



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, 17. Dezember 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
2.4	Modellsystem „Ideales Gas“ und Verhalten realer Gase	9
2.4.1	Annahmen zum idealen Gas	9
2.4.2	Verhalten realer Gase	9
2.4.3	Zustandsgleichung und Gasgesetze	10
2.4.4	Kinetische Gastheorie	11
2.5	Kenngößen zur Beschreibung realer Gassysteme	13
2.5.1	Die Virialgleichung	14
2.5.2	Die VAN-DER-WAALS-Gleichung	15
2.5.3	Die REDLICH-KWONG-Gleichung	18
2.5.4	Die PENG-ROBINSON-Gleichung	19
2.6	Die Enthalpie H	19
2.6.1	Die Enthalpie in techn. Prozesse	19
2.6.2	Die Enthalpie in der Chemie	20
2.6.3	Die Enthalpie H eines Systems	21
2.6.4	Die Enthalpie phys. Prozesse und chem. Reaktionen	22
2.6.5	Die Wärmekapazitäten c_p und c_v	25
2.6.6	Standardbildungsenthalpie H_f°	28
2.6.7	Standardreaktionsenthalpie H_R° (Satz von HESS)	28
2.7	zweiter Hauptsatz der Thermodynamik	30
2.7.1	Die Entropie S eines Systems	30

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“

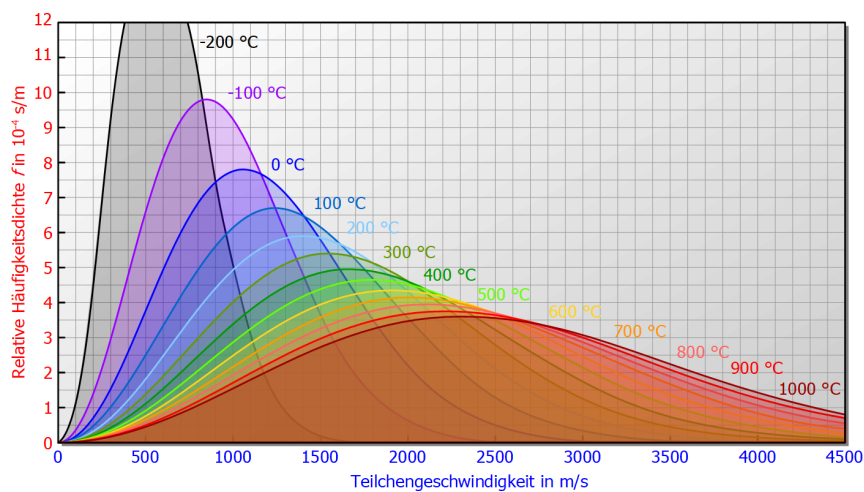


Abbildung 2.1: Boltzmann-Verteilung

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 p
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

2.4 Modellsystem „Ideales Gas“ und Verhalten realer Gase

2.4.1 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“)

2.4.2 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-Kwong GL, Peng-Robinson GL

2.4.3 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:

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

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

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

2.4.4 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

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

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 Teilen, 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

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

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

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

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

2.5 Kenngrößen zur Beschreibung realer Gassysteme

Kompressibilitätsfaktor Z

$$Z = \frac{V_{\text{Real}}}{V_{\text{Ideal}}} = \frac{V_m}{V_{m, \text{Ideal}}} = \frac{p \cdot V_{\text{Real}}}{n \cdot R \cdot T} \quad (2.61)$$

- Einführung eines Idealitätsfaktors (Abhängig von Druck und Temperatur)
- $Z = 1$: ideales Gas bzw. Verhalten von idealen Gasen
- $Z > 1$: Abstoßungskräfte, Gas schwerer als ideales Gas komprimierbar
- $Z < 1$: Anziehungskräfte, Gas leichter als ideales Gas komprimierbar

ABBILDUNG

Boyle Temperatur

= Temperatur bei der die Eigenschaften des realen Gases mit den eines idealen Gases für $p \rightarrow 0$ übereinstimmen

- $T > T_B$: Isothermen haben nur ansteigenden Charakter
- $T < T_B$: Isothermen zeigen ein Minimum auf

→ anziehende WW-Kräfte zeigen bei tiefen Temperaturen einen stärkeren Effekt
→ eine unbegrenzte Annäherung ist aber nicht möglich, für hohe Drücke dominieren Abstoßungskräfte

Bsp.: $T_B(\text{CO}_2) = 500^\circ\text{C}$

2.5.1 Die Virialgleichung

Ansatz:

Erweiterung der Gleichung des idealen Gases durch die Einführung von zusätzlichen Gliedern

