

Chemische Thermodynamik: Grundlagen

Makroskopische Größen = makrosk. Observable in makrosk. System

Intensive Größen (mengenunabhängig):

Druck p

Temperatur T

Magnetfeld $\vec{H}$

Magnetisierung $\vec{M}$

Elektrisches Feld $\vec{E}$

...

Extensive Größen (mengenabhängig)

Volumen V

Masse m

Wärme Q

Arbeit W

Innere Energie U

Entropie S

...

Übergang zu intensiven Größen → molare Größen:

1 Mol = Stoffmenge, welche die gleiche Zahl von Teilchen enthält wie 12,0000 g des Kohlenstoff-Nuklids C^{12}

Avogadrozahl / Loschmidtsche Zahl:

$$N_A = N_L = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Molare Größe von Φ : $\Phi_m := \Phi/n$ mit n = Molzahl des Stoffes

Bsp:

Molmasse $M = m / n$

Molvolumen $V_m = V/n = V \cdot M/m = M/\rho$

Begriffe

Reiner **Stoff**:

- Besteht aus (vielen) gleichen Atomen, Molekülen oder zugeordneten Ionen. (technisch rein >96%, reinst > 99%)

Hohomogener Stoff:

- Hat in jedem Teilgebiet die gleiche chem. Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften.

Phase:

- Teilgebiet eines Stoffes in welchem er homogen ist.

Reine Phase:

- Phase, welche nur einen Stoff (und dessen Dissoziationsprodukte) enthält

Mischphasen:

- Phase, welche aus vielen verschiedenen (homogen verteilten) Stoffen Besteht.

System:

- Teilbereich der Umgebung, räumliche Eingrenzung.

Abgeschlossenes System:

- keinerlei Austausch (Wärme, Arbeit, Energie, Stoff) mit der Umgebung möglich.

Geschlossenes System:

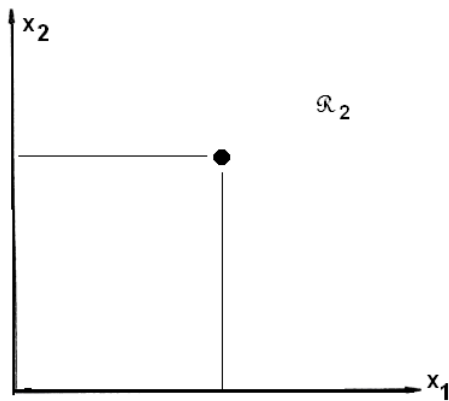
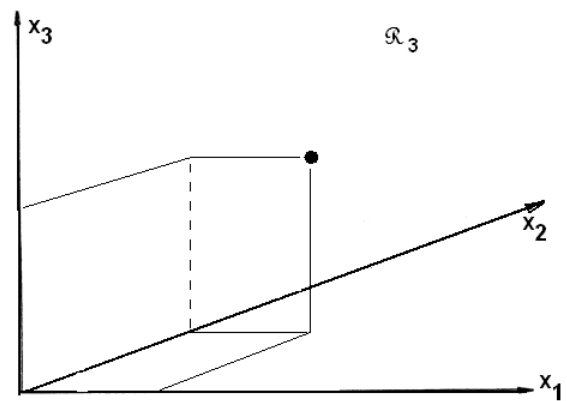
- kein Stoff-, aber Energieaustausch mit Umgebung möglich.

Offenes System:

