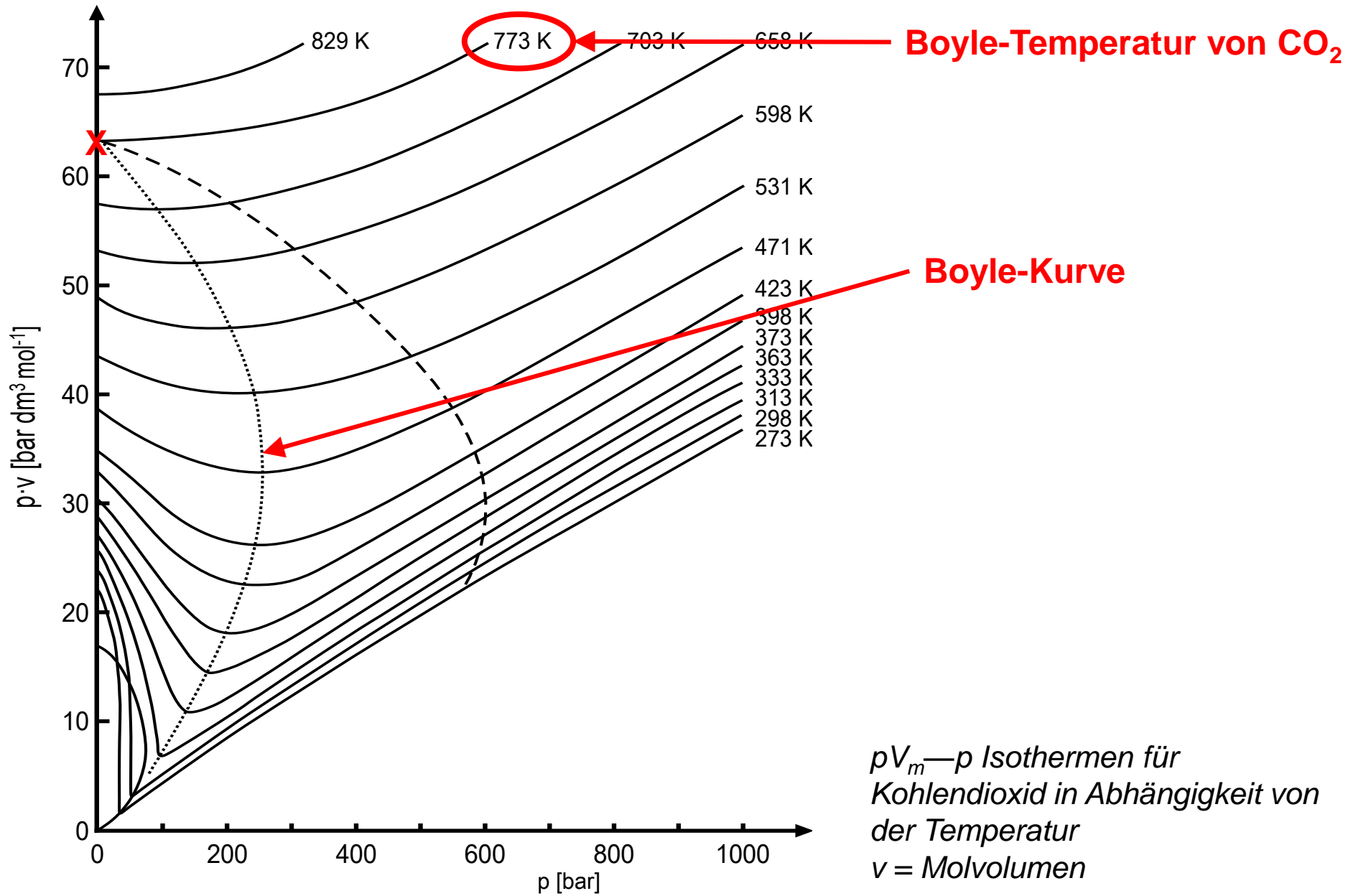
- liefert im Prinzip exakte Ergebnisse für das p,V,T-Verhalten eines Gases

## **Praktisch: Einschränkungen.**

- experimentelle Bestimmung der entsprechenden Koeffizienten und ihre T-Abhängigkeit ist aufwendig und deswegen nur im Fall hoher industrieller Bedeutung vertretbar.
- Es verbleiben immer Ungenauigkeiten, je nachdem bei welcher Potenz die unendliche Reihe abgebrochen wird
- Oft Abbruch nach dem linearen Term B·p
- Bestimmung des 2. Virialkoeffizienten B aus der Steigung der der pV<sub>m</sub>-p-Kurve im Anfangsbereich :

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{d(pV_m)}{dp} \right)_T = B \quad (16)$$

# Virialansatz



# Virialansatz

---

**Verlauf der  $pV_m$ - $p$ -Isothermen über einen größeren Druck- und Temperaturbereich bei einem realen Gas:**

- Kurven durchlaufen ein Minimum (Lage: T-abhängig)
- **Boyle-Temperatur  $T_B$** : Minimum fällt mit dem Druck  $p = 0$  zusammen, und das Boyle-Mariotte'sche Gesetz gilt über einen besonders großen Bereich.

Verbindungsline aller Minima : "Boyle-Kurve",:

trennt zwei prinzipiell unterschiedliche Bereiche:

**Negative Steigung** (Bereich links von der Boyle-Kurve):

- reales Gas kann bei gegebenen Druck stärker komprimiert werden kann als ideales Gas unter den gleichen Bedingungen:
- anziehende (attraktive) Wechselwirkungen überwiegen

**Positive Steigung** bei hohen Drücken:

- reales Gas kann bei gegebenen Druck weniger komprimiert werden kann als ideales Gas unter den gleichen Bedingungen:
- abstoßenden (repulsive) Wechselwirkungen überwiegen.
- Im Minimum der  $pV_m$ - $p$ - Kurve: anziehende und abstoßende Kräfte gleich.

