Zusammenhang zwischen kritischen Größen und van-der Waals Koeffizienten:

Am kritischen Punkt: waagerechte Tangente (1. Ableitung = 0) <u>und</u> Links- geht in Rechtskrümmung über (2. Ableitung = 0, horizontaler Wendepunkt oder Sattelpunkt):

$$dp/dV_m = - RT/(V_m - b)^2 + 2a/V_m^3 = 0$$

$$d^2p/dV_m^2 = 2RT/(V_m - b)^3 - 6a/V_m^4 = 0$$

$$\boxed{\rightarrow V_{m,krit} = 3b,\ p_{krit} = a/27b^2,\ T_{krit} = 8a/27Rb}$$

Table 1C.4 Selected equations of state

	Equation	Reduced form*	Critical constants		
			p_c	V_c	T_c
Perfect gas	$p=\dfrac{nRT}{V}$				
van der Waals	$p=\dfrac{nRT}{V-nb}-\dfrac{n^2a}{V^2}$	$p_r=\dfrac{8T_r}{3V_r-1}-\dfrac{3}{V_r^2}$	$\dfrac{a}{27b^2}$	$3b$	$\dfrac{8a}{27bR}$
Berthelot	$p=\dfrac{nRT}{V-nb}-\dfrac{n^2a}{TV^2}$	$p_r=\dfrac{8T_r}{3V_r-1}-\dfrac{3}{T_rV_r^2}$	$\dfrac{1}{12}\left(\dfrac{2aR}{3b^3}\right)^{1/2}$	$3b$	$\dfrac{2}{3}\left(\dfrac{2a}{3bR}\right)^{1/2}$
Dieterici	$p=\dfrac{nRTe^{-aRTV/n}}{V-nb}$	$p_r=\dfrac{T_re^{2(1-1/T_rV_r)}}{2V_r-1}$	$\dfrac{a}{4e^2b^2}$	$2b$	$\dfrac{a}{4bR}$
Virial	$p=\dfrac{nRT}{V}\left\{1+\dfrac{nB(T)}{V}+\dfrac{n^2C(T)}{V^2}+\cdots\right\}$				

* Reduced variables are defined in Section 1C.2(c). Equations of state are sometimes expressed in terms of the molar volume, $V_m=V/n$.