→ Reihenentwicklung nach p oder V_m

- für techn. Anwendung Abbruch der Reihenentwicklung nach dem 2. oder 3. Glied
- kann nur dampfförmige Zustände beschreiben
- nutzbar bis $\approx \frac{1}{3}$ der kritischen Dichte (vom Druck p)
- Virialkoeffizienten B, D, \dots sind abhängig von der Temperatur und der Zusammensetzung (Konzentrationen) des Stoffsystems

$$p \cdot V_m = R \cdot T \quad (2.62)$$

$$p \cdot V_m = R \cdot T + B(T) \cdot p + C(T) \cdot p^2 + D(T) \cdot p^3 + \dots \quad (2.63)$$

$$p \cdot V_m = R \cdot T \cdot \left(1 + \frac{B'}{V_m} + \frac{C'}{V_m} + \dots \right) \quad (2.64)$$

2.5.2 Die Van-der-Waals-Gleichung

Einführung zusätzlicher Terme in das ideale Gasgesetz

ABBILDUNG

→ VAN-DER-WAALS-Koeffizienten a und b
= Parameter stoffspezifisch und für übliche Stoffsysteme tabelliert

Der Van-der-Waals-Koeffizient $a \left[\frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mol}^2} \right]$ - Kohäsionsdruck

Über diesen Term werde die WW zwischen den Teilchen erfasst:

$$p_{\text{ideal}} = p_{\text{real}} + p_{\text{Kohäsion}} \quad (2.65)$$

Ansatz:

$$p_{\text{Kohäsion}} = \frac{a}{(V_m)^2} \quad (2.66)$$

Hintergrund:

Druck p = Stoßhäufigkeit und Kraft der Stöße

$$p \sim \frac{n}{V} \quad (2.67)$$

$$V_m \sim \frac{V}{n} \quad (2.68)$$

Aus dem COULOMB'schen Gesetz folgt, dass die WW = Stärke in quadratischer Abhängigkeit zum Abstand steht

Der Van-der-Waals-Koeffizient $b \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$ - Kovolumen

$$V_{\text{m, ideal}} = V_m - V_{\text{m, korr}} \quad (2.69)$$

Ansatz:

$$V_{\text{m, korr}} = n \cdot b \quad (2.70)$$

Hintergrund:

$$V_{\text{m, korr}} = n \cdot b \quad (2.71)$$

- Moleküle bzw. Gasteilchen können sich nicht im gesamten Volumen bewegen, sondern nur im Volumen
 $\Rightarrow V - n \cdot b$
- der kleinstmögliche Abstand zwischen zwei Kugeln beträgt
 $\Rightarrow 2 \cdot r$ (r-Radius)

→ daraus folgt für eine Bewegung zwischen 2 Kugeln ein Volumen von $8 \cdot V_{\text{Molekül}}$ nicht zugänglich ist (3D: $2^3 = 8$)

– $4 \times V_{\text{Molekül}}$ ist nicht zugänglich

– bzw. $b \sim 4 \cdot V_{\text{Molekül}} \cdot N_A$

→ über diesen Term wird das Eigenvolumen der Teilchen berücksichtigt

- Für bzw. mit beiden Termen zusammen erweitert bzw. modifiziert sich die allgemeine Gasgleichung zu:

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V - n \cdot b} - a \cdot \frac{n^2}{V^2} \quad (2.72)$$

$$= \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (2.73)$$

Anwendung:

Die VAN-DER-WAALS-Gleichung beschreibt das Verhalten realer Gase einschließlich ihres kritischen Verhaltens und im 2-Phasen-Gebiet (flüssig/gasförmig)

ABBILDUNG

Zusammenhang der Van-der-Waals-Gleichung mit den kritischen Größen

- Für Temperaturen $T > T_{Kr}$ zeigen die Isothermen einen stetigen Anstieg zu höheren Drücken und kleinen Volumina
- Für Temperaturen $T < T_{Kr}$ zeigen die Isothermen jeweils ein Minimum und ein Maxima
- Für Temperaturen $T \rightarrow T_{Kr}$ nähern sich die Extrema Minimum und Maximum soweit zueinander an, dass sie in Form eines Wendepunkts zusammenfallen. Am kritischen Punkt hat die Isotherme damit einen Anstieg von 0

Bestimmung der kritischen Zustandsgrößen

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{(V_m)^2} \quad (2.74)$$

$$\frac{dp}{dV_m} = -\frac{R \cdot T}{(V_m - b)^2} + \frac{2 \cdot a}{(V_m)^3} \quad (2.75)$$

$$\frac{d^2p}{d(V_m)^2} = +\frac{R \cdot T}{(V_m - b)^3} + \frac{6 \cdot a}{(V_m)^4} \quad (2.76)$$

$$V_{m_{krit}} = 3 \cdot b \quad (2.77)$$

$$T_{Kr} = \frac{8a}{27 \cdot R \cdot b} \quad (2.78)$$

$$p_{krit} = \frac{a}{27 \cdot b^2} \quad (2.79)$$

$$Z_{krit} = \frac{V_{real}}{V_{ideal}} = \frac{p_{krit} \cdot V_{m_{krit}}}{R \cdot T_{Krit}} \quad (2.80)$$