# van-der-Waalssche Zustandsgleichung

---

Van der Waals-Gleichung: Polynom 3. Ordnung von  $V_m$ :

- Umformen von Gl. (46) bzw. (48) mit  $V_m = V/n$

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - a \left( \frac{1}{V_m} \right)^2 \Leftrightarrow$$

$$RT = \left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b)$$

(siehe Übungsaufgabe)

$$0 = -RT + pV_m + \frac{a}{V_m} - bp - \frac{ab}{V_m^2} \Leftrightarrow$$

Multiplizieren mit  $V_m^2$  :

$$0 = -RTV_m^2 + pV_m^3 + aV_m - bpV_m^2 - ab \Leftrightarrow$$

$$0 = pV_m^3 - (RT + bp)V_m^2 + aV_m - ab \Leftrightarrow$$

$$0 = V_m^3 - \frac{(RT + bp)}{p} V_m^2 + \frac{a}{p} V_m - \frac{ab}{p}$$

(17)

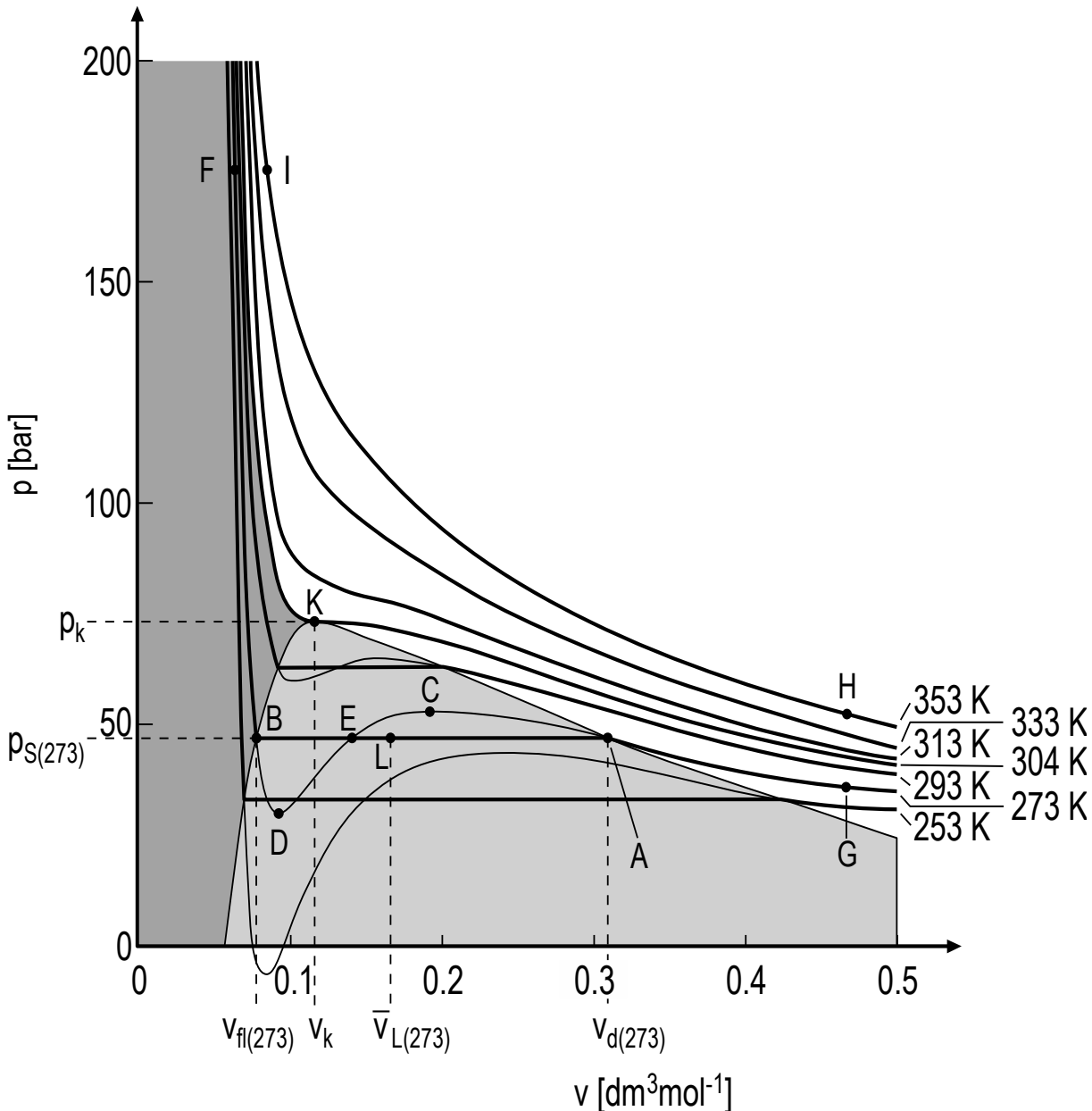
# van-der-Waalssche Zustandsgleichung

---

- Mathematisch-analytische Bedeutung von Gl. (17):
- bei konstanter Temperatur gehören zu einem Wert von  $p$  drei verschiedene Werte von  $V$
- bei hohem  $T$  und kleinem  $V$ : zwei Lösungen komplex ( $\Rightarrow$  ohne physikalischen Sinn),
- bei höherem  $p$  und kleinerem  $T$ : alle drei Lösungen reell

$\Rightarrow$  **Volumen ist nicht mehr eine eindeutige Funktion des Drucks!**

# van-der-Waalssche Zustandsgleichung



*Van-der-Waals-Isothermen für Kohlendioxid*  
 ( $v \equiv V_m$ ;  $a = 3.64 \text{ dm}^6 \text{ bar mol}^{-1}$ ;  
 $b = 0.04267 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).  
 hellgraue Fläche:  
 Zweiphasengebiet, in dem Gas  
 und Flüssigkeit koexistieren.  
 K: kritischer Punkt

