

Contents

1	Thermodynamik für Knechte	2
1.1	Was ist Thermodynamik?	2
1.2	Thermodynamische Systeme	2
1.2.1	Phase	2
1.2.2	Aggregatzustände	3
1.2.3	Gleichgewicht	3
1.2.4	0. Hauptsatz der Thermodynamik	3
1.3	Zustandsgrößen	3
1.3.1	intensive Zustandsgrößen (unabhängig von der Stoffmenge n - <u>in</u> dependent)	4
1.3.2	extensive Zustandsgrößen (abhängig von der Stoffmenge n)	4
1.3.3	Definition einer spezifische Größe (teilen durch Masse)	4
1.3.4	Definition einer molaren Größe (teilen durch Stoffmenge)	4
1.3.5	verschiedene Größen	4
1.3.6	thermodynamische Prozesse	4
1.4	Zustandsgleichung - Zusammenhang zwischen Zustandsgrößen	5
2	Gase	5
2.1	Das ideale Gas	5
2.1.1	ideale Gasgleichung $pV = nRT$ bzw. $pV_m = RT$	7
2.2	kinetische Gastheorie	7
2.3	Intermolekulare Wechselwirkungen	8
2.4	Reale Gase	9
2.4.1	Van der Waals Gleichung	9
2.4.2	Virialgleichung:	10
2.4.3	Kondensation	10
2.4.4	Kritischer Punkt	10
3	Erster Hauptsatz der Thermodynamik	11
3.1	Arbeit, Wärme und Energie	11
3.1.1	Arbeit = Kraft · Weg	11
3.1.2	Volumenarbeit	11
3.1.3	Wärme	12
3.2	innere Energie 1.HS	12
3.2.1	thermische Zustandsgleichungen ($pV = nRT$)	12
3.2.2	Freie Expansion	13
3.3	Enthalpie	13
3.3.1	Temperaturabhängigkeit ($p = \text{konstant}$)	13
3.3.2	Druckabhängigkeit der Enthalpie (Entspannung durch Drossel)	14
3.4	Kalorimetrie: Messung von Wärmeeffekten Schmelzenthalpien und Reaktionsenthalpien	14
3.4.1	Adiabatisches Bombenkalorimeter	14
3.5	Adiabatisches Verbrennungskalorimeter	14
3.6	Thermochemie - Wärmeeffekte chemischer Reaktionen	15
3.6.1	Standardreaktionsenthalpie	15
3.6.2	Datz von Hess	15
3.6.3	Kirchhoffsches Gesetz	15
4	Der 2. Hauptsatz	15
4.1	Carnotscher Kreisprozess	15
4.1.1	isotherme Prozesse (reversibel) ideales Gas	15
4.1.2	Adiabatische Prozesse (reversibel) ($q = 0$)	16
4.1.3	Adiabatengleichung	16

1 Thermodynamik für Knechte

1.1 Was ist Thermodynamik?

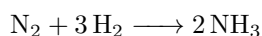
Thermodynamik:

- makroskopische Skala
- Umwandlungen von Energie
 - Austausch von Wärme
 - Leistung von Arbeit
- Gleichgewicht
- Richtung von spontanen Prozessen

Chemische Thermodynamik: Lage der chemischen Gleichgewichte

Wärmeeffekte dhemischer Reaktionen

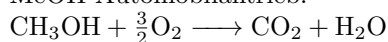
Technische Thermodynamik: Umsetzung von Wärme und Arbeit



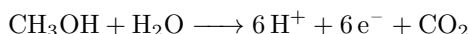
250–300 bar

450–550°

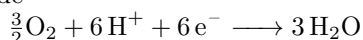
MeOH Automobilantrieb:



Anode



Kathode



1.2 Thermodynamische Systeme

Definitionen:

System: Der Teil des Universums, der uns interessiert
Umgebung: Der Rest (der im Kontakt mit dem System steht)

Grenze ist die Systemgrenze (Wand)

System	Materienaustausch	Energieaustausch
isoliert	–	–
geschlossen	–	+
offen	+	+

1.2.1 Phase

Bereich ohne Sprunghafte Änderung

- chemische Zusammensetzung
- physikalische Eigenschaften
- Aggregatzustände

Komponenten

- chemisch unterscheidbare Bestandteile (Stoffe)

Modifikationen von Elementen: Allotrope

1.2.2 Aggregatzustände

- Teilchenabstand
- Teilchenordnung

R ist der Abstand zwischen den Zentren zweier Atome, und d ist der Durchmesser eines Atomes.