Reduzierte Zustandsgrößen Van-der-Waals-Gleichung

→ die kritischen Zustandsgrößen $p_{krit}, T_{krit}, V_{krit}$ sind für die einzelnen Gase charakteristischer bzw. stoffspezifisch, aber sie sind für alle Gase vorhanden bzw. existent

Nutzung dieser fundamental für alle Gase vorhandenen und geltenden Größen, um darauf eine relative Vergleichsskala aufzubauen

Wie:

Normierung der p, T, V -Werte auf die jeweilige kritische Größe unter Einführung sogenannter reduzierter Größen p_R, V_R, T_R

$$T_R = \frac{T}{T_{Krit}} \quad (2.81)$$

$$p_R = \frac{p}{p_{Krit}} \quad (2.82)$$

$$V_R = \frac{V}{V_{Krit}} \quad (2.83)$$

$$V_{m_R} = \frac{V_m}{V_{m_{Krit}}} \quad (2.84)$$

Grenzen und Gültigkeit der Van-der-Waals-Gleichung

- VAN-DER-WAALS-Gleichung
= Beschreibung des Verlaufs und Zusammenhang der Zustandsgrößen p, V, T der Gas- und Flüssigphase qualitativ richtig und hingehend genau

→ Für besonders exakte Analysen sowie im Bereich sehr hoher Drücke gibt es heute jedoch genauere Gleichungen (REDLICH-KWONG,...)
- Für hohe Temperaturen und große molare Volumen ist die VAN-DER-WAALS-Gleichung gut anwendbar und geht im Grenzfall aufgrund:

$$V_m \gg b \quad (2.85)$$

und der Dominanz des ersten Gleichungssystems

$$\frac{R \cdot T}{V_m - b} \gg \frac{a}{(V_m)^2} \quad (2.86)$$

in das ideale Gasgesetz über.

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{(V_m)^2} \quad (2.87)$$

$$p \cdot V_m = R \cdot T \quad (2.88)$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2.89)$$

2.5.3 Die Redlich-Kwong-Gleichung

Allgemeine Infos zur Redlich-Kwong-Gleichung:

- empirische Erweiterung der VAN-DER-WAALS-Gleichung von REDLICH und KWONG im Jahr 1949
- für:
 - $T > T_{Krit} \rightarrow 1$ reelle Lösung der Gleichung
 - $T < T_{Krit} \rightarrow 3$ reelle Lösungen der Gleichung→ gleicher Schleifenförmiger Verlauf der Funktion
→ Indikator für 2-Phasen-Gebiet
- Auch aus der REDLICH-KWONG-Gleichung können die kritischen Größen berechnet bzw. umgekehrt die Parameter a und b aus diesen bestimmt werden

Extensive Form der Redlich-Kwong-Gleichung:

$$\left(p + \frac{a \cdot n^2}{V \cdot (V + n \cdot b) \cdot T^{0,5}} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T \quad (2.90)$$

Intensive Form der Redlich-Kwong-Gleichung:

$$\left(p + \frac{a}{V_m \cdot (V_m + b) \cdot T^{0,5}} \right) \cdot (V_m - b) = R \cdot T \quad (2.91)$$

$$b = (2^{\frac{1}{3}} - 1) \cdot V_{krit} \quad (2.92)$$

$$a = \frac{1}{3 \cdot (2^{\frac{1}{3}} - 1)} \cdot R \cdot T_{krit}^{\frac{2}{3}} \cdot V_{krit} \quad (2.93)$$

2.5.4 Die Peng-Robinson-Gleichung

Allgemeine Infos zur Peng-Robinson-Gleichung:

- Erweiterung der REDLICH-KWONG-Gleichung durch PENG und ROBINSON im Jahr 1976
- Wiederum können auch aus der PENG-ROBINSON-Gleichung die kritischen Größen berechnet werden

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a(T)}{(V_m)^2 + 2b \cdot V_m - b^2} \quad (2.94)$$

$$= \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a(T)}{(V_m) \cdot (V_m + b) + b \cdot (V_m - b)} \quad (2.95)$$

$$b = 0,0778 \cdot \frac{R \cdot T_{Krit}}{p_{Krit}} \quad (2.96)$$

$$a = 0,457 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{Krit}^2}{p_{Krit}} \quad (2.97)$$

2.6 Die Enthalpie H

2.6.1 Die Enthalpie in techn. Prozesse

ABBILDUNG

$$p_1 = p_2 = const. \quad (2.98)$$

$$W_{mech_{12}} = W_{mech_{Rev_{12}}} + W_{mech_{diss_{12}}} \quad (2.99)$$

$$W_{ges_{12}} = W_{vol_{12}} + W_{mech_{12}} \quad (2.100)$$

$$dU = dW + dQ \quad (2.101)$$

→ *adiabatisches System*, $dQ = 0$

$$dU = dW_{ges} = dW_{vol_{12}} + dW_{mech_{12}} \quad (2.102)$$

$$dW_{vol} = -p \cdot dV \quad (2.103)$$

bei $p = const.$ mit $\Delta W_{vol} = -p \cdot \Delta V$

bei $p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$ mit $\Delta W_{vol} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot dV = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$