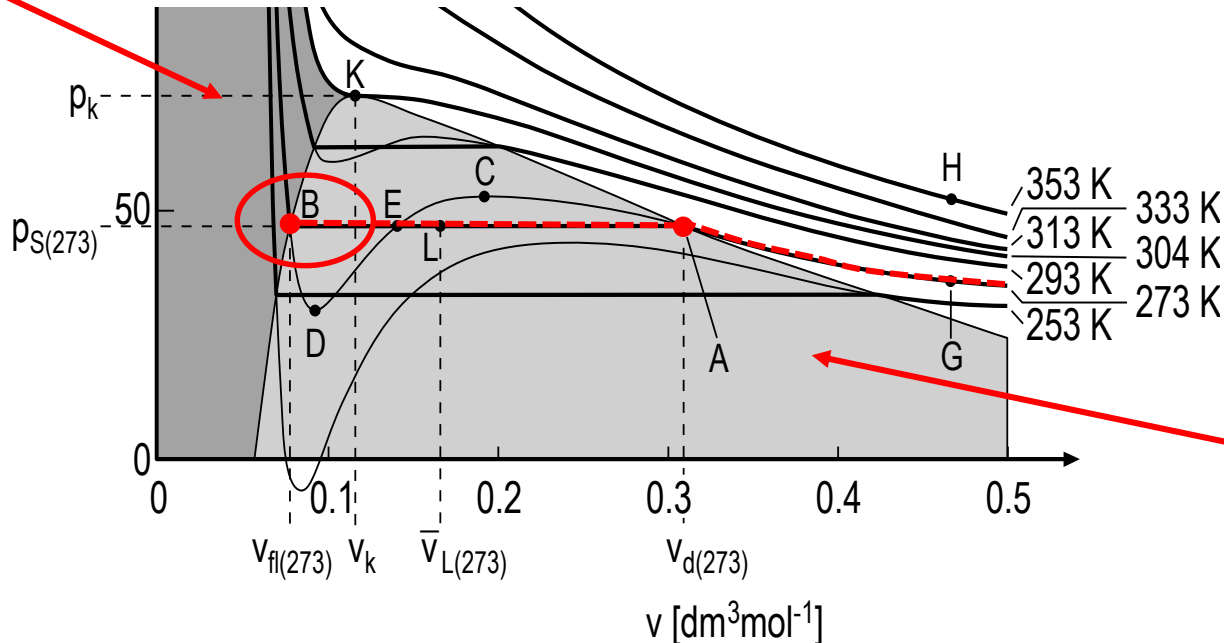


# van-der-Waalssche Zustandsgleichung

## Weitere Kompression:

- Änderung des Verhältnis von flüssiger und dampfförmiger Phase, weitere Druckanstieg
- ⇒ Menge an gebildeter Flüssigkeit nimmt zu, bis nur noch Flüssigkeit vorhanden ist.
- Danach: steiler Anstieg des Druck längs der Isothermen (ab Punkt B), entsprechend der sehr geringen Kompressibilität der Flüssigkeit.

Dunkelgrau:  
Nur flüssige  
Phase



Hellgrau:  
Zwei-Phasen-Gebiet

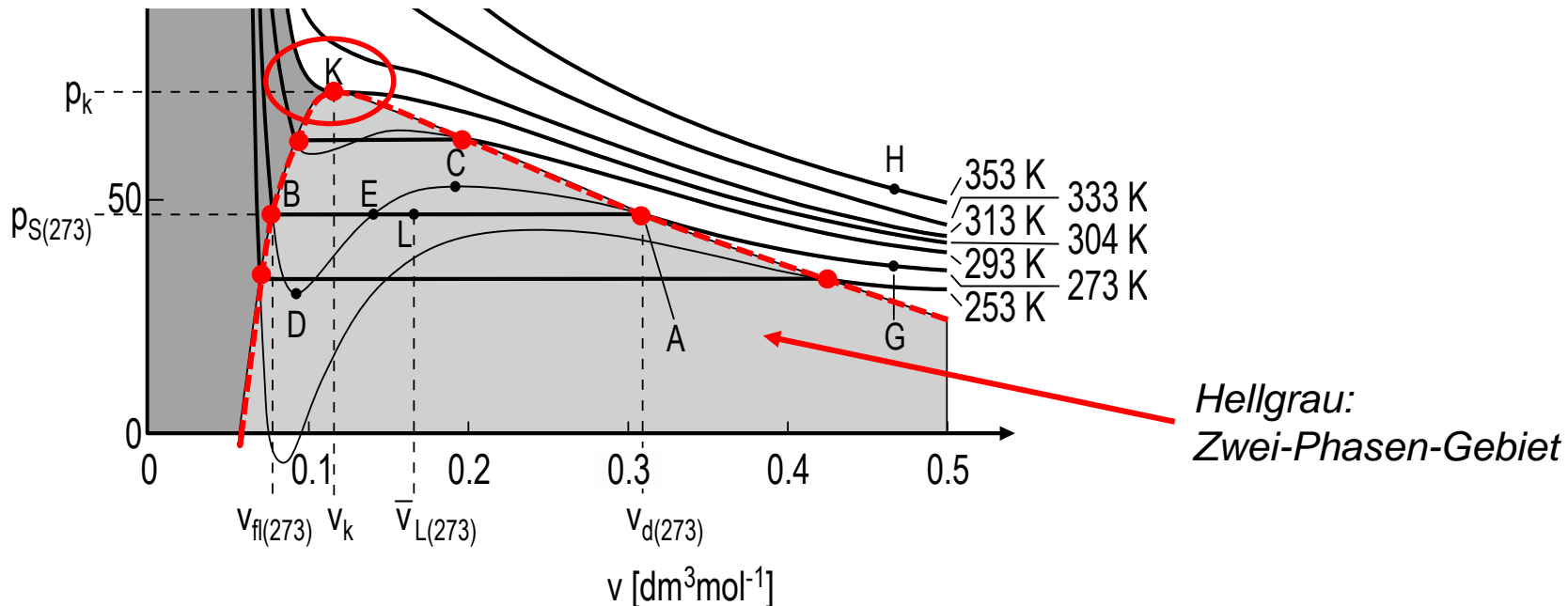


# Kritischer Punkt

- Verbindung der Punkte A und B bei verschiedenen Isothermen
- „Grenzkurve“, die Zwei-Phasen-Zustandsgebiet begrenzt.

Im Maximum der Kurve (Punkt K „kritischer Punkt“)

- A und B fallen zusammen:
  - ⇒ Dampf und Flüssigkeit sind nicht mehr voneinander unterscheidbar
  - ⇒ kritische Temperatur  $T_K$
- Sattelpunkt der Isotherme