Gasförmig:

$$R \gg d$$

keine Ordnung

Flüssig:

$$R \approx d$$

Nahordnung

Fest:

$$R \approx d$$

Fernordnung = Kristallin

Nahordnung = Amorph

Es gibt noch Plasma, dabei haben sich Elektronen und Atomkerne separiert

1.2.3 Gleichgewicht

Mechanisch:

$$\sum \vec{F} = 0, \sum \vec{\tau} = 0$$

Anmerkung τ ist hier das Drehmoment

Thermisch:

$$\Delta T = T_{ex} - T_{in} = 0$$

Chemisch:

Chemische Potentiale (von Edukten/Produkten) sind gleich.

Dynmaisches Gleichgewicht \leftrightarrow Fließgleichgewicht

1.2.4 0. Hauptsatz der Thermodynamik

$$T_a \neq T_b \neq T_c - \Delta E - > T_a = T_b = T_c$$

$$T_a = T_b$$

a,b im thermischen Gleichgewicht

$$\text{und } T_b = T_c$$

b,c im thermischen Gleichgewicht

dann muss auch $T_a = T_b$ gelten

a,c im thermischen Gleichgewicht.

TD: thermodynamische oder absolute Temperatur $T[\text{K}]$

Celsiustemperatur $\vartheta[^\circ\text{C}]$

$$\vartheta = T - 273,15$$

1.3 Zustandsgrößen

Zustand:

Beschaffenheit des Systems

→ Alle Infos um das System eindeutig beschreiben zu können

Zustandsgrößen:

T, V, p, H (Enthalpie) , S (Entropie)
Änderungen sind wegunabhängig: $|\Delta A|$

Prozessgrößen:

q (Wärme), W (Arbeit), F (Kraft) beschreiben Zustandsänderungen

1.3.1 intensive Zustandsgrößen (unabhängig von der Stoffmenge n - independent)

Temperatur T

Druck p

Dichte ρ

Viskosität η

1.3.2 extensive Zustandsgrößen (abhängig von der Stoffmenge n)

Volumen V

Stoffmenge n

Innere Energie U

Entropie S

1.3.3 Definition einer spezifische Größe (teilen durch Masse)

spezifisches Volumen $v = \frac{V}{m}$

1.3.4 Definition einer molaren Größe (teilen durch Stoffmenge)

molares Volumen $V_m = \frac{V}{n}$

1.3.5 verschiedene Größen

Molmasse $M \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$

1 Mol Teilchen = $6,02 \cdot 10^{23}$ Teilchen

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$

Stoffmenge $n \text{ [mol]} = \frac{N}{N_A} = \frac{\text{Masse}}{\text{Molmasse}} = \frac{m}{M}$

Konzentration $c \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] = \frac{n}{V}$

Dichte $\rho \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$

Molalität $b \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right] = \frac{\text{Stoffmenge}}{\text{Masse}_{\text{L6M}}} = \frac{n}{m_{LM}}$

Partielle Größen

Molenbruch

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

1.3.6 thermodynamische Prozesse

- Volumenänderung ("Arbeit") $w = -p\Delta V$
- Temperaturänderung ("Wärmeaustausch") $q = c\delta T$ hierbei: c = Wärmekapazität
- Phasenübergänge $q = \Delta H$
- chemische Reaktionen $2A + B \longrightarrow c$

$$n_c(t) = n_c(0) + \nu_i \xi$$

hierbei ν = Stöchiometrischer Koeffizient und ξ = Reaktionsfortschritt

	Bezeichnung	Konstante Größe	Fachbegriff und Beschreibung
Prozessführung	Isotherm	T	adiabatisch: ohne Wärmeaustausch
	Isobar	p	reversibel: im ständigen Gleichgewicht
	Isochor	V	irreversibel: nicht im Gleichgewicht

1.4 Zustandsgleichung - Zusammenhang zwischen Zustandsgrößen

$$A = B^2 + 3C$$

A ist hierbei die Zustandsgröße, B und C sind Zustandsvariablen.

