

# 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	Carnotscher Kreisprozess	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
<b>8</b>	<b>zustandsänderung</b>	<b>24</b>
8.1	Einkomponentensysteme	24
8.2	Gibbs'sche Phasenregel	24
8.3	Phasendiagramm ( $K = 1$ )	24
8.3.1	Thermodynamik von Phasenübergängen	24
8.3.2	Schmelzdruckkurve	25
8.3.3	Siededruckkurve	25
8.3.4	Einteilung nach Ehrenfest	26
8.4	Zweikomponentensysteme	26
8.4.1	partielle Größen	26
8.4.2	Mischungen idealer Gase	26
8.5	Kolligative Eigenschaften	27
8.5.1	Isobare Siedepunkterhöhung	27
8.5.2	Gefrierpunktserniedrigung	28
8.5.3	Osmotischer Druck	29
8.5.4	Ideale Mischungen von Flüssigkeiten in Gas mit Dampf	29
8.5.5	empirisch (Raoult'sches Gesetz)	29
8.5.6	Aktivität des Lösungsmittels	30
8.5.7	Phasendiagramme von Zweikomponentensystemen	30
8.6	Dampfdruckdiagramme	30
8.7	Azeotrope	30
8.7.1	Beliebige Größe	31

# 1 Thermodynamik für Knechte

## 1.1 Was ist Thermodynamik?

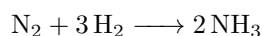
Thermodynamik:

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

Chemische Thermodynamik: Lage der chemischen Gleichgewichte

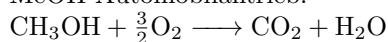
Wärmeeffekte dhemischer Reaktionen

Technische Thermodynamik: Umsetzung von Wärme und Arbeit

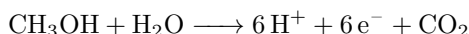


250–300 bar  
450–550°

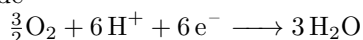
MeOH Automobilantrieb:



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

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

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  $\rho$

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

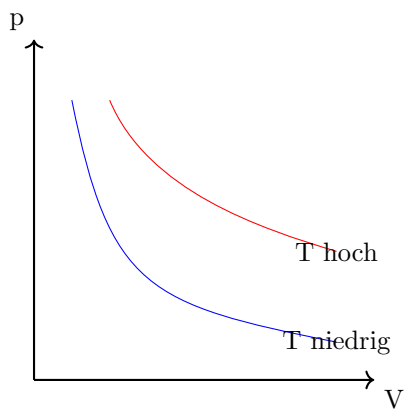


- Ein Teilchen ist punktförmig
- Keine Wechselwirkungen
- bei  $p^o = 1$  bar und Raumtemperatur gute Näherung

thermische Zustandsgleichung:

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

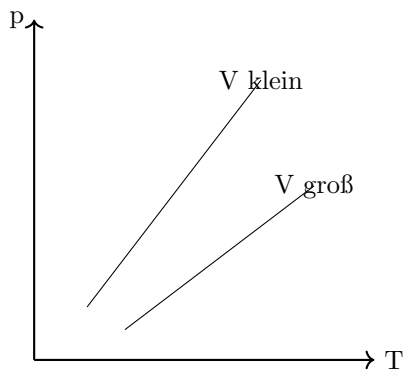
Zustandsfläche



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

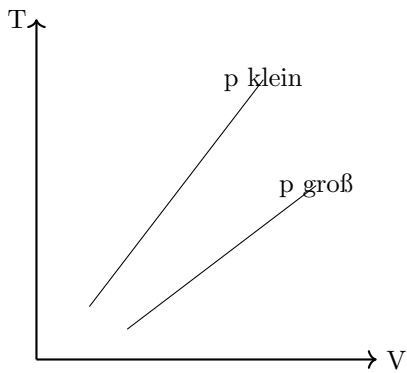
$$pV = \text{konst}$$

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:

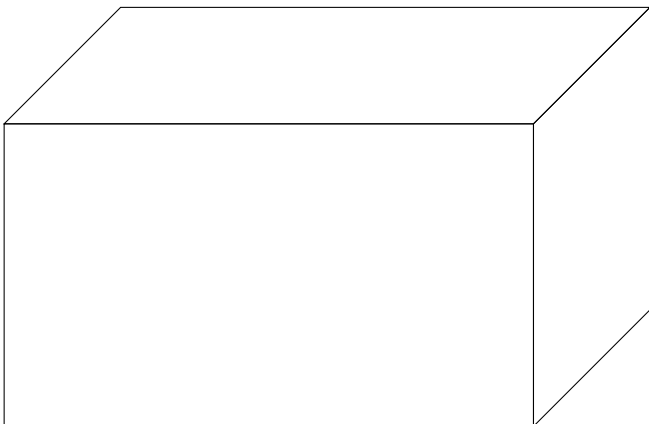
- $T = 273.15 \text{ K} = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$
- $p = p^o$
- $V_m = 22.414 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$

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

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  $\delta^+$

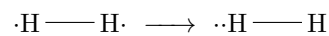
$$\vec{\mu} = q\vec{R}$$

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.