# Kritischer Punkt

---

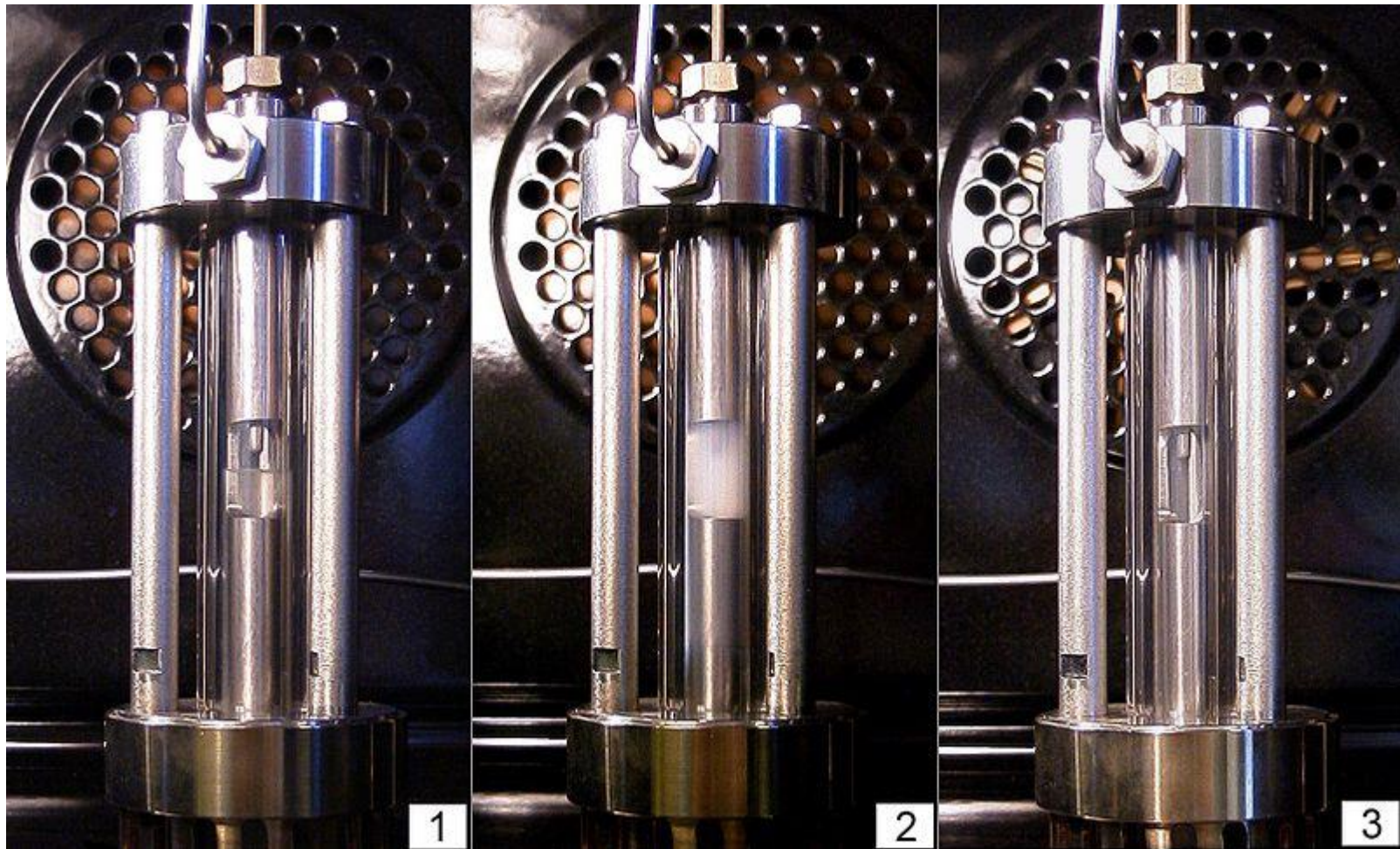
## ***Im Maximum der Kurve (Punkt K „kritischer Punkt“):***

- Mathematisch: alle drei Wurzeln der van-der-Waals Gleichung sind gleich
  - oberhalb von  $T_K$  ist die Zustandsfunktion wieder eindeutig
- ⇒ Van-der-Waals-Gleichung beschreibt sowohl den gasförmigen als auch den flüssigen Zustand eines Systems halbwegs richtig
- ⇒ van-der-Waals-Gleichung versagt im Zweiphasengebiet.

## ***Kritischen Zustandsgrößen:***

- zum kritischen Punkt gehöriges Volumen: kritisches Volumen  $V_K$ ,
- zum kritischen Punkt gehöriger Druck: kritischer Druck  $p_K$ ,
- $T_K$ ,  $V_K$  und  $p_K$  können leicht experimentell bestimmt werden.
- Oberhalb seiner kritischen Temperatur kann ein Gas nicht mehr verflüssigt werden, egal wie hoch der Druck ist.

# Kritischer Punkt



<http://de.wikipedia.org/>

*Unterkritisches Ethan,  
koexistente Flüssig- und  
Dampfphase*

*Kritischer Punkt,  
Opaleszenz*

*Überkritisches Ethan,  
Fluid*

# Rechnen mit Funktionen zweier Variablen

- Thermodynamische Zustandsfunktionen: Funktionen mehrerer Variablen

## Beispiel:

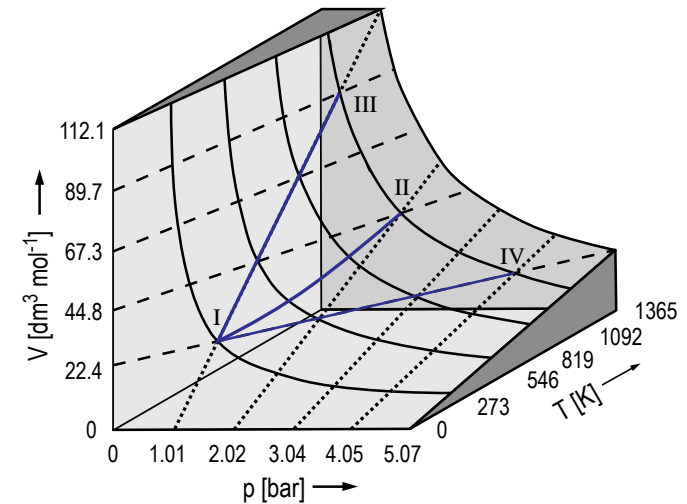
Gasdruck  $p = p(T, V, n)$

Innere Energie  $U = U(T, V, n)$

## Allgemein

$$z = f(x, y) \quad (18)$$

- $z$  = Funktion, die eindeutig und stetig sein soll
- z. B. eine thermodynamische Zustandsfunktion
  
- Funktion beschreibt den Zustand eines Systems als Funktion der Variablen  $x$  und  $y$
- $z$  hängt nur von dem jeweiligen Zustand des Systems ab
- $z$  hängt **nicht** davon ab, auf **welchem Wege** das System in diesen Zustand gelangt ist.



*Darstellung des Volumens  $V$  in Abhängigkeit vom Druck  $p$  und der Temperatur  $T$*

# Rechnen mit Funktionen zweier Variablen

## Folge:

- Bei einer **Änderung** der Zustandsvariablen kommt es nur auf die **Beträge** dieser Änderungen, **nicht** aber auf deren **Reihenfolge** an.
- Allgemein gilt:

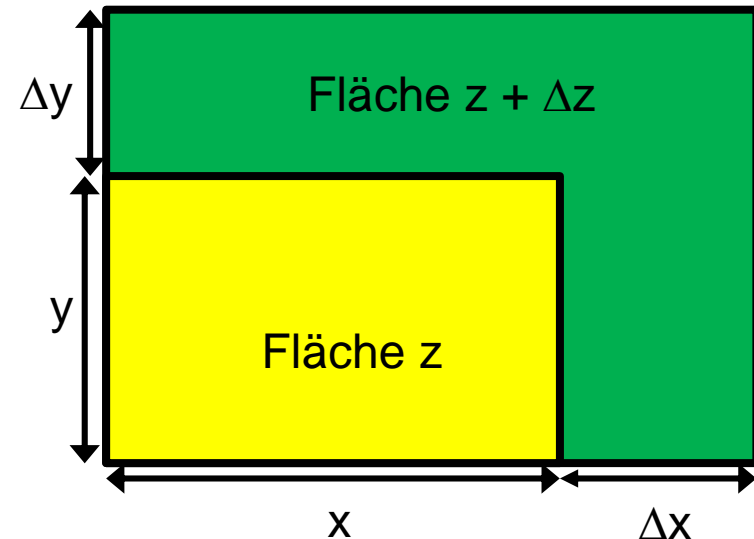
$$\Delta z = z_2 - z_1 = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1) \quad (19)$$

## Beispiel:

Fläche eines Rechtecks A als Funktion der Seitenlängen x und y

Funktion z:  $z = x \cdot y$ .

