

# 1 Erster Hauptsatz

## 1.1 Zylinder gefüllt mit CO

Im Folgenden betrachten wir 0.5 mol von idealem Kohlenmonoxid-Gas bei einem Druck  $p_1 = 5$  bar und  $T_1 = 25^\circ\text{C}$ . CO ist ein lineares Molekül mit  $FG_T = 3$ ,  $FG_R = 2$ ,  $FG_V = 3N - FG_T - FG_R = 1$  und damit gilt für die innere Energie

$$U = (FG_T + FG_R + 2FG_V) \frac{1}{2} RT = \frac{7}{2} RT. \quad (1)$$

Aus der Definition der isochoren Wärmekapazität  $C_V = \partial_T U$  ist  $C_V = \frac{7}{2} R$ . Aus der idealen Gasgleichung folgt

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad (2)$$

und damit ergibt sich bei einer Expansion auf das doppelte Volumen für den Druck

$$p_2 = \frac{p_1 V_1}{V_2} = \frac{p_1 V_1}{2V_1} = \frac{1}{2} p_1 = 2.5 \text{ bar}. \quad (3)$$

Für die isotherme Volumensarbeit gilt

$$w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{RTn}{V} dV = -RTn \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = -RTn \ln(2) = -858.66 \text{ J} \quad (4)$$

und wegen  $\Delta U = 0$  folgt  $q = -w = 858.66 \text{ J}$ . Betrachten wir nun dieselbe Expansion unter adiabatischen Bedingungen ( $q = 0$ ). Für das Verhältnis zwischen den Drücken und Volumina am Anfangs- und Endzustand gilt mit dem Adiabatenkoeffizienten  $\gamma = \frac{FG_{eff} + 2}{FG_{eff}} = \frac{5+2}{5} = 1.4$  (für ein lineares Molekül unter Vernachlässigung von  $FG_V$ )

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \Rightarrow p(V) = p_1 V_1^\gamma \frac{1}{V^\gamma}. \quad (5)$$

Damit ergibt sich für die Volumensarbeit und die innere Energie

$$\Delta U = w = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \frac{p_1 V_1}{\gamma - 1} \cdot \left( \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}} - 1 \right) = -749.9 \text{ J}. \quad (6)$$

Unter Vernachlässigung der Schwingungsfreiheitsgrade gilt für die isochore Wärmekapazität  $C_V = (FG_T + FG_R) \frac{1}{2} R = \frac{5}{2} RT$ . Aufgrund der Definition gilt

$$\Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = n \frac{5}{2} R (T_2 - T_1) = n \frac{5}{2} R \Delta T. \quad (7)$$

Daraus berechnet sich die Temperatur nach der adiabatischen Expansion zu

$$T_2 = \frac{2}{5n} \cdot \frac{U}{R} + T_1 = 226.0 \text{ K}. \quad (8)$$

## 1.2 Schrittweise Verminderung des Drucks eines idealen Gases

Wir betrachten ein ideales Gas ( $n = 1 \text{ mol}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $p_1 = 100 \text{ bar}$  und komprimieren schrittweise isotherm auf  $p_2 = 50 \text{ bar}$ ,  $p_3 = 10 \text{ bar}$ ,  $p_4 = 1 \text{ bar}$ . Die Volumensarbeit berechnet sich allgemein zu

$$w_i = -RTn \ln \left( \frac{V_{i+1}}{V_i} \right) = -RTn \ln \left( \frac{p_i}{p_{i+1}} \right) = RTn \ln \left( \frac{p_{i+1}}{p_i} \right), \quad (9)$$

wobei für  $V_1$  und  $V_2$  die ideale Gasgleichung eingesetzt wurde. Einsetzen liefert  $w_1 = -1717.3 \text{ J}$ ,  $w_2 = -3987.5 \text{ J}$ ,  $w_3 = -5704.8 \text{ J}$ . Angenommen, wir expandieren das Gas von 100 bar auf 1 bar, ergibt sich  $w_4 = -11\,409.6 \text{ J}$ .

## 1.3 Erhitzen von Ethan unter konstantem Druck

Wir betrachten 1 mol Ethan bei einem konstantem Druck von 1 bar und erhitzen von  $25^\circ\text{C}$  auf  $1200^\circ\text{C}$ . Für die isobare Wärmekapazität verwenden wir die Entwicklung

$$C_p = R \left( 0.04636 + 2.137 \times 10^{-2}T - 8.263 \times 10^{-6}T^2 + 1.024 \times 10^{-9}T^3 \right) \quad (10)$$

Aus der Definition von  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$  kann  $\Delta H$  berechnet werden

$$\begin{aligned} \Delta H &= \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT \\ &= R \left[ 0.04636T + \frac{1}{2} 2.137 \times 10^{-2}T^2 - \frac{1}{3} 8.263 \times 10^{-6}T^3 + \frac{1}{4} 1.024 \times 10^{-9}T^4 \right]_{T_1}^{T_2} \\ &= 15\,708 \text{ J}. \end{aligned} \quad (11)$$

Da der Druck konstant ist gilt für die Volumensarbeit ( $V_1$  und  $V_2$  können über die Gasgleichung berechnet werden)

$$w = \int_{V_1}^{V_2} p_{ext.} \, dV = p_{ext.} \Delta V = 97.69 \text{ J}. \quad (12)$$

Für die übertragene Wärme  $q$  gilt nach der Definition  $\Delta H = q$ . Aus der Definition der Enthalpie

$$H = U + pV = U + RTn \quad (13)$$

folgt, dass

$$\Delta U = \Delta H - nR\Delta T = 5939.05 \text{ J}. \quad (14)$$