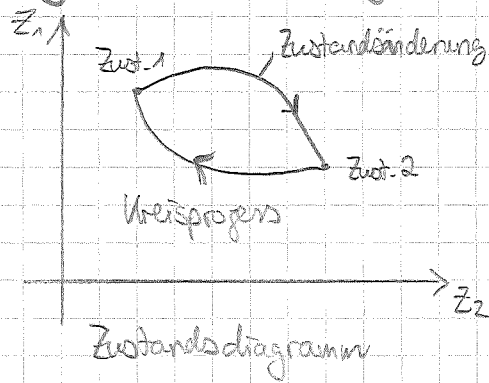
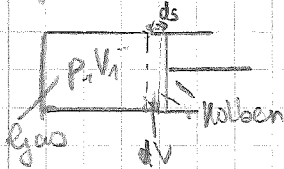


18.01.2012

6. Volumenarbeit und pV-Diagramme idealer Gase

Vor SS 12
aufgabe

Änderung von p, V und T
Betrachte ideales Gas
in einem Behälter mit
Kolben



Es gilt: $pV = nRT$

Zustandsänderung durch: Erwärmen

Änderung Druck und Volumen

Verschieben des Kolbens:

Gegen $p_{\text{außen}}$ nach links \rightarrow verrichten von Arbeit am System $W > 0$

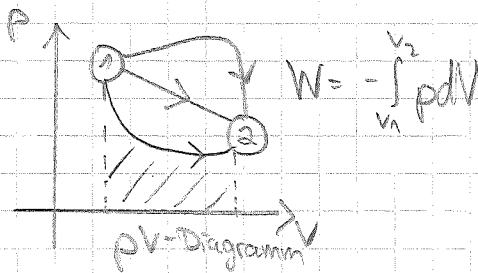
Gegen $p_{\text{außen}}$ nach rechts \rightarrow System verrichtet Arbeit $W < 0$

$$dW = F \cdot ds = -pA ds = -pdV$$

$dW < 0$ falls $dV > 0$ System verrichtet Arbeit

$dW > 0$ falls $dV < 0$ Arbeit wird verrichtet

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV$$



pV-Diagramm: geleistete Arbeit
hängt vom Weg im pV-Diagramm ab,
d.h. von der Art der Zustandsänderung
bzw. thermodyn. Prozesses

Betrachte spez. Prozesse:

Isotherme Zustandsänderung $T = \text{const.}$

Isobare " " $p = \text{const.}$

Isochore " " $V = \text{const.}$

Adiabatische " " $Q = \text{const.}$

A. Isobare Expansion ($p = \text{const.}$)

abgeführt

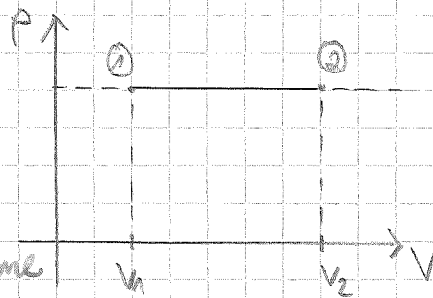
$$\Delta W_{12} = -p(V_2 - V_1) = -nR(T_2 - T_1)$$

zugeführt

$$\Delta Q_{12} = n \cdot c_p (T_2 - T_1)$$

spez. Molwärme

$$\Delta U_{12} = \Delta W_{12} + \Delta Q_{12} = n(c_p - R)(T_2 - T_1) = \underline{n(c_p - R) \Delta T}$$



