



# PHYSIKALISCHE CHEMIE I

## Skriptaufzeichnungen

im WiSe 2019

vorgelegt von

**Roman-Luca Zank**

3. Semester

Chemie- und Umwelttechnik

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

Merseburg, 18. Dezember 2019

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung</b>	<b>2</b>
1.1	Zustands- und Prozessgrößen . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Thermodynamik</b>	<b>4</b>
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 $H_f^\circ$ . . . . .	28
2.6.7	Standardreaktionsenthalpie $H_R^\circ$ (Satz von HESS) . . . . .	28
2.7	zweiter Hauptsatz der Thermodynamik . . . . .	30
2.7.1	Die Entropie $S$ eines Systems . . . . .	30
2.7.2	Die Entropie $S$ und der 2. HS der TD . . . . .	31
2.7.3	Abhängigkeiten der Entropie $S$ . . . . .	32
2.8	Fundamentalgleichungen der Thermodynamik . . . . .	33

# 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“

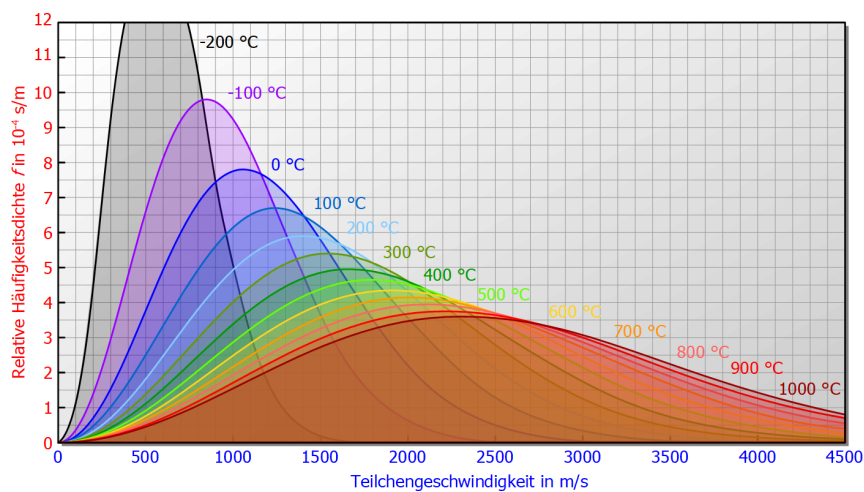


Abbildung 2.1: Boltzmann-Verteilung

### 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 $\pi$

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

für  $n = \text{const.}$

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

$\uparrow$  Binnendruck

Der Binnendruck  $\pi$  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  $\Phi_i$
- Aktivität- und Aktivitätskoeffizienten  $a_i$  und  $\gamma_i$   
 $a_i = \gamma_i \cdot c_i$  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  $\mu$

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

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

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 Teilen, sowie der Molmasse  $M$  bzw. reduzierten Masse  $\mu$

### 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  
⇒  $V - n \cdot b$
- der kleinstmögliche Abstand zwischen zwei Kugeln beträgt  
⇒  $2 \cdot r$  (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.  $\Delta Q$*

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

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

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

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

*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 $p = \text{const.}$
$\mu_T$	

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

$\mu$  = 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  $\mu_T$

### 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<sub>2</sub>O:  $75,79 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$
  - H<sub>2</sub>O (*liquid*, 298K):  $4,18 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{kg}}$
- 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  $\kappa$  bzw.  $\beta$



- 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  $\Delta T$

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

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

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

– **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  $U$

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

→ 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  $H$

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

→ 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 $\kappa$ bzw. $\beta$

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  $\kappa$  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 $H_f^\circ$

- $H^\circ$  *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 $\text{Cl}_2$	
$\text{Cl}_2 \text{ (g)} \longrightarrow 2 \text{Cl (g)}$	$\Delta H_{Diss} = 121,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
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 $H_R^\circ$ (Satz von Hess)

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

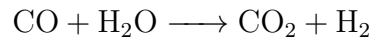
- $\Delta_R H^\circ < 0$  exotherme Reaktion
- $\Delta_R H^\circ > 0$  endotherme Reaktion
- $\Delta_R H^\circ > 0 = \sum_{i=1} \nu_i \cdot H_m^\circ(i)$   
Berechnet sich aus der Differenz der Standardbildungsenthalpien der Produkte und deren der Edukte

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 ( $\Delta T$ )
- 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  $\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$

