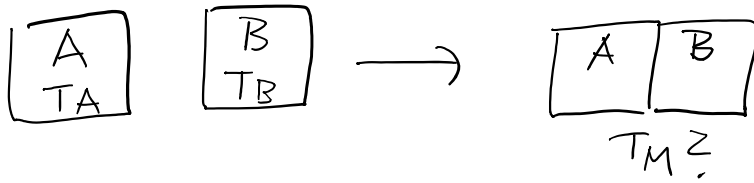


Mischtemperatur



Was ist die Misch-T am Ende der 'Reaktion'?

1. HS: $\Delta U = 0$

$$\Delta V = 0 \rightarrow W = p \Delta V = 0$$

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

$$\Delta Q_A = C_V^A (T_M - T_A)$$

$$\Delta Q_B = C_V^B (T_M - T_B)$$

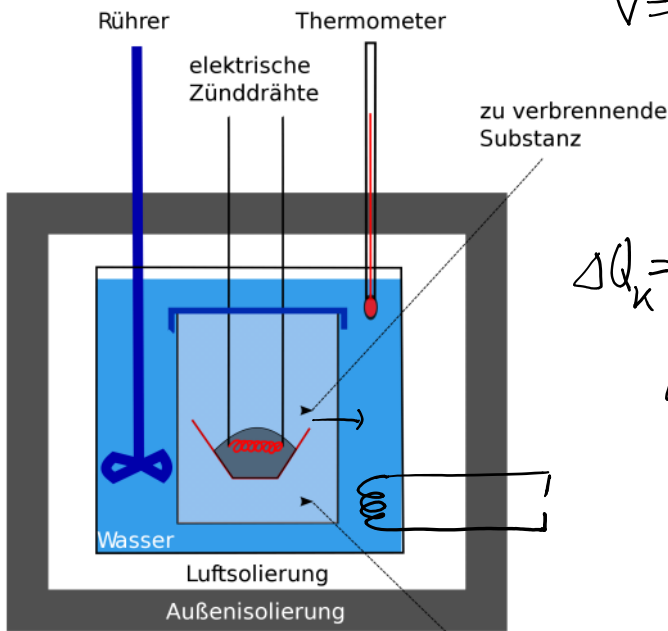
$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \equiv C_V \quad \text{Definition der spez. Wärme}$$

$$\Delta Q = \Delta Q_A + \Delta Q_B = 0 \doteq C_V^A (T_M - T_A) + C_V^B (T_M - T_B)$$

$$\hookrightarrow T_M = \frac{C_V^A \cdot T_A + C_V^B \cdot T_B}{C_V^A + C_V^B}$$

Temperatur der Mischung

Bombenkalorimeter



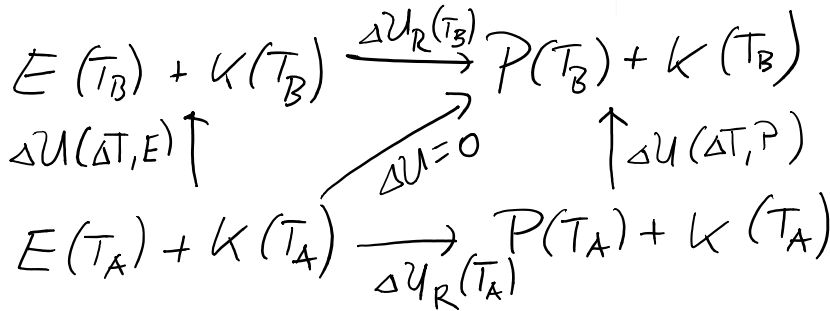
$$V = \text{konst}, \Delta V = 0 \rightarrow \Delta W = 0$$

$$\Delta U_{\text{Gesamt}} = 0 \rightarrow \Delta U_{\text{Reaktion}} = \Delta U_{\text{kal.}} = C_K \cdot \Delta T$$

$$\Delta Q_K = I \cdot V \cdot \Delta t$$

Eichung des Kalorimeters durch def. ΔT und bekannter elektr. E

Verbrennungsbehälter mit reinem Sauerstoff



Es folgt:

$$\begin{aligned}
 \Delta U(\Delta T, E) + \Delta U_{\text{Reak}}(T_B) &= 0 \\
 \Delta U(\Delta T, P) + \Delta U_{\text{Reak}}(T_A) &= 0
 \end{aligned}$$