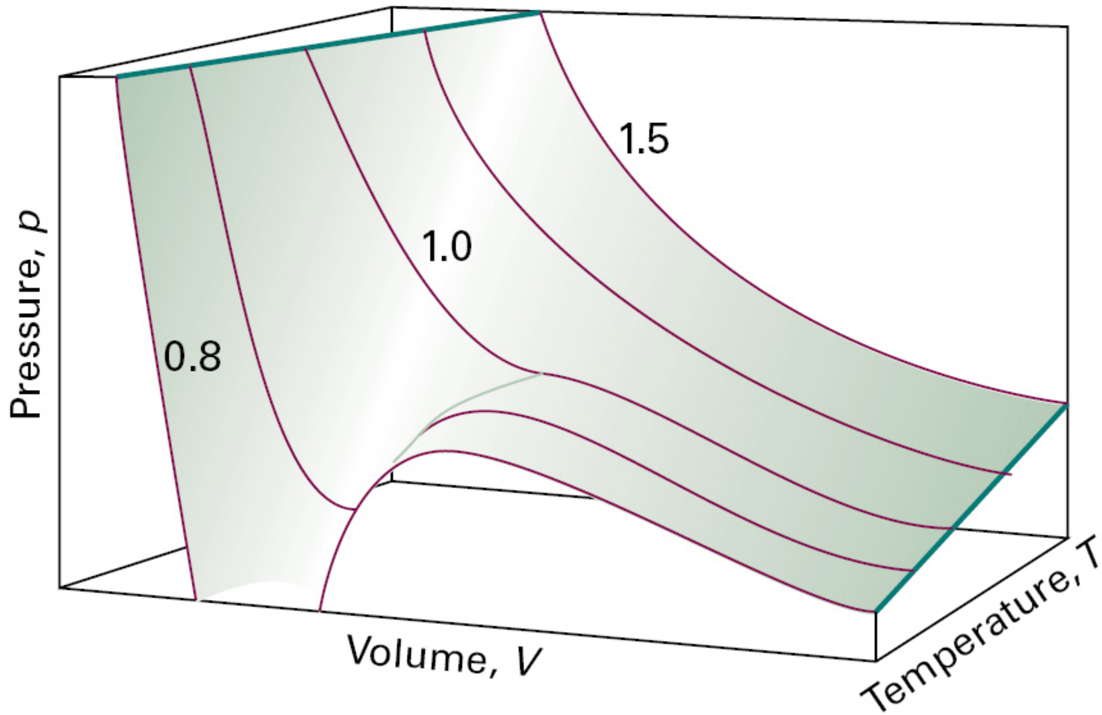


Figure 1C.7 The surface of possible states allowed by the van der Waals equation.

3. Energieerhaltung

3.1. Nullter Hauptsatz der Thermodynamik

Satz: Wenn A im thermischen Gleichgewicht mit B ist und desgleichen B mit C, so sind auch A und C im thermischen Gleichgewicht.

→ Temperatur, Thermometer

3.2. Begriffe

„Die Welt besteht aus zwei Teilen: dem System und seiner Umgebung!"

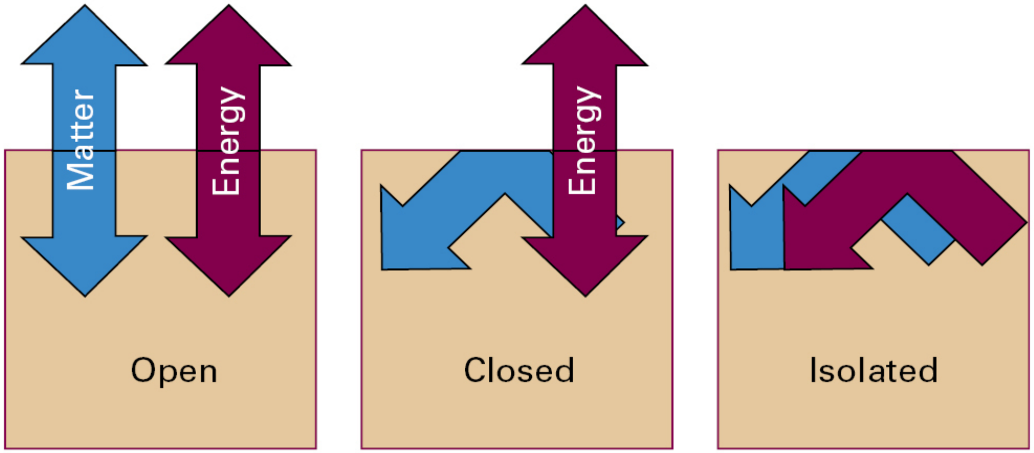
Getrennt sind sie durch eine Grenzfläche.