→ *Isobares System, $p = \text{const.}$*

$$\Delta W_{ges} = \Delta W_{mech_{12}} + [(p \cdot V_1) - (p \cdot V_2)] \quad (2.104)$$

$$= \Delta U \quad (2.105)$$

$$= U_2 - U_1 \quad (2.106)$$

→ *Umstellen nach $\Delta W_{mech_{12}}$*

$$\Delta W_{mech_{12}} = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1) \quad (2.107)$$

$$H_2 \quad H_1 \quad (2.108)$$

→ *Einführung der neuen Zustandsgröße Enthalpie H*

Die Enthalpie H berücksichtigt, die bei $p = \text{const.}$ zu leistende Volumenverschiebearbeit. Sie setzt sich aus der inneren Energie U und der Verschiebearbeit $\Delta W_{mech_{12}}$ zusammen.

$$H = U + p \cdot V \quad (2.109)$$

2.6.2 Die Enthalpie in der Chemie

Der Wärmeaustausch hat bei phys.-chem. Prozessen und bei chem. Reaktionen oft die größte Bedeutung, z.B. therm. Aktivierung von chem. Reaktionen (ARRHENIUS Aktivierungsenergie), räumliche Umstrukturierung (cis-/trans-Isomeren) und die WW zwischen den Teilchen/Phasenübergänge (Schmelzen, Sieden, Mischungsbildung)

→ *Für isochore Prozesse $dV = 0$, gilt $dU = dQ$ (selten der Fall)*

→ *chem.-physk. Prozesse und chem. Reaktionen verlaufen jedoch oft isobar, statt isochor*

→ *Reaktionen und Prozesse in offenen Systemen oder bei konstanter Pumpleistung bzw. Druckregelung*

→ **Folge:**

Neben dem Wärmeaustausch wird gleichzeitig auch Volumenarbeit verrichtet

$$dU = dW + dQ \quad (2.110)$$

$$dW = dW_{vol} = -p \cdot dV \quad (2.111)$$

$$\Delta W_{vol} = -p \cdot \Delta V \quad (2.112)$$

$$= -p \cdot (V_2 - V_1) \quad (2.113)$$

Umstellen nach dQ bzw. ΔQ

$$\Delta Q_{12} = \Delta U_{12} - (-p \cdot \Delta V_{12}) \quad (2.114)$$

$$= U_2 - U_1 - [-p \cdot (V_2 - V_1)] \quad (2.115)$$

$$= (U_2 - p \cdot V_2) - (U_1 - p \cdot V_1) \quad (2.116)$$

$$H_2 \quad H_1 \quad (2.117)$$

für $p = \text{const.}$

$$\Delta Q = H_2 - H_1 = \Delta H_{12} \quad (2.118)$$

2.6.3 Die Enthalpie H eines Systems

$$H = U + p \cdot V \quad (2.119)$$

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp \quad (2.120)$$

$$\rightarrow dU = dW + dQ \text{ mit } dW = dW_{vol}$$

$$\rightarrow dU = -p \cdot dV + dQ$$

$$dH = -p \cdot dV + dQ + p \cdot dV + V \cdot dp \quad (2.121)$$

$$= V \cdot dp + dQ \quad (2.122)$$

$$\rightarrow \text{Kombination mit dem idealen Gasgesetz } p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$H = U + n \cdot R \cdot T \quad (2.123)$$

$$(2.124)$$

$$\rightarrow \text{spezifische Enthalpie}$$

$$H_{sp} = h_{sp} = \frac{H}{m} \quad (2.125)$$

$$H_m = h_m = \frac{H}{n} \quad (2.126)$$

Zusammenfassung

- die Enthalpie H ist eine zusammengesetzte Größe aus innerer Energie und einer Volumen(-verschiebe)arbeit
- Enthalpie ist eine Zustandsgröße
- H trägt die Einheit einer Energie [J]
- die Enthalpie wird primär zur Beschreibung thermodyn. Prozesse und chem. Reaktionen in der Chemie genutzt

$$\rightarrow \text{Es gilt: } U < H$$

Berücksichtigung der Volumenarbeit bei chem-phys. Prozessen und chem. Reaktionen

2.6.4 Die Enthalpie phys. Prozesse und chem. Reaktionen

- grundsätzlich ist die Enthalpie von den Zustandsgrößen p, V, T und n abhängig

$$H = f(n, p, T, V, \dots) \quad (2.127)$$

- Erfassung als Funktionsgleichung über das totale Differential

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{n,T} \cdot dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{n,p} \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{p,T} \cdot dn \quad (2.128)$$

→ für $n = \text{const.}$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{n,T} \cdot dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{n,p} \cdot dT \quad (2.129)$$