C_v

für ein ideales Gas:

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_v} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{=0} dV$$

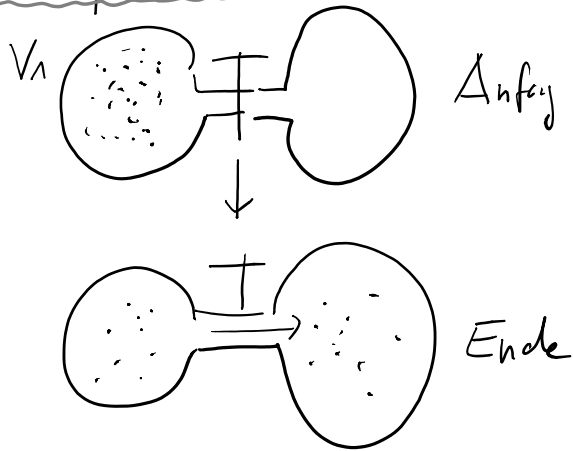
Satz von Schwarz: $\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) \Rightarrow \frac{\partial}{\partial V} C_v = 0$

Keine WW der Moleküle $U = E_{\text{kin}} = \frac{3}{2} RT$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} R$$

Joule Experiment

Joule's Experiment



experimenteller
Befund:

$$T_{\text{Ende}} = T_{\text{Anfang}}$$

ideales Gas, keine WW-E

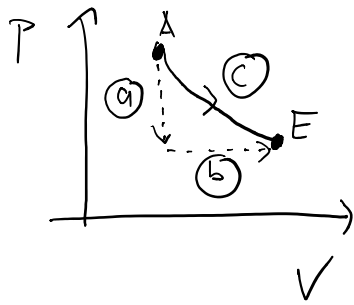
$$U = \frac{3}{2} RT \rightarrow \Delta U = 0$$

$$\Delta Q = 0$$

$$\Delta W = 0$$

aus kin. Gastheorie leicht verständlich

Modellsystem (ideales Gas) $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$



Isotherme Reaktion ($\Delta T = 0$)

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

$$\Delta U_{A \rightarrow E} ?$$

- a) \rightarrow isochore Änderung $\Delta V = 0$
 b) \rightarrow isobare Änderung $\Delta p = 0$ } Alternativer Weg zu c)

$$\Delta U_a + \Delta U_b = \Delta U_c$$

Gilt, da U Zustandsfunktion

- a) Isochorer Weg: $\Delta V = 0$
 (A) $\Delta W = -p \cdot \Delta V = 0$

$$\Delta U_A = \Delta Q_A = C_V \cdot \Delta T_A \quad (1)$$

- b) Isobarer Weg: $\Delta W_B = -p \cdot \Delta V$
 $\Delta Q_B = C_P \cdot \Delta T_B$

$$\Delta U_B = C_P \cdot \Delta T_B - p \cdot \Delta V \quad (2)$$

- c) ideales Gas $\Delta U_c = 0$ $\Delta T_c = 0$

$$\Delta U_c = 0 = \Delta U_A + \Delta U_B \quad (3)$$

$$\Delta T_A + \Delta T_B = 0 \quad * \quad \Delta T = -\Delta T_A$$

$$\Delta T = +\Delta T_B$$

Temperatur ist ebenfalls Zustandsfunktion

$$\Delta T_c = 0 = \Delta T_A + \Delta T_B \rightarrow \Delta T_B = -\Delta T_A \equiv \Delta T \quad (4)$$

