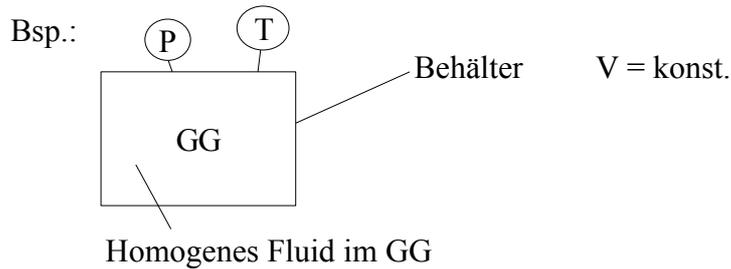


## 2. Thermische Zustandsgleichung

### 2.1 Vorbemerkung, Definition



bekannt: Einwaage  $m$   
Volumen  $V$

damit auch spezielles Volumen  $v = \frac{V}{m}$

Messung:  $p, T$

#### Erfahrung

Vorgabe von zwei der drei Größen  $p, v, T$  reicht

-> die dritte liegt dann immer fest

Anm.: Alle anderen Zustandsgrößen (Brechungsindex, Entropie, Viskosität, ...)  
liegen dann auch fest.

->  $p, v, T$  sind nicht unabhängig

Allgemein:

#### Thermische Zustandsgleichung

Ein stoffspezifischer Zusammenhang zwischen

$p, v, T$

heißt thermische Zustandsgleichung (des betrachteten Stoffs)

#### Anm.:

Das gilt für Reinstoffe wie für Mischungen

#### Verallgemeinerung

##### Zwei- Eigenschaften- Regel

Wichtige Frage: wieviel Zustandsgrößen müssen angegeben werden, damit der Zustand eines Systems im GG nach Vorgabe der Einwaage (eingefüllte Menge) eindeutig bestimmt ist?

Definition:

Einfaches System:

Ein System, dessen einzige WW mit der Umgebung Wärme und Volumenänderungsarbeit sind und in dem die GG- Einstellung nicht behindert ist, heißt einfaches System

Anm.:

- Bsp. Für „Behinderung“  
-> z.B. starre Wände verhindern Druckausgleich
- Einfaches System nicht notwendigerweise homogen.

Erfahrung

Zwei- Eigenschaften- Regel

Der GG- Zustand eines einfachen Systems (bekannter Einwaage) wird durch die Vorgabe von zwei unabhängigen Zustandsgrößen festgelegt.

Bsp.:

Homogenes Fluid

$$p = p(v, T)$$

$$v = v(T, p)$$

$$T = T(p, v)$$

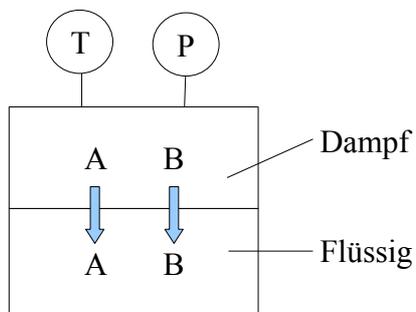
} thermische Zustandsgleichung

aber auch z.B.:

$$u = u(T, p) \quad \text{Brechindex}$$

usw.

gilt auch für nicht homogene Systeme, z.B. Phasen GG einer siedenden Mischung der Komponenten A, B



z.B.: Vorgabe von T, p -> Rest liegt fest, z.B. Konzentrationen im Gas/ Flüssigkeit

## 2.2 Ideales Gas

### Vorbemerkung:

- alle Stoffe gehen bei hinreichend niedrigen Dichte in den Zustand des idealen Gases über.
- p, v, T – Verhalten von Gasen bei niedriger Dichte wurde schon im 17. Jht. Experimentell untersucht

Ergebnis (bei Verwendung des Gasthermometers zur Temperaturmessung (p~T))

$$p * V = m * R_i * T \quad (1) \quad \text{Thermische Zustandsgleichung des idealen Gases}$$