Isothermer	Wärmekapazität c_p
JOULE-THOMSON-Koeffizient	bei $p = \text{const.}$
μ_T	

$$\rightarrow \mu_T = -c_p \cdot \mu$$

μ = isenthalpischer JOULE-THOMSON-Koeffizient der dem Verhältnis zwischen Temperatur- und Druckänderung bei der Expansion eines Gases unter $H = \text{const.}$ entspricht

- In einem geschlossenen System ist jede infinitesimale Änderung der Enthalpie H den jeweiligen Änderungen von Druck und Temperatur proportional ($n = \text{const.}$)

Die Proportionalitätsfaktoren sind dabei die partiellen Ableitungen nach T bzw. p und entsprechen der Wärmekapazität c_p bei $p = \text{const.}$ und dem isothermen JOULE-THOMSON-Koeffizient μ_T

Wärmekapazität bei $p = \text{const.}$

- die Wärmekapazität c_p bei $p = \text{const.}$ gibt an, wie stark sich die Enthalpie eines Systems mit der Temperatur bei konstantem Druck ändert. Da für isobare Prozesse gilt: $\frac{V}{T} = \text{const.}$ ist dieser Prozess mit einer Volumenzu- oder -abnahme verbunden.
- c_p kann als molare bzw. auch spezifische Größe oder als absolute Größe C_p angegeben werden.

$$c_p = \frac{C_p}{n} \quad (2.130)$$

Bsp.: molare Wärmekapazitäten c_p

- Ar: $20,76 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$
 - H_2O : $75,79 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$
 - $\text{H}_2\text{O} (\text{liquid}, 298\text{K})$: $4,18 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{kg}}$
- vollständige differentielle Abhängigkeit von H :

→ für $n = \text{const.}$ und $p = \text{const.}$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n} \cdot dT = c_p \cdot dT \quad (2.131)$$

$$H = U + p \cdot V \quad (2.132)$$

$$dH = V \cdot dp + dQ \quad (2.133)$$

→ für $n = \text{const.}$ und $p = \text{const.}$ gilt: $dH = dQ$

$$dQ = c_p \cdot dT \quad (2.134)$$

- Abhängigkeiten von c_p :

- c_p ist temperaturabhängig:
 - * $c_p \rightarrow 0$ für $T \rightarrow 0\text{K}$
 - * $c_p \rightarrow \infty$ für Phasenwechsel
- c_p ist umso größer, je mehr „Energie“ das Vielteilchensystem aufnehmen kann.
Dies ist unter anderem abhängig von der ANzahl an besetzbaren energetischen Zuständen auf Ehrenbruderbasis von Translation, Rotation und Vibration
→ $c_p = \text{stoffspezifisch}$ und abhängig von der Phase bzw. Erscheinungsform des Stoffes (s, l, g)

⇒ Besonderheiten:

- $c_p > c_v$, da zusätzlich Arbeit zur isobaren Volumenvergrößerung aufgebracht werden muss
- c_p und c_v stehen in einem Zusammenhang zum Adiabatenkoeffizient κ bzw. β

- Die Temperaturabhängigkeit von c_p

→ für $n, p = \text{const.}$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{n,p} \cdot dT \quad (2.135)$$

$$dH = c_p \cdot dT \quad (2.136)$$

– **Fall 1:**

c_p soll $\neq f(T)$ sein, möglich bei kleinen ΔT

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} c_p \cdot dT \quad (2.137)$$

$$= c_p \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT \quad (2.138)$$

$$= c_p \cdot (T_2 - T_1) \quad (2.139)$$

– **Fall 2:**

* Ansatz A:

Bildung von mittleren c_p -Werten durch MW-Bildung von $c_p(T_2)$ und $c_p(T_1)$

* Ansatz B:

Einsatz von empirischen Näherungsfaktoren für c_p zur Beschreibung der T-Abhängigkeit, wobei für den Polynomansatz die Parameter a, b, c für bekannte Stoffsysteme tabelliert sind.

$$c_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \quad (2.140)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} (a + b \cdot T + c \cdot T^2) \cdot dT \quad (2.141)$$

$$= a \cdot (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \cdot b \cdot (T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} \cdot c \cdot (T_2^3 - T_1^3) \quad (2.142)$$

2.6.5 Die Wärmekapazitäten c_p und c_v

Die kalorischen Zustandsgleichungen

- Innere Energie U

$$U = f(T, V, n) \quad (2.143)$$

\rightarrow für $n = \text{const.}$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{n,V} \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{n,T} \cdot dV \quad (2.144)$$

Mit Volumenarbeit für
gasförmige Systeme

$$dU = c_v \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{n,T} \cdot dV \quad (2.145)$$

= 0 für
ideale Gase

$$dU = dW + dQ \quad (2.146)$$

$$= -p \cdot dV + dQ \quad (2.147)$$

$$dU = dQ \quad (2.148)$$

$$= c_v \cdot dT \quad (2.149)$$

- Enthalpie H

$$H = f(T, p, n) \quad (2.150)$$

\rightarrow für $n = \text{const.}$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{n,p} \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{n,T} \cdot dp \quad (2.151)$$

$$dH = c_p \cdot dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{n,T} \cdot dp \quad (2.152)$$

= 0 für
ideale Gase

$$dH = V \cdot dp + dQ \quad (2.153)$$

$$dH = dQ \quad (2.154)$$

$$= c_p \cdot dT \quad (2.155)$$

Je nach System sind die Größen Arbeit und Wärme der Änderung von U und H bzw. den resultierenden Wärmekapazitäten und Wärmemengen Q gleichzusetzen.

