

Ideales Gas: Berechnung von U, H, C_p, C_v

Kinetische Gastheorie

Würfel, 1 mol Gas, V_m = L³, Teilchenzahldichte N_A/V_m, Wand A = L²,

ideales Gas Teilchen ww-freie Massepunkte: v_m, E_{kin} = 1/2 mv², U = E_{kin} N_A

E_{kin} - kinetische Energie eines Teilchens, U - innere Energie (pro Mol) = gesamte kinetischen Energie aller Teilchen (da WW-potential eines idealen Gases überall null, also keine potentielle Energie)

weitere Annahmen: festes (mittleres) v, 6 Richtungen (+/- x, +/- y, +/- z)

d.h. alle sollen gleich schnell sein und nur in die 6 Richtungen fliegen - in Realität kontinuierliche Verteilung

Wandkollisionen

1 Teilchen: Impulsübertrag auf Wand: Δp = 2mv (perfekt elastisch)

1 Mol: Anzahl Kollisionen pro Zeit dt: 1/6 N_A/V_m v dt A

im Zeitintervall dt treffen nur die auf die Wand die in die richtige Richtung (r) fliegen (=1/6), die maximal vdt entfernt sind also die aus dem Teilvolumen vdt A,

also (Teilchenzahldichte x Volumen x 1/6)

Gesamtimpulsübertrag pro dt: 2 m v 1/6 N_A/V_m v dt A = 1/3 mv² N_A/V_m A dt

Kraft auf Wand, Newton: F = 1/3 m v² N_A/V_m A

Kraft ist Ableitung des Impulses nach der Zeit F = Kraft auf die Wand, die durch die Kollisionen der Teilchen ständig ausgeübt wird

Druck auf Wand: p = F/A = 1/3 m v² N_A/V_m = 2/3 E_{kin} N_A/V_m E_{kin}, kinet. Energie eines Teilchens

vgl. id. Gas: pV_m = RT = 2/3 E_{kin} N_A = 2/3 U_m (denn E_{kin} N_A ist die Gesamt-kinetische Energie eines Mols Teilchen, ideales Gas, d.h. keine potentielle Energie)



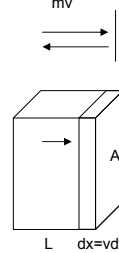
$$U_{m,id} = 3/2 RT$$

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = C_{mV} = 3/2 R$$

$$H_{m,id} = 5/2 RT$$

$$\left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p = C_{mp} = 5/2 R$$

Wdh. letzte Stunde



Thermodynamik

Wdh. letzte Stunde

2.4. Reale Gase

2.5. Erster Hauptsatz der Thermodynamik

innere Energie, Arbeit, Wärme

Vorzeichenkonvention

Arbeit in der Thermodynamik - **Adiabatische Expansion**

Wärme, Wärmekapazität, Enthalpie

Berechnung von U, H, C_p, C_v für ein Ideales Gas - kinetische Gastheorie

Berechnung von U, H, C_p, C_v für reale Gase (reale Stoffe) aus molekularen Eigenschaften

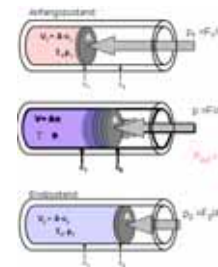
Messung von U, H für reale Stoffe - Verknüpfung von U, H mit leicht messbaren Größen

kein Wärmekontakt zu Umgebung (Q=0), Temp. variabel
W = ΔU

$$w = \int_A^E \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \int_A^E \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

für id. Gas=0

= C_v = ?



Problem:

Welchen Wert hat C_v für ein ideales Gas?

