



PHYSIKALISCHE CHEMIE I

Skriptaufzeichnungen

im WiSe 2019

vorgelegt von

Roman-Luca Zank

3. Semester

Chemie- und Umwelttechnik

E-Mail:	romanzank@mail.de
Matrikelnummer:	25240
Adresse:	Platz der Bausoldaten 2, Zimmer 224
Ort:	06217 Merseburg
Prüfer:	Reinhold

Merseburg, 11. November 2019

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	2
1.1	Zustands- und Prozessgrößen	2
2	Thermodynamik	4
2.1	Grundbegriffe der Thermodynamik	4
2.2	Ideales Gasgesetz	4
2.3	erster Hauptsatz der Thermodynamik	5
2.3.1	Größen des 1. HS	5
2.3.2	Allg. Beschreibung 1. HS Thermodynamik	6
2.3.3	Totales Differential der inneren Energie U	7
2.3.4	Modellsystem „Ideales Gas“ und Verhalten realer Gase	9
2.3.5	Zustandsgleichung und Gasgesetze	10
2.3.6	Kinetische Gastheorie	11
3	Formelsammlung Umwelttechnik	14

1 Einführung

1.1 Zustands- und Prozessgrößen

Zustand

= beschreibt eine Situation für den Betrachtungsgegenstand X zu einer bestimmten Zeit y und den gegebenen Rahmenbedingungen z

$$\text{Zustand} = \text{Situation}(x, yz)$$

Zustände können:

- labil
- stabil
- veränderlich sein.

Faktoren & Umgebungsbedingungen \rightarrow Zustände \rightarrow phys./chem. Größen für Beschreibung

Zustandsgrößen

= physik./chem. Größen um momentanen Zustand eines Systems zu beschreiben

- wegunabhängig, d.h. „nur Ergebnis zählt“
- können aber gegenseitig von einander abhängen, z.B. p, V, T
- Summe der Teilchen repräsentiert

Prozess

= Veränderung eines Systems und seiner Umgebung beim Übergang vom Zustand 1 in Zustand 2

- reversibel oder irreversibel
- spontan oder nach Zwang/Aktivierung

Prozessgröße

= physik./chem. Größen, die den Übergang des Systems x vom Zustand 1 in Zustand 2 beschreiben \rightarrow wegunabhängig, z.B. Wärme Q , Arbeit W

Extensive Größen A

- nicht normiert
- verdoppelt sich, wenn sich System verdoppelt
- schlecht vergleichbar
- Bsp.: Volumen 2 Tassen Kaffee

Intensive Größen a

- normiert
- verdoppelt sich *nicht*, wenn sich System verdoppelt
- gut vergleichbar
- Bsp.: Dichte des Kaffees

2 Thermodynamik

2.1 Grundbegriffe der Thermodynamik

Energie E

= Fähigkeit eines Systems Arbeit zu verrichten

- kinet. $E = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$
- elektr. $E = U/d$
- pot. $E = m \cdot g \cdot h$
- Wärmeenergie $= m \cdot c_p + \Delta T$, wenn $p = const.$
- Photonenenergie $= h \cdot f$

Arbeit W

- mech. Arbeit $= F \cdot s$
- elektr. Arbeit $= P \cdot t = I^2 \cdot R \cdot t$
- Volumenarbeit $= -p \cdot dV$

Leistung $P = \frac{W}{t}$

Arten von Systemen:

- **offenes System:** Energie und Stoff
- **geschlossenes System:** Energie
- **abgeschlossenes System:** nichts („adiabat“)

2.2 Ideales Gasgesetz

Satz von Avogadro:

$V = \text{Konstante} \cdot n$ für $T, p = const.$

Gesetz von Gay-Lussac:

$V = \text{Konstante} \cdot T$ für $n, p = const.$

Boyle-Marriot'sche Gasgesetz:

$p \cdot V = const.$ für $n, T = const.$

Ideales Gasgesetz:

$$\frac{p \cdot V}{n \cdot T} = R \rightarrow p \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow p \cdot V_m = R \cdot T \rightarrow p \cdot V = m \cdot R_{sp} \cdot T$$