Einsetzen von ①, ②, ④ in ③ liefert:

$$0 = -c_v \cdot \Delta T + c_p \cdot \Delta T - p \cdot \Delta V$$

$$(c_p - c_v) \cdot \Delta T = p \cdot \Delta V$$

$$(c_p - c_v) = p \cdot \frac{\Delta V}{\Delta T}$$

$$= \cancel{p} \cdot R \cdot \frac{1}{\cancel{p}}$$

$$\boxed{c_p - c_v = R}$$

$$c_v = \frac{3}{2} R = 12.5 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$c_p = \frac{5}{2} R = 20.8 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

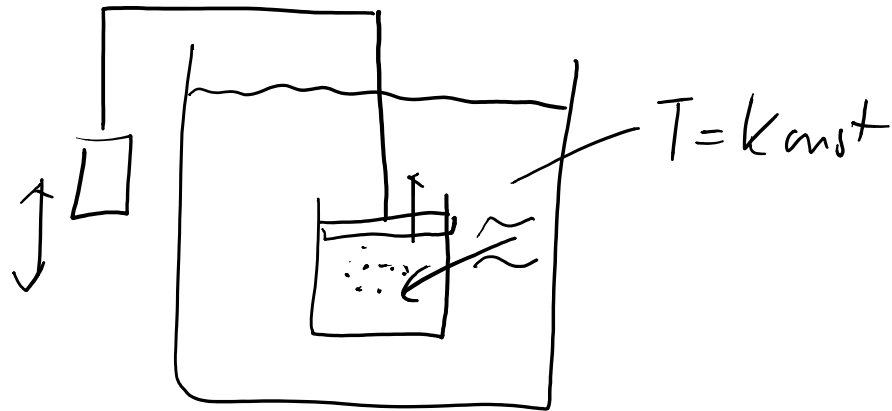
Temperaturabhängigkeit

Üblicherweise sind auch c_p und c_v Funktionen der T

$$\text{Ansatz: } c_p = A_1 + A_2 \cdot T + A_3 T^2 + \dots$$

<u>Bsp:</u>	$c_p \left[\frac{\text{J}}{\text{K mol}} \right]$ bei 298.15K	A_1	A_2
ideales Gas	20.79	20,79	—
H_2O	33.59	33,80	-0.008
C_6H_{12}	142.13	-13,27	0.62
A_v	25.4	34,97	-0,077

Isotherme mit Arbeit

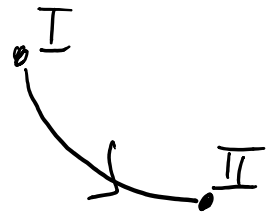


geleistete Arbeit $-\Delta W = p \cdot \Delta V$
 $= \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \Delta V$

infinitesimale
Änderung des Systems

$$-dW = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV$$

$$- \int_I^{II} dW = n R \cdot T \int_I^{II} \frac{1}{V} dV$$



$$-\Delta W = -(W_{II} - W_I) = n R \cdot T \ln\left(\frac{V_{II}}{V_I}\right)$$

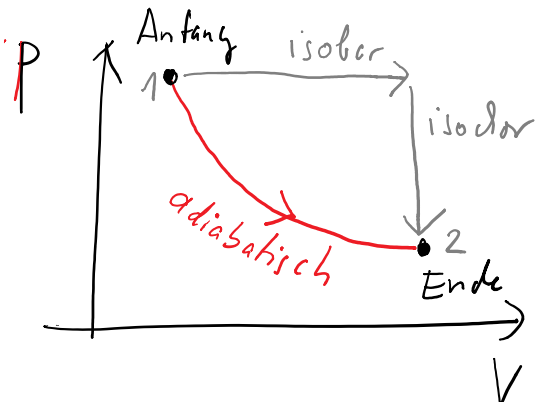
(mit $p_I V_I = p_{II} V_{II}$)

$$-\Delta W = n R \cdot T \ln\left(\frac{p_I}{p_{II}}\right)$$

da $\Delta U = 0$ folgt hier $\Delta Q = -\Delta W \neq 0$
 Sind keine Zustands-

ftm!