Thermodynamik

Wdh. letzte Stunde

2.4. Reale Gase

2.5. Erster Hauptsatz der Thermodynamik

innere Energie, Arbeit, Wärme

Vorzeichenkonvention

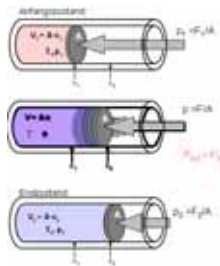
Arbeit in der Thermodynamik - **Adiabatische Expansion**

Wärme, Wärmekapazität, Enthalpie

Berechnung von U, H, C_p, C_v für ein Ideales Gas - kinetische Gastheorie

Berechnung von U, H, C_p, C_v für reale Gase (reale Stoffe) aus molekularen Eigenschaften

Messung von U, H für reale Stoffe - Verknüpfung von U, H mit leicht messbaren Größen



kein Wärmekontakt zu Umgebung (Q=0), Temp. variabel
W = ΔU

$$w = \int_A^E \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \int_A^E \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

für id. Gas=0

= C_v = ?

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V = C_{mV} = 3/2 R$$

Thermodynamik

Wdh. letzte Stunde

2.4. Reale Gase

2.5. Erster Hauptsatz der Thermodynamik

innere Energie, Arbeit, Wärme

Vorzeichenkonvention

Arbeit in der Thermodynamik - **Adiabatische Expansion**

Wärme, Wärmekapazität, Enthalpie

Berechnung von U, H, C_p, C_v für ein Ideales Gas - kinetische Gastheorie

Berechnung von U, H, C_p, C_v für reale Gase (reale Stoffe) aus molekularen Eigenschaften

Messung von U, H für reale Stoffe - Verknüpfung von U, H mit leicht messbaren Größen

kein Wärmekontakt zu Umgebung (Q=0), Temp. variabel
W = ΔU

$$w = \int_{T_1}^{T_2} C_{mV} dT = \int_{T_1}^{T_2} 3/2 R dT = 3/2 R (T_2 - T_1)$$

Problem: wie groß ist T₂?

Ansatz: δw = -pdV = C_{mV}dT

liefert: pV^γ = const. γ = C_{mp}/C_{mV} = 5/3 für ideales Gas

2.4. Reale Gase

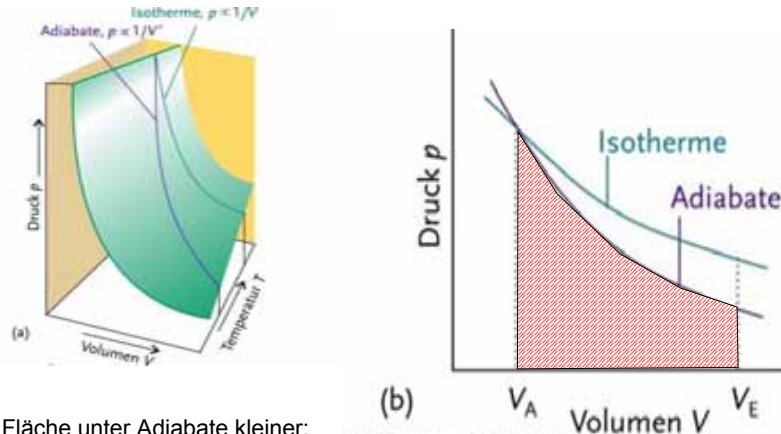
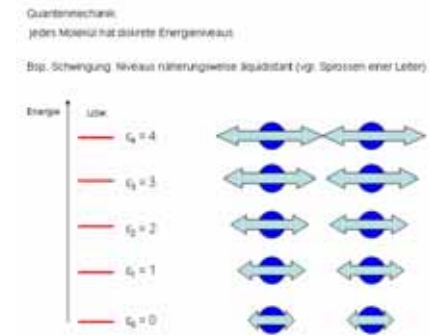
2.5. Erster Hauptsatz der Thermodynamik

innere Energie, Arbeit, Wärme

Vorzeichenkonvention

Arbeit in der Thermodynamik - Adiabatische Expansion

Wärme, Wärmekapazität, Enthalpie

Berechnung von U, H, C_p, C_v für ein Ideales Gas - kinetische GastheorieBerechnung von U, H, C_p, C_v für reale Gase (reale Stoffe) aus molekularen EigenschaftenMessung von U, H für reale Stoffe - Verknüpfung von U, H mit leicht messbaren Größen