2.3 erster Hauptsatz der Thermodynamik

2.3.1 Größen des 1. HS

Arbeit dW

= gerichtete Bewegung der Teilchen, z.B. Volumenarbeit \rightarrow Prozessgröße

Wärme Q

= ungerichtete Bewegung der Teilchen (Rotation, Translation, Vibration) \rightarrow Prozessgröße

innere Energie U

= entspricht der Gesamtenergie eines Systems, beschreibt als makroskopische Größe Gesamtheit des Energiespektrums (Translation, opt. Anregung, Rotation,...) aller Teilchen/Moleküle im System

= Zustandsgröße (spielt keine Rolle ob E durch W oder Q zugeführt wurde)

„je höher die innere Energie, desto höher besetzt sind auch die Energieniveaus im Energiespektrum der Teilchen bzw. deren Energiewerte“

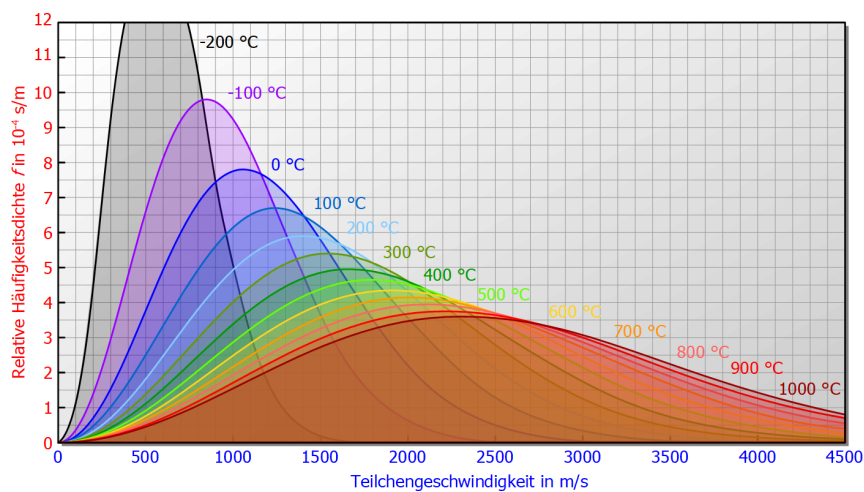


Abbildung 2.1: Boltzmann-Verteilung

2.3.2 Allg. Beschreibung 1. HS Thermodynamik

„die innere Energie eines abgeschlossenen Systems bleibt konstant.“

$$dU = 0 \text{ bzw. } U = \text{const.}$$

Folgesätze, die sich daraus ergeben:

- **Energieerhaltungssatz:**
„Energie kann weder erzeugt noch zerstört werden, sondern nur in eine andere Energieform umgewandelt werden.“
- Energie ist die Fähigkeit zum **Austausch von Arbeit und Wärme**
- innere Energie U und Enthalpie H beschreiben System als **Zustandsgrößen**
- In einem **Kreisprozess wird keine Energie gewonnen**, wenn bei Rückkehr auf einen beliebigen Weg vom Zustand 2 in den Ausgangszustand 1, die gleiche Summe von Wärme und Arbeit mit umgekehrten Vorzeichen ausgetauscht wird

Arbeits- und Energietherme:

- **Volumenarbeit** $W_V = F \cdot s \rightarrow dW = p \cdot A \cdot ds = -p \cdot dV$
 - U sinkt: Expansion
 - U steigt: Kompression