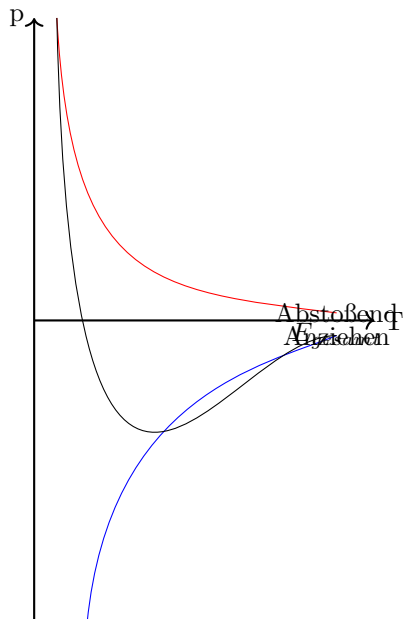
Momentanes Dipolmoment.

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

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

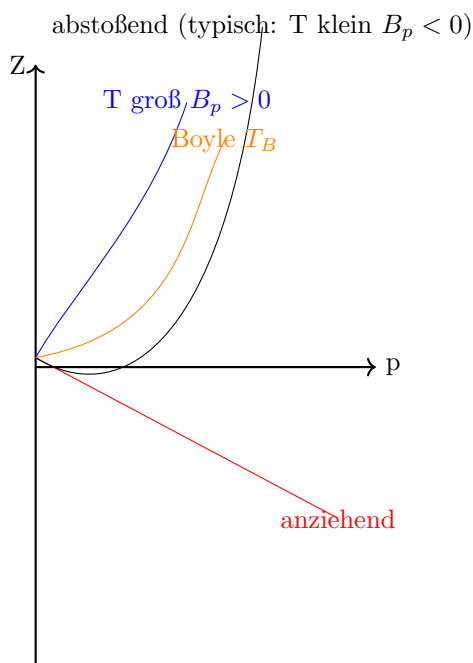
2) Anziehung der Moleküle:  $-a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \Rightarrow p = \frac{nRT}{V-nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$   
 $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$

### 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>  $T_{Krit} = 31^\circ\text{C}$

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  $\Delta E$ :

- 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:

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

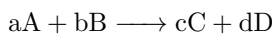
Heizleistung:

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



### 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

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

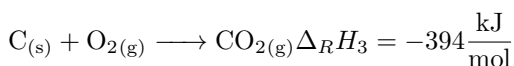
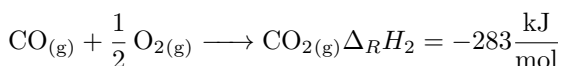
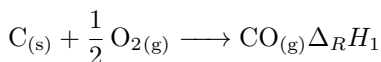
$H_m^0$  Standardenthalpie

Standardbildungsenthalpie  $\Delta_B H^0$

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

Bei  $298^\circ \text{C}$   $\text{N}_{2(g)}$ ,  $\text{H}_{2(l)}$ ,  $\text{C}$  (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  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n'}$

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

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

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

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

$$dU = T dS - p dV$$

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

## 8 zustandsänderung

### 8.1 Einkomponentensysteme

Übergänge zwischen Aggregatzuständen:  $s \Leftrightarrow l \Leftrightarrow g$  (natürlich ist auch möglich:  $s \Leftarrow g$ )

Allotropen: Strukturformen eines Elements: C: Diamant, Graphit

Polymorphen: Strukturformen einer Verbindung im gleichen Aggregatzustand

geordnete/ungeordnete Phasen

Phasenübergänge = spontaner Übergänge von einer Phase zur anderen

Thermodynamisch:  $\Delta_{Trans}G < 0$  exergonisch

$$\Delta_{Trans}G = \Delta_{Trans}H - T_{Trans}\Delta_{Trans}S$$

NICHT in der TD. Kinetik. Diamant  $\rightarrow$  Graphit  $\Delta G < 0$

### 8.2 Gibbsche Phasenregel

$$F = K - P + 2$$

$F$ : Anzahl der Freiheitsgrade  $p, T$ , Zusammensetzung

$K$ : Anzahl der Komponenten

$P$ : Anzahl der Phasen (s, l, g, ...)