Beispiel:

$$p = \frac{nRT}{V}$$

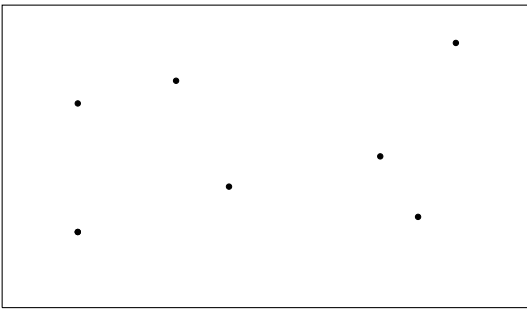
Totales Differential:

$$Z = f(x, y)$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

2 Gase

2.1 Das ideale Gas

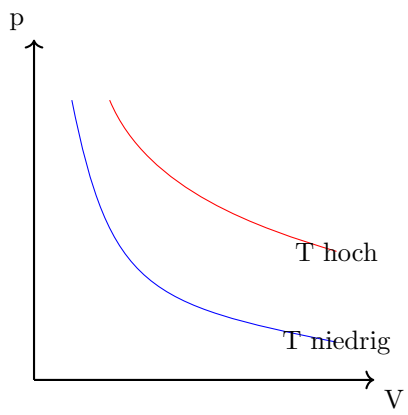


- Ein Teilchen ist punktförmig
- Keine Wechselwirkungen
- bei $p^o = 1 \text{ bar}$ und Raumtemperatur gute Näherung

thermische Zustandsgleichung:

$$p = f(V, T, n) \Rightarrow p = f(V_m, T)$$

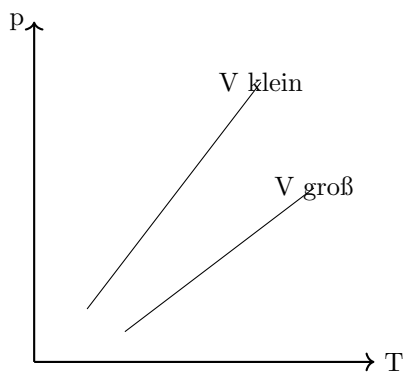
Zustandsfläche



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

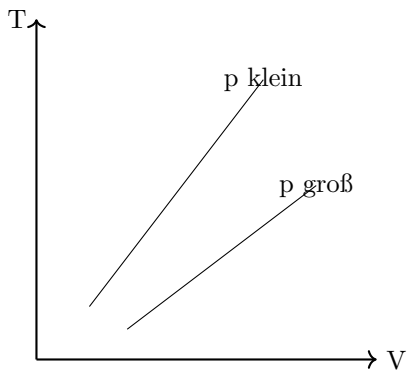
$$pV = \text{konst}$$

isotherm



$$p \propto T$$

isochor



$$V \propto T$$

isobar

2.1.1 ideale Gasgleichung $pV = nRT$ bzw. $pV_m = RT$

$R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ allgemeine Gaskonstante

$$R = kN_A$$

wobei k die Boltzmannkonstante ist

$$p^o = 1 \text{ bar}$$

SATP:

- $T = 298.15 \text{ K}$
- $p = p^o$
- $V_m = 24.789 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$

STP:

- $T = 273.15 \text{ K} = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$
- $p = p^o$
- $V_m = 22.414 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$

$$V(T, p, n) \Rightarrow dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right) dp + \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right) dn$$

die partiellen Ableitungen sind:

thermische Ausdehnung, Kompressibilität, molares Volumen

2.2 kinetische Gastheorie



in diesem Raum bewegen sich kleine Gasteilchen.

- Mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$
- Stöße elastisch

Parameter:

- Fläche A
- Volumen V
- Teilchenanzahl N

Zahl der Stöße in einer kleinen Zeit dt :

$$\frac{1}{6} \frac{N}{V} A \langle v \rangle dt$$

Impulsübertragung:

$$2m \langle v \rangle$$

Übertragender Impuls:

$$dp_A = \frac{1}{3} \frac{N}{V} A m \langle v \rangle^2 dt$$

Wichtig: p_A ist hier der Impuls

$$\frac{dp_A}{dt} = \frac{d(mv)}{dt} = m \frac{dv}{dt} = ma = F$$

$$p = \frac{F}{A} = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v \rangle^2 = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle$$

Wichtig: p ist hier wieder der Druck

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle$$

Für 1 Mol:

$$pV_m = \frac{1}{3} N_A m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} N_A E_{kin} = RT$$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Stoßzahl:

$$z_1 = \sqrt{2} \langle v \rangle \sigma \frac{N}{V}$$

Wobei σ die Kriesfläche eines Zylinders ist, in welchem sich das Teilchen fortbewegt.
Mittlere freie Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{\langle v \rangle}{z_1} = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma \frac{N}{V}}$$

$$pV = nRT; R = N_A k_B; n = \frac{N}{N_A}$$

damit:

$$\frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T} = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma \frac{p}{k_B T}}$$

2.3 Intermolekulare Wechselwirkungen

elektrischer Dipol.



Bei H liegt δ^+ , bei Cl δ^- somit geht $\vec{\mu}$ von Cl zu H, von δ^- zu δ^+

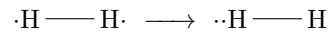
$$\vec{\mu} = q \vec{R}$$

Wobei q die Ladung ist und \vec{R} der Abstand

induzierter Dipol:

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \vec{E}$$

Wobei α die Polarisierbarkeit ist und \vec{E} das elektrische Feld.



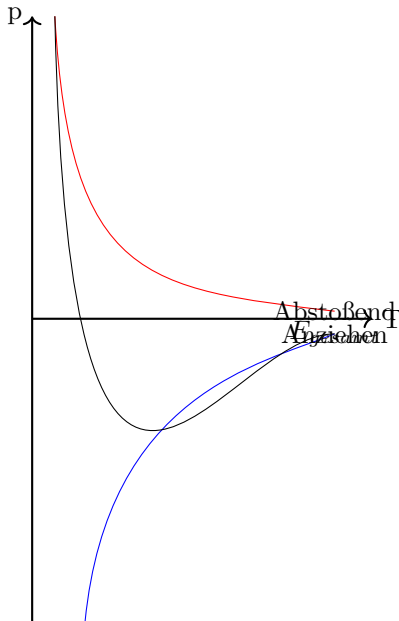
Momentanes Dipolmoment.

Es gibt folgende Wechselwirkungen:

- elektirscher Dipol - elektrischer Dipol
- elektrischer Dipol - induzierter Dipol
- momentaner Dipol - induzierter Dipol

Alle Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (Van-der-Waals-Wechselwirkungen)

$$E_{WW} \propto 1 \frac{1}{R^6}$$



$$E_{gesamt} = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{r_0}{R} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{R} \right)^6 \right\}$$

Lennard-Jones-Potential, wobei ϵ mol. Parameter: μ, α
Definitiv eine wichtige Gleichung.

2.4 Reale Gase

Kompressibilitätsfaktor:

$$Z = \frac{pV}{nRT} = 1 + \dots$$

Lösungsansätze:

- Korrekturterme \rightarrow Van der Waals Gasgleichung
- Reihenentwicklung \rightarrow Virial Gleichung

2.4.1 Van der Waals Gleichung

1) Eigenvolumen

$$\text{Kovolumen: } \frac{\frac{4}{3}\pi(2r)^3}{2} = 4V_{Molek.} \Rightarrow p = \frac{nRT}{V-nb} \text{ wobei } b = 4V_{Molek.} \cdot N_A$$

2) Anziehung der Moleküle: $-a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \Rightarrow p = \frac{nRT}{V-nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2$