Zusammenhang c_v , c_p und R

$$H = U + p \cdot V \quad (2.156)$$

$$H - U = p \cdot V \quad | \quad p \cdot V = n \cdot R \cdot T \text{ differenzieren nach } p \quad (2.157)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{n,p} \cdot dT - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{n,V} \cdot dT = n \cdot R \cdot dT \quad | \quad : dT \quad (2.158)$$

$$c_p - c_v = R \quad (2.159)$$

$$C_p - C_v = n \cdot R \quad (2.160)$$

Die Differenz zwischen c_p und c_v entspricht genau der Arbeit, die aufgebracht werden muss, um das Volumen des Systems bei Erwärmung unter $p = \text{const.}$ zu vergrößern. Diese Arbeit besteht aus 2 Teilen:

- a) Zurückdrängen der Atmosphäre
- b) Überwindung von zwischenmolekularen WW

Zusammenhang c_v , c_p und dem Adiabatenkoeffizient κ bzw. β

Gegeben:

- Adiabatische Zustandsänderung $dQ = 0$
- $n = \text{const.}$
- ideales Gasverhalten

$$dU = dW + dQ \quad (2.161)$$

$$= dW \quad (2.162)$$

$$\rightarrow dW_{\text{vol}} = -p \cdot dV$$

$$\rightarrow dU = c_v \cdot dT$$

$$-p \cdot dV = c_v \cdot dT \quad (2.163)$$

$$\rightarrow p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$\rightarrow -p = -\frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

$$\Delta U_{12} = c_v \cdot \frac{1}{T} \cdot dT = -n \cdot R \cdot \frac{1}{V} \cdot dV \quad (2.164)$$

$$\Delta U_{12} = c_v \cdot \int_1^2 \frac{1}{T} \cdot dT = -n \cdot R \cdot \int_1^2 \frac{1}{V} \cdot dV \quad (2.165)$$

$$\Delta U_{12} = c_v \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = -n \cdot R \cdot \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (2.166)$$

→ Umformen und Einführung des Exponenten $m = \frac{c_v}{n \cdot R}$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^m = - \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (2.167)$$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^m = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \quad (2.168)$$

$$\frac{T_2^m}{T_1^m} = \frac{V_1}{V_2} \quad (2.169)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \sqrt[m]{\frac{V_1}{V_2}} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (2.170)$$

$$(2.171)$$

→ mit $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

$$\frac{V_2 \cdot p_2}{T_2} = \frac{V_1 \cdot p_1}{T_1} \quad (2.172)$$

$$\frac{V_1 \cdot p_1}{V_2 \cdot p_2} = \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (2.173)$$

→ Einführung neuer Koeffizient $\kappa = \beta = \frac{n \cdot R}{c_v} + 1$

$$p_1 \cdot V_1^\kappa = p_2 \cdot V_2^\kappa \quad (2.174)$$

→ Ferner gilt: $\kappa = \beta = \frac{c_p}{c_v} = \frac{R+c_v,m}{c_v,m}$

$$H_2 - H_1 = \kappa \cdot (U_2 - U_1) \quad (2.175)$$

Der Adiabatenkoeffizient κ ist stoffspezifisch

- Adiabatenkoeffizient 1-atomiges Gas: $\kappa \approx 1,67$
- Adiabatenkoeffizient 2-atomiges Gas: $\kappa \approx 1,28$
- Adiabatenkoeffizient Festkörper: $\kappa \approx 1,33$

2.6.6 Standardbildungsenthalpie H_f°

- H° *Standard Enthalpie* =
die Änderung der Enthalpie eines Prozesses, dessen Ausgangsstoffe und Endprodukte im Standardzustand sind
- *Standardzustand* =
298,15 K (kann auch anders sein !) und 1 bar
- Beispiel: Bildung von NaCl mit $\text{Na (s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{NaCl (s)}$