Änderung der Variablen um  $\Delta x$  bzw.  $\Delta y$   
 $\Rightarrow$  Änderung des Flächeninhalt A auf:



$$z + \Delta z = (x + \Delta x)(y + \Delta y) = xy + x\Delta y + y\Delta x + \Delta x\Delta y \quad (20)$$

# Rechnen mit Funktionen zweier Variablen

---

$$z + \Delta z = (x + \Delta x)(y + \Delta y) = xy + x\Delta y + y\Delta x + \Delta x\Delta y \quad (21)$$

- Zuwachs  $\Delta z$  lässt sich in drei Summanden aufteilen
- Dabei kann das Produkt  $\Delta x \Delta y$  wegen seiner sehr geringen Größe vernachlässigt werden kann, sofern  $\Delta x$  und  $\Delta y$  klein sind im Vergleich zu  $x$  und  $y$ .
- Änderung in der Fläche  $A$  bzw. allgemeiner der Zustandsfunktion  $z$  in differentieller Schreibweise:

$$dz = x \cdot dy + y \cdot dx \quad (22)$$

- Gesamtänderung von  $z$  setzt sich aus zwei Teiländerungen additiv zusammen, wenn man zunächst  $x$  bei festgehaltenem  $y$  um  $dx$  und dann in einem anschließenden Schritt  $y$  um  $dy$  (bei konstant gehaltenem  $x$ ) vergrößert.

Solche Teiländerungen bei jeweils **konstant gehaltener anderer Variabler** nennt man **partielle Änderungen**

Sie werden gemäß Konvention durch das Symbol  $\partial$  ausgedrückt:.

# Rechnen mit Funktionen zweier Variablen

---

- Man schreibt:

$$(\partial z)_y = y \, dx \quad (23)$$

$$(\partial z)_x = x \, dy \quad (24)$$

- Andere Schreibweise :

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = y \quad (25)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = x \quad (26)$$

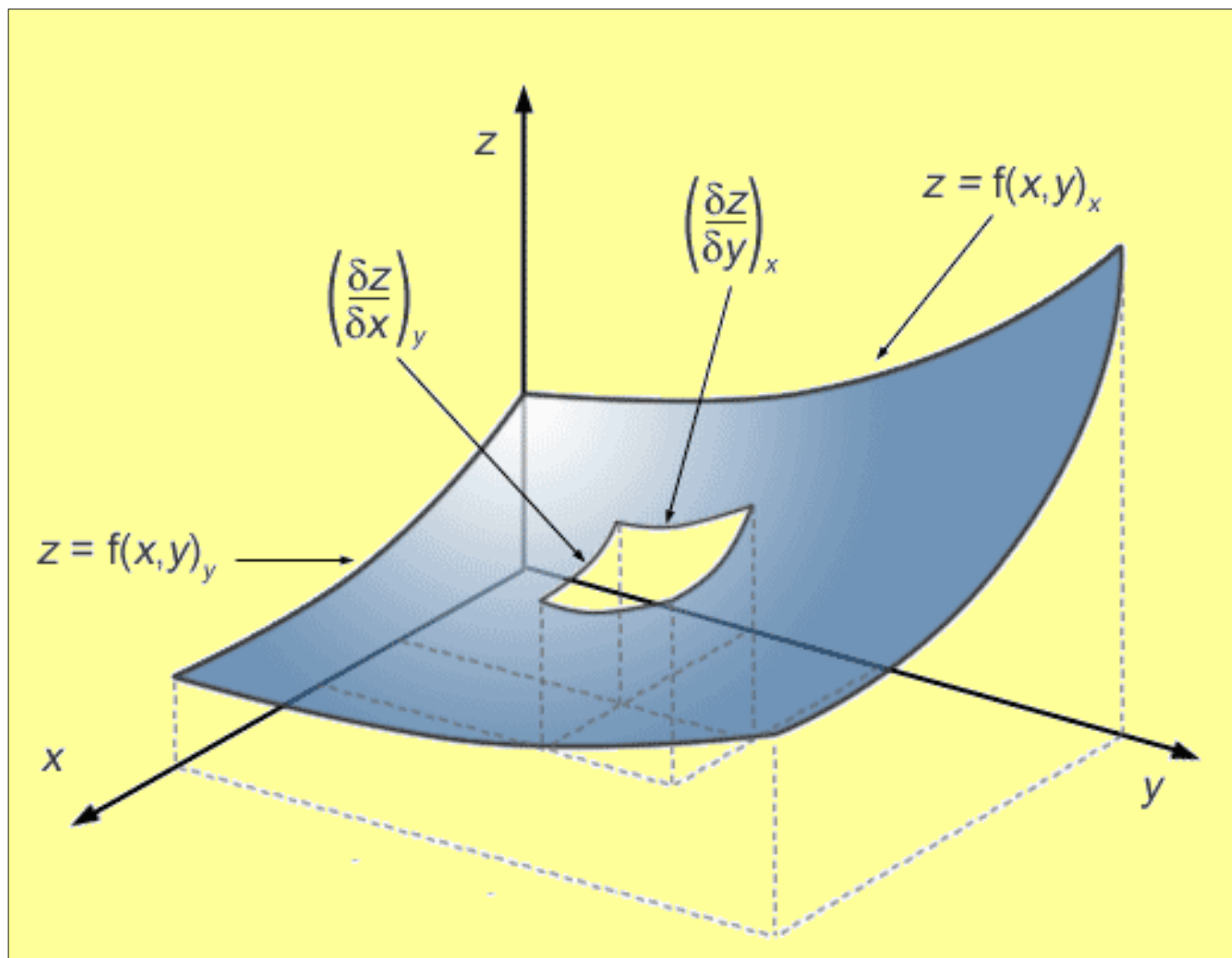
- Differentialquotienten = **partielle Differentialquotienten** der **Zustandsfunktion z** nach den einzelnen Variablen.
- Einsetzen der beiden Differentialquotienten in Gl. (22)

$$dz = x \, dy + y \, dx \Leftrightarrow$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx = Q \, dy + P \, dx \quad (27)$$

