

# Contents

<b>1</b>	<b>Thermodynamik für Knechte</b>	<b>3</b>
1.1	Was ist Thermodynamik?	3
1.2	Thermodynamische Systeme	3
1.2.1	Phase	3
1.2.2	Aggregatzustände	4
1.2.3	Gleichgewicht	4
1.2.4	0. Hauptsatz der Thermodynamik	4
1.3	Zustandsgrößen	4
1.3.1	intensive Zustandsgrößen (unabhängig von der Stoffmenge $n$ - <u>in</u> dependent)	5
1.3.2	extensive Zustandsgrößen (abhängig von der Stoffmenge $n$ )	5
1.3.3	Definition einer spezifische Größe (teilen durch Masse)	5
1.3.4	Definition einer molaren Größe (teilen durch Stoffmenge)	5
1.3.5	verschiedene Größen	5
1.3.6	thermodynamische Prozesse	5
1.4	Zustandsgleichung - Zusammenhang zwischen Zustandsgrößen	6
<b>2</b>	<b>Gase</b>	<b>6</b>
2.1	Das ideale Gas	6
2.1.1	ideale Gasgleichung $pV = nRT$ bzw. $pV_m = RT$	8
2.2	kinetische Gastheorie	8
2.3	Intermolekulare Wechselwirkungen	10
2.4	Reale Gase	11
2.4.1	Van der Waals Gleichung	11
2.4.2	Virialgleichung:	11
2.4.3	Kondensation	11
2.4.4	Kritischer Punkt	12
<b>3</b>	<b>Erster Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>12</b>
3.1	Arbeit, Wärme und Energie	12
3.1.1	Arbeit = Kraft · Weg	12
3.1.2	Volumenarbeit	13
3.1.3	Wärme	13
3.2	innere Energie 1.HS	14
3.2.1	thermische Zustandsgleichungen ( $pV = nRT$ )	14
3.2.2	Freie Expansion	15
3.3	Enthalpie	15
3.3.1	Temperaturabhängigkeit ( $p = \text{konstant}$ )	15
3.3.2	Druckabhängigkeit der Enthalpie (Entspannung durch Drossel)	15
3.4	Kalorimetrie: Messung von Wärmeeffekten Schmelzenthalpien und Reaktionsenthalpien	16
3.4.1	Adiabatisches Bombenkalorimeter	16
3.5	Adiabatisches Verbrennungskalorimeter	16
3.6	Thermochemie - Wärmeeffekte chemischer Reaktionen	17
3.6.1	Standardreaktionsenthalpie	17
3.6.2	Datz von Hess	17
3.6.3	Kirchhoffsches Gesetz	17
<b>4</b>	<b>Der 2. Hauptsatz</b>	<b>17</b>
4.1	Carnotscher Kreisprozess	18
4.1.1	isotherme Prozesse (reversibel) ideales Gas	18
4.1.2	Adiabatische Prozesse (reversibel) ( $q = 0$ )	18
4.1.3	Adiabatengleichung	18
4.1.4	Carnotscherkreisprozess	19
4.1.5	Wärmekraftmaschine	19
4.1.6	Wirkungsgrad	19