1. Sublimation von Na (s)	
$\text{Na (s)} \longrightarrow \text{Na (g)}$	$\Delta H_{sub} = 107,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
2. Ionisation von Na (g)	
$\text{Na (g)} \longrightarrow \text{Na}^+ \text{ (g)} + \text{e}^- \text{ (g)}$	$\Delta E_{ion} = 498 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
3. Dissoziation von Cl_2	
$\text{Cl}_2 \text{ (g)} \longrightarrow 2 \text{Cl (g)}$	$\Delta H_{Diss} = 121,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
4. Elektronenaufnahme Cl (g)	
$\text{Cl (g)} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}^- \text{ (g)}$	$\Delta H_{e-aff} = -351,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
5. Gitteraufbau zu NaCl	
$\text{Na}^+ \text{ (g)} + \text{Cl}^- \text{ (g)} \longrightarrow \text{NaCl (s)}$	$\Delta H_{Gitter} = -787,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
<hr/>	
$\text{Na (s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 \text{ (g)} \longrightarrow \text{NaCl (s)}$	$\Delta H_R = -411,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
<hr/>	

ABBILDUNG

2.6.7 Standardreaktionsenthalpie H_R° (Satz von Hess)

= Enthalpie zur Umwandlung von Ausgangsstoffen im Standardzustand (1 bar) in Produkte (1 bar) zu einer betrachteten Temperatur x

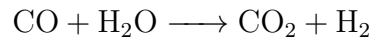
- $\Delta_R H^\circ < 0$ exotherme Reaktion
- $\Delta_R H^\circ > 0$ endotherme Reaktion
- $\Delta_R H^\circ > 0 = \sum_{i=1} \nu_i \cdot H_m^\circ(i)$
Berechnet sich aus der Differenz der Standardbildungsenthalpien der Produkte und deren der Edukte

Beispiel: $4 \cdot A + B \longrightarrow 2 \cdot C + D$

$$\Delta_R H^\circ = [2 \cdot H_B(C) + H_B(D)] - [4 \cdot H_B(A) + H_B(B)] \quad (2.176)$$

$$= \sum_{\text{Produkte}} \nu_i \cdot H_m^\circ(i) - \sum_{\text{Edukte}} \nu_j \cdot H_m^\circ(j) \quad (2.177)$$

- Produkte: positive Stöchiometrikoeffizienten
- Edukte: negative Stöchiometrikoeffizienten

Beispiel:

geg: $T = 800 \text{ K}$, $p = \text{const.}$, $T_0 = 298,15 \text{ K}$, Tabelle mit Stoffwerten ges: $\Delta_R H^{800}$

$$\Delta_R c_p = \sum \nu_i \cdot c_{p,i}^0(\text{Produkte}) - \sum \nu_j \cdot c_{p,j}(\text{Edukte}) \quad (2.178)$$

$$c_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \quad (2.179)$$

$$a = [a(\text{CO}_2) + a(\text{H}_2)] - [a(\text{H}_2\text{O}) + a(\text{CO})] \quad (2.180)$$

$$b = [b(\text{CO}_2) + b(\text{H}_2)] - [b(\text{H}_2\text{O}) + b(\text{CO})] \quad (2.181)$$

$$c = [c(\text{CO}_2) + c(\text{H}_2)] - [c(\text{H}_2\text{O}) + c(\text{CO})] \quad (2.182)$$

$$(2.183)$$

$$\Delta_R H^0(T_1) = \sum \Delta_B H^0(\text{Produkte}) - \sum \Delta_B H^0(\text{Edukte}) \quad (2.184)$$

$$\Delta_R H(T_2) = \Delta_R H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R c_p \, dT \quad (2.185)$$

$$= \Delta_R H^0(T_1) + a \cdot (T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b \cdot (T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}c \cdot (T_2^3 - T_1^3) \quad (2.186)$$

2.7 zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

These A: Energie

These B:

Die neue thermodynamische Größe Entropie S und die Verteilungsmöglichkeiten und Verteilung der Energie auf energetische Zustände im System. Freiwillige Vorgänge verlaufen immer so, dass aus der Umverteilung der Energie eine größere Auswahl an besetzbaren und energetisch auch besetzten Zuständen entsteht. (Allgemein wird in Analogie oft von einer größeren „Unordnung“ gesprochen)

$$S \sim dQ \quad (2.187)$$

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2.188)$$

ABBILDUNG

Nernst'scher Wärmesatz

Die Entropie jedes reinen festen Stoffes strebt beim Nullpunkt der Temperatur den Wert 0 zu.

→ $S = 0$ für 0 K und Kristall ohne Gitterfehler (idealer Kristall)

→ Konsequenz: für jede Temperatur > 0 K muss $S > 0$ sein

2.7.1 Die Entropie S eines Systems

ABBILDUNG

Mögliche Entropie-Anteile eines Systems:

- S_m : Entropie aus Massenstrom (Stoffmenge n)
- S_q : Entropie aus einem Wärme- bzw. Energiestrom (ΔT)
- Entropieänderung aufgrund von Druckänderung mit Wechsel der Aggregatzustände
- S_{Diss} : Entropieerzeugung durch Dissipation
→ steht allgemein für Energieumwandlungsverluste durch (unerwünschte) Nebenreaktionen mit Energieumwandlung (Stichwort: Reibung)

$$S_{sys} = S_m + S_q + S_{Diss} \quad (2.189)$$

$$\dot{S}_{sys} = \dot{S}_m + \dot{S}_q + \dot{S}_{Diss} = \frac{\Delta S}{\Delta t} \quad (2.190)$$