Beispiel für ein Glas Wasser::

$$\text{H}_2\text{O}_{(l)} : K = 1, P = 1 \Rightarrow F = 2$$

$$\text{H}_2\text{O}_{(l,s)} : K = 1, P = 2 \Rightarrow F = 1$$

$$\text{H}_2\text{O}_{(l,s,g)} : K = 1, P = 3 \Rightarrow F = 0$$

### 8.3 Phasendiagramm ( $K = 1$ )

graphische Darstellung der Stabilität von verschiedenen Phasen in einem  $p, T$ -Diagramm

#### 8.3.1 Thermodynamik von Phasenübergängen

Phasengrenzlinie: thermodynamisches GGW zwischen Phasen

thermisches Ggw:  $T^\alpha = T^\beta$



mechanisches Ggw:  $p^\alpha = p^\beta$   
chemisches Ggw:  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$   
für eine Komponente:  $G_m^\alpha = G_m^\beta$

$$\begin{aligned}
G_m^\alpha &= G_m^\beta \\
dG_m^\alpha &= dG_m^\beta \\
V_m^\alpha dp - S_m^\alpha dT &= V_m^\beta dp - S_m^\beta dT \\
(V_m^\beta - V_m^\alpha) dp &= (S_m^\beta - S_m^\alpha) dT \\
\frac{1 - dp}{dT} &= \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} \\
&= \frac{\Delta_{Trans} S_m}{\Delta_{Trans} V_m} = \frac{\Delta_{Trans} H_m}{T_{Trans} \Delta_{Trans} V_m}
\end{aligned}$$

Clapeyronsche Gleichung.

### 8.3.2 Schmelzdruckkurve

$$\begin{aligned}
\frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta_{sm} H_m}{T \Delta_{sm} V_m} \\
\Delta_{sm} H_m &> 0 \\
\Delta_{sm} V_m &> 0 \\
\int_{p_1}^{p_2} dp &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT \\
\int_{p_1}^{p_2} dp &= \frac{\Delta_{sm} H_m}{\Delta_{sm} V_m} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT \\
p_2 &= p_1 + \frac{\Delta_{sm} H_m}{\Delta_{sm} V_m} \ln \frac{T_2}{T_1} \\
\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) &= \ln\left(1 - \frac{T_2 - T_1}{T_1}\right) \\
p_2 &\approx p_1 + \frac{\Delta_{sm} H_m}{\Delta_{sm} V_m} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1}\right)
\end{aligned}$$

### 8.3.3 Siededruckkurve

$$\begin{aligned}
\frac{dp}{dT} &= \frac{\Delta_V H_m}{T_V \Delta_V V_m} \\
V_m^g &= \frac{RT}{p} \\
\frac{dp}{dT} &= \frac{p \Delta_V H_m}{RT^2} \\
\frac{1}{p} dp &= \frac{\Delta_V H_m}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT \\
\ln \frac{p_2}{p_1} &= -\frac{\Delta_V H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \\
\Rightarrow p_2 &= p_1 e^{-\frac{\Delta_V H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}
\end{aligned}$$

Augussche Dampfdruckformel

$$\begin{aligned}
\frac{dp}{p} &= \frac{\Delta_{sub} H_m}{R} \frac{dT}{T^2} \\
p_2 &= p_1 e^{-\frac{\Delta_{sub} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \\
\Delta_{sub} H_m &= \Delta_{sm} H_m + \Delta_V H_m
\end{aligned}$$

### 8.3.4 Einteilung nach Ehrenfest

1. Ordnung, Sprunghafte Änderungen

2. Ordnung, flüssigerer Übergang

## 8.4 Zweikomponentensysteme

binäre Mischungen - ideale Gase, Lösungen (kolligative Eigenschaften), Flüssige Mischungen im Ggw mit der Dampfphase, Flüssigkeiten/Feststoffe: Mischbarkeit

### 8.4.1 partielle Größen

Allgemein für eine Größe  $Z \rightarrow dZ = \sum_i \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p,T,n'} dn_i = \sum_i z_i dn_i$

partielle molare freie Enthalpie  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n'} \Rightarrow dG = \sum_i \mu_i dn_i \Rightarrow G = \sum_i \mu_i n_i$

partielles molares Volumen  $V_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n'}$

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

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

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

$$0 = \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i$$

### 8.4.2 Mischungen idealer Gase

Reinstoffe:

$$G_m = G_M^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

Mischung:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p}$$

Molenbruch

$$x_i = \frac{p_i}{p}$$

Somit:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^0 + RT \ln \frac{x_i p}{p^0} \\ &= \mu_i^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} + RT \ln x_i \end{aligned}$$

