

# 1 I. Thermodynamik

## 1.1 Ideales Gasgesetz

- Teilchenzahl  $N$
- Stoffmenge:  $n$  [mol],  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$ ;  $N = nN_A$
- molare Größen:  $X_m = X/n$
- ideales Gasgesetz:  $pV = nRT$ ,  $R = 8.314 \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
- Zustandsgrößen:  $p, V, T, N$
- Zustandsgleichung:  $pV = nRT$
- Mischungen idealer Gase (Dalton):

$$p = \sum_i n_i RT/V$$

Partialdruck:  $p_i = n_i RT/V$  mit  $p = \sum_i p_i$  (wegen  $n = \sum_i n_i$ )  
Molenbruch:  $x_i = \frac{n_i}{n}$  mit  $\sum_i x_i = 1$  und  $p_i = x_i \cdot p$

## 1.2 Vereinfachte kinetische Gastheorie

- Geschwindigkeit  $v$ , mit Komponenten  $v_x, v_y, v_z$
- Druck=Kraft/Fläche ( $p = F/A$ )
- Resultat:  $pV = \frac{1}{3} N m \overline{v^2}$
- mittlere kinetische Energie:  $E_{kin} = \frac{1}{2} m \overline{v^2}$ ; damit  $pV = \frac{2}{3} N E_{kin}$

$$E_{kin} = \frac{3}{2} k_B T$$

mit der Boltzmann Konstanten  $k_B = (R/N_A) = 1.3806 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$

- Gleichverteilungssatz:

$$E_{kin}^{(f)} = \frac{1}{2} k_B T \quad \text{pro quadratischem Freiheitsgrad } f$$

## 1.3 Erster Hauptsatz der Thermodynamik

- Arbeit:  $dW = F ds$  ( $F$ : Kraft,  $s$ : Weg)
- Hubarbeit:  $dW = mg \cdot dh$  ( $g = 9.81 \text{ms}^{-2}$ ,  $h$ : Höhe)
- Volumenarbeit:

$$dW = -p \cdot dV \quad \text{oder} \quad W_{AB} = - \int_A^B p(V) dV$$

- Volumenarbeit des idealen Gases:

– Isotherme Expansion:

$$W = -nRT \ln \left( \frac{V_{End}}{V_{Anf.}} \right) \quad V_{End}: \text{Endvolumen} ; V_{Anf.}: \text{Anfangsvolumen}$$

– Expansion gegen konstanten Außendruck  $p_{ex}$  (isobare Expansion):

$$W = -p_{ex}(V_{End} - V_{Anf.})$$

• Innere Energie:  $U = W + Q$ ,  $Q$ : Wärme.

1. Hauptsatz: Die innere Energie ist eine Zustandsgröße.

Differentiell:

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Falls nur Volumenarbeit verrichtet wird, ist  $\delta W = -pdV$  und

$$dU = \delta Q - pdV$$

• Änderung der inneren Energie:

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

• Innerer Druck:  $\pi_T$

$$\pi_T = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

• Wärmekapazität bei konstantem Volumen:

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

• Molare Wärmekapazität:  $C_{V,m} = C_V/n$ .

•

• Thermischer Ausdehnungskoeffizient:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

• Kompressibilität:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

• Enthalpie:

$$H = U + pV \quad \text{oder} \quad dH = \delta Q + Vdp$$

und

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

- Wärmekapazität bei konstantem Druck:

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

- Isotherme Drosseloeffekt:

$$\epsilon = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T$$

Beispiel ideales Gas:  $\left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$

- Adiabatischer Prozeß:

Es findet kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt, d.h.  $\delta Q = 0$ .

- Poissonsche Gleichung:

$$p_A V_A^\gamma = p_B V_B^\gamma = \text{konst.} \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$$

Beispiel 1-atomiges, ideales Gas:  $\gamma = \frac{5}{3}$

- Kreisprozesse: Wirkungsgrad  $\eta$

$$\eta = \frac{|W|}{Q} = \frac{\text{geleistete Arbeit}}{\text{aufgenommene Wärme}}$$

#### 4.) Thermochemie

- Standardzustand:

Zustand eines Stoffes, der bei  $p^\ominus = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  thermodynamisch stabil ist.

- Massenerhalt bei chemischen Reaktionen:

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \quad \nu_i: \text{stöchiometrische Koeffizienten; } A_i: \text{Atome der Substanz } i$$

Produkte:  $\nu_i > 0$ , Edukte:  $\nu_i < 0$

- Standardreaktionsenthalpie:

$$\Delta_R H^\ominus = \sum_i \nu_i H_m^\ominus(A_i)$$

$H_m^\ominus(A_i)$  molaren Standardenthalpie

- Standardbildungsenthalpie:

$\Delta_B H^\ominus(A_i)$  ist die Reaktionsenthalpie für die Bildung eines Stoffes ( $A_i$ ) aus den Elementen im Standardzustand ( $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ ) und  $T = 298.15 \text{ K}$  ( $25^\circ \text{C}$ ) unter der Annahme, daß  $\Delta_B H^\ominus = 0$  ist für alle Elemente in ihrer stabilen Modifikation.

- Satz von Hess: Die Standard-Enthalpie einer Reaktion ist die Summe der Standard-Enthalpien der einzelnen Reaktionen, in die die Reaktion zerlegt werden kann.

- Temperaturabhängigkeit von  $\Delta_R H^\ominus$  (Kirchhoffscher Satz):

$$\Delta_R H^\ominus(T_2) = \Delta_R H^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R C_p^\ominus(T) dT$$

$\Delta_R C_p^\ominus(T) = \sum_i \nu_i C_{p,m}(A_i; T)$  ist.