- Die Entropie S ist eine neue thermodynamische Größe zur Beschreibung der Energieverteilungsmöglichkeiten auf energetische Zustände im System
- Die Entropie eines Systems bzw. Entropieänderung bei einer Zustandsänderung kann aus mehreren Anteilen bestehen (siehe S_m, S_q, S_{Diss})
- Die Entropie eines Systems steigt durch Zufuhr (+ Vorzeichen) und fällt durch (- Vorzeichen) und kann durch Systeminterne Entropieerzeugung auch zusätzlich ansteigen
- Die Entropie eines Systems bzw. die Entropieänderung bei einem Prozess gibt Aussage über die max. mögliche Nutzbarkeit bzw. ist eine Aussage zur „Qualität“ bzw. „Nutzbarkeit“ der Energie
- Formal ist die Entropie bei jeder Umverteilung von Energie beteiligt
- Alle Prozesse, die nicht 100% reversibel sind, erzeugen Entropie. Für ideal reversible Prozesse ist $dS = 0$ (abgeschlossenes System)
- Die Entropie S ist eine Zustandsgröße
- Die Entropie S ist eine energetische Größe und trägt die Einheit $\left[\frac{\text{J}}{\text{K}}\right]$ bzw. als spez. oder molare Größe $\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{kg}}\right]$ oder $\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$

Formelsammlung Umwelttechnik

$$\text{Emission (Def.) :} = \frac{\text{Schadstoff}}{\text{Produkt}} \left[\frac{\text{kg}}{\text{t}} \right] \quad (2.191)$$

$$\text{Imission (Konzentration) :} = \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \quad (2.192)$$

$$\text{Imission (Staubniederschlag) :} = \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}} \right] \quad (2.193)$$

Ideales Gasgesetz:

$$p \cdot \dot{V} = \dot{n} \cdot R_0 \cdot T \quad (2.194)$$

$$p \cdot \dot{V} = \dot{m} \cdot R_{\text{spez.}} \cdot T \quad (2.195)$$

$$p_i \cdot \dot{V} = \frac{\dot{m}_i}{M_i} \cdot R_0 \cdot T \quad (2.196)$$

AGW Volumenanteil φ_i :

$$= \frac{[\text{ppm}] \cdot 10^{-3} \cdot M_i \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \cdot 1,013 \cdot 10^5}{8,314 \cdot 293} \left[\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right] \quad (2.197)$$

$$= \frac{[\text{ppm}] \cdot M_i \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{24,047} \left[\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right] \text{ Normbedingungen} \quad (2.198)$$

$$= \frac{[\text{ppm}] \cdot M_i \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{22,4} \left[\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right] \text{ Standardbedingungen} \quad (2.199)$$

AGW Synergieeffekt:

$$= \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{\text{AGW}_i} \leq 1 \quad (2.200)$$

AGW Arbeitstag:

$$\frac{c_{\text{Zul}}}{\text{AGW}} = \frac{8h}{t_{\text{Schicht,real}}} \quad (2.201)$$

$$c_{\text{Zul}} \cdot t_{\text{Schicht,real}} = 8h \cdot \text{AGW} \quad (2.202)$$

Luftwechselzahl l :

$$= \frac{V_{E(\text{ausgewechselt})}}{V_{R(\text{Raumvolumen})}} \quad (2.203)$$

Verdünnungsbelüftung (instationär) $c_i(t)$:

$$= \left(c_{i_{zu}} + \frac{\dot{m}_{i,e}}{l \cdot V_R} \right) \cdot [1 - e^{-l \cdot t}] + c_i(t=0) \cdot e^{-l \cdot t} \quad (2.204)$$

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

Verdünnungsbelüftung (stationär) c_i :

$$= c_{i_{zu}} + \frac{\dot{m}_{i,e}}{l \cdot V_R} \leq AGW_i \quad (2.205)$$

Masse Partikel m_p :

$$= \rho_p \cdot \frac{\pi}{6} \cdot x^3 \quad (2.206)$$

Widerstand c_W :

$$= \frac{24}{Re} \quad (2.207)$$

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

$$\overrightarrow{F_W} = \frac{3 \cdot \pi \cdot \eta_F \cdot x \cdot \omega_S}{c_V} \quad (2.208)$$

$$w_S = \frac{(\varphi_P - \varphi_F) \cdot x^2 \cdot Cu \cdot g}{18 \cdot \eta_F} \quad (2.209)$$

Abscheidegrad η :

$$= \frac{\dot{m}_{ab}}{\dot{m}_0} = \frac{\dot{m}_0 - \dot{m}_{Rein}}{\dot{m}_0} \quad (2.210)$$

$$(2.211)$$

Trenngrad $T_i(x_i)$:

$$= \frac{\dot{m}_{i,0} - \dot{m}_{i,Rein}}{\dot{m}_{i,0}} \quad (2.212)$$