

Contents

1	Thermodynamik für Knechte	1
1.1	Was ist Thermodynamik?	1
1.2	Thermodynamische Systeme	2
1.2.1	Phase	2
1.2.2	Aggregatzustände	3
1.2.3	Gleichgewicht	3
1.2.4	0. Hauptsatz der Thermodynamik	3
1.3	Zustandsgrößen	4
1.3.1	intensive Zustandsgrößen (unabhängig von der Stoffmenge n - independent)	4
1.3.2	extensive Zustandsgrößen (abhängig von der Stoffmenge n)	4
1.3.3	Definition einer spezifische Größe (teilen durch Masse)	4
1.3.4	Definition einer molaren Größe (teilen durch Stoffmenge)	4
1.3.5	verschiedene Größen	4
1.3.6	thermodynamische Prozesse	5
1.4	Zustandsgleichung - Zusammenhang zwischen Zustandsgrößen	5
2	Gase	6
2.1	Das ideale Gas	6
2.1.1	ideale Gasgleichung $pV = nRT$ bzw. $pV_m = RT$	8
2.2	kinetische Gastheorie	9
2.3	Intermolekulare Wechselwirkungen	10
2.4	Reale Gase	11
2.4.1	Van der Waals Gleichung	11
2.4.2	Virialgleichung:	12
2.4.3	Kondensation	12
2.4.4	Kritischer Punkt	12
3	Erster Hauptsatz der Thermodynamik	13
3.1	Arbeit, Wärme und Energie	13
3.1.1	Arbeit = Kraft · Weg	13
3.1.2	Volumenarbeit	14
3.1.3	Wärme	14
3.2	innere Energie 1.HS	15
3.2.1	thermische Zustandsgleichungen ($pV = nRT$)	15
3.2.2	Freie Expansion	16

1 Thermodynamik für Knechte

1.1 Was ist Thermodynamik?

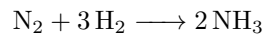
Thermodynamik:

- 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

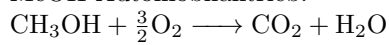
Technische Thermodynamik: Umsetzung von Wärme und Arbeit



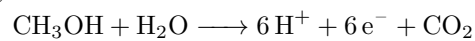
250–300 bar

450–550°

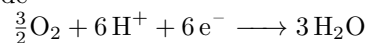
MeOH Automobylantrieb:



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	–	–
geschlosssem	–	+
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.

Dynamisches Gleichgewicht \leftrightarrow Fließgleichgewicht

1.2.4 0. Hauptsatz der Thermodynamik

$$T_a \neq T_b \neq T_c - \Delta E \rightarrow T_a = T_b = T_c$$

$$T_a = T_b$$

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, \bar{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

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$$

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

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

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

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

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 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:

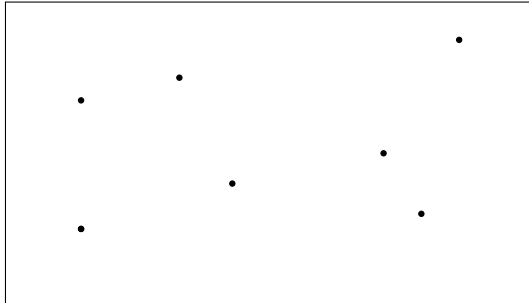
$$p = \frac{nRT}{V}$$

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

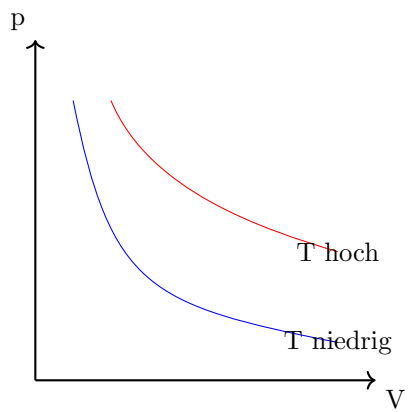


- Ein Teilchen ist punktförmig
- Keine Wechselwirkungen
- bei $p^o = 1$ bar und Raumtemperatur gute Näherung

thermische Zustandsgleichung:

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

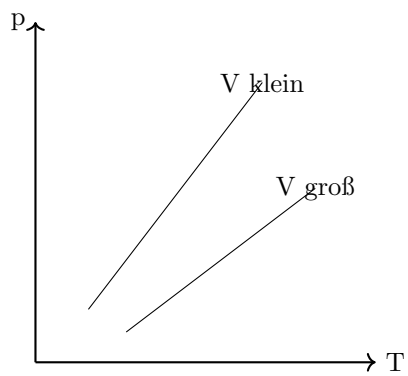
Zustandsfläche



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

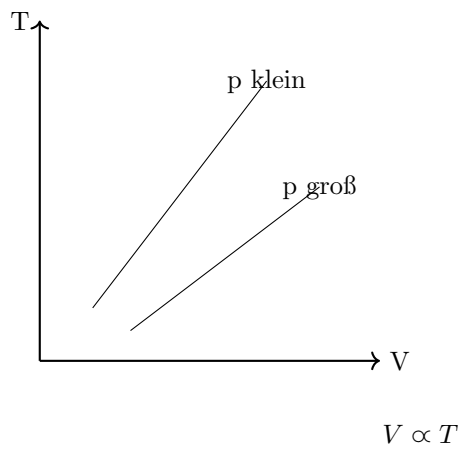
$$pV = \text{konst}$$

isotherm



$$p \propto T$$

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 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^+

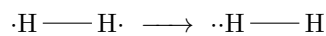
$$\vec{\mu} = q \vec{R}$$

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.



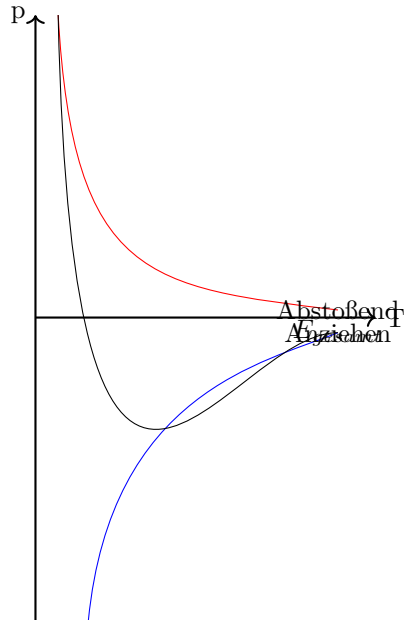
Momentanes Dipolmoment.

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

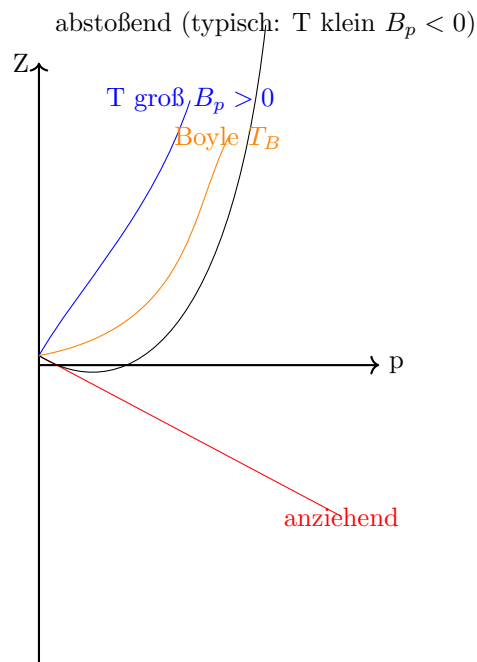
$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

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

CO_2 $T_{Krit} = 31^\circ\text{C}$

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 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.

$$W = - \int_{z_1}^{z_2} F dz = - \int_{V_A}^{V_E} p_{ex} dV$$

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 intensiven 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

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

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 π_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.