- dz: = **vollständiges oder totales Differential**

# Totales Differential





# Rechnen mit Funktionen zweier Variablen

---

## Eigenschaften totaler Differentiale

- Bei der Überführung eines Systems von einem Ausgangszustand in einen Endzustand spielt der Weg keine Rolle, sofern das System mit einer thermodynamischen Zustandsfunktion beschrieben werden kann.
- Daraus folgt:

$$\left( \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \right) = \left( \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \right)$$

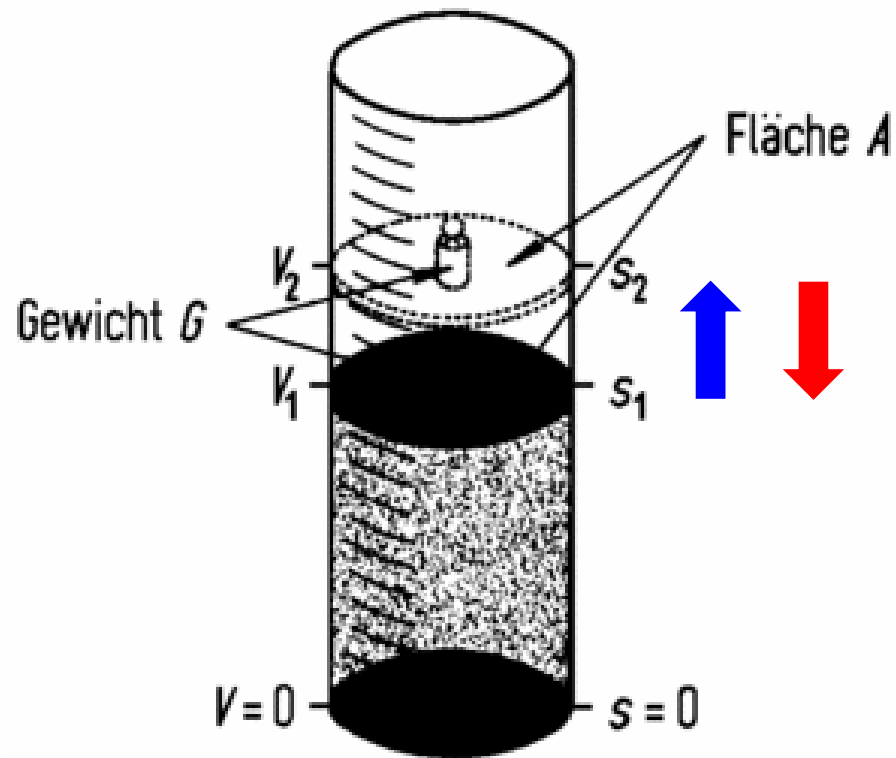
- Bei einer Zustandsfunktion ist die Reihenfolge der Differentiation vertauschbar, ohne dass sich das Ergebnis ändert.

## ⇒ **Satz von Schwarz**

Der **Satz von Schwarz** stellt zwischen **thermodynamischen Zustandsgrößen** einen Zusammenhang her, der nur daraus folgt, dass  $z$  eine Zustandsfunktion und  $dz$  ein totales Differential ist.

# Wärme, Arbeit und die Erhaltung der Energie

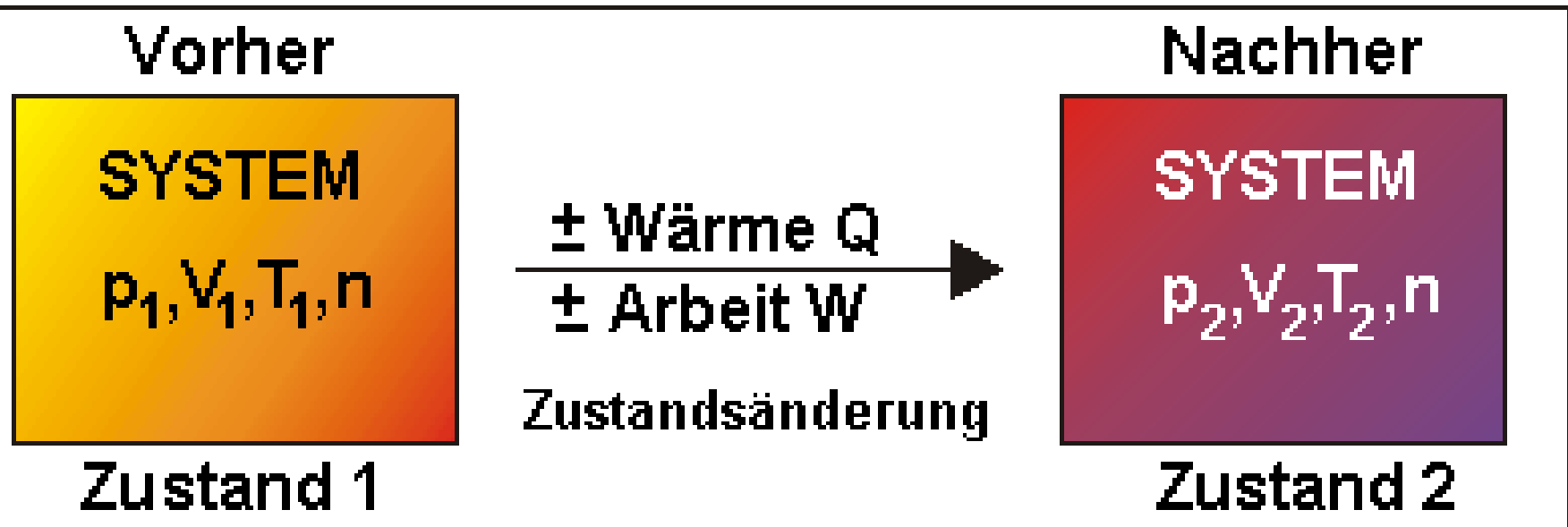
- Arbeit ( $W$ ) wird geleistet, wenn man einen Prozess dazu verwenden kann, irgendwo in der Umgebung die Höhe eines Gewichts zu verändern.
- Gewicht wird angehoben: Arbeit wird **von dem** System geleistet
- Gewicht wird gesenkt: Arbeit wird **an dem** System geleistet
  
- **Arbeit** = Kraft mal Weg ( $W = F \cdot s$ )
- **Energie** = Fähigkeit, Arbeit zu leisten
  
- Arbeit leisten **an einem** System:  
Energie des Systems nimmt zu (das System kann jetzt mehr Arbeit leisten)
  