B. Isochore Zustandsänderung ($V = \text{const.}$)

zugeführt

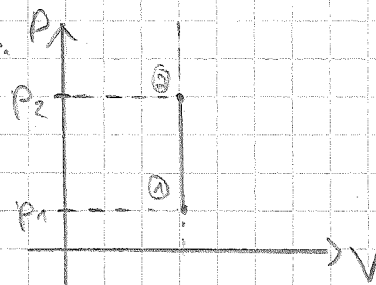
$$\Delta W_{12} = 0 \quad \text{Molwärme für } v = \text{const.}$$

$$\Delta Q_{12} = n \cdot c_v \cdot (T_2 - T_1)$$

$$\underline{\Delta U_{12} = \Delta Q_{12} = n c_v \Delta T}$$

$$\text{Innere Energie: } U = \frac{3}{2} nRT$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} nR \Delta T$$



Vergleich: A und B

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

molare Wärmekapazität ist für thermodyn. Prozesse mit $p = \text{const.}$ größer als für $V = \text{const.}$

Grund: Für $V = \text{const.}$ verrichtet das System keine Arbeit
Für $p = \text{const.}$ wird Energie zur Volumenänderung gebraucht

$$\text{Isobar: } \Delta Q = \Delta U - \Delta W$$

$$\text{Isochor: } \Delta Q = \Delta U$$

$$\Delta U = \frac{1}{2} f n R \Delta T; \text{ einatomiges Gas } f = 3$$

$$\boxed{c_v = \frac{f}{2} R \text{ und } c_p = \frac{f+2}{2} R} \quad \begin{array}{l} \text{Freiheitsgrad} \\ \text{einatomiges Gas:} \\ f = 3 \end{array}$$

R: universelle Gaskonst. f : Freiheitsgrade

18.01.2012 C. Isotherme Expansion (T=const.)

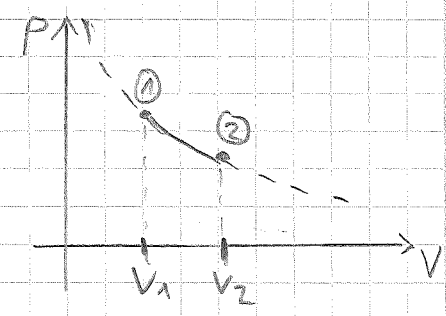
keine Temperaturänderung
 → keine Änderung von U

$dU = 0$ wegen $dU = dQ + dW$

$dQ = -dW = p dV = \frac{nRT}{V} dV$

$\rightarrow \Delta Q_{12} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

zugeführt
 geleistet $\Delta W_{12} = -\Delta Q_{12}$



$pV = nRT = \text{const.}$
 $p \sim \frac{1}{V}$

D. Adiabatische Zustandsänderung (Q=const.)

Zustandsänderung ohne Zuführen/Abführen von Wärme
 [Wärmeisoliertes System]

$\Delta Q = 0 \rightarrow \Delta U = \Delta W$ Arbeit vollst. in innere Energie → Temp. Erhöhung

Bsp.: Schnelle Prozesse, e.g. Fahrradpumpe

$dU = dW$ $dU = \frac{f}{2} nR dT = n c_v dT$

$dW = -p dV = -\frac{nRT}{V} dV$

$\Rightarrow c_v \frac{dT}{T} = -R \frac{dV}{V}$

Integration:

$c_v \ln T = -R \ln(V) + \text{const.} \Rightarrow \ln T^{c_v} V^R = \text{const.}$

$T^{c_v} V^R = \text{const.}$ $c_p - c_v = R$

$T \cdot V^{\frac{c_p - c_v}{c_v}} = \text{const.}$ $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3} \approx 1.7$

$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{const.}$ $pV = nRT \Rightarrow V^{\gamma-1} \sim \left(\frac{T}{p}\right)^{\gamma-1}$