## 2.7.2 Die Entropie $S$ und der 2. HS der TD

### 2. HS: $dS \geq 0$

„In einem abgeschlossenen System kann die Entropie  $S$  niemals kleiner sondern nur größer werden (irreversible Vorgänge) oder konstant sein (reversibler Vorgang).“

- **Darauf aufbauende Folgesätze:**
  - chemische Reaktionen können enthalpiegetrieben (exo- oder endotherm) und entropiegetrieben sein
  - *Eingeschränkte Umwandelbarkeit von Energie:*  
Die innere Energie und die Wärmeenergie eines Systems kann nur eingeschränkt in Arbeit umgewandelt werden
  - *Kreisprozesse und Nutzarbeit:*  
Alle natürlichen und techn. Prozesse sind zu einem gewissen Grad irreversibel  $\rightarrow$  d.h.  $S$  steigt, Nutzenergie geht „verloren“
  - *Wärmeübertragung:*  
„Wärme“ kann nie von selbst von einem System niedrigerer Temperatur auf ein System mit höherer Temperatur übergehen



**Berechnung über die innere Energie  $c_V$ , sprich für geschlossene Systeme ( $V = \text{const.}$ )**

$$dS = \frac{dU + p \cdot dV}{T} \quad (2.191)$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{m \cdot c_V}{T} dT + \int_1^2 \frac{m \cdot R_{sp}}{V} dV \quad (2.192)$$

$$\Delta S = m \cdot c_V \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + m \cdot R_{sp} \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (2.193)$$

$$= n \cdot c_{V,m} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (2.194)$$

**Berechnung über die Enthalpie  $c_p$ , sprich für offene Systeme ( $p = \text{const.}$ )**

$$dS = \frac{dH - V \cdot dp}{T} \quad (2.195)$$

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{m \cdot c_p}{T} dT - \int_1^2 \frac{m \cdot R_{sp}}{p} dp \quad (2.196)$$

$$\Delta S = m \cdot c_p \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - m \cdot R_{sp} \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (2.197)$$

$$= n \cdot c_{p,m} \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - n \cdot R \cdot \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \quad (2.198)$$

### 2.7.3 Abhängigkeiten der Entropie $S$

Die Entropie ist abhängig von den Zustandsgrößen  $V, n, p, T, \dots \rightarrow$  das totale Differenzial dafür lautet:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,n} \cdot dT + \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{p,T} \cdot d + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n} \cdot dp \quad (2.199)$$

ABBILDUNG

*T = Verteilung der Energie auf verschiedene Energiebesetzungen*

Analoge Berücksichtigung der Entropieänderung bei Phasenwechsel und unterschiedlichen Temperaturen bei der Enthalpie  $H$

- Einsatz MW oder Temperaturabhängigkeitsfunktion  
 $S = f(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2$

- Anwendung des KIRCHHOFF'schen Satz  
 $\Delta_R S_{T_2} = \Delta_R S_{T_0} + \int_{T_0}^{T_2} \frac{\Delta_R c_p}{T} dT$

## 2.8 Fundamentalgleichungen der Thermodynamik

- **Thermische Zustandsgleichung:**

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2.200)$$

$$p \cdot V = \text{const.} \quad (2.201)$$

$$\frac{V}{T} = \text{const.} \quad (2.202)$$

- **Kalorimetrische Zustandsgleichung:**

$$dU = -p \cdot dV + dQ \quad (2.203)$$

$$dH = V \cdot dp + dQ \quad (2.204)$$

- **Zustandsgleichung der Entropie:**

$$T \cdot dS = dQ + dW_{Diss} \quad (2.205)$$

- **Innere Energie:**

$$dU = dW_{diss} + dQ = -p \cdot dV + T \cdot dS \quad (2.206)$$

- **Enthalpie:**

$$dH = dU + V \cdot dp + p \cdot dV \quad (2.207)$$

$$= V \cdot dP + dQ \quad (2.208)$$

$$= V \cdot dp + T \cdot dS \quad (2.209)$$

- **Freie Energie:**

HELMHOLTZ führt unter Einbeziehung der inneren Energie  $U$  und der Entropie  $S$  eine neue Zustandsgröße, die freie Energie  $F$ , ein. Mit Hilfe der freien Energie können Aussagen zur maximal nutzbaren Energie für Nutzarbeitsprozesse getroffen werden.