Fläche unter Adiabate kleiner:

Adiab. rev. Expansion leistet
weniger Arbeit als
isotherm rev. Expansion

© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Physikalische Chemie
ISBN: 3-527-31546-2 Abb-02-18

2.4. Reale Gase

2.5. Erster Hauptsatz der Thermodynamik

innere Energie, Arbeit, Wärme

Vorzeichenkonvention

Arbeit in der Thermodynamik - Adiabatische Expansion

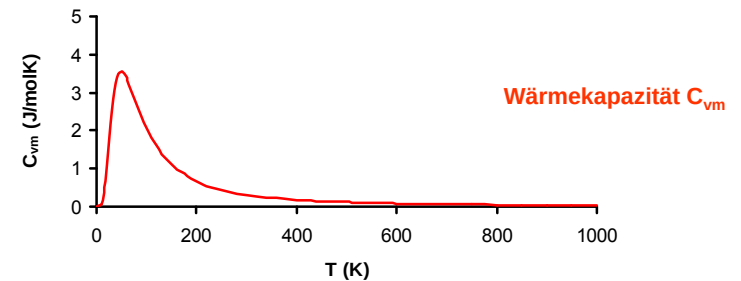
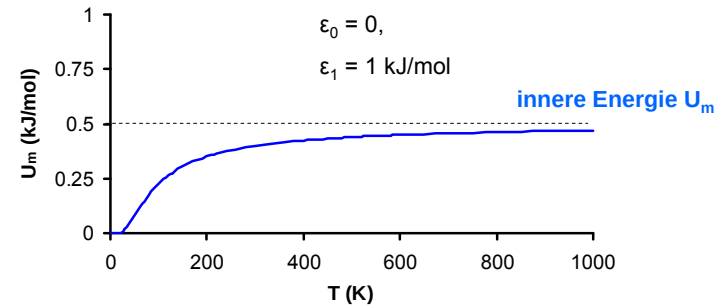
Wärme, Wärmekapazität, Enthalpie

Berechnung von U, H, C_p, C_v für ein Ideales Gas - kinetische GastheorieBerechnung von U, H, C_p, C_v für reale Gase (reale Stoffe) aus molekularen EigenschaftenMessung von U, H für reale Stoffe - Verknüpfung von U, H mit leicht messbaren Größen