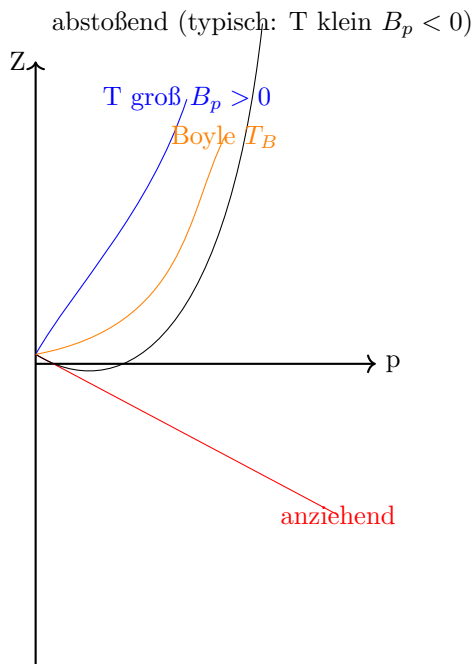
$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

2.4.2 Virialgleichung:

$$Z = 1 + B_p(T) \cdot p + C_p(T)p^2 + \dots$$

Wobei $B_p(T)$ der zweite Virialkoeffizient folgendes beinhaltet bzw. davon abhängig ist:

- Eigenvolumen
- Intermolekulare Wechselwirkungen
- Temperatur



$$Z = 1 + \frac{B_V(T)}{V} + \frac{C_V(T)}{V_m^2} + \dots$$

2.4.3 Kondensation

p,V-Diagramm

2.4.4 Kritischer Punkt

$$V_{m,g} = V_{m,l}$$

$$p_g = p_l$$

$T > T_{Krit}$ nur Gas
da $p \approx p_l$ überkritischen Fluid
 CO_2 $T_{Krit} = 31^\circ\text{C}$

Kritische Größen:

- T_{Krit}
- p_{Krit}
- V_{Krit}

$$V_{red} = \frac{V_m}{V_{m,Krit}} (\text{reduziertes Volumen})$$

$$p_{red} = \frac{p}{p_{Krit}} (\text{reduzierter Druck})$$

$$T_{red} = \frac{T}{T_{Krit}} (\text{reduzierte Temperatur})$$

3 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

3.1 Arbeit, Wärme und Energie

Energie E : Fähigkeit Arbeit zu verrichten $E[\text{J}]$

\hookrightarrow Energieänderung ΔE :

- Leistung von Arbeit $w[\text{J}]$
- Austausch von Wärme $q[\text{J}]$

Vorzeichen (q, w) positiv, wenn dem System Energie zugefügt wird.

3.1.1 Arbeit = Kraft · Weg

$$w = \vec{F} \cdot \vec{s} = |\vec{F}| |\vec{s}| \cos \varphi$$

\hookrightarrow "·" ist hier ein Skalarprodukt.

\hookrightarrow " φ " ist hier der Winkel zwischen Kraft und Weg.

Allgemein:

$$F \neq \text{konstant}; dw = \vec{F} \cdot d\vec{s}$$

Integration:

$$w = \int_A^E dw = \int_{s_1}^{s_2} \vec{F} \cdot d\vec{s}$$

3.1.2 Volumenarbeit

Volumenarbeit wird immer wie folgt geleistet:

- am System
- gegen einen äußeren Druck

$$dw = \vec{F} \cdot d\vec{z}$$

Es gilt $p_{ex} = \frac{F}{A}$ und $dz = \frac{dV}{A}$, somit:

$$dw = p_{ex} A \frac{dV}{A}$$

$$dw = -p_{ex} dV$$

Kraft und Weg entgegengesetzt.

$$W = - \int_{z_1}^{z_2} F dz = - \int_{V_A}^{V_E} p_{ex} dV$$

Beispiel 1 (Ein Ballon)

$$p_{ex} = 0, w = ? \rightarrow w = - \int_{V_A}^{V_E} p_{ex} dV = 0; \text{ Freie Expansion}$$