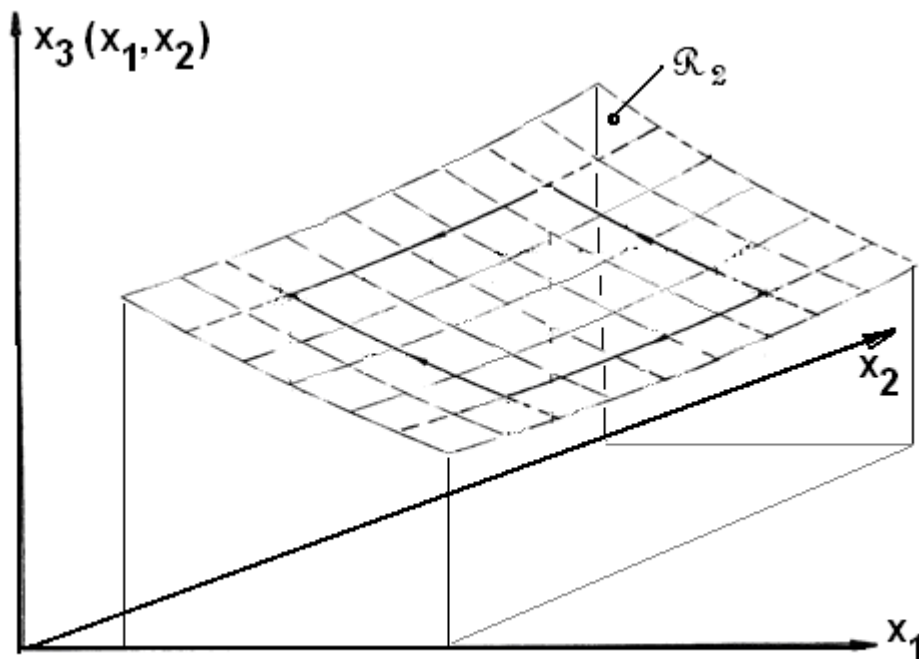
- Stoff- und Energieaustausch mit Umgebung möglich

Zustandsraum (Phasenraum)

System mit n unabhängigen Größen / Variablen $\rightarrow \mathcal{R}_n$



Bsp.: $\mathcal{R}_2$ und $\mathcal{R}_3$: Zustand durch einen Punkt im $\mathcal{R}_n$ vollständig definiert.

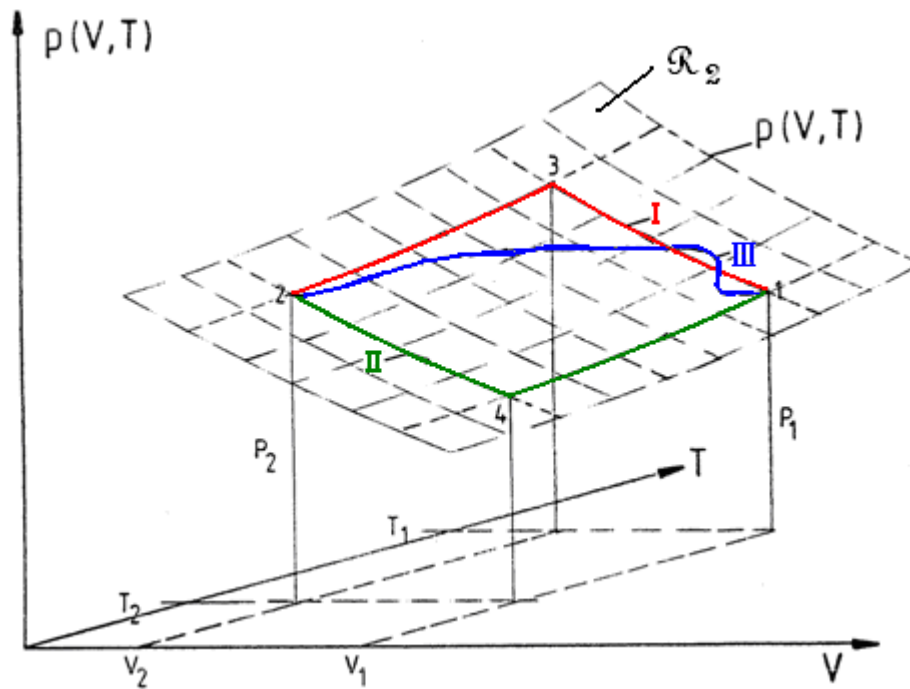


$\mathcal{R}_n$ dargestellt als Hyperfläche im $\mathcal{R}_{n+1}$

Hier: Nur zwei unabhängige Variable (z.B. x_1 und x_2) $\rightarrow$ Zustandsraum = Fläche
Variable x_3 ist mit x_1 und x_2 eindeutig festgelegt!