- Reaktionslaufzahl:

$$\Delta \xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$$

## 1.4 Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

- Definition: Entropie

$$S = k_B \ln \Omega \quad (\text{Boltzmann})$$

$\Omega$ : Zahl der Konfigurationen.

- 

$$dS = \frac{\delta Q^{rev}}{T}$$

- 2. Hauptsatz der Thermodynamik:  
 $S = k_B \ln \Omega = Q^{rev}/T$  ist eine Zustandsgröße.

- Für irreversible Prozesse gilt:

$$dS > \frac{\delta Q^{irr}}{T}$$

- Clausiussche Ungleichung:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

- 

$$dU = TdS - pdV$$

Das gilt sowohl für reversible als auch für irreversible Prozesse.

- Temperaturabhängigkeit der Entropie:

$$dS = \frac{C_V}{T} dT \quad \text{für } V = \textit{konst.} \quad ; \quad dS = \frac{C_p}{T} dT \quad \text{für } p = \textit{konst.}$$

- 3. Hauptsatz: Die Entropie der Elemente in ihrer stabilen Modifikation (perfekte Kristalle) bei  $T = 0\text{K}$  wird Null gesetzt.

- Mischungsentropie zweier idealer Gase  $A$  und  $B$ :

$$\Delta S_{Misch} = -nR(x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)) \quad ; \quad x_i = \text{Molenbruch}$$

- Entropie eines idealen Gases (stammt aus  $dU = TdS - pdV$ ):

$$S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1) = C_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

- **Freie Energie** (Helmholtz):

$$F = U - TS \quad ; \quad dF = d(U - TS) = -pdV - SdT \quad (\text{nur Volumenarbeit!})$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p.$$

- **Freie Enthalpie** (Gibbs):

$$G = H - TS = F + pV \quad dG = d(H - TS) = Vdp - SdT \quad (\text{nur Volumenarbeit!})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V.$$

- Druckabhängigkeit von  $G$  für ideale Gase:

$$(dG)_T = V dp = \frac{nRT}{p} dp \rightarrow \Delta G = G(T, p_2) - G(T, p_1) = nRT \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)$$

$$G(T, p) = G(T, p^\ominus) + nRT \ln \left( \frac{p}{p^\ominus} \right)$$

- Gibbs-Helmholtz Gleichung

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \right)_p = -\frac{H}{T^2}$$

- **Chemisches Potential:**

Für eine ideale Mischung mit  $B$  Bestandteilen und Stoffmengen  $n_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, B$  definiert man das chemische Potential der  $i$ ten Komponente:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n'}$$

Dabei ist  $n'$  die Menge aller  $n_k$  mit  $k \neq i$ .

- Gasmischungen (ideal):

Gase 1, 2,  $\dots$ ,  $B$  mit Partialdrücken  $p_i$ .

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln \left( \frac{p_i}{p^\ominus} \right) \quad \text{mit } i = A, B, \dots$$

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln(x_i) \quad \text{mit } i = A, B, \dots$$

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

$$G = G^\ominus + RT \sum_{i=1}^B n_i \ln x_i \quad \text{mit } G^\ominus = \sum_{i=1}^B n_i \mu_i^\ominus$$

Für Konzentrationen gilt:  $x_i = (c_i/c^\ominus)$  (mit  $c^\ominus = 1 \text{ mol/l}$ ). In 'realen' Systemen werden Molenbrüche  $x_i$  durch die sogenannten Aktivitäten  $a_i$  ersetzt.

## 1.5 Das chemische Gleichgewicht

- Freie Standardreaktionsenthalpie:

$$\Delta_R G^\ominus = \Delta_R H^\ominus - T \Delta_R S^\ominus$$

$$\Delta_R S^\ominus = \sum_i \nu_i S_m^\ominus(A_i)$$

$S_m^\ominus(A_i)$  molare Standardentropien

- **Reaktionslaufzahl:**

$$\Delta \xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$$

- 

$$\Delta_R G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} = \sum_i \nu_i \mu(A_i) = \Delta_R G^\ominus + RT \sum_i \nu_i \ln(x_i)$$

mit  $\Delta_R G^\ominus = \sum_i \nu_i \mu_i^\ominus$ .

- **Chemisches Gleichgewicht:**

$$\Delta_R G = 0 \quad \rightarrow \quad \Delta_R G^\ominus = -RT \sum_i \nu_i \ln(x_i) = -RT \ln \prod_i (x_i^{\nu_i})$$

- **Gleichgewichtskonstante:**

$$K_x = \prod_i (x_i^{\nu_i})$$

$$\Delta_R G^\ominus = -RT \ln(K_x) \quad \text{bzw.} \quad \ln(K_x) = -\frac{\Delta_R G^\ominus}{RT}$$

- **Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten:**

$$\left( \frac{\partial \ln(K_x)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_R H^\ominus}{RT^2}$$

(van't Hoffsche Reaktionsisobare).

- **Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten:**

$$\left( \frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{RT} \Delta_R V^\ominus$$

mit  $\Delta_R V^\ominus$  : Volumenänderung pro Formelumsatz

- **Prinzip von *Le Chatelier*:**

Übt man auf ein System eine Störung aus, reagiert das System so, daß die Wirkung dieser Störung möglichst gering ist.

## 1.6 Phasengleichgewichte

- **Phasengleichgewicht:**

Wenn sich zwei Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  im Gleichgewicht befinden, dann stimmen ihre chemischen Potentiale überein,

$$\mu(\alpha) = \mu(\beta)$$

- **Allgemeine Clausius-Clapeyronsche Gleichung**

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

- **Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes:**

*Clausius-Clapeyronsche Gleichung*

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_V H}{RT^2}$$

- **Osmose:**

$$\pi V \simeq n_2 RT$$