Beispiel 2

$$p_{ex} = \text{konst.}, w = - \int_{V_A}^{V_E} p_{ex} dV = -p_{ex} \int_{V_A}^{V_E} dV = -p_{ex}(V_E - V_A) = -p_{ex} \Delta V$$

Beispiel 3 isotherme, reversible Expansion

$$T = \text{konst.}, p_{ex} = p_{in}, T_{ex} = T_{in}$$

$$w = - \int_{V_A}^{V_E} p dV = -nRT \int_{V_A}^{V_E} \frac{1}{V} dV = nRT \ln(V) \Big|_{V_A}^{V_E} = -nRT(\ln(V_E) - \ln(V_A)) = -nRT \ln \left(\frac{V_E}{V_A} \right)$$

$$|w_{rev}|_{p_{in}=p_{ex}} > |w_{innen}|_{p_{ex}=\text{konst.}}$$

3.1.3 Wärme

$$T_{System} = T_S, T_{Umgebung} = T_U$$
$$T_S > T_U$$

Somit muss eine Wärmemenge q ausgetauscht werden.

Wenn keine Phasenänderungen und keine chemische Reaktionen stattfinden:

$$q \propto C \Delta T$$

Wobei C die Wärmekapazität ist.

Um nun die intensive Zustandsgröße Wärmekapazität zu einer extensiven Zustandsgröße zu machen, wird die spezifische Wärmekapazität berechnet:

$$C_S = \frac{C}{m}$$

Oder die molare Wärmekapazität:

$$C_m = \frac{C}{n}$$

3.2 innere Energie und der 1. Hauptsatz

Gesamtenergie = äußere Energie \leftrightarrow äußere Koordinaten (Höhe) + Innere Energie \leftrightarrow innere Koordinaten (p, V, T, n)

Änderung der inneren Energie (Zustandsgröße, extensive Größe)

$$\Delta U = U_E - U_A = q + w$$

1. Hauptsatz (ab)geschlossene Systeme

$$U_1(\text{Zustand 1}) \xrightarrow[\text{Weg 2}]{\text{Weg 1}} U_2(\text{Zustand 2})$$

U muss eine Zustandsgröße sein, sonst wäre ein perpetuum mobile möglich.

adiabatische Prozesse

$$q = 0 \rightarrow \Delta U = w$$

isochor:

$$\Delta V = 0 \rightarrow p \Delta V = 0, w = 0 \rightarrow \Delta U = q$$

abgeschlossen

$$\Delta U = 0$$

Zustandsgröße U

Weggröße q, w

Änderung:

$$dU = \delta q + \delta w$$

Endliche Änderung:

$$\Delta U = U_E - U_A = \int_{U_A}^{U_E} dU$$

$$q = \int_A^E \delta q \neq q_e - q_a = \Delta q$$

K, n, p, V, T (S)

3.2.1 thermische Zustandsgleichungen ($pV = nRT$)

kalorische Zustandsgleichung:

$$U = f(V, T)?$$

totales Differential:

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

Verknüpfung mit dem 1. Hauptsatz $dU = \delta q + \delta w$

Wenn nur Volumenarbeit:

$$-p_{ex} dV + \delta q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Bei isochoren Prozessen: $dV = 0$

$$\delta q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = C_V dT \Rightarrow dU = C_V dT$$

Da $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$ ist, (C_V = Wärmekapazität bei konstantem Volumen)

Für einatomige Gase:

$$U_m = N_A \langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} RT \rightarrow C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R = 24,9 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

3.2.2 Freie Expansion

empirisch $q = 0$

$p_{ex} = 0 \rightarrow w = 0$

$\hookrightarrow \Delta U = 0$

somit

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

Wobei $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$ der Binnendruck π_T ist.

Wenn isotherm:

$$dT = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_V = 0$$

\hookrightarrow ideales Gas

$$dU = D_V dT + 0$$

Ideales Gas.

$$dU = C_V dT + \pi_T dV$$

Reale Gase.