Fall A: Arbeit gegen $p_u, T = \text{const.}$

$$dW = -p \cdot dV \quad (2.1)$$

$$\Delta W = W_2 - W_1 = \int_{V_1}^{V_2} -p_u \, dV \quad (2.2)$$

$$\Delta W = -p_u \int_{V_1}^{V_2} dV = -p \cdot (V_2 - V_1) \quad (2.3)$$

$$(2.4)$$

Fall B: Arbeit gegen $T = \text{const.}, p \neq \text{const.}$

$$dW = -p \cdot dV \quad (2.5)$$

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} -p \, dV \quad (2.6)$$

$$\Delta W = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{n \cdot R \cdot T}{V} \, dV \quad (2.7)$$

$$\Delta W = -n \cdot R \cdot T \cdot \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} \, dV \quad (2.8)$$

$$\Delta W = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (2.9)$$

2.3.3 Totales Differential der inneren Energie U

- Abhängigkeiten von U für ein gasförmiges System: $U = f(p, T, V, n, \dots)$
Innere Energie U (gasförmiges System) abhängig von Druck P , Volumen V , Temperatur T , Teilchenzahl n
- Beschreibung der Abhängigkeit von U von den Größen p, T, V, \dots erfolgt als totales Differential

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n} \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,n} \cdot dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{V,T} \cdot dn \quad (2.10)$$

\rightarrow für $n = \text{const.}$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n} \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,n} \cdot dV \quad (2.11)$$

Wärmekapazität c_V Binnendruck π
bei $V = \text{const.}$

In jedem geschlossenem System ist jede infinitesimal kleine Änderung der Inneren Energie den jeweiligen Änderungen von Volumen und Temperatur proportional. Proportionalitätsfaktoren sind dabei partielle Ableitungen nach den Zustandsvariablen T, V und $n = \text{const.}$

Temperaturabhängigkeit der inneren Energie U

$$dU = dW + dQ \quad (2.12)$$

$$Q_{12} = (U_2 - U_1) - W_{ges1,2} \quad (2.13)$$

$$q_{1,2} = (u_2 - u_1) - w_{ges1,2} \quad (2.14)$$

Nur Volumenarbeit, vollständig reversibler Prozess

System mit $p = \text{const.}$ u. $p \neq f(V)$ $q_{12} = (u_2 - u_1) - p \cdot (v_2 - v_1)$	System mit $p \neq \text{const.}$ $q_{12} =$ $(u_2 - u_1) - n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right)$	System mit konst. Volumen $dW_{Vol} = 0$ $q_{12} = (u_2 - u_1)$
--	---	---

Wärmekapazität c_V bei konstantem Volumen

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n} \cdot dT \quad (2.15)$$

$\hookrightarrow c_V$

- c_V gibt an wie stark sich die innere Energie des Systems mit der Temperatur ($v = \text{const.}$)|adiabat
- $c_V = \text{„groß“}$:
hohe Wärmekapazität, stärkere Änderung von U , Teilchen können „viel“ Energie aufnehmen
 - frei beweglich
 - viele Teilchen
 - Rotation, Translation, Vibration
 - wenig Doppelbindung
- Wärmekapazität ist selbst wieder eine temperaturabhängige Größe
Generell gilt:
 - für $T \rightarrow 0 \text{ K}$ mit $c_V \rightarrow 0$
 - für Phasenwechsel mit $c_V \rightarrow \infty$

Volumenabhängigkeit der inneren Energie U

Der Binnendruck π

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n} \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,n} \cdot dV \quad (2.16)$$

für $n = \text{const.}$

$$dU = c_v \cdot dT + \pi \cdot dV \quad (2.17)$$

\uparrow Binnendruck

Der Binnendruck π ist eine Maß für die Änderung der inneren Energie eines Stoffes, wenn sich Volumen bei $T = \text{const.}$ ändert

Ideale Gase	Reale Gase
$\pi = 0$	$\pi \uparrow$ - Abstoßung der Teilchen
	$\pi \downarrow$ - Anziehung der Teilchen
keine WW der Teilchen	WW zwischen den Teilchen