$$F = U - T \cdot S \quad (2.210)$$

$$dF = dU - T \cdot dS = -p \cdot dV - S \cdot dT \quad (2.211)$$

- **Freie Enthalpie:**

GIBBS leitet aus der Enthalpie  $H$  und der Entropie  $S$  eine neue Zustandsgröße ab, die freie Enthalpie  $G$ . Mit Hilfe der freien Enthalpie  $G$  können Aussagen zur Freiwilligkeit von Prozessen qualifiziert, die maximale Nutzbarkeit, sowie das chemische Potenzial von Stoffen (Systemen) ermittelt und ein Bezug zur Gleichgewichtskonstanten  $K$  hergestellt werden kann.

$$G = H - T \cdot S \quad (2.212)$$

$$dG = dH - T \cdot dS = V \cdot dp - S \cdot dT \quad (2.213)$$

# Formelsammlung Umwelttechnik

$$\text{Emission (Def.) :} = \frac{\text{Schadstoff}}{\text{Produkt}} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{t}} \right] \quad (2.214)$$

$$\text{Imission (Konzentration) :} = \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \quad (2.215)$$

$$\text{Imission (Staubniederschlag) :} = \left[ \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}} \right] \quad (2.216)$$

Ideales Gasgesetz:

$$p \cdot \dot{V} = \dot{n} \cdot R_0 \cdot T \quad (2.217)$$

$$p \cdot \dot{V} = \dot{m} \cdot R_{\text{spez.}} \cdot T \quad (2.218)$$

$$p_i \cdot \dot{V} = \frac{\dot{m}_i}{M_i} \cdot R_0 \cdot T \quad (2.219)$$

AGW Volumenanteil  $\varphi_i$ :

$$= \frac{[\text{ppm}] \cdot 10^{-3} \cdot M_i \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \cdot 1,013 \cdot 10^5}{8,314 \cdot 293} \left[ \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right] \quad (2.220)$$

$$= \frac{[\text{ppm}] \cdot M_i \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{24,047} \left[ \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right] \text{ Normbedingungen} \quad (2.221)$$

$$= \frac{[\text{ppm}] \cdot M_i \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{22,4} \left[ \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right] \text{ Standardbedingungen} \quad (2.222)$$

AGW Synergieeffekt:

$$= \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{\text{AGW}_i} \leq 1 \quad (2.223)$$

AGW Arbeitstag:

$$\frac{c_{\text{Zul}}}{\text{AGW}} = \frac{8h}{t_{\text{Schicht,real}}} \quad (2.224)$$

$$c_{\text{Zul}} \cdot t_{\text{Schicht,real}} = 8h \cdot \text{AGW} \quad (2.225)$$

Luftwechselzahl  $l$ :

$$= \frac{V_{E(\text{ausgewechselt})}}{V_{R(\text{Raumvolumen})}} \quad (2.226)$$

Verdünnungsbelüftung (instationär)  $c_i(t)$ :

$$= \left( c_{i_{zu}} + \frac{\dot{m}_{i,e}}{l \cdot V_R} \right) \cdot [1 - e^{-l \cdot t}] + c_i(t=0) \cdot e^{-l \cdot t} \quad (2.227)$$

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

**Verdünnungsbelüftung (stationär)  $c_i$ :**

$$= c_{i_{zu}} + \frac{\dot{m}_{i,e}}{l \cdot V_R} \leq AGW_i \quad (2.228)$$

**Masse Partikel  $m_p$ :**

$$= \rho_p \cdot \frac{\pi}{6} \cdot x^3 \quad (2.229)$$

**Widerstand  $c_W$ :**

$$= \frac{24}{Re} \quad (2.230)$$

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

$$\overrightarrow{F_W} = \frac{3 \cdot \pi \cdot \eta_F \cdot x \cdot \omega_S}{c_V} \quad (2.231)$$

$$w_S = \frac{(\varphi_P - \varphi_F) \cdot x^2 \cdot Cu \cdot g}{18 \cdot \eta_F} \quad (2.232)$$

**Abscheidegrad  $\eta$ :**

$$= \frac{\dot{m}_{ab}}{\dot{m}_0} = \frac{\dot{m}_0 - \dot{m}_{Rein}}{\dot{m}_0} \quad (2.233)$$

$$(2.234)$$

**Trenngrad  $T_i(x_i)$ :**

$$= \frac{\dot{m}_{i,0} - \dot{m}_{i,Rein}}{\dot{m}_{i,0}} \quad (2.235)$$