3.3 Enthalpie

isobare Prozesse:

- $dU = \delta q + \delta w$
- $(dU)_p = \delta q_p - p dV$
- Integration $\Rightarrow \Delta U = U_E - U_A = q_p - p(V_E - V_A)$
- Umschreiben $q_p = (U_E + pV_E) - (U_A + pV_A) = \Delta(U + pV)$
- Definition $H = U + pV$ Enthalpie
- $dH = dU + d(pV) = dU + p dV + V dp$
 $= \delta q + \delta w + p dV + V dp = \delta q - p dV + p dV + V dp$
 $\Rightarrow dH = \delta q + V dp$
- $H = H(p, T)$
- $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$

3.3.1 Temperaturabhängigkeit ($p = \text{konstant}$)

$$dH = \delta q_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$$

Wobei $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ die C_p Wärmekapazität bei konstantem Druck ist ideale Gase $C_p - C_V = nR$

Für Flüssigkeiten: $\Delta V \approx 0$

Für Feststoffe: $\Delta p \approx 0$

$\hookrightarrow \Delta H \approx \Delta U, C_p = C_V$

3.3.2 Druckabgängigkeit der Enthalpie (Entspannung durch Drossel)

Kompression links $V_A \rightarrow 0$

$$w = -p\Delta V = -p_a(0 - V_A) = pV_A$$

Espansion rechts

$$w = -p\Delta V = -p_E(V_E - 0) = -p_EV_E$$

Gesamtarbeit: $w = p_AV_A - p_EV_E$

$$\Delta U = U_E - U_A = w = p_AV_A - p_EV_E$$

Somit

$$U_E + p_E V_E = U_A + p_A V_A \\ H_E = H_A$$

Dies nennt man einen isenthalpischen Prozess, da die Anfangs- und Endenthalpie gleich sind.
totales Differential:

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

Hier:

$$0 = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

Umschreiben:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

Wobei μ der Joule-Thomson-Koeffizient ist.
Kalometrische Zustandsgleichung für H :

$$dH = C_p dT - \mu C_p dp$$

Wobei $\mu C_p = 0$ für ein ideales Gas ist.

3.4 Kalorimetrie: Messung von Wärmeeffekten Schmelzenthalpien und Reaktionsenthalpien

Grundlagen:

isochor	$q_V = du$
isobar	$q_p = dH$

Kalorimetrie: Bestimmung von q aus T -Änderung.

$$q = C\Delta T$$

\hookrightarrow Wärmekapazität des Kalorimeters, Kalorimeterkonstante

3.4.1 Adiabatisches Bombenkalorimeter

- Kalibrierung
- Bekannte Wärmemenge $q = VIt$
- Messen Temperaturänderung

3.5 Adiabatisches Verbrennungskalorimeter

$$q_p = C_p \Delta T \\ q_p + q_{p,ex} = (C_p + C_{p,ex}) \Delta T \\ C_{p,ex} = \frac{q_{p,ex}}{\Delta T} = \frac{p_{ex}}{\alpha} \rightarrow \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_{p,ex} dT$$

Heizrate:

$$\frac{\Delta T}{\Delta t}$$

Heizleistung:

$$\frac{q_{p,ex}}{\Delta t} = p_{ex}$$

3.6 Thermochemie - Wärmeeffekte chemischer Reaktionen

$$q_p = \Delta H, \text{ chemische Reaktion: } \Delta_R H$$
$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$
$$\Delta_R H = cH_c + dH_d - (aH_a + bH_b)$$

Es gilt:

$$\Delta_R H < 0 : \text{exotherm}$$

$$\Delta_R H > 0 : \text{endotherm}$$

3.6.1 Standardreaktionsenthalpie

$$\Delta_R H^0 = \sum (\text{Produkte}) \nu_i H_{m,i}^0 - \sum (\text{Edukte}) \nu_i H_{m,i}^0$$

H_m^0 Standardenthalpie

Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H^0$

Bildungsenthalpie (Reaktionsenthalpie für die Bildung aus Elementen im Standardzustand) (Standardzustand heißt: stabilste Form bei $p = 1 \text{ bar}$)

