

1 Erster Hauptsatz

1.1 Beziehung zwischen ΔU und ΔH

Wir betrachten die Umwandlung von 1.0 mol an Calcit (CaCO_3) in Aragonit. Bei einem Druck von 0.1 MPa beträgt die Änderung der Inneren Energie 0.21 kJ. Die Änderung des Volumens ΔV kann mit

$$\Delta V = V_2 - V_1 = nM_{\text{CaCO}_3} \cdot \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (1)$$

berechnet werden. Damit ergibt sich für die Enthalpieänderung

$$\Delta H^\circ = \Delta U + p\Delta V = \text{kJ}. \quad (2)$$

1.2 Verbrennungswärme mithilfe des Kirchhoff'schen Gesetz

Wir betrachten die Verbrennung von Graphit zu $\text{CO}_{2(\text{g})}$ bei 1500 K und 1 bar. Neben $\Delta_f H^\circ = -393.51 \text{ kJ mol}^{-1}$ benötigen wir folgende Entwicklungen der isobaren Wärmekapazitäten C_p :

$$\begin{aligned} C_p(\text{C}) &= 16.86 + 4.77 \cdot 10^{-3}T - 8.54 \cdot 10^5 T^{-2} \\ C_p(\text{O}_{2(\text{g})}) &= 29.96 + 4.18 \cdot 10^{-3}T - 1.67 \cdot 10^5 T^{-2} \\ C_p(\text{CO}_{2(\text{g})}) &= 42.22 + 8.79 \cdot 10^{-3}T - 8.62 \cdot 10^5 T^{-2}. \end{aligned} \quad (3)$$

Mithilfe der Verbrennungsreaktion



berechnet sich die Wärmekapazität C_p der Reaktion gemäß

$$\begin{aligned} C_p &= C_p(\text{CO}_{2(\text{g})}) - C_p(\text{O}_{2(\text{g})}) - C_p(\text{C}) \\ &= -4.6 - 0.16 \cdot 10^{-3}T + 1.59 \cdot 10^5 T^{-2}. \end{aligned} \quad (4)$$

und mit dem Kirchhoff'schen Gesetz kann die Enthalpie berechnet werden:

$$\begin{aligned} H_{T_2} &= H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \\ &= H_{T_1} + \left[-4.6T - \frac{1}{2}0.16 \cdot 10^{-3}T^2 - \frac{1}{3}1.59 \cdot 10^5 T^{-3} \right]_{T_1}^{T_2} \\ &= \text{kJ}. \end{aligned} \quad (5)$$

1.3 Kreisprozess

Ein Mol eines ein-atomigen, idealen Gases ($C_V = \frac{3}{2}R$) wird einem Kreisprozess unterworfen ($p_A = 1 \text{ bar}$, $T_A = 273 \text{ K}$). Bei der reversiblen adiabatischen Expansion auf das doppelte Volumen ($V_E = 2V_A$) ist $\Delta U = w_{ad}$, $q = 0$. Die Volumensarbeit w_{ad} berechnet sich mit

$$\begin{aligned} w_{ad} &= \frac{p_A V_A}{\gamma - 1} \cdot \left(\frac{V_A^{\gamma-1}}{V_E^{\gamma-1}} - 1 \right) \\ &= \frac{p_A V_A}{\gamma - 1} \cdot \left(\frac{1}{2^{\gamma-1}} - 1 \right) = \text{J}. \end{aligned} \quad (6)$$

Bei der isochoren Erwärmung auf T_H wird keine Volumensarbeit verrichtet. Die Änderung der inneren Energie und der Wärme berechnet sich wie folgt:

$$\Delta U = q = C_V \Delta T = C_V (T_H - T_A) = \text{J}. \quad (7)$$

Beim letzten Schritt, der isothermen, reversiblen Kompression auf V_A ist $\Delta U = 0$ und damit $q = -w$, wobei

$$w = -RTn \ln \left(\frac{V_A}{V_E} \right) = RTn \ln(2) = \text{J}. \quad (8)$$