

# 1 Thermodynamik für Knechte

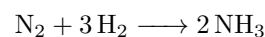
## 1.1 Was ist Thermodynamik?

Thermodynamik:

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

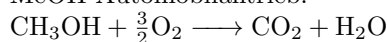
Chemische Thermodynamik: Lage der chemischen Gleichgewichte  
Wärmeeffekte chemischer Reaktionen

Technische Thermodynamik: Umsetzung von Wärme und Arbeit

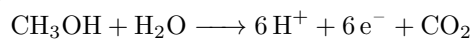


250–300 bar  
450–550°

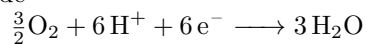
MeOH Automobylantrieb:



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

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

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

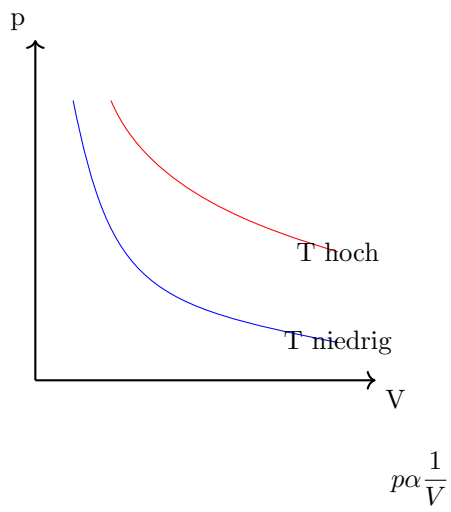


- Ein Teilchen ist punktförmig
- Keine Wechselwirkungen
- bei  $p^o = 1$  bar und Raumtemperatur gute Näherung

thermische Zustandsgleichung:

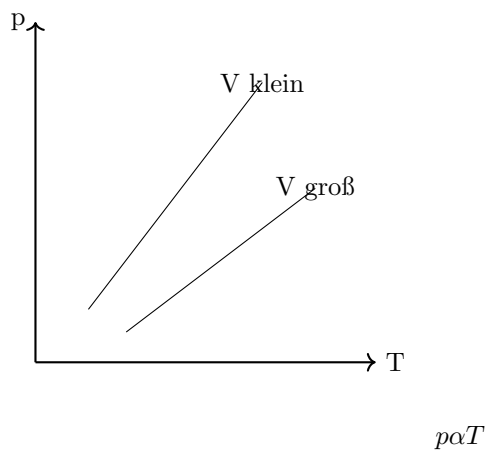
$$p = f(V, T, n) \Rightarrow p = f(V_m, T)$$

Zustandsfläche

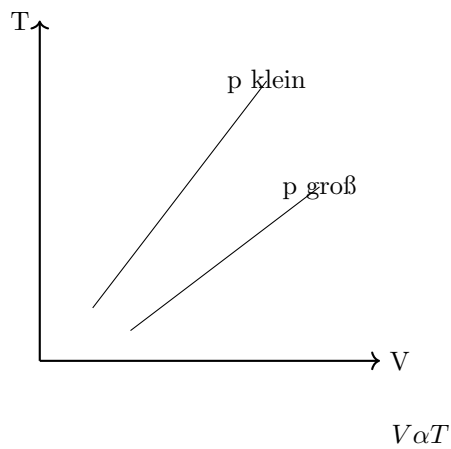


$$pV = \text{konst}$$

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:

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

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

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  $\sigma$  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  $\delta^+$

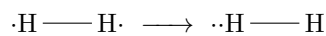
$$\vec{\mu} = q \vec{R}$$

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

induzierter Dipol:

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

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



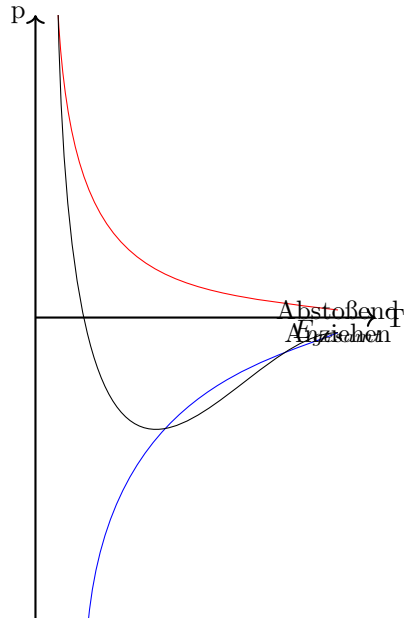
Momentanes Dipolmoment.

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:  $\mu, \alpha$

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

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