Zweiniveausystem,

$$\epsilon_0 = 0,$$

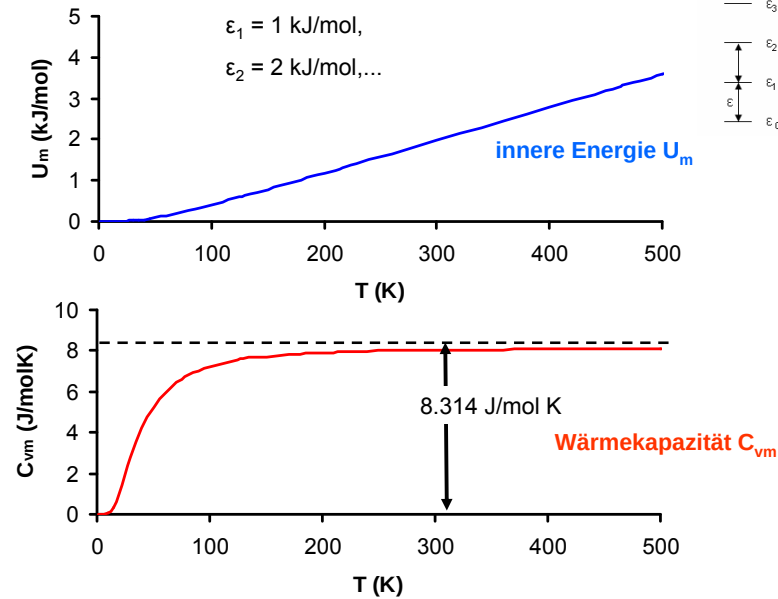
$$\epsilon_1 = 1 \text{ kJ/mol}$$



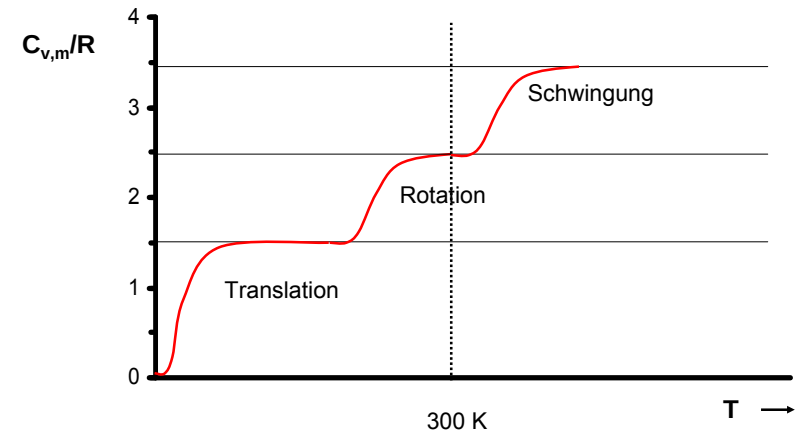
äquidistantes Vielniveausystem, (= Schwingung)

$$\begin{aligned}\epsilon_0 &= 0, \\ \epsilon_1 &= 1 \text{ kJ/mol}, \\ \epsilon_2 &= 2 \text{ kJ/mol}, \dots\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{USW} \quad & \epsilon_3 = 3\epsilon \\ & \epsilon_2 = 2\epsilon \\ & \epsilon_1 = 1\epsilon \\ & \epsilon_0 = 0\end{aligned}$$



Wärmekapazität $C_{v,m}$ von N_2 als Funktion der Temperatur (schematisch)



Regel von Dulong-Petit:

molare Wärmekapazität vieler Festkörper bei Raumtemperatur:

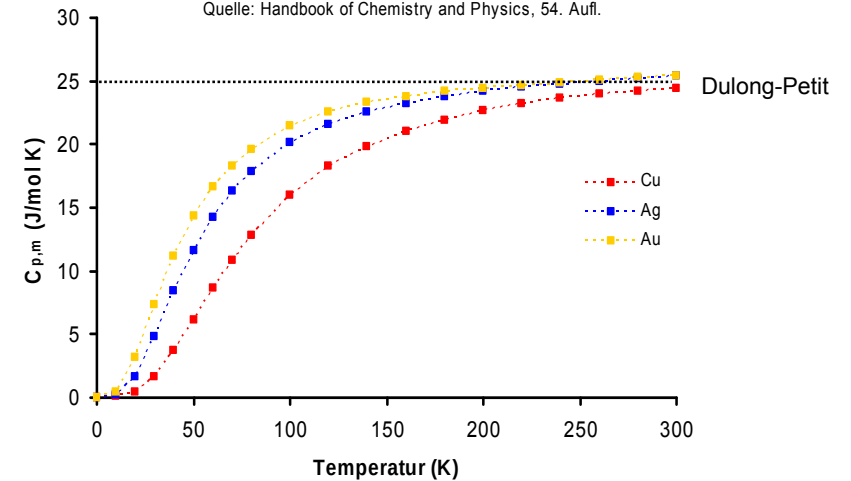
$$\approx 3 R \quad (\approx 25 \text{ J/mol K})$$