- System **leistet Arbeit**:  
Energie nimmt ab



# Wärme, Arbeit und die Erhaltung der Energie

Die Energie eines Systems kann nicht nur durch Arbeit verändert werden:

- Temperaturdifferenz zwischen System und Umgebung: Energie ändert sich, sobald ein thermischer Kontakt hergestellt wird.
  - Änderung der Energie eines Systems aufgrund einer Temperaturdifferenz: Wärmefluss
  - Behälter, die Wärmeübergang zulassen: **diathermisch**
  - Behälter, die Wärmeübergang verhindern: **adiabatisch**
- Für die Energie des Systems ist es egal, wie die Energie übertragen wird



# Wärme, Arbeit und die Erhaltung der Energie

---

- Für die Energie des Systems ist es egal, wie die Energie übertragen wird:

**Erster Hauptsatz der Thermodynamik (mögliche Formulierung):**

**Verändert sich ein System von einem Zustand in einen anderen auf einem beliebigen adiabatischen Weg, so ist die geleistete Arbeit immer die gleiche, unabhängig von der angewandten Methode**

# Wärme, Arbeit und die Erhaltung der Energie

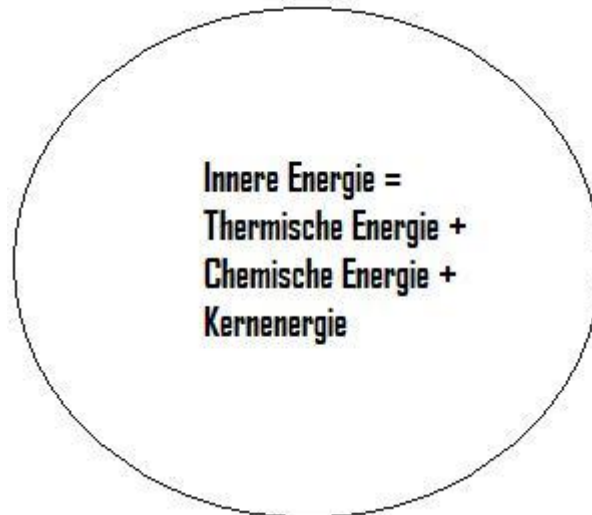
---

## Adiabatischer Prozess:

- Arbeitsmenge  $W_{\text{ad}}$  wird an System geleistet
- Wert von  $W_{\text{ad}}$  ist unabhängig von der Art der Arbeit
- Wert von  $W_{\text{ad}}$  hängt nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems ab
  
- Es gibt eine Größe, die nur von dem Zustand des Systems abhängt:  
die **Innere Energie U** des Systems

$$W_{\text{ad}} = U_E - U_A \quad (28)$$

E = Endzustand, A = Anfangszustand



# Innere Energie

---

## **Nicht adiabatischer Prozess:**

- Änderung des Systems wieder zwischen dem selben Anfangs- und Endwert
- Geleistete Arbeit ist aber nicht gleich:
- Unterschied zwischen der geleisteten Arbeit und der Änderung der Inneren Energie  $\Delta U = U_{\text{Ende}} - U_{\text{Anfang}}$ :

Bei dem Prozess aufgenommene Wärme:

$$Q = \Delta U - W \quad (29)$$

Umgeformt:

$$\Delta U = Q + W \quad (30)$$

Bzw. im Falle differentieller Änderungen von U:

$$dU = dQ + dW \quad (31)$$

# Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Mechanische Definition der Wärme: Differenz zwischen der Arbeit beim adiabatischen und beim nicht adiabatischen Übergang zwischen den selben Zuständen:

$$Q = W_{\text{ad}} - W \quad (32)$$

## Abgeschlossenes System:

Die Energie eines abgeschlossenen Energie kann weder als Arbeit noch

$W = 0, Q = 0$  mit  $\Delta U = W + Q \Rightarrow \Delta U = 0$

**Andere Formulierung des Ersten I**  
**Die Energie eines isolierten (abge**  
**konstant.**

## Unmöglichkeit eines Perpetuum M

Es unmöglich eine Maschine zu bau

## Abgeschlossenes System:

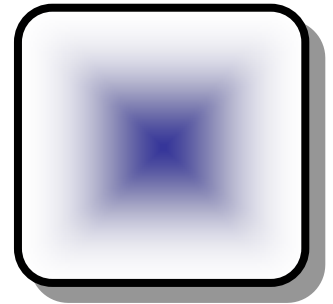
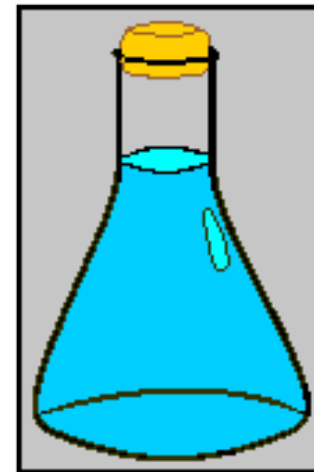
- Stoff- und Energieaustausch nicht möglich
- z.B. (ideale) Thermoskanne

$dc = 0$

$dW = 0$

$dQ = 0$

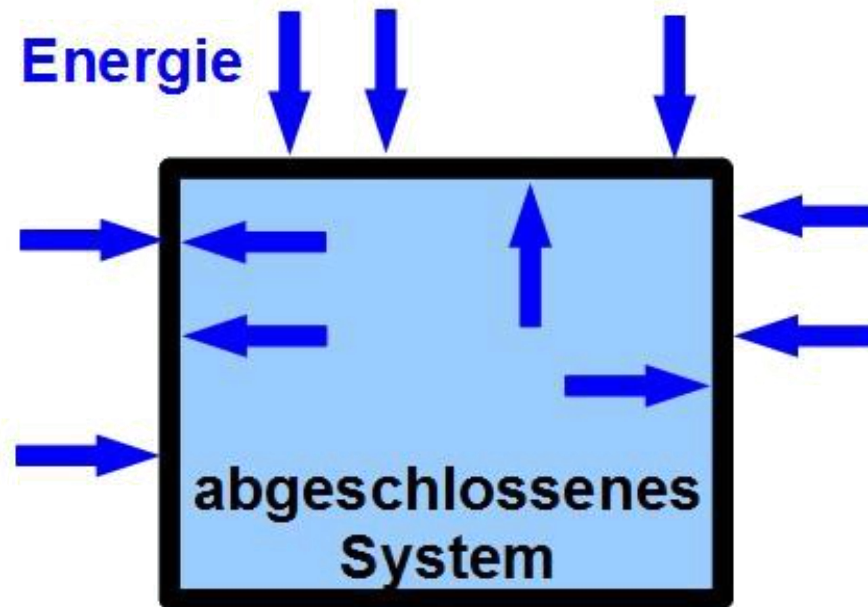
abge-  
schlossen



# Erster Hauptsatz der Thermodynamik

## Andere Formulierung des Ersten Hauptsatzes:

Jedes System besitzt Energie, welche eine extensive (teilbare) Zustandsgröße ist. In abgeschlossenen Systemen bleibt diese Energie stets konstant. Energie kann folglich nicht aus dem Nichts erzeugt oder vernichtet werden (Energieerhaltungssatz!).