<b>5</b>	<b>Entropie</b>	<b>19</b>
5.0.1	Definition der Zustandsgröße Entropie $S$ . . . . .	19
5.0.2	Isotherme ( $\Delta T = 0$ ), reversible Expansion . . . . .	20
5.0.3	adiabatische, reversible Expansion . . . . .	20
5.0.4	Isobarer Phasenübergang . . . . .	20
5.0.5	Isobare Erhitzung . . . . .	20
5.0.6	Beliebiger Kreisprozess ist die Summe von Carnotprozessen . . . . .	20
5.0.7	Wärme Austausch zwischen einem warmen und einem kalten Reservoir . . . . .	20
5.1	Volumenänderung . . . . .	21
5.1.1	Clausius'sche Ungleichung . . . . .	21
<b>6</b>	<b>3.Hauptsatz der Thermodynamik</b>	<b>21</b>
<b>7</b>	<b>1. + 2. Hauptsatz</b>	<b>22</b>
7.0.1	Satz von Schwartz . . . . .	23
7.0.2	Guggenheim . . . . .	23
7.0.3	$T$ - , $p$ -Abhängigkeit von $G$ . . . . .	23
7.0.4	$T$ -Abhängigkeit von $G$ . . . . .	23
7.0.5	Gibbs-Helmholtz Gleichung . . . . .	23
7.0.6	$p$ -Abhängigkeiten $V_{gas} \gg V_l > V_s$ bei $T = \text{konst}$ . . . . .	23
7.0.7	chemisches Potential . . . . .	24

# 1 Thermodynamik für Knechte

## 1.1 Was ist Thermodynamik?

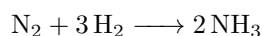
Thermodynamik:

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

Chemische Thermodynamik: Lage der chemischen Gleichgewichte

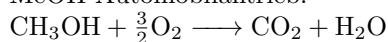
Wärmeeffekte dhemischer Reaktionen

Technische Thermodynamik: Umsetzung von Wärme und Arbeit

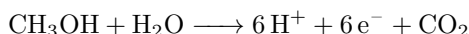


250–300 bar  
450–550°

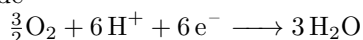
MeOH Automobilantrieb:



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  $\tau$  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  $T[\text{K}]$

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  $\rho$

Viskosität  $\eta$

### 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  $\nu$  = Stöchiometrischer Koeffizient und  $\xi$  = 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:

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

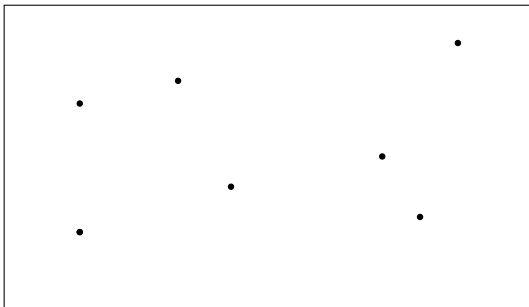
**Totales Differential:**

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

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

## 2 Gase

### 2.1 Das ideale Gas

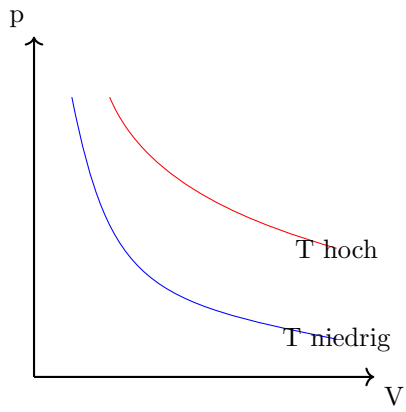


- Ein Teilchen ist punktförmig
- Keine Wechselwirkungen
- bei  $p^o = 1$  bar und Raumtemperatur gute Näherung

thermische Zustandsgleichung:

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

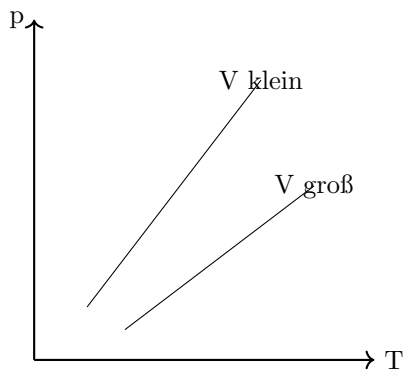
Zustandsfläche



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

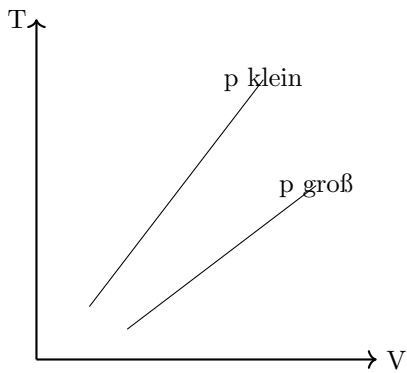
$$pV = \text{konst}$$

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:

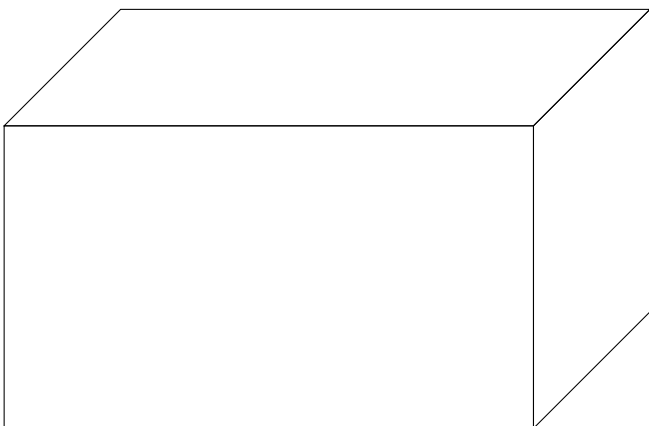
- $T = 273.15 \text{ K} = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$
- $p = p^o$
- $V_m = 22.414 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$

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

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  $\sigma$  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  $\delta^+$ , bei Cl  $\delta^-$  somit geht  $\vec{\mu}$  von Cl zu H, von  $\delta^-$  zu  $\delta^+$

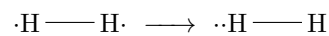
$$\vec{\mu} = q\vec{R}$$

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

induzierter Dipol:

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

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



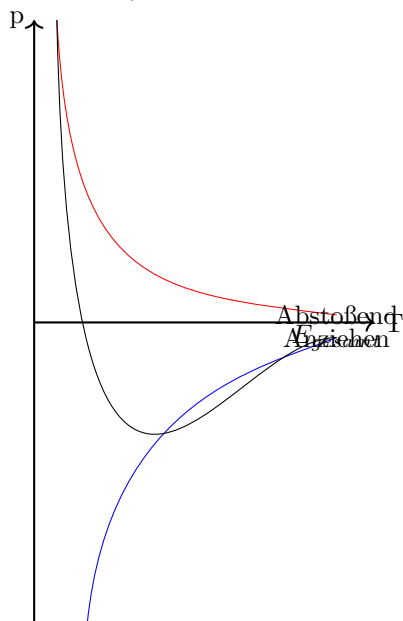
Momentanes Dipolmoment.

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  $\epsilon$  mol. Parameter:  $\mu, \alpha$   
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

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

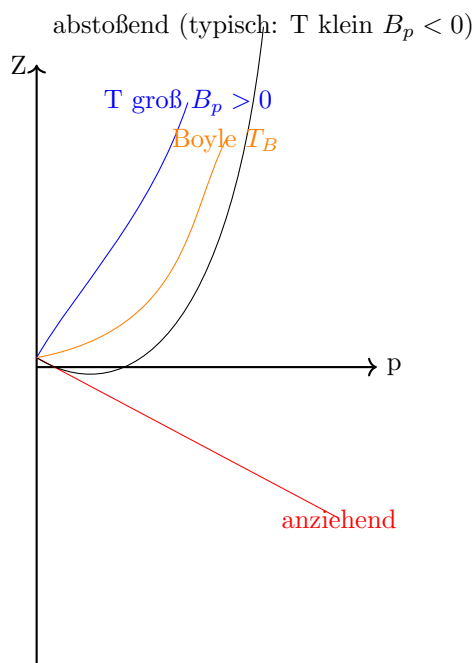
2) Anziehung der Moleküle:  $-a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \Rightarrow p = \frac{nRT}{V-nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$   
 $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$

### 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  $p \approx p_l$  überkritisches Fluid

CO<sub>2</sub>  $T_{Krit} = 31\text{ °C}$

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  $\Delta E$ :

- 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.