2.3.4 Modellsystem „Ideales Gas“ und Verhalten realer Gase

Annahmen zum idealen Gas

- Energie nur in Form kinetischer Energie
→ potentielle Energie wird aufgrund WW mit Atomen/Molekülen vernachlässigt
- Stöße zwischen Teilchen vollständig elastisch
→ keine E-Umwandlung durch Verformung,...
- kein Eigenvolumen der Teilchen
- Teilchen sind in zufälliger Bewegung zueinander (kontinuierlich)
→ Energie verteilt sich auf Energieniveaus
→ Verteilung der Teilchengeschwindigkeit
- Größe der Teilchen vernachlässigbar, da \ll mittlere, freie Weglänge („Weg vor Stoß“)

Verhalten realer Gase

- WW der Teilchen
- Eigenvolumen
- inelastische Stöße
- statistisch nicht mehr zufällige Bewegung

KONSEQUENZ:

Die Zustandsgrößen p und V zeigen in der/ihrer Berechnung Abweichungen, wenn sie nicht mit einem entsprechenden korrigierten Gasgesetz bestimmt bzw. berechnet werden.

Übergangslösung:

- bei Experiment hohe Temperaturen und niedrige Drücke
 - Nutzung des idealen Gases zum Überblick

LÖSUNGSMÖGLICHKEITEN:

- **Einsatz von Korrekturfaktoren**

- Kompressibilität z
- Fugazitäten- und Fugazitätskoeffizienten f_i und Φ_i
- Aktivität- und Aktivitätskoeffizienten a_i und γ_i
 $a_i = \gamma_i \cdot c_i$ mit $\gamma_i = 1,0$ als 100% ideal

- **Erweiterung des idealen Gasgesetzes**

<i>Erweiterung durch die Einführung von Zusatzgliedern</i>	<i>Einführung von Korrekturtermen in das ideale Gasgesetz</i>
Reihenentwicklung „Virialgleichungen“	Korrekturtherme Van-der-Waals GL, Berthelot GL, Redlich-K.-Wong GL, Peng-Robinson GL

2.3.5 Zustandsgleichung und Gasgesetze

Charakterisierung der Gasphase am Beispiel von Wasser-Dampf-Gemischen

System A =

Mischung aus flüssiger Phase (F, ') und gasförmiger Phase (Dampf D, ")

$$V_A = m_D \cdot V'' + m_F \cdot V' \quad (2.18)$$

$$V_{m_A} = \frac{V_A}{n} \quad V_A = \frac{v_A}{m_A} \quad (2.19)$$

$$\chi_i = \frac{n_i}{n_{\text{ges}}} = \frac{m_i}{m_{\text{ges}}} \quad (2.20)$$

$$v_A = \chi_D \cdot v'' + \chi_F \cdot v' \quad (2.21)$$

$$= \chi_D \cdot v'' + (1 - \chi_D) \cdot v' \quad (2.22)$$

$$= \chi_D \cdot v'' + v' - \chi_D \cdot v' \quad (2.23)$$

$$= v'' + \chi_D \cdot (v'' - v') \quad (2.24)$$

$$\chi_D = \frac{v_A - v'}{v'' - v'} \quad (2.25)$$

- Eigenschaften der D-F-mischung sind abhängig von den Massen- bzw. Molenbrüchen der Phasen
- Jedes Zweiphasengebiet kann jeden Punkt genau durch Temperatur und Druck bestimmen
 \rightarrow Freiheitsgrad = 1 $\rightarrow F = K - P + 2$
- Dampf-Tafeln für verschiedene Stoffsysteme mit spezifischen Zustandsgrößen v, h, s

Analoge Betrachtung für ander thermodynamische Größen

Enthalpie:

$$H_A = m_D \cdot H'' + m_F \cdot H' \quad (2.26)$$

$$\chi_D = \frac{h_A - h'}{h'' - h'} \quad (2.27)$$

$$h_A = \chi_D \cdot (h'' - h') + h' \quad (2.28)$$

Entropie:

$$S_A = m_D \cdot S'' + m_F \cdot S' \quad (2.29)$$

$$\chi_D = \frac{s_A - s'}{s'' - s'} \quad (2.30)$$

$$s_A = \chi_D \cdot (s'' - s') + s' \quad (2.31)$$

2.3.6 Kinetische Gastheorie

ABBILDUNG

Reduzierte Masse μ

$$\mu = m_{Red} \quad (\text{eiatomig}) \quad (2.32)$$

$$\mu = m_{Red} = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{zweiatomig}) \quad (2.33)$$

