# 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

$$N_2 + 3 H_2 \longrightarrow 2 NH_3$$
  
 $250-300 \text{ bar}$   
 $450-550^{\circ}$ 

$$\label{eq:meoh} \begin{array}{l} \text{MeOH Automobilantrieb:} \\ \text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \end{array}$$

Anode

$$CH_3OH + H_2O \longrightarrow 6 H^+ + 6 e^- + CO_2$$
  
Kathode  
$$\frac{3}{2}O_2 + 6 H^+ + 6 e^- \longrightarrow 3 H_2O$$

### 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	_	_
geschlossem	_	+
offen	+	+

#### 1.2.1 Phase

Bereich ohne Sprunghafte Änderung

ullet chemische Zusammensetzung

- physikalische Eigenschaften
- Aggregatzustände

Komponenten

• chemisch unterscheidbare Bestandteile (Stoffe)

Modifikationen von Elementen: Allotrope

#### 1.2.2 Aggregatzustände

- $\bullet$  Teilchenabstand
- $\bullet \ \ Teilchenordnung$

 ${\cal R}$ ist der Abstand zwischen den Zentren zweier Atome, und dist der Durchmessser eines Atomes.

Gasförmig:

R >> 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  $\tau$  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

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  $T[{\rm K}]$  Celsiustemperatur  $\vartheta[^{\circ}{\rm C}]$   $\vartheta=T$  - 273,15

#### 1.3 Zustandsgrößen

#### Zustand:

Beschaffenheit des Systems

 $\rightarrow$ Alle Infos um das System eindeutig beschreiben zu können

#### Zustandsgrößen:

 $\overline{T,V,p,H}$  (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 - $\underline{\text{in}}$ dependent)

Temperatur TDruck p

Dichte  $\rho$ 

Viskosität  $\eta$ 

#### 1.3.2 extensive Zustandsgrößen (abhängig von der Stoffmenge n)

Volumen VStoffmenge nInnere Energie UEntropie 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

 $\begin{array}{l} \text{Molmasse } M \ [\frac{\text{g}}{\text{mol}}] \\ 1 \ \text{Mol Tielchen} = 6,02 \cdot 10^{23} \ \text{Teilchen} \\ N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \end{array}$ 

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

Konzentration  $c\left[\frac{\text{mol}}{1}\right] = \frac{n}{V}$ 

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

Molalität  $b~[\frac{\rm mol}{\rm kg}] = \frac{\rm Stoffmenge}{\rm Masse_{L\"oM}} = \frac{n}{m_{LM}}$ 

Partielle Größen Molenbruch

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

#### 1.3.6 thermodynamische Prozesse

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

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

hierbei  $\nu=$ Stöchiometrischer Koeffizient und  $\xi=$ Reaktionsfortschritt

Prozessführung

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

## 1.4 Zustandsgleichung - Zusammenhang zwischen Zustandsgrößen

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

 ${\bf A}$ ist hierbei die Zustandsgröße, B und C sin Zustandsvariablen. Beispiel:

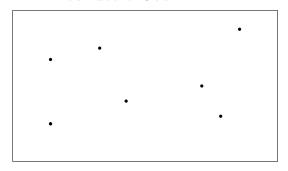
$$p = \frac{nRT}{V}$$

**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

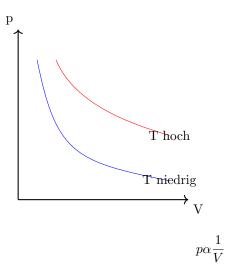


- Ein Teilchen ist punktförmig
- Keine Wechselwirkungen
- $\bullet\,$ bei  $p^o=1$ bar und Raumtemperatur gute Näherung

thermische Zustandsgleichung:

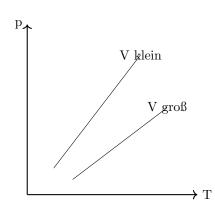
$$p = f(V, T.n) \Longrightarrow p = f(V_m, T)$$

Zustandsfläche



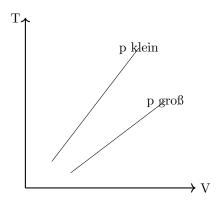
 $pV = \mathbf{konst}$ 

isotherm



 $p\alpha T$ 

is ochor



 $V\alpha T$ 

isobar

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

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

$$R = kN_A$$

wobei k die Boltzmannkonstante ist

$$p^o = 1$$
bar

SATP:

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

STP:

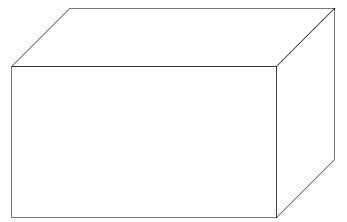
- $T = 273.15 \text{ K} = 0 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- $p = p^o$
- $V_m = 22.414 \frac{\text{dm}^3}{mol}$

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

die partiellen Ableitungen sind:

thermische Ausdehnung, Komprassibilität, molares Volumen

### 2.2 kinetische Gastheorie



in diesem Raum bewegen sich kleine Gasteilchen.

- Mittlere Geschwindigkeit < v >
- Stöße elastisch

Parameter:

- $\bullet$  Fläche A
- $\bullet$  Volumen V
- Teilchenanzahl ${\cal N}$

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:

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

Wichtig:  $p_A$  ist hier der Impuls

$$\frac{dp_A}{dt} = \frac{d\left(mv\right)}{dt} = m\frac{dv}{dt} = ma = F; \\ p = \frac{F}{A} = \frac{1}{3}\frac{N}{V}m\langle v\rangle^2 = \frac{1}{3}\frac{N}{V}m\langle v^2\rangle$$

Wichtig: p ist hier wieder der Druck