$\hookrightarrow$  " $\varphi$ " 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

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

$U$  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  $\pi_T$  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 Druckabhängigkeit der Enthalpie (Entspannung durch Drossel)

Kompression links  $V_A \rightarrow 0$

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

Espanion rechts

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

Gesamtarbeit:  $w = p_A V_A - p_E V_E$

$$\Delta U = U_E - U_A = w = p_A V_A - p_E V_E$$

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  $\mu$  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:

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

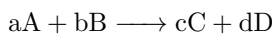
Heizleistung:

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



### 3.6 Thermochemie - Wärmeeffekte chemischer Reaktionen

$$q_p = \Delta H, \text{ chemische Reaktion: } \Delta_R H$$



$$\Delta_R H = cH_c + dH_d - (aH_a + bH_b)$$

Es gilt:

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

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

#### 3.6.1 Standardreaktionsenthalpie

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

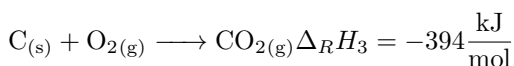
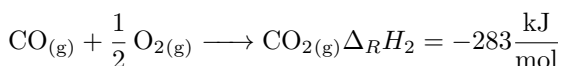
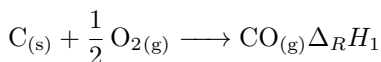
$H_m^0$  Standardenthalpie

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  $\text{N}_{2(g)}$ ,  $\text{H}_{2(l)}$ , C (Graphit)

#### 3.6.2 Datz von Hess



$$\Delta_R H_1 + \Delta_R H_2 = \Delta_R H_3 \Leftrightarrow \Delta_R H_1 = \Delta_R H_3 - \Delta_R H_2 = -111 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

#### 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

**2. Hauptsatz nach Clausius:** Wärme verbreitet nicht spontan von kalt nach warm.

**2. Hauptsatz nach Kelvin:** Kreisprozess, wobei  $q$  vollständig in Arbeit  $w$  umgesetzt wird ist unmöglich!

## 4.1 Carnotscher Kreisprozess

### 4.1.1 isotherme Prozesse (reversibel) ideales Gas

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

$\Rightarrow dU = 0$  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 Adiabaten Gleichung

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

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 Adiabaten Gleichung.

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

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

#### 4.1.4 Carnotscher Kreisprozess

Schritt	q	w
1	$q_w = nRT_w \ln \frac{V_B}{V_A}$	$w_1 = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A} < 0$
2	$q_2 = 0$	$w_2 = C_V \Delta T = C_V(T_K - T_w) < 0$
3	$q_k = nRT \ln \frac{V_D}{V_C}$	$w_3 = -nRT \ln \frac{V_D}{V_C} > 0$
4	$q_4 = 0$	$w_4 = C_V \Delta T = C_V(T_W - T_K) > 0$

$$\Delta U = q + w = q_w + q_k + w_1 + w_2 + w_3 + w_4 = 0 \Rightarrow w = -(q_w + q_k)$$

$$w = -nRT_w \ln \frac{V_B}{V_A} + C_V(T_K - T_W) - nRT_k \ln \frac{V_D}{V_C} + C_V(T_W - T_K)$$

$$= -nRT_W \ln \frac{V_B}{V_A} - nRT_K \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$\frac{T_W}{T_K} = \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_D}{V_C}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \left(\frac{V_D}{V_C}\right) = \left(\frac{V_A}{V_B}\right) \text{ in überstehende Gleichung:}$$

$$w = -nRT_W \ln \frac{V_B}{V_A} - nRT_K \ln \frac{V_A}{V_B}$$

$$= -nRT(T_W - T_K) \ln \frac{V_B}{V_A}$$

#### 4.1.5 Wärmekraftmaschine

- Dampfturbine

#### 4.1.6 Wirkungsgrad

$$\eta = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{aufgenommene Wärme}} = \frac{-w}{q_w} = \frac{T_W - T_K}{T_W} = 1 - \frac{T_K}{T_W} < 1$$

$$w = -nRT(T_W - T_K) \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$q_w = nRT_W \ln \frac{V_B}{V_A}$$