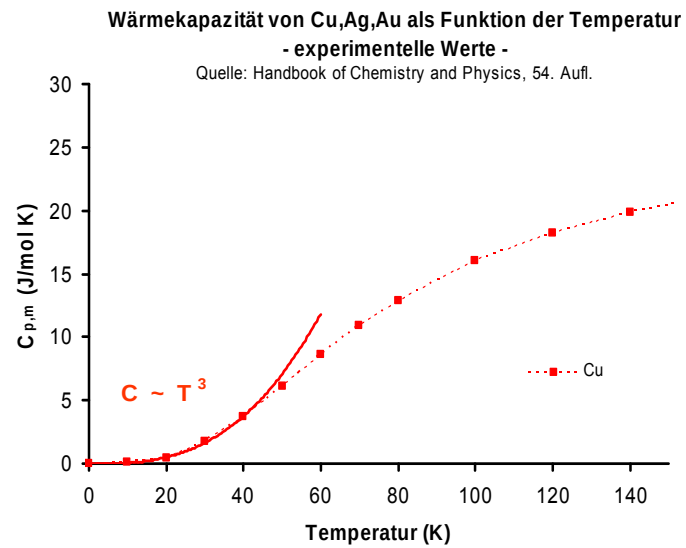
experimentelle Werte (Atkins, 3. Aufl., Tabelle 2.12.)

Eisen	25.1 J/mol K	3.02 R
Kupfer	24.4 J/mol K	2.93 R
Silber	25.4 J/mol K	3.06 R
Gold	25.4 J/mol K	3.06 R
Phosphor (weiß)	23.8 J/mol K	2.86 R
Antimon	25.2 J/mol K	3.03 R

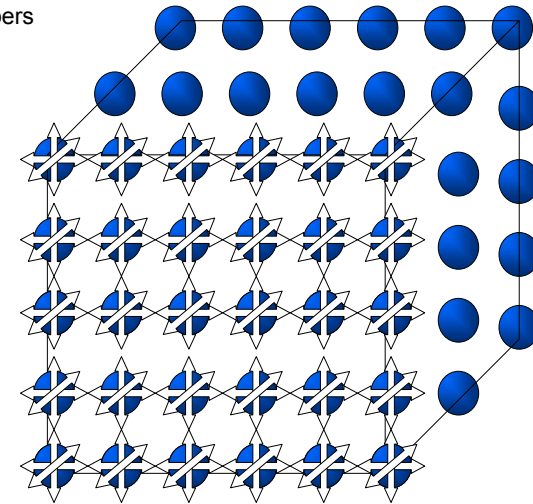
Wärmekapazität von Cu, Ag, Au als Funktion der Temperatur - experimentelle Werte -

Quelle: Handbook of Chemistry and Physics, 54. Aufl.

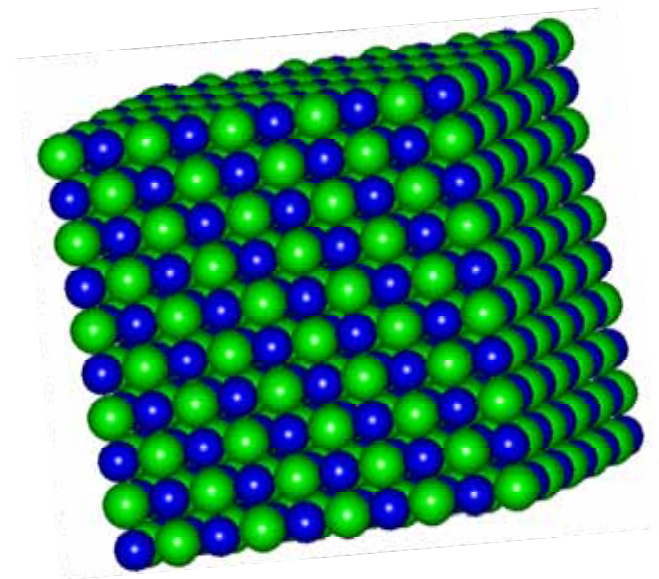
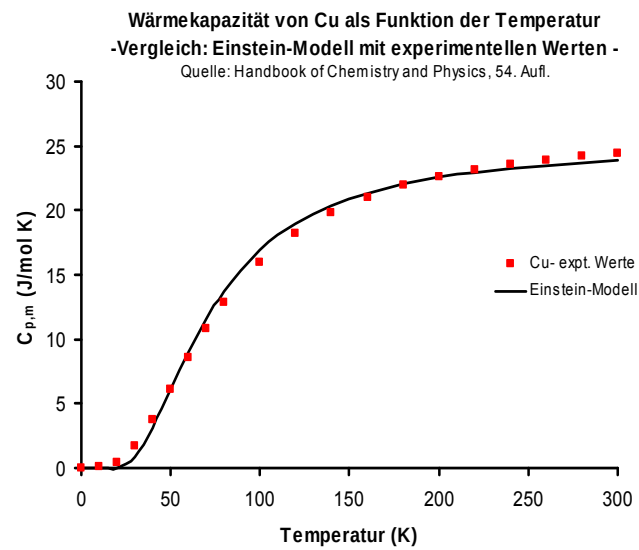