(soweit Zustandsgleichung auflösbar, ist Wahl der unabhängigen Variablen beliebig, vgl. id. Gas)

Zustandsgröße



p Zustandsgröße:

→ Linienintegral wegunabhängig:

$$\Delta p = p_2 - p_1 = \int_1^2 dp = \int_{\text{WEG I}} dp = \int_{\text{WEG II}} dp = \int_{\text{WEG III}} dp$$

bzw.:

$$\oint dp = 0$$

→ es existiert für $p(V, T)$ ein totales Differential mit

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT$$

Allgemein für Zustandsgröße $\Phi(x_1, x_2, \dots, x_n)$:

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_1} \right)_{x_{i \neq 1}} dx_1 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_2} \right)_{x_{i \neq 2}} dx_2 + \dots + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_n} \right)_{x_{i \neq n}} dx_n$$

(Gegenbeispiel: Volumenarbeit W : $\delta W = -pdV$)

Das ideale Gas

a) Gesetz von Boyle Mariotte:

$$p \cdot V = \text{const.}$$

b) Gesetz von Charles:

$$V = \text{const.} \cdot (\Theta + 273,15^\circ\text{C}) \quad \text{oder} \quad V = V_0(1 + \alpha \Theta) \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{1}{273,15^\circ\text{C}}$$

Mit $T := \Theta + 273,15^\circ\text{C}$ sind die Isobaren im V-T Diagramm Ursprungsgeraden. Da das Volumen ≥ 0 sein muss, erscheint die Definition von T als absolute Temperatur [K] sinnvoll.

c) Gesetz von Avogadro:

$$V = \text{const.} \cdot n$$

(Gase haben bei gleichem Druck und Temperatur das gleiche Molvolumen $\rightarrow 22,4$ Liter/mol.)

Zusammenfassung von a), b) und c)

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

gelingt mit der universellen Gaskonstante $R = R_m \rightarrow$

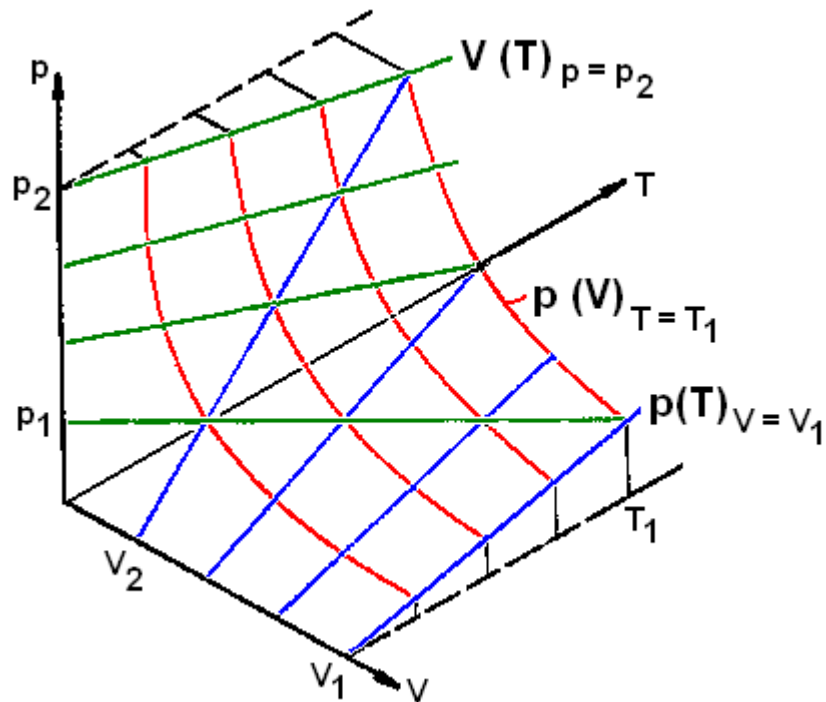
Zustandsgleichung des idealen Gases:

$$pV = nRT \quad pV_m = RT$$

Molare Gaskonstante: $R = R_m = 8,31451 \text{ J/molK}$

$$(R = R_m = 0,0831451 \text{ bar l /molK})$$

Zustandsfläche des idealen Gases für $n = \text{const.}$ (bzw. $n = 1 \rightarrow V = V_m$)



Zustandsdiagramme als Schnitt durch Zustandsfläche:

$T = \text{const.} \rightarrow$

Isothermen :

$$p = p(V, T_1),$$

$$p = p(V, T_2),$$

...

$V = \text{const.} \rightarrow$

Isochoren:

$$p = p(T, V_1),$$

$$p = p(T, V_2),$$

...