## 5 Entropie

$$q_w = nRT_W \ln \frac{V_B}{V_A} \Leftrightarrow \frac{q_w}{T_w} = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$q_k = nRT_K \ln \frac{V_D}{V_C} \Leftrightarrow \frac{q_k}{T_K} = nR \ln \frac{V_D}{V_C}$$

$$\frac{q_w}{T_W} + \frac{q_k}{T_K} = nR \ln \frac{V_B}{V_C} + nR \ln \frac{V_D}{V_C} = 0$$

$$\sum \frac{q_{rev}}{T} = 0$$

#### 5.0.1 Definition der Zustandsgröße Entropie S

$$dS_{Sys} = \frac{q_{rev}}{T}$$

$$\Delta S_{Sys} = \frac{q_{rev}}{T}$$

Für die Umgebung gilt:

$$V = \text{konst.} \Rightarrow w = 0$$

$$\Rightarrow dU = \partial q$$

$$dS_{Sys} = \frac{\partial q_{Umg}}{T_{Umg}}$$

### 5.0.2 Isotherme ( $\Delta T = 0$ ), reversible Expansion

$$\Delta S_{ys} = \int_A^E \frac{\partial q_{res}}{T} = \frac{1}{T} \int_A^E \partial q_{res} = \frac{q_{res}}{T}$$

$$q = nRT \ln \frac{V_E}{V_A}$$

$$\Rightarrow \Delta S_{ys} = nR \ln \frac{V_E}{V_A} > 0$$

### 5.0.3 adiabatische, reversible Expansion

$$\Delta S_{ys} = 0, q_{res} = 0$$

### 5.0.4 Isobarer Phasenübergang

$$\Delta p = 0 \Rightarrow \partial q_p = dH$$

$$\Delta S_{Sys} = \frac{q_p}{T_{Trans}} = \frac{\Delta_{Trans} H}{T_{Trans}}$$

### 5.0.5 Isobare Erhitzung

$$\Delta p = 0, \partial q = dH = C_p dT$$

$$\Delta S_{Sys} = \int_A^E \frac{\partial q_{rev}}{T} = \int_{T_A}^{T_E} C_p \frac{1}{T} dT = C_p \ln \frac{T_E}{T_A}$$

### 5.0.6 Beliebiger Kreisprozess ist die Summe von Carnotprozessen

$$\oint \frac{\partial q_{rev}}{T} = 0$$

### 5.0.7 Wärme Austausch zwischen einem warmen und einem kalten Reservoir

	Wärme A	WärmeB	Arbeit
hin(irreversibel)	$-q_k$	$q_k$	0
zurück(reversibel)	$q_w$	$-q - k$	$-nR(T_W - T_K) \ln \frac{V_B}{V_A} > 0$
Summe	$q_w - Q_k > 0$	0	$-nR(T_W - T_K) \ln \frac{V_B}{V_A} < 0$
	plus an Wärme		Minus an Arbeit