Impuls und Impulsänderung

1.

$$\Delta p_x = \mu \cdot V_X - \mu \cdot (-V_x) \quad (2.34)$$

$$= 2\mu \cdot V_x \quad (2.35)$$

2. Für zwei Treffer auf eine Wand muss ein Teilchen 2x die Strecke l zurücklegen

$$\Delta t = \frac{2 \cdot t}{V_x} \quad (2.36)$$

3. Für die ausgeübte Kraft (=Druck) an der Wand ergibt sich:

$$F = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{\mu \cdot V_x^2}{l} \quad (2.37)$$

$$p_{Druck} = \frac{F}{A} = \frac{\mu \cdot V_x^2}{l \cdot A} = \frac{\mu \cdot V_x^2}{V} \quad (2.38)$$

4. Berücksichtigung der Teilchenzahl N (ausschließlich translatorische Freiheitsgrade x-Richtung)

$$\bar{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (2.39)$$

$$p \cdot V = \frac{1}{3} \cdot N \cdot \mu \cdot \bar{v}^2 \quad (2.40)$$

Für 1 mol Teilchen ergibt sich:

$$N = n \cdot N_A \quad (2.41)$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\mu}{M} \quad (2.42)$$

$$p \cdot V = n \cdot M_{ges} \cdot \bar{v}^2 \quad (2.43)$$

5. Wenn die neu gefundene Gleichung als Zustandsgleichung für das ideale Gas gelten soll, können wir nachfolgend auch den Ausdruck $n \cdot R \cdot T$ mit in die Gleichung integrieren

$$\frac{1}{3} \cdot N \cdot \mu \cdot \bar{v}^2 = n \cdot R \cdot T \quad (2.44)$$

$$\frac{1}{3} \cdot n \cdot M_{ges} \cdot \bar{v}^2 = n \cdot R \cdot T \quad (2.45)$$

$$(2.46)$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (2.47)$$

$$R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad (2.48)$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \quad (2.49)$$

→ mit $R = k_B \cdot N_A$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{N \cdot \mu}} \quad (2.50)$$

$$= \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}} \quad (2.51)$$

$$= \sqrt{\frac{3 \cdot k_B \cdot T}{\mu}} \quad (2.52)$$

6. Schlussfolgerung:

$$\bar{v}^2 \sim T \text{ und } \bar{v}^2 \sim \frac{1}{\mu} \text{ bzw. } \frac{1}{M} \quad (2.53)$$

$$p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T \quad (2.54)$$

Boltzmann Verteilung

ABBILDUNG

=Beschreibt Einfluss von T auf Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen, sowie der Molmasse M bzw. reduzierten Masse μ

Mittlere quadratische Geschwindigkeit \bar{v}

$$\bar{v}^2 = \frac{3 \cdot R \cdot T}{M} \quad (2.55)$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}} \quad (2.56)$$

Bsp.: CO_2 mit $\bar{v} = 411 \frac{m}{s}$

Mittlere Geschwindigkeit c

- aus Maxwell Gleichung
- jede Geschwindigkeit wird multipliziert mit Teilchenzahl, die diese Geschwindigkeit besitzen
- Aufsummation aller Produkte und Mittelung

$$c = \int_0^\infty s \cdot f(s) \cdot ds \quad (2.57)$$

$$f(s) = 4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{M}{2 \cdot \pi \cdot T \cdot R} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot s^2 \cdot e^{-\frac{M \cdot s^2}{2 \cdot R \cdot T}} \quad (2.58)$$

$$c = 4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{M}{2 \cdot \pi \cdot T \cdot R} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{2 \cdot R \cdot T}{M} \right)^2 \quad (2.59)$$

$$c = \underline{\underline{\left(\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M} \right)^{\frac{1}{2}}}} \quad (2.60)$$