T : Temperatur in Kelvin

$$R_i : \text{individuelle Gaskonstante} \quad [R_i] = \frac{J}{(kg * K)}$$

(1) gilt für alle Gase bei hinreichend niedriger Dichte

oder für alle Gase bei hinreichend großen spez. Volumina  $v = \frac{V}{m}$

bzw kleinen Dichten  $\rho = \frac{m}{V}$

$R_i$  individuelle Gaskonstante

Weitgehender Befunde, abgeleitet aus Untersuchungen an reagierenden Gasgemischen (AVOGADRO 1811):

Bei gleichen T und p enthalten gleiche V eines idealen Gases gleich viele Teilchen. (2)

Molzahl m ist ein Maß für Teilchenzahl N

$$N = N_a * m$$

$N_a$  Avogadro- Zahl oder Loschmidzahl

$$N_a = 6,023 * 10^{23}$$

Molmasse  $M_i$  der Komponente i

$$M_i = \frac{m}{n} \quad (3) \quad [M_i] = \frac{g}{mol}$$

(3) in (1):

$$p * V = n * M_i * R_i * T \quad (4)$$

Wenn (2) gelten soll, dann folgt aus (4):

$$M_i * R_i = \text{const} = R \quad (5)$$

|-> universelle Konstante, unabhängig von Gasart i

=>  $p * V = n * R * T$  (6) Thermische Zustandsgleichung ideales Gas

R universelle Gaskonstante

$$R = 8,314 \frac{J}{(mol * K)}$$

Wegen (5) gilt:

$$R_i = \frac{R}{M_i}$$

Im folgenden häufig auch:

$$(1) \Rightarrow p * v^{(m)} = R_i * T \quad v^{(m)} = \frac{V}{m}$$

$$(2) \Rightarrow p * v^{(n)} = R * T \quad v^{(n)} = \frac{V}{n}$$

Indizes (m) und (n) bei Bedarf mitgeführt

Anm.:

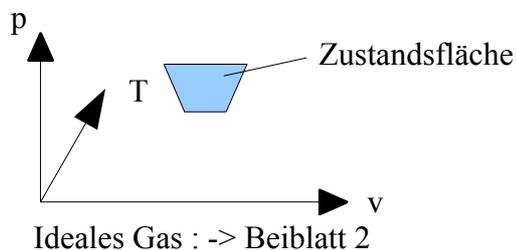
(1) bzw. (6) gelten nur bei niedrigen Dichten. Abweichungen vom Verhalten des idealen Gases werden häufig über den Regelfaktor Z geschrieben.

$$Z = \frac{(p * v^{(n)})}{(R * T)} = \frac{(p * v^{(m)})}{(R_i * T)}$$

Ideales Gas  $Z \equiv 1$

## 2.3 Darstellung von Zustandsfläche und Zustandänderung

Thermische Zustandsgleichung beschreibt eine Fläche im p, v, T – Raum



Anm.:

Generell Funktionen  $R^2 \rightarrow R$  für Beschreibung von Stoffeigenschaften von Reinstoffen wichtig (2- Eigenschaften- Regel)

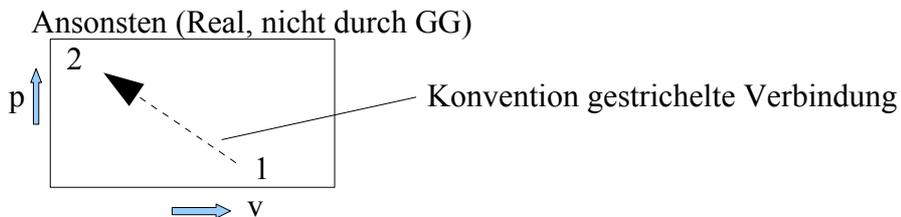
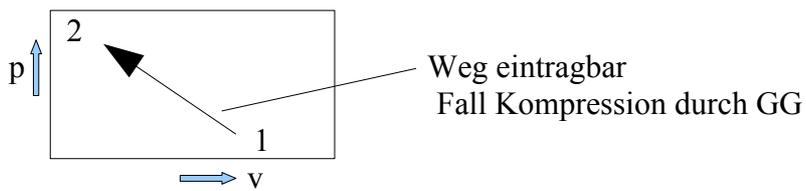
Häufiger als 3D- Darstellungen:

-> Projektion in verschiedene Ebenen

id. Gas: -> Beiblatt 3

- GG- Zustände liegen auf Zustandsfläche
- Zustandsänderungen lassen sich vollständig nur dann eintragen, wenn sie durch GG verlaufen. Ansonsten nur Anfangs- / Endpunkt eintragbar.

Bsp.: Kompression von 1 nach 2



## 2.4 Einige Klassen von Zustandsänderungen

Isobare	$p = \text{konst.}$
Isochore	$v = \text{konst.}$
Isotherme	$T = \text{konst.}$

Flexibler Ansatz:

Polytrope  $p * v^n = \text{konst.}$

mit  $n = \text{konst.}$ , Polytropenexponent  $0 < n < \infty$

Hier Polytrope so zu verstehen:

$p * v^n = \text{konst.}$  auf gesamten Weg der Zustandsänderung  
 -> Weg bekannt -> Zustandsänderung durch GG

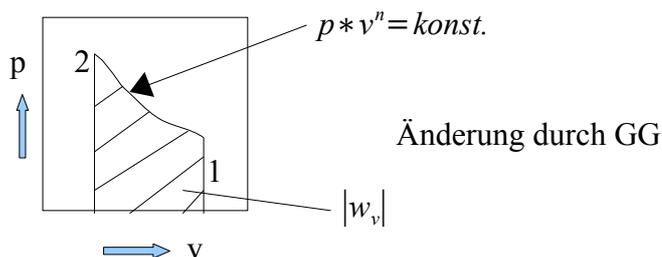
Verlauf der Polytropen im p, v- Diagramm -> Beiblatt 4

Volumenänderungsarbeit bei polytropen Zustandsänderungen

hier beachtet:

spez. Volumenänderungsarbeit

$$w_v = \frac{W_v}{m} \left[ \frac{J}{kg} \right]$$



$$w_{12} = - \int_1^2 p * dv \quad \text{da durch GG}$$

Ges:  $p(v) = ?$

$$p * v^n = p_1 * v_1^n$$

$$p = \frac{(p_1 * v_1^n)}{v^n}$$

$$\Rightarrow w_{v12} = - p_1 * v_1^n \int_1^2 \left( \frac{dv}{v^n} \right)$$

für  $n \neq 1$

$$\Rightarrow W_{v12} = p_1 * v_1^n * \left( \frac{1}{(n-1)} \right) \left[ \frac{1}{v_2^{(n-1)}} - \frac{1}{v_1^{(n-1)}} \right]$$

$$w_{v12} = \frac{(p_1 * v_1)}{(n-1)} \left[ \left( \frac{v_1}{v_2} \right)^{(n-1)} - 1 \right]$$

für  $n = 1$

$$\Rightarrow w_{v12} = - p_1 * v_1 * \int_1^2 \left( \frac{dv}{v} \right)$$

$$W_{v12} = p_1 * v_1 * \ln \left( \frac{v_2}{v_1} \right)$$

### Polytrope Zustandsänderungen bei idealen Gasen

$$p * v^n = konst. \quad (*) \text{ Zustandsänderung}$$

$$p * v = R * T \quad (**) \text{ Stoffeigenschaften}$$

Anm.:

- Für ideale Gase ist offenkundig die Polytrope mit  $n = 1$  eine Isotherme
- (\*\*\*) ermöglicht das Umschreiben von (\*) auf andere Variablen

