

1 Thermodynamik für Knechte

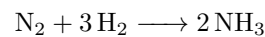
1.1 Was ist Thermodynamik?

Thermodynamik:

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

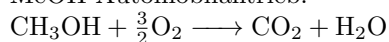
Chemische Thermodynamik: Lage der chemischen Gleichgewichte
Wärmeeffekte chemischer Reaktionen

Technische Thermodynamik: Umsetzung von Wärme und Arbeit

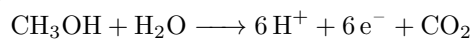


250–300 bar
450–550°

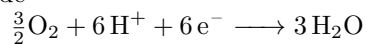
MeOH Automobylantrieb:



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

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

Prozessführung		
Bezeichnung	Konstante Größe	Fachbegriff und Beschreibung
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

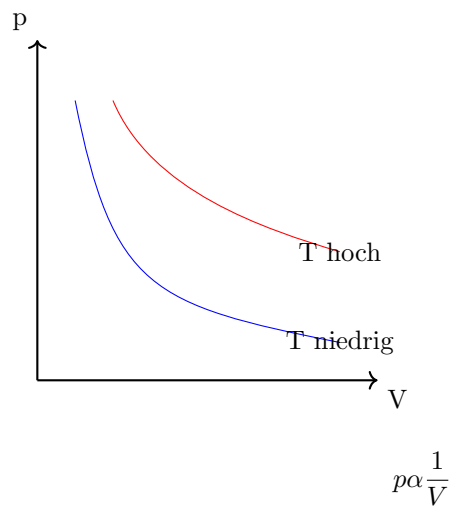


- Ein Teilchen ist punktförmig
- Keine Wechselwirkungen
- bei $p^o = 1$ bar und Raumtemperatur gute Näherung

thermische Zustandsgleichung:

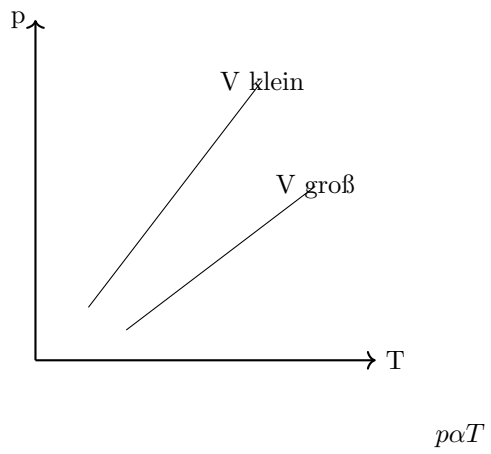
$$p = f(V, T, n) \Rightarrow p = f(V_m, T)$$

Zustandsfläche

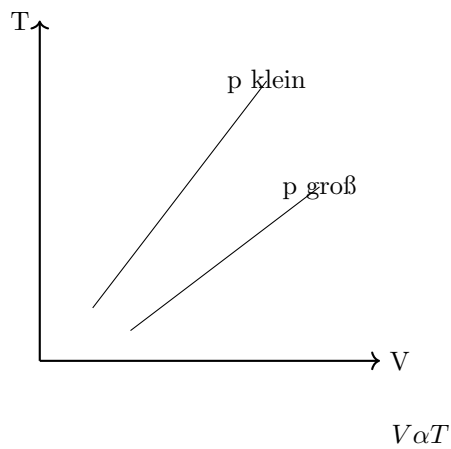


$$pV = \text{konst}$$

isotherm



isochor



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

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

SATP:

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

STP:

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

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

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 Tielchen 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^+

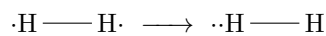
$$\vec{\mu} = q \vec{R}$$

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

induzierter Dipol:

$$\mu_{ind}^{\vec{}} = \alpha \vec{E}$$

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



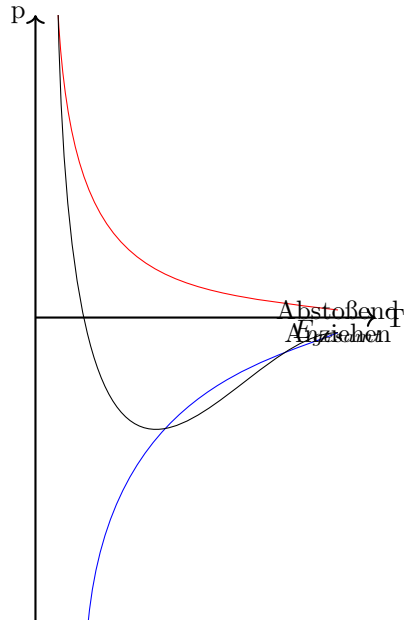
Momentanes Dipolmoment.

Es gibt folgende Wechselwirkungen:

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

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

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



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

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

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

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

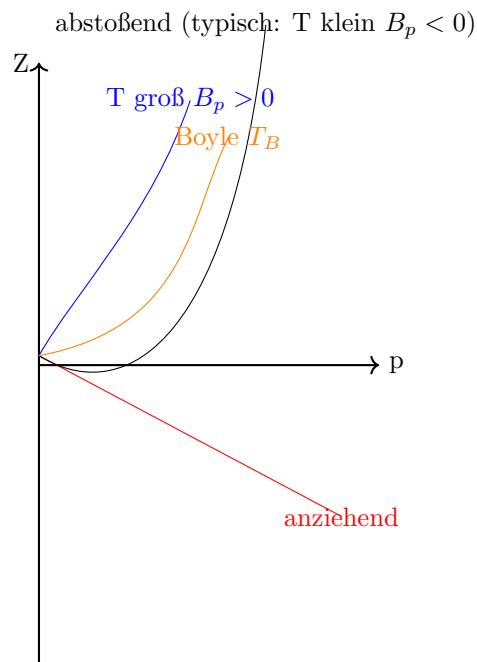
$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

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

CO₂ $T_{Krit} = 31\text{ °C}$

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.

$$W = - \int_{V_A}^{V_E} p_{ex} dV$$