Adiabate



$\Delta Q = 0$ adiabatisch

Beschrifte auch hier über die beiden Ersatzwege

$$\underbrace{\Delta U_{\text{isobar}}}_{\Delta Q_p + p \cdot \Delta V} + \underbrace{\Delta U_{\text{isochor}}}_{\Delta Q_v} = \Delta U_{\text{adiabatisch}} = 0$$

$$C_p \cdot \Delta T_{\text{isobar}} = -C_v \cdot \Delta T_{\text{isochor}}$$

$$\Delta T_{\text{isobar}} = \frac{p}{R} \cdot \Delta V$$

$$\Delta T_{\text{isochor}} = \frac{V}{R} \cdot \Delta p$$

$$C_p \cdot \frac{p}{R} \cdot \Delta V = -C_v \cdot \frac{V}{R} \cdot \Delta p$$

$$\boxed{\frac{\Delta p}{\Delta V} = -\frac{p}{V} \cdot \frac{C_p}{C_v}}$$

in finit. Änderung

$$\boxed{\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V} \cdot \frac{C_p}{C_v}}$$

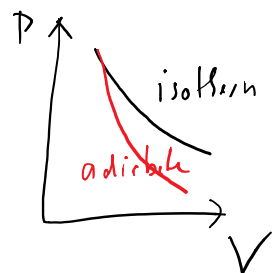
$$\boxed{\frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3} = \gamma}$$

Steigung der Adiabate:

$$\boxed{\frac{dp}{dV} = -\frac{p}{V} \cdot \frac{5}{3}}$$

Zum Vergleich Steigung der Isothermen:

$$\boxed{\frac{dp}{dV} = -\frac{RT}{V^2} = -\frac{p}{V}}$$



Berechnung von $p(V)$ der Adiabaten:

$$\int_1^2 \frac{1}{p} dp = - \gamma \int_1^2 \frac{1}{V} dV$$

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

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

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

$$p = p_1 \cdot \left(\frac{V_1}{V} \right)^\gamma$$
$$T(V) = T_1 \cdot \left(\frac{V}{V_1} \right)^{1-\gamma}$$

Separation der Variablen

Integration von Anfangspunkt (1)
zum Endpunkt (2)

Enthalpie H

Oft werden Reaktionen betrachtet bei denen $p = \text{const.}$
Dann ist die Enthalpie H die geeignete Zustandsfktn.!

$$H = U + p \cdot V$$

totales Differential von H:

$$\begin{aligned} dH &= dU + p dV + V dp \\ &= \delta Q + \delta W + p dV + V dp \\ &= \delta Q - \cancel{p dV} + \cancel{p dV} + V dp \end{aligned}$$

falls $p = \text{const.}$:

$$dH = \delta Q = c_p \cdot dT$$

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

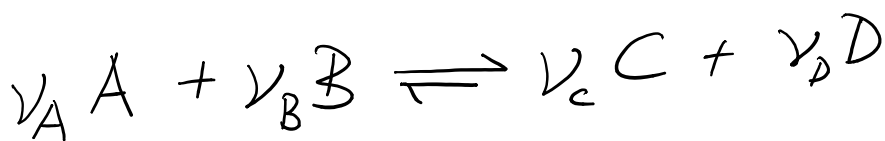
U und H bei chem. Reaktionen

Bei chemischen Reaktionen ändern sich auch die Stoffmengen n_i der beteiligten Stoffe.

Damit sind U und H auch Fktn. dieser Stoffmengen

$$U = f(T, V, n_1, \dots, n_k)$$

$$H = f(T, P, n_1, \dots, n_k)$$



Edukte: stöchi. Koeffizienten ν_A und ν_B negativ

Produkte: " ν_C und ν_D positiv

Die Stoffmengen ändern sich jedoch nicht unabhängig voneinander in der Reaktion:

$$\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D}$$

Somit kann der Stoffumsatz durch eine einzige Variable, die Reaktionslaufzahl ξ beschrieben werden

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} d\xi$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{P, T} d\xi$$