3 Formelsammlung Umwelttechnik

$$\text{Emission (Def.) :} = \frac{\text{Schadstoff}}{\text{Produkt}} \left[\frac{\text{kg}}{\text{t}} \right] \quad (3.1)$$

$$\text{Imission (Konzentration) :} = \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \quad (3.2)$$

$$\text{Imission (Staubniederschlag) :} = \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}} \right] \quad (3.3)$$

Ideales Gasgesetz:

$$p \cdot \dot{V} = \dot{n} \cdot R_0 \cdot T \quad (3.4)$$

$$p \cdot \dot{V} = \dot{m} \cdot R_{\text{spez.}} \cdot T \quad (3.5)$$

$$p_i \cdot \dot{V} = \frac{\dot{m}_i}{M_i} \cdot R_0 \cdot T \quad (3.6)$$

AGW Volumenanteil φ_i :

$$= \frac{[\text{ppm}] \cdot 10^{-3} \cdot M_i \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \cdot 1,013 \cdot 10^5}{8,314 \cdot 293} \left[\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right] \quad (3.7)$$

$$= \frac{[\text{ppm}] \cdot M_i \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{24,047} \left[\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right] \text{ Normbedingungen} \quad (3.8)$$

$$= \frac{[\text{ppm}] \cdot M_i \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{22,4} \left[\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right] \text{ Standardbedingungen} \quad (3.9)$$

AGW Synergieeffekt:

$$= \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{\text{AGW}_i} \leq 1 \quad (3.10)$$

AGW Arbeitstag:

$$\frac{c_{\text{Zul}}}{\text{AGW}} = \frac{8h}{t_{\text{Schicht,real}}} \quad (3.11)$$

$$c_{\text{Zul}} \cdot t_{\text{Schicht,real}} = 8h \cdot \text{AGW} \quad (3.12)$$

Luftwechselzahl l :

$$= \frac{V_{E(\text{ausgewechselt})}}{V_{R(\text{Raumvolumen})}} \quad (3.13)$$

Verdünnungsbelüftung (instationär) $c_i(t)$:

$$= \left(c_{i_{zu}} + \frac{\dot{m}_{i,e}}{l \cdot V_R} \right) \cdot [1 - e^{-l \cdot t}] + c_i(t=0) \cdot e^{-l \cdot t} \quad (3.14)$$

- $c_{i,max} = \frac{\dot{m}_{i,e}}{l \cdot V_R} + c_{i,zu}$
- Schadstoffkonzentration am Anfang null $c_i(t = 0) = 0$
- zugeführte Luft $c_{i,zu} = 0$

Verdünnungsbelüftung (stationär) c_i :

$$= c_{i_{zu}} + \frac{\dot{m}_{i,e}}{l \cdot V_R} \leq AGW_i \quad (3.15)$$

Masse Partikel m_p :

$$= \rho_p \cdot \frac{\pi}{6} \cdot x^3 \quad (3.16)$$

Widerstand c_W :

$$= \frac{24}{Re} \quad (3.17)$$

?? Stokes'sches Gesetz (Widerstandskraft) $\overrightarrow{F_W}$:

$$\overrightarrow{F_W} = \frac{3 \cdot \pi \cdot \eta_F \cdot x \cdot \omega_S}{c_V} \quad (3.18)$$

$$w_S = \frac{(\varphi_P - \varphi_F) \cdot x^2 \cdot Cu \cdot g}{18 \cdot \eta_F} \quad (3.19)$$

Abscheidegrad η :

$$= \frac{\dot{m}_{ab}}{\dot{m}_0} = \frac{\dot{m}_0 - \dot{m}_{Rein}}{\dot{m}_0} \quad (3.20)$$

$$(3.21)$$

Trenngrad $T_i(x_i)$:

$$= \frac{\dot{m}_{i,0} - \dot{m}_{i,Rein}}{\dot{m}_{i,0}} \quad (3.22)$$