Energieerhaltung energie-strom.com



# Innere Energie

---

Die Innere Energie:

- ist eine thermodynamische Zustandsfunktion ( $U$ )
- kennzeichnet den gesamten Energieinhalt eines Systems auf Grund seiner inneren Parameter.

Hauptbestandteilen der Inneren Energie:

- die Kernenergie
- die in den verschiedenen Arten der chemischen Bindung gespeicherte chemische Energie
- die den verschiedenen Bewegungsformen von Teilchen oder Elektronen (Translation, Rotation, Oszillation, Elektronenanregung) zugrunde thermische Energie
  
- Die absolute Innere Energie eines Systems ist nicht direkt messbar
- Nur Änderungen der Inneren Energie können gemessen werden, in dem durch genaue Messung der mit der Umwelt ausgetauschten Energien ermittelt werden
  
- Dieser Energieaustausch eines Systems mit seiner Umgebung erfolgt durch Aufnahme oder Abgabe von Wärme ( $Q$ ) oder Arbeit ( $W$ ).

# Innere Energie

---

U ist **abhängig** von der Größe des Systems.

Für Systeme aus einem Stoff "i" in einer Phase gilt:

$$U \sim n_i \quad (33)$$

U ist eine **extensive** Zustandsgröße (Zustandsfunktion)

U ist eine Funktion der Zustandsgrößen (Zustandsvariablen) T, V und n (für mehrere Stoffe:  $n_i$ ):

$$U = U(T, V, n) \quad (34)$$

U ist eine homogene Funktion 1. Grades in den extensiven Variablen, d.h.:

$$U(T, \lambda V, \lambda n) = \lambda \cdot U(T, V, n) \quad (35)$$

$\lambda$  = beliebige (positive) Zahl

## Extensive und intensive Variablen:

- Intensive Variablen sind **unabhängig** von der Größe Systems: p, T
- Extensive Variablen sind **proportional** zu der Größe Systems: n, V

# Innere Energie

---

## Totales Differential der Inneren Energie:

- Innere Energie: Zustandsgröße mit  $U = U(V, T, n)$
- Damit gilt für das totale Differential von U:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,n} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{V,T} dn \quad (36)$$

und mit Gl. (115)

$$dQ + dW = dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,n} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{V,T} dn \quad (37)$$

- Somit ergibt sich ein Zusammenhang zwischen den **Prozessgrößen**  $dQ$  und  $dW$  und den **partiellen Änderungen** von U mit T oder V

# Innere Energie

---

- Bei **reinen** Stoffen ist die Stoffmenge eine untergeordnete Variable und wird meist als konstant angesehen.

$$\Rightarrow dn = 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{V,T} dn = 0$$

- Entfällt in Gl. (37) auch die elektrische Arbeit, dann bleibt nur noch **Volumenarbeit** übrig.

# Fehlerrechnung I

---

## Fehlerrechnung (Teil 1)

- Fehlerrechnung: quantitative Ermittlung der Ungenauigkeit der Messdaten sowie der aus den Messdaten ermittelten Größen.
- **Nicht**: Vergleich der eigenen Ergebnisse mit Literaturwerten zu
- Fehlerrechnung bezieht sich **nur** auf eine Analyse der eigenen Daten.

## Signifikante Stellen

- Signifikante Stellen einer Maßzahl: diejenigen Stellen, die sich aus den Messdaten experimentell unter Berücksichtigung des Messfehlers ergeben und nicht bloß der Angabe der Größenordnung dienen.
- Dienen Stellen in einer Zahl nur der Angabe der Größenordnung, so dürfen nur Nullen verwendet werden.

# Fehlerrechnung I

---

## **Ganze Zahlen ("integers", Zahlen „ohne Komma“):**

- Signifikante Stellen = Zahl der Ziffern ohne nachfolgende Nullen.
- Nullen dienen nur zur Angabe der Zehnerpotenzen, sie sind nicht signifikant

### ***Beispiele:***

1230 → 3 signifikante Stellen

1230000 → 3 signifikante Stellen

123 → 3 signifikante Stellen

## **Gleitkommazahlen (Zahlen „mit Komma“, "floating point")**

- Nullen am Ende sind signifikant

### ***Beispiele:***

1,23 → 3 signifikante Stellen

1,230 → 4 signifikante Stellen

# Fehlerrechnung I

---

## Signifikante Stellen bei Angabe von Größe und Fehler

### *Beispiel:*

- Angabe : 4,3 K
- Impliziert bereits einen maximalen Fehler von  $\pm 0,05$  K wegen der Rundung.
- Wert und Fehlerangabe müssen hinsichtlich der signifikanten Stellen zueinander passen.

### *Beispiele:*

- **Falsch wäre:**

$$F = (96432,2315 \pm 2137,34) \text{ C/mol.}$$

- Wenn  $\Delta F \approx 2000$  C/mol , darf auch nur die Tausenderstelle des Wertes als letzte signifikante Stelle angegeben werden.
- So genau wie hier angegeben ist der Fehler nicht bekannt.

# Fehlerrechnung I

---

## Richtig:

$$F = (96000 \pm 2000) \text{ C/mol.}$$

- Vom Wert sind nur die Tausender bekannt, also nur 2 signifikante Stellen,
- Rest wird mit Nullen aufgefüllt.
- Der Fehler des Fehlers (den Fehler 2. Ordnung) ist unbekannt, deshalb wird beim Fehler nur eine signifikante Stelle angegeben.

## Ausnahme:

- Die 2. Stelle des Fehlers darf man auch auf die "5" runden, also:

$$\Delta F = 2120 \text{ C/mol} \rightarrow \Delta F = 2000 \text{ C/mol}$$

$$\Delta F = 2470 \text{ C/mol} \rightarrow \Delta F = 2500 \text{ C/mol}$$

$$\Delta F = 2820 \text{ C/mol} \rightarrow \Delta F = 3000 \text{ C/mol}$$

- Beim Fehler wird kaufmännisch gerundet (also  $4,4 \rightarrow 4$ , aber  $4,6 \rightarrow 5$ )
- Es wird nicht einfach aufgerundet.