Bei 298°C $\text{N}_{2(g)}$, $\text{Hg}_{(l)}$, C (Graphit)

3.6.2 Datz von Hess

$$\text{C}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{CO}_{(g)} \Delta_R H_1$$
$$\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{CO}_{2(g)} \Delta_R H_2 = -283 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$
$$\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{CO}_{2(g)} \Delta_R H_3 = -394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$
$$\Delta_R H_1 + \Delta_R H_2 = \Delta_R H_3 \Leftrightarrow \Delta_R H_1 = \Delta_R H_3 - \Delta_R H_2 = -111 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

3.6.3 Kirchhoffsches Gesetz

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = H(T_1) + C_p \Delta T$$

Weg I:

$$\Delta H^0(I) = \Delta_R H^0(T_1) + \Delta_{Erw} H^0(T_1 \rightarrow T_2) = \Delta_R H^0(T_1) + (C_{p,m}^0(C) + C_{p,m}(D)) \Delta T$$

Weg II:

$$\Delta H^0(II) = \Delta_{Erw} H^0(T_1 \rightarrow T_2) + \Delta_R H^0(T_2) = (C_{p,m}^0(A) + C_{p,m}^0(B)) \Delta T + \Delta_R H^0(T_2)$$
$$\Delta_R H^0(T_2) = \Delta_R H^0(T_1) + (C_{p,m}^0(C) + C_{p,m}^0(D) - C_{p,m}^0(A) - C_{p,m}^0(B)) \Delta T = \Delta_R H^0(T_1) + \Delta_R C_p^0 \Delta T$$

4 Der 2. Hauptsatz

4.1 Carnotscher Kreisprozess

4.1.1 isotherme Prozesse (reversibel) ideales Gas

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

$$\Rightarrow dU = 0 \text{ und } \delta q = p dV$$

Expansion: $dV > 0$

Kompression: $dV < 0$

Für den Prozess $V_A \rightarrow V_E$ gilt:

$$W = - \int_{V_A}^{V_E} p dV = -nRT \int_{V_A}^{V_E} \frac{1}{V} dV = -nRT \ln \left(\frac{V_E}{V_A} \right) = -q_{Exp}$$

Für den Prozess $V_E \rightarrow V_A$ gilt:

$$W = -nRT \ln \left(\frac{V_A}{V_E} \right) = -q_{Kom}$$

4.1.2 Adiabatische Prozesse (reversibel) ($q = 0$)

Bei Expansion $W < 0 \Rightarrow \Delta U < 0$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V \Delta T$$

$$\Delta U_{\text{adiabatisch}} = C_V \Delta T$$

$$\Delta U = q + w \Rightarrow w = C_V \Delta T$$

4.1.3 Adiabatangleichung

$$dU = D_V dT = -p dV = -\frac{nRT}{V} dV$$

Um dies nun zu integrieren, ist eine Trennung der Variablen notwendig.

$$-nR \frac{dV}{V} = C_V \frac{dT}{T}$$

$$-R \int_{V_A}^{V_E} \frac{1}{V} dV = \int_{T_A}^{T_E} \frac{1}{T} dT$$

Mit der Annahme $C_V \neq C_V(T)$ ist folgendes Möglich:

$$-nR \ln \left(\frac{V_E}{V_A} \right) = C_V \ln \left(\frac{T_E}{T_A} \right)$$

Einsetzen von $nR = C_p - C_V$:

$$-\frac{C_p - C_V}{C_V} \ln \left(\frac{V_E}{V_A} \right) = \ln \left(\frac{T_E}{T_A} \right), \gamma = \frac{C_p}{C_V} > 1$$

$$(\gamma - 1) \ln \left(\frac{V_A}{V_E} \right) = \ln \left(\frac{T_E}{T_A} \right)$$

$$\ln \left(\frac{V_A}{V_E} \right)^{\gamma-1} = \ln \left(\frac{T_E}{T_A} \right)$$

Dies ist die Adiabatangleichung.

Mit $T = \frac{pV}{nR}$ ist noch folgende Umformung möglich:

$$p_E V_E^\gamma = p_A V_A^\gamma$$