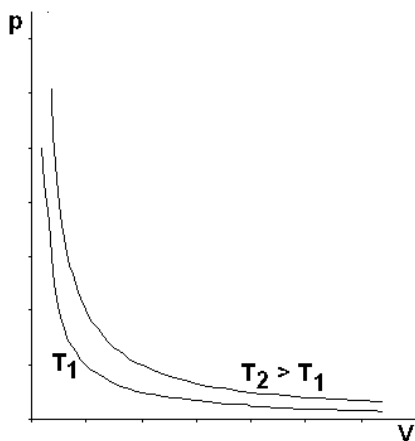
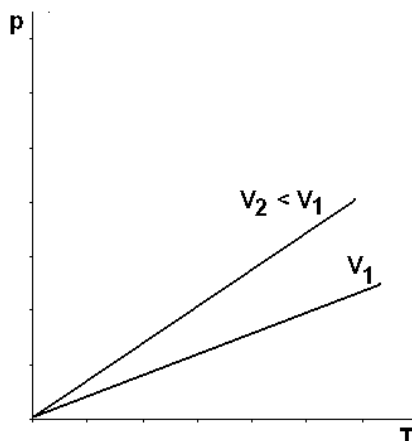
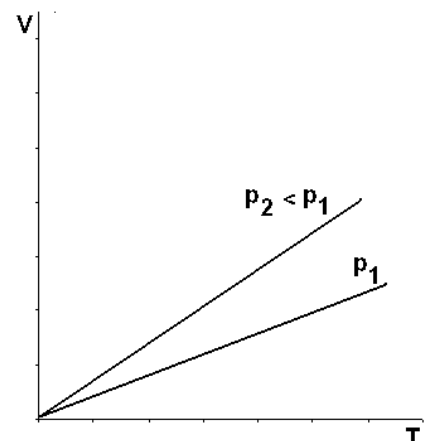
$p = \text{const.} \rightarrow$

Isobaren:

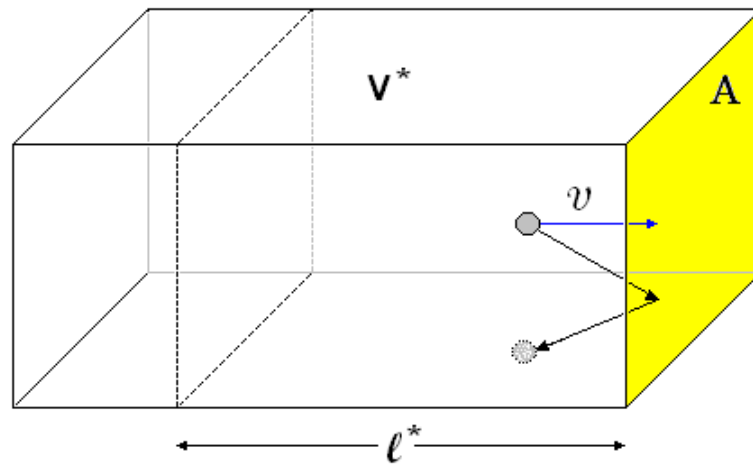
$$V = V(T, p_1),$$

$$V = V(T, p_2),$$

...



Kinetische Gastheorie



In Zeit Δt erreicht jedes 2. Teilchen mit $|v_x| > 0$ aus $V^* = l^* \cdot A$ Wand A
Zahl der Stöße $N^* \rightarrow$

$$N^* = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \cdot V^* = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \cdot v_x \cdot \Delta t \cdot A$$

Impulsübertragung pro Stoß: $\Delta p = 2 p_x = 2 m v_x$ (wegen $p'_x = -p_x$) $\rightarrow$

Kraft $F_i = \Delta p_x / \Delta t$ auf Wand:

$$F = N^* \cdot \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \cdot v_x \cdot \Delta t \cdot A \cdot \frac{2 \cdot m \cdot v_x}{\Delta t} = \frac{N}{V} \cdot A \cdot m \cdot v_x^2$$

$\rightarrow$ Druck $p = F/A$: $p = \frac{N}{V} \cdot m \cdot v_x^2$

Statistik + Isotropie:

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \rightarrow p \cdot V = N \cdot \frac{1}{3} m \cdot \overline{v^2} = \frac{2}{3} N \cdot \frac{1}{2} m \cdot \overline{v^2} = \frac{2}{3} N \cdot \overline{E_{kin}}$$

Boltzmann: $\boxed{\overline{E_{kin}} = \frac{3}{2} k_B T} \rightarrow$

$$p \cdot V = \frac{2}{3} N \cdot \frac{3}{2} k_B T = N \cdot k_B \cdot T = n \cdot N_A \cdot k_B \cdot T = n \cdot R_m \cdot T$$

Gleichverteilungssatz

Im Mittel verteilt sich die kinetische Energie eines Systems gleichmäßig auf alle vorhandenen Freiheitsgrade f , so dass auf jeden Freiheitsgrad $\frac{1}{2} k_B T$ fällt, d.h.*:

$$\overline{E_{kin}} = \frac{f}{2} k_B T$$

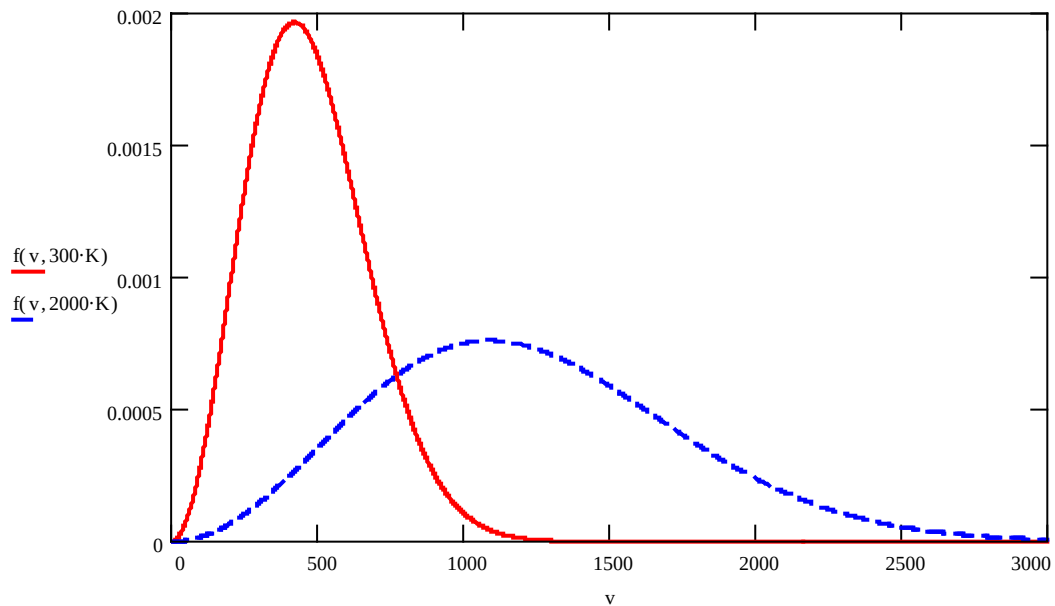
1-atomiges Gas:	3 x Translation → $f = 3$
2-atomiges Gas (z.B. N_2) : (tiefe Temperatur)	3 x Translation 2 x Rotation → $f = 5$
2-atomiges Gas (z.B. N_2) : (hohe Temperatur)	3 x Translation 2 x Rotation 1 x Schwingung (x 2) → $f = 7$
n-atomiger Festkörper:	3 x Schwingung (x 2) → $f = 6$

***) Warum diese Annahme sinnvoll ist, erklärt sich mit Hilfe der Statistik bzw. Wahrscheinlichkeitsbetrachtung, vgl. hierzu später auch die statistische Interpretation der Entropie: „Gleichverteilung - Wärmeleitung - Entropie ?!“**

Maxwellverteilung

Ausführliche (mikroskopische) Statistik →

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{m \cdot v^2}{2 \cdot k_B T}}$$



Wahrscheinlichste Geschwindigkeit: (Maximum der Kurve)

$$\frac{d}{dv} f(v) \stackrel{!}{=} 0 \quad \rightarrow \quad v_w = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

Mittlere Geschwindigkeit:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v \cdot f(v) dv \quad \rightarrow \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Mittlere Quadratische Geschwindigkeit:

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 \cdot f(v) dv} \quad \rightarrow \quad \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$