	$\Delta U_{Sys}$	Wärme umgebung	Arbeit Umgebung
hin(irrev)	$0 = -q_1 + p_z \Delta V$	$-q_1 = -p_z \Delta V$	$-p_E \Delta v$
rück(rev)	$0 = -q_2 + nRT \ln \frac{V_E}{V_A}$	$q_w 0 nRT \ln \frac{V_E}{V_A}$	$-nRT \ln \frac{V_E}{V_A}$
Summe	0	$nRT \ln \frac{V_E}{V_A} - p_{ex} \Delta V > 0$	$-nRT \ln \frac{V_E}{V_A} - p_E \Delta V < 0$

$$\Delta S_W = -\frac{|q|}{T_W}$$

$$\Delta S_K = \frac{|q|}{T_K}$$

$$\Delta S_{Ges} = \Delta S_W + \Delta S_K = q\left(\frac{1}{T_K} - \frac{1}{T_W}\right) > 0$$

$$\Delta S_{Ges} > 0 \text{ bei freiwilligen Prozessen}$$

## 5.1 Volumenänderung

→ Irreversibel

$$\Delta S_{Umg} = ?$$

$$\Delta S_{Sys} = ?$$

$$\text{Umgebung } q = -w$$

$$w = -\int_{V_A}^{V_E} p_{ex} dV = -p_{ex} \Delta V$$

$$\Delta S_{Umg} = \frac{q_{Umg}}{T_{Umg}} = \frac{-q}{T_{Umg}} = \frac{-p_{ex} \Delta V}{T_{Umg}} < 0$$

$$\Delta S_{Sys} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{-w}{T} = \frac{nRT \ln \frac{V_E}{V_A}}{T} = nR \ln \frac{V_E}{V_A} > 0$$

$$\Delta S_{Ges} = \Delta S_{Sys} + \Delta S_{Umg} > 0$$

### 5.1.1 Clausiussche Ungleichung

$$\text{reversibel: } dU = \delta q_{rev} - p dV$$

$$\text{irreversibel: } dU = \delta q - p_{ex} dV$$

$$\delta q_{rev} - \delta q = (p - p_{ex}) dV$$

$$\Rightarrow \delta q_{rev} - \delta q \geq 0$$

$$dS = \frac{\delta q_{rev}}{T} \Leftrightarrow \delta q_{rev} = T dS$$

$$T dS \geq \delta q$$

$$\text{Clausiussche Ungleichung: } dS_{Sys} \geq \frac{\delta q}{T}$$

$$\Delta S \geq \frac{q}{T}$$

> für irreversible Prozesse = für reversible

	reversibel	irreversibel
geschlossen ( $q \neq 0$ )	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$	$\Delta S - \frac{q_{irrev}}{T} > 0$
abgeschlossen ( $q = 0$ )	$\Delta S = 0$	$\Delta S > 0$

Beispiel: Universum

reversible Prozesse Entropie des Universums bleibt gleich

irreversible (spontane) Prozesse, die Entropie nimmt zu.

## 6 3. Hauptsatz der Thermodynamik

Empirisch Nernst'sche Wärmetheorie

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

Reaktion:

$$\Delta S = \sum_i \nu_i S_{m,i} \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0, S(\text{Edukte}) \approx S(\text{Produkte})$$

$S_m(T = 0 \text{ K})$  ist stoffunabhängig

Postulieren  $S_m(T = 0 \text{ K}) = 0$  für perfekte Kristalle

Beispiel:

Phasenübergang  $S(\beta) \rightarrow S(\alpha)$

$$\Delta S = \int_A^E \frac{\delta q_{rev}}{T} = \int_{300K}^{0K} c_p \frac{1}{T} dT$$

## Freie Energiegrößen

Smausius Ungleichung

$$dS > \frac{\delta q}{T} \Leftrightarrow T dS - \delta q > 0 \quad (\text{spontante Prozesse})$$

isochor:

$$dU = \delta q_V$$

$$dU - T dS < 0$$

$A = U - TS$  Freie Energie, Helmholtz-Energie (Zustandsgröße)

$$dA = dU - d(TS) = dU - T dS - S dT$$

- isotherm  $dA = dU - T dS$
- spontan  $dA < 0$
- nicht spontan  $dA > 0$
- Gleichgewicht  $dA = 0$

$$T dS - \delta q \geq 0$$

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

$$\Rightarrow \delta w \geq dU - T dS$$

$$\delta w_{max} = dU - T dS = dA (V = T = \text{konst})$$

$A$  ist der maximale für Leistung von Arbeit verfügbarer Teil der inneren Energie.