$pV \cdot V^{\gamma-1} = \text{const.}$

$p \cdot V^\gamma = \text{const.}$

$T \cdot \left(\frac{T}{p}\right)^{\gamma-1} = \text{const.}$

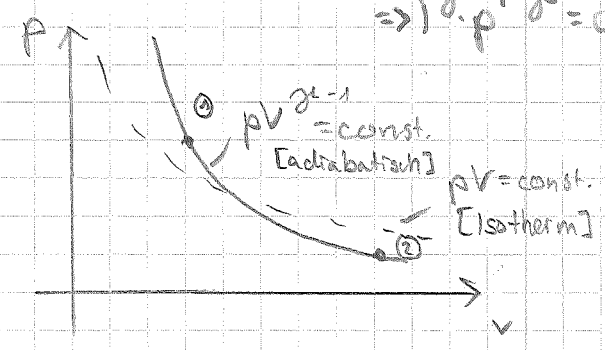
$\Rightarrow T^\gamma \cdot p^{1-\gamma} = \text{const.}$

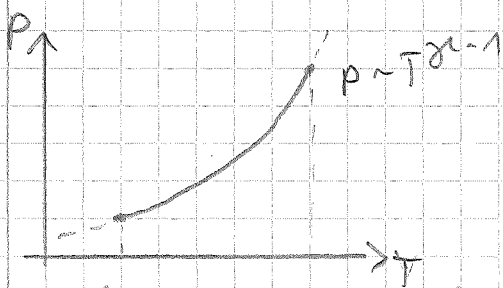
Adiabategleichungen:

$pV^\gamma = \text{const.}; p \sim \frac{1}{V^\gamma}$

$T V^{\gamma-1} = \text{const.}; T \sim \frac{1}{V^{\gamma-1}}$

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





7. Thermodynamik realer Gase und Flüssigkeiten

Ideales Gas: kein Eigenvolumen der Gasteilchen
keine Wechselwirkung zw. Gasteilchen

Ideales Gas: immer gasförmig

Realität: Beobachtung von Phasenübergängen

i) Ausdehnung:

$$\text{Korvolumen: } V_k = \frac{4}{3} \pi (2r_A)^3 = 8V_A$$



Gesamtes Korvolumen:

$$V_k = \frac{1}{2} N (8V_A) = 4N_A V_A = n \cdot b \quad \text{mit } b = 4N_A V_A$$

Kombinatorik
[keine Doppelzählung]

vgl. Demitroden
↳ kein Fehler

Korvolumen muss vom verfügbaren Volumen abgezogen werden

$$\text{Estateinische: } p(V - nb) = nRT$$

ii) Wechselwirkung

Binnendruck:

$$p_{\text{innen}} = \frac{an^2}{V^2}$$

trägt der (langreichweitigen)

Anziehungskraft des

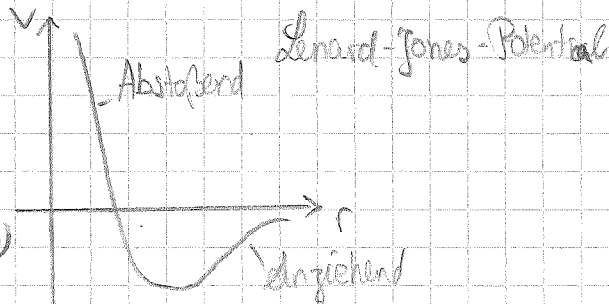
Lenard-Jones-Potentials Rechnung

Innere Energie nimmt zu:

$$U(V) \sim \frac{n}{V} n \Rightarrow \frac{dU}{dV} = - \frac{an^2}{V^2} = - p_{\text{in}}$$

$$dU = dQ + dW$$

$$= dQ - p dV$$



$$\textcircled{*} p_{\text{innen}} = \frac{a n^2}{V^2}$$

Kohäsionsdruck aufgr. der Anziehung zw. Gasteilchen; diesem Druck muss bei Expansion entgegengewirkt werden; zusätzlicher Druck \rightarrow Addition

Van-der-Waals-Gleichung:

$$\left(p + \frac{a n^2}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

Kohäsionsdruck

Korvolumen $n b$ Molvolumen $n b$

Zustandsgleichung realer Gase und Flüssigkeiten