Variable v, T:

$$(**) \Rightarrow p = \frac{(R * T)}{v}$$

in (\*):

$$\frac{(R * T)}{v} * v^n = konst \Rightarrow T * v^{(n-1)} = konst'$$

Variable p, T:

$$(**) \Rightarrow v = \frac{(R * T)}{p}$$

in (\*):

$$p * \left( \frac{(R * T)^n}{p^n} \right) = konst \Rightarrow p^{(n-1)} * T^n = konst''$$

## Polytrope als Vergleichsprozess

=> Beiblatt 4

Anm.:

Ob die Polytrope eine gute Näherung an den realen Prozess sind, ist immer zu prüfen!

## **2.5 Differentielle Formen**

Für das Arbeiten mit Zustandsgrößen in der Thermo I / II sind Funktionen  $R^2 \rightarrow R$  sehr wichtig.

Mathematische Grundlagen hier am Bsp

thermische Zustandsgleichung  $p = p(v, T)$  behandelt

Bisher nur integrale Form beachtet.

Integrale Form:

$$p = p(v, T) \quad (1)$$

z.B. ideales Gas  $p = \frac{R * T}{v}$

Jetzt:

Differentielle Form:

$$dp = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T dv \quad (2)$$

z.B. ideales Gas

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v} \quad \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = -\frac{R * T}{v^2}$$

$$\Rightarrow dp = \frac{R}{V} dT - \frac{R * T}{v^2} dv$$

Differentielle Form (2) anschaulich:

-Warum kann sich p ändern?

Weil sich T oder v ändert. (dp hervorgerufen durch dT und (oder) dv)

- Wie stark wirkt sich eine Änderung von T bzw. v auf p aus?

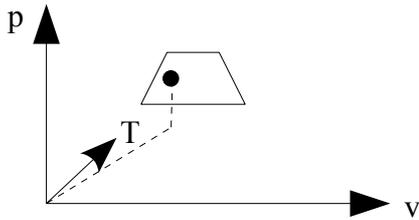
maßgeblich hierfür  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$  bzw.  $\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T$

Bsp.: ideales Gas

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v} = R * \rho$$

=> je höher die Dichte  $\rho$ , desto höher die Wirkung von T auf p.

Anschaulich:



$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$  bzw.  $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$   
sind Steigungen von Tangenten  
an die p, v, T- Fläche

- Genauso wie  $p=p(v, T)$  können auch  $v=v(T, p)$  bzw.  $T=T(p, v)$  behandelt werden.

Hier nur

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp \quad \text{differtielle}$$

Anm:

- Differentielle Formen ermöglichen u. a. linearisierte Betrachtung um "Betriebspunkt"
- „Taylor- Reihe“

## 2. Thermischer Ausdehnungskoeffizient, Spannungskoeffizient, Kompressibilität

Partiell Ableitung von Zustandsgrößen sind selbst wieder Zustandsgrößen.  
Einige von ihnen sind so wichtig, dass sie eigene Namen haben

Differentielle Form von  $v(T, p)$  bzw.  $p=p(T, v)$  jeweils nach Division  
durch v bzw. p.

-> relative Änderung von v bzw. p, die betrachtet werden.

$$\frac{dv}{v} = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT + \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv$$

$\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \alpha$	<u>Thermischer Ausdehnungskoeffizient</u>
$\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \chi$	<u>Kompressibilität</u>
$\frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \beta$	<u>Thermischer Spannungskoeffizient</u>

$\alpha$ ,  $\chi$  und  $\beta$  sind nicht unabhängig. Die Tangentialebene an die p, v, T- Fläche in einem beliebigen Punkt ist durch zwei Ableitungen bestimmt. Jede weitere muss sich als Funktion hiervon darstellen lassen

Es gilt:

$$\alpha = p \cdot \chi \cdot \beta$$

Herleitung: -> Beiblatt 6