Def.: Man nennt ein System

offen, wenn Stoff- und Energieaustausch mit der Umgebung möglich ist

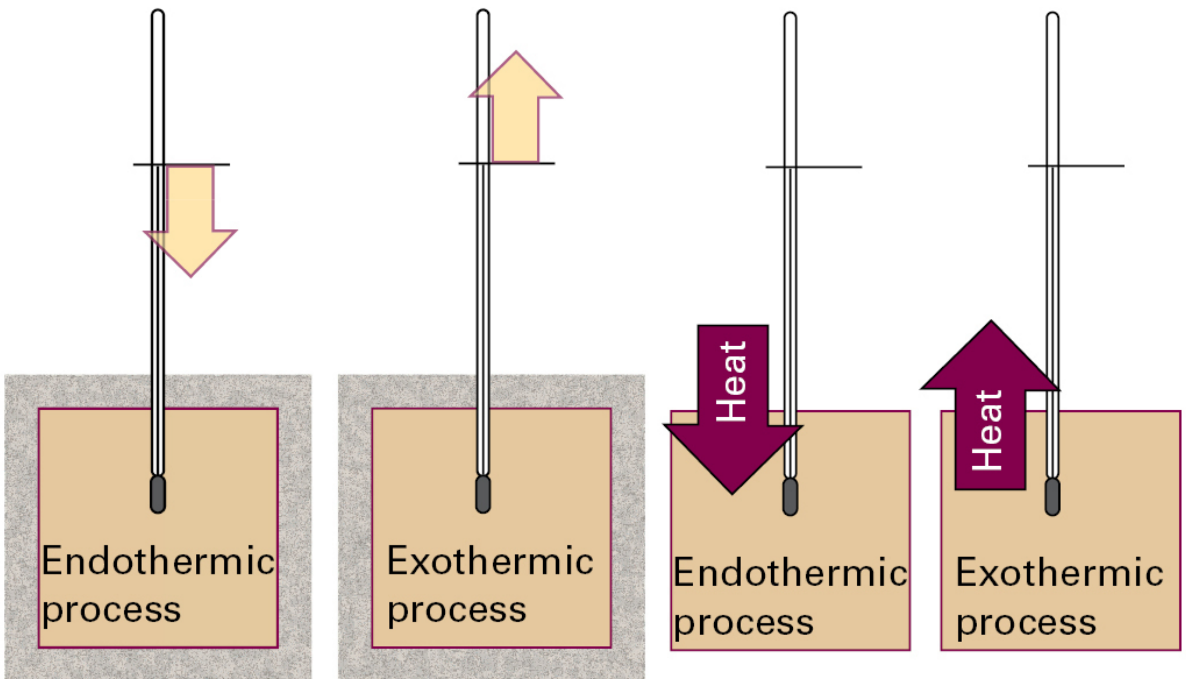
geschlossen, wenn lediglich Energieaustausch möglich ist

abgeschlossen, wenn weder Stoff- noch Energieaustausch möglich ist.



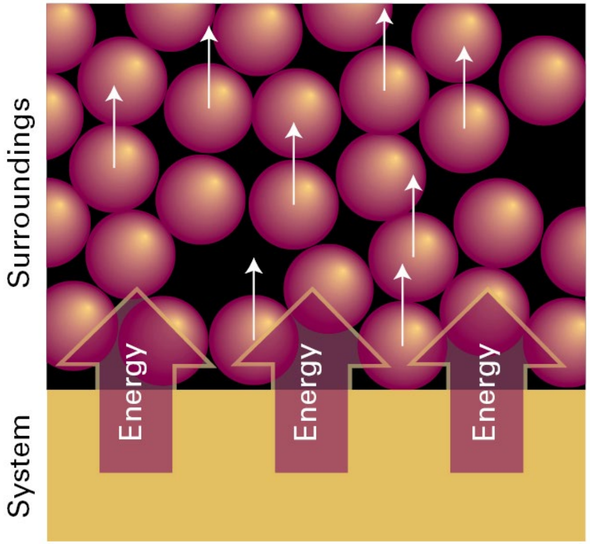
Def.: Eine Wand ist diathermisch, wenn bei Kontakt zweier Körper verschiedener Temperatur eine Zustandsänderung eintritt; andernfalls heißt sie adiabatisch.