Einstein-Modell
des Festkörpers



Atome schwingen um ihre Gitterplätze mit einer festen Frequenz



Thermodynamik

2.4. Reale Gase

2.5. Erster Hauptsatz der Thermodynamik

innere Energie, Arbeit, Wärme

Vorzeichenkonvention

Arbeit in der Thermodynamik - Adiabatische Expansion

Wärme, Wärmekapazität, Enthalpie

Berechnung von U, H, C_p, C_v für ein Ideales Gas - kinetische Gastheorie

Berechnung von U, H, C_p, C_v für reale Gase (reale Stoffe) aus molekularen Eigenschaften

Messung von U, H für reale Stoffe - Verknüpfung von U, H mit leicht messbaren Größen

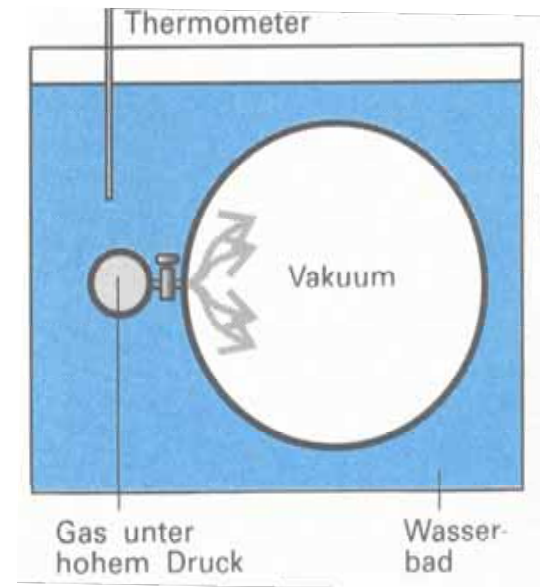


Abb. 3.3 Schematische Darstellung der Versuchsanordnung, mit der Joule die Änderung der Inneren Energie bei isothermer Expansion eines Gases messen wollte. Die vom Gas absorbierte Wärmemenge ist proportional der Temperaturänderung des Wärmebades.

Quelle: Atkins

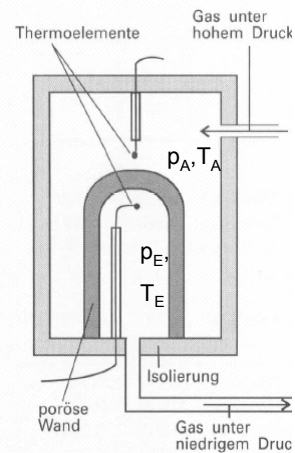
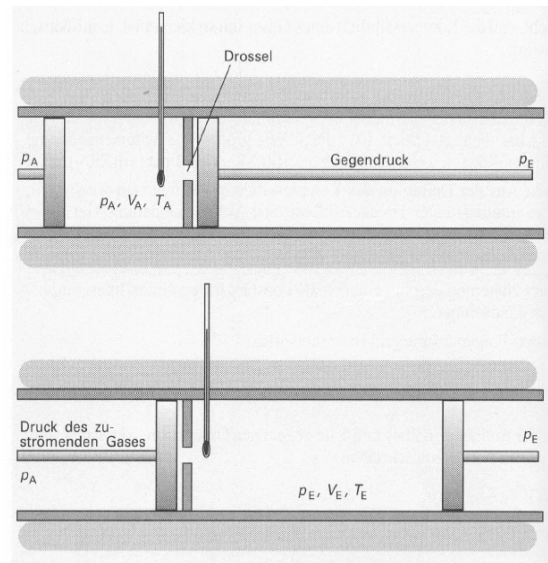