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$$

$$\begin{aligned}
G_E &= n_A \mu_A + n_B \mu_B \\
&= n_A (\mu_A^0 + RT \ln \frac{p_A}{p^0}) + n_B (\mu_B^0 + RT \ln \frac{p_B}{p^0}) \\
G_A &= n_A \mu_A + n_B \mu_B \\
&= n_A (\mu_A^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}) + n_B (\mu_B^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}) \\
\Delta_{Misch} G &= G_E - G_A \\
&= n_A 2T \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p} \\
&= nRT (x_a \ln x_a + x_B \ln x_B) \\
\Delta_M S &= - \left( \frac{\partial \Delta_M G}{\partial T} \right) = -nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \\
\Delta_M H &= 0,
\end{aligned}$$

## 8.5 Kolligative Eigenschaften

Lösung von B in Lösungsmittel in A

B ist nicht flüchtig, und nicht in festem A löslich.

$$\begin{aligned}
\mu_A(l) &= \mu_A^*(s) \\
&= \mu_A^*(l) + RT_S \ln x_a \\
\mu_A^*(s) &= \mu_A(l) \\
\mu_A(l) &= \mu_A^*(g)
\end{aligned}$$

### 8.5.1 Isobare Siedepunkterhöhung

$$\begin{aligned}
\mu_A^*(g) &= \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \\
\ln x_A &= \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT} \\
&= \frac{\Delta_V G_A}{RT}
\end{aligned}$$

Ableitung nach T:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \ln x_A}{\partial T} &= \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta_V G_A}{T} \right)_p \\
&= - \frac{\Delta_V H_A}{RT^2} \\
\int_0^{\ln x_A} d \ln x_A &= \frac{1}{R} \int_{T^*}^T \frac{\Delta_V H_A}{T^2} dT \\
\ln x_A &= \frac{\Delta_V H_A}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \\
&= \frac{\Delta_V H_A}{R} \left( \frac{T - T^*}{T \cdot T^*} \right)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
x_B &= 1 - x_A \\
x_A &= 1 - x_B \\
x_B \text{ klein: } \ln(1 - x_B) &\approx -x_B \\
\frac{T - T^*}{T \cdot T^*} &\approx \frac{\Delta T}{T^{*2}} \\
\Delta T &= T - T^* \\
&= K x_B \\
K &= \frac{RT^{*2}}{\Delta_V H} \\
\Delta T &= K_e b_B \\
b &= \frac{n}{m} \\
\Rightarrow M_B &= \frac{m_B}{m_A} \frac{k_e}{\Delta T}
\end{aligned}$$

A - gas  
A + b - liquid

$$\begin{aligned}
g : \mu_A^* \\
l : \mu_A(l) &= \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \\
\text{Gesamt : } \ln x_A &= \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT}
\end{aligned}$$

Annahme:  $\mu_A^*(l) \neq f(p)$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \ln x_A}{\partial p} &= \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT} \right) \\
d \ln x_A &= \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \mu_A^*(g)}{\partial p} \right)_T dp \\
\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T &= V_m \\
d \ln x_A &= \frac{V_m}{RT} dp \\
p V_m &= RT \\
V_m &= \frac{RT}{p} \\
\int_{p_A^*}^{p_A} \frac{1}{p} dp &= \int_0^{\ln x_A} d \ln x_A \\
\ln \frac{p_A}{p_A^*} &= \ln x_A \\
p_A &= x_A^l p_A^*
\end{aligned}$$

$p_A$  Dampfdruck der Lösung,  $p_A^*$  Dampfdruck reines Lösungsmittels  
NICHT mit dem Daltonschen Partialdrucksgesetz verwechseln!

$$p_i = x_i^g p$$

### 8.5.2 Gefrierpunktserniedrigung

$$\begin{aligned}
\mu_A^*(s) &= \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \\
\Delta T &= K_{kr} b_B \quad K_{kr} = \frac{RT^{*2} M_A}{\Delta_{sm} H_{m,A}}
\end{aligned}$$

### 8.5.3 Osmotischer Druck

$$\begin{aligned}
 \mu_{A,l}^*(p) &= \mu_{A,l}(p + \pi) \\
 &= \mu_{A,l}^*(p + \pi) + RT \ln x_A \\
 \left( \frac{\partial \mu^*}{\partial p} \right)_T &= V_m \\
 \mu_{A,l}^*(p + \pi) - \mu_{A,l}^*(p) &= V_{m,p} \int_p^{p+\pi} dp \\
 &= V_{m,A} \pi \\
 -RT \ln x_A &= V_{m,A} \pi
 \end{aligned}$$