isobar:

$$dH = \delta q_p$$

freiwillig:  $dH - T dS < 0$  für reversible:  $dH - T dS = 0$

$G = H - TS$  Freie Enthalpie, HGibbs Energie

$$dG = dH - T dS - S dT$$

isotherm:  $dG = dH - T dS \Leftrightarrow \Delta G = \Delta H - T \Delta S$

freiwillig:  $\Delta G < 0$  exergonisch

nicht freiwillig  $\Delta G > 0$  endergonisch

## 7 1. + 2. Hauptsatz

$dU = \delta w + \delta q \Rightarrow dU = T dS - p dV$  Fundamentalgleichung der inneren Energie

$$H = U + pV \Rightarrow dH = dU + p dV + V dp \Rightarrow dH = T dS + V dp (S, p)$$

$$A = U - TS \Rightarrow dA = dU - T dS - S dT \Rightarrow dA = -S dT - p dV (T, V)$$

$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - T dS - S dT \Rightarrow dG = -S dT + V dp (T, p)$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV = T dS - p dV$$

### 7.0.1 Satz von Schwartz

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y$$

$$U = U(S, V), dU = T dS - p dV$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

### 7.0.2 Guggenheim

$$\frac{SUV}{pGT} + \frac{HA}{pGT} -$$

$$dG = V dp + D dT$$

$$S = - \frac{\partial G}{\partial T} = - \frac{\partial A}{\partial T}$$

### 7.0.3 T-, p-Abhängigkeit von G

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

### 7.0.4 T-Abhängigkeit von G

$$\Delta D = G_E - G_A$$

G in Feststoffen nimmt nur langsam ab, in Flüssigkeiten etwas schneller und in Gasen sehr rapide.

### 7.0.5 Gibbs-Helmholtz Gleichung

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$G = H - TS \Leftrightarrow S = - \frac{G - H}{T} \text{ Einsetzen } S = - \frac{\partial G}{\partial T}_p$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \frac{G - H}{T}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) = \frac{1}{T} \frac{\partial G}{\partial T} - \frac{G}{T^2} = \frac{1}{T} \left( \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{G}{T} \right)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) = - \frac{H}{T^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right)_p = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

→ Gibbs-Helmholtz Gleichung

### 7.0.6 p-Abhängigkeiten $V_{gas} \gg V_l > V_s$ bei $T = \text{konst}$

$$\int_{G_A}^{G_E} dG = \int_{T_A}^{T_E} -S dT + \int_{p_A}^{p_E} V dp$$

$$\Delta G = \int_{p_A}^{p_E} V dp$$

solid, liquid:  $\Delta G = V \Delta p$

$$\text{gas: } \Delta G = \int_{p_A}^{p_E} V_m dp = RT \int_{p_A}^{p_E} \frac{1}{p} dp = RT \ln \frac{p_E}{p_A}$$

### 7.0.7 chemisches Potential

$G$  extensive Größe

$G_m = \frac{G}{n}$  hier ist  $n$  die Stoffmenge

Gemisch:

Chemisches Potential  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n'}$

$$G(p, T, n_1, n_2, n_s, \dots, n_k) \Rightarrow dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n_i} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p,T,n'} dn_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{p,T,n'} dn_2$$

$$dG = V dp - S dT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

$$T, p = \text{const.} \Rightarrow dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

$$G = \sum_{i=1}^k \mu_i n_i$$

$$dU = T dS - p dV$$

$$S, V = \text{const.} \Rightarrow dU = \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \Rightarrow \mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n'}$$