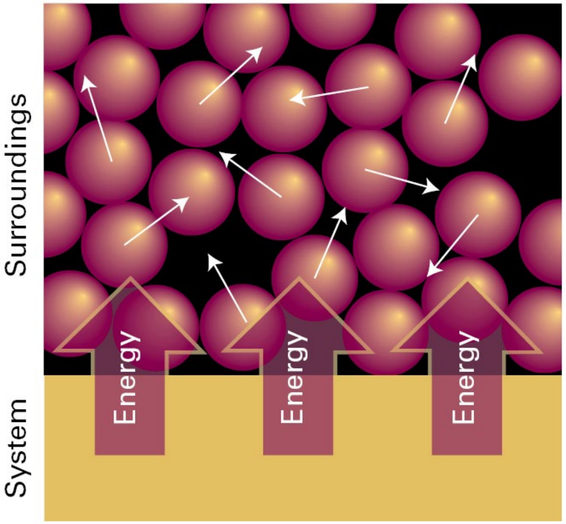
Def.: Ein Prozeß, der Energie in Form von Wärme freisetzt, wird als exotherm bezeichnet. Prozesse bei denen Wärmeenergie zugeführt werden muss, heißen endotherm.



Def.: Unter der Energie eines Systems verstehen wir seine Fähigkeit (mechanische) Arbeit zu verrichten und/oder seine Fähigkeit Wärme zu übertragen.

Anm.: Bei einem Prozeß (Zustandsänderung, chemische Umwandlung o.ä.) wird Arbeit verrichtet, wenn er dazu ausgenutzt werden könnte, ein Gewicht in der Umgebung zu bewegen. Wenn sich die Energie eines Systems als Folge einer Temperaturdifferenz ändert, sagt man, Energie wurde in Form von Wärme übertragen.





Def.: Arbeit wird von einem System verrichtet, wenn als Ergebnis eines Prozesses ein Gewicht in der Umgebung angehoben wird; Arbeit wird an einem System verrichtet, wenn ein Gewicht abgesenkt wird.

Man bezeichnet mit w die Arbeit am System und mit q die Energie, die dem System als Wärme zugeführt wird.

3.3. Erster Hauptsatz der Thermodynamik (Energie-(erhaltungs)satz)

Def.: Unter der Inneren Energie U eines Systems versteht man in der Thermodynamik die Gesamtenergie. Sie ist eine Zustandsfunktion und hängt daher nur vom momentanen Zustand des Systems ab und nicht davon, auf welchem Weg es in diesen Zustand gelangt ist. Daher kann man schreiben:

$$\Delta U = U_E - U_A$$

= Änderung der Inneren Energie zwischen Anfangszustand A und Endzustand E.

Wärme und Arbeit sind gleichwertige Wege die Innere Energie eines Systems zu beeinflussen.

→ $\Delta U = q + w$

= Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Äquivalente Formulierung: Die Innere Energie eines abgeschlossenen Systems ist konstant.

Bsp.: Beim Spannen einer Feder wurden ihr 100 J Arbeit zugeführt; davon wurden 15 J wieder als Wärme an die Umgebung abgegeben. Wie groß ist die Änderung der Inneren Energie der Feder?

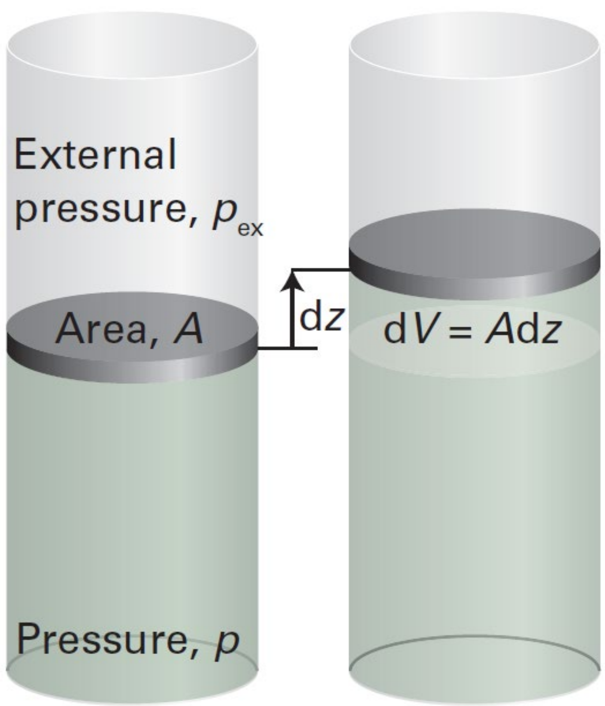
$\Delta U = 100\ J - 15\ J = 85\ J$

Zur Erinnerung: $[J] = [kgm^2s^{-2}]$

3.3.1. (Volumen-)Arbeit

Bei kleinen Änderungen wollen wir das Symbol d anstatt Δ verwenden

→ $dU = dq + dw$



$p_{ex} \cdot A$ = Kraft auf die Außenseite des Kolbens

Arbeit = Kraft · Weg

→ $dw = -Fdz$ („-“, weil die Innere Energie des Systems (Kolbens) kleiner wird)

→ $dw = -p_{ex} \cdot A \cdot dz = -p_{ex} \cdot dV$ (= Expansion)

→ Arbeit, die das System bei Expansion leistet =

$$\boxed{\text{Volumenarbeit} \quad dw = -p_{ex}dV}$$

a) bei freier Expansion ($p_{ex} = 0$)

→ $dw = 0$ → $\boxed{w = 0 \text{ bei freier Expansion}}$ (weil keine Gegenkraft)

b) Expansion gegen konstanten Druck ($\neq 0$)

dw kleine Änderungen

viele kleine Änderungen → Übergang zum Integral

$$\rightarrow \left(\int dw\right) = w = \int_{V_A}^{V_E} -p_{ex}\,dV = -p_{ex}\int_{V_A}^{V_E} dV = -p_{ex}\,(V_E - V_A) = -p_{ex}\cdot\Delta V$$

→ $\boxed{\text{Expansion gegen äußeren Druck: } w = -p_{ex}\cdot\Delta V}$

c) Isotherme reversible Volumenarbeit eine idealen Gases

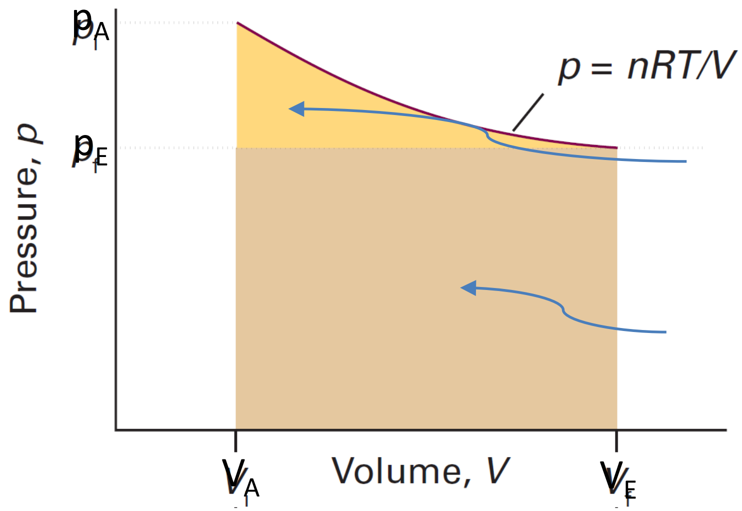
<u>Def.:</u> Als <u>reversible Änderungen</u> werden solche bezeichnet, die durch die infinitesimale Änderung einer Zustandsvariablen wieder rückgängig gemacht werden können.

$\rightarrow$ $dw = -p_{ex} \cdot dV = -pdV$

(p_{ex} muss in jedem Augenblick = p sein!)

$$\rightarrow w = -\int_{V_A}^{V_E} p\,dV \overset{p=nRT/V}{=} -\int_{V_A}^{V_E} (nRT/V)\,dV = -nRT\int_{V_A}^{V_E} (1/V)\,dV = -nRT\int_{V_A}^{V_E} (dV/V)$$

$= -nRT \ln(V_E/V_A)$ (reversibel, isotherm, ideales Gas)



Gesamtfläche bei reversibler Prozeßführung

Rechteck bei irreversibler Prozeßführung $w = -p_{ex} \cdot