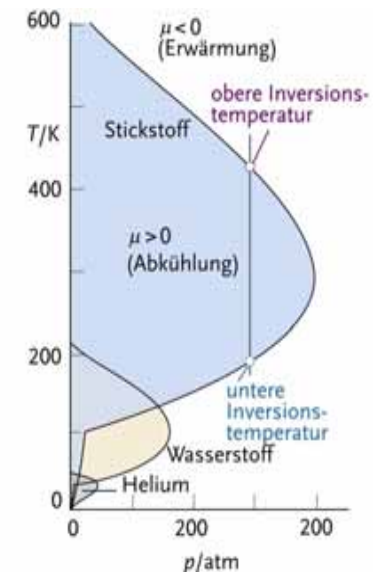
Abb. 3.4 Schema der Versuchsanordnung zur Messung der Joule-Thomson-Effektes. Das Gas dehnt sich durch die poröse Trennwand (die hier dieselbe Wirkung wie ein Drosselventil hat) aus; die gesamte Anordnung ist thermisch von der Umgebung isoliert.



Quelle: Atkins

Inversions- und Siedetemperaturen sowie Joule-Thomson-Koeffizienten bei 298 K und 1 bar

	$T_{\text{inv}} / \text{K}$	$T_{\text{siede}} / \text{K}$	μ / Kbar^{-1}
N_2	621	77	0.25
H_2	202	20	-0.03
He	40	4	-0.06



© 2006 Wiley-VCH, Weinheim
Atkins / Physikalische Chemie
ISBN: 3-527-31546-2 Abb-02-32

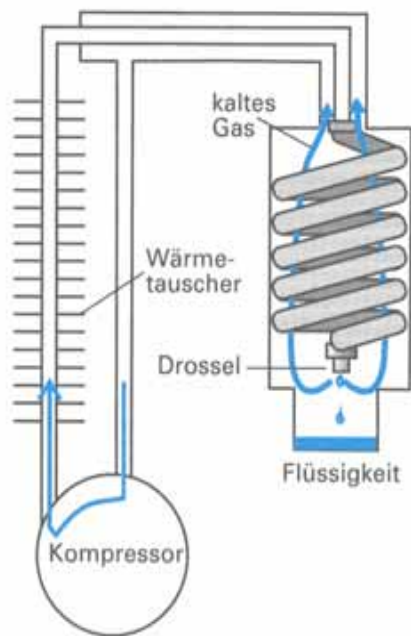


Abb. 3.8 Prinzipskizze des Linde-Verfahrens. Das Gas wird im Kreislauf geführt; wenn es sich unterhalb seiner Inversionstemperatur befindet, kühlt es sich bei jeder Entspannung durch die Drossel ab. Mit dem gekühlten Gas kühlt man den unter hohem Druck befindlichen Gasanteil, dessen Temperatur sinkt bei Entspannung noch weiter ab. Verflüssigtes Gas wird aufgefangen.

Quelle: Atkins

Thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$
 $\frac{1}{T}$

Isotherme Kompressibilität $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$
 $\frac{1}{p}$

Joule-Thomson-Koeffizient $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$
 0

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

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \frac{\alpha_p}{\kappa_T} - p \quad 0$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = C_V + \left(T \frac{\alpha_p}{\kappa_T} - p \right) V \alpha_p \quad \frac{3}{2} R$$

$$C_p - C_V = TV \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T} \quad R$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p \quad \frac{5}{2} R$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -\mu C_p \quad 0$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = C_p \cdot \left(1 - \mu \frac{\alpha_p}{\kappa_T} \right) \quad \frac{5}{2} R$$

ideales Gas