$\pi$  ist hier der osmotische Druck.

$$\begin{aligned}
 \ln(1 - x_B) &= \ln x_A \\
 &\approx -x_B \\
 RT x_B &= V_{m,A} \pi \\
 \pi &= [B] RT
 \end{aligned}$$

Van't Hoff'sches Gesetz des osmotischen Drucks ideal verdünnter Lösungen  
 $[B]$  ist hier die Konzentration

### 8.5.4 Ideale Mischungen von Flüssigkeiten in Gas mit Dampf

reine Flüssigkeiten:

$$\begin{aligned}
 \mu_{A,g}^*(p) &= \mu_{A,g}^0 + RT \ln \frac{p_A^*}{p^0} \\
 \mu_{A,l}^* &= \mu_{A,g}^* + RT \ln \frac{p_A^*}{p^0}
 \end{aligned}$$

Gemisch:

$$\begin{aligned}
 \mu_{A,g} &= \mu_{A,g}^0 + RT \ln \frac{p_A}{p^0} \\
 \mu_{A,l} &= \mu_{A,l}^0 + RT \ln \frac{p_A}{p^0}
 \end{aligned}$$

Gesamt:

$$\begin{aligned}
 \mu_{A,l} &= \mu_{A,l}^* - RT \ln \frac{p_A^*}{p^0} + RT \ln \frac{p_A}{p^0} \\
 &= \mu_{A,l}^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}
 \end{aligned}$$

### 8.5.5 empirisch (Raoult'sches Gesetz)

$$p_A = x_A p_A^*$$

für kleine  $x_B$  (verdünnte Lösungen)

$$p_B = x_B k_B$$

$k_B$  ist eine empirische Konstante

### 8.5.6 Aktivität des Lösungsmittels

ideal:

$$\begin{aligned}\mu_A(l) &= \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \\ &= \mu_A^*(l) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}\end{aligned}$$

nicht ideal:

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln a_A$$

$a_A$  ist Aktivität  $a_A = x_A \gamma_A$ ,  $\gamma_A$  ist der Aktivitätskoeffizient  $x_A \rightarrow 1$  dann  $\gamma_A \rightarrow 1$

$$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A$$

### 8.5.7 Phasendiagramme von Zweikomponentensystemen

isotherm  $T = \text{konstant}$

$$F = K - P + 2 = 2$$

$$x_i^l, x_i^g, x_i$$

flüssige Phase, Gasphase, Gesamtsystem

## 8.6 Dampfdurckdiagramme

$$p_A = x_A^l p_A^*, p_B$$

$$= x_B^l p_B^*, x_B^l = 1 - x_A^l$$

$$p(x_A^l) = p_A + p_B = x_A^l p_A^* + x_B^l p_B^* = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A^l$$

Siedekurve

$$x_A^g = \frac{p_A}{p}, x_B^g = \frac{p_B}{p} \Rightarrow p_A = x_A^l p_A^* = x_A^g p, p_B = x_B^l p_B^* = x_B^g p$$

$$p(x_A^g) = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) \frac{x_A^g p}{p_A^*} = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + x_A^g (p_B^* - p_A^*)}$$

Kondensationskurve

## 8.7 Azeotrope

A — B schwächer als A — A, B — B

Die maximale Reinheit ist durch die Zusammensetzung in azeotropen Punkt.

Begrenzt mischbare Flüssigkeiten:

ideale flüssige Mischungen:

$$E_{A-A} \approx E_{B-B} \approx E_{A-B}$$

Mischung:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$$

$$A, B \Rightarrow \Delta_M G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta_M H = 0, \Delta_M S = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

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

### 8.7.1 Beliebige Größe

Beliebige Größe  $Z \rightarrow$  Exzessgröße

$$Z^E = \Delta_M Z - \Delta_M Z^{ideal}$$

$$\text{Exzessenthalpie: } H^E = \Delta_M H - \Delta_M H^{ideal}$$

$$\text{Exzessentropie: } S^E = \Delta_M S - \Delta_M S^{ideal}$$

$$\text{freie Exzessenthalpie: } G^E = \Delta_M G - \Delta_M G^{ideal}$$

Bsp.: reguläre Lösung

$$S^E = 0, H^E \neq 0$$

Ansatz:

$$H^E = n\beta RT x_A x_B$$

$$\beta < 0, E_{A-B} > E_{A-A}, E_{B-B}$$

$$\Delta_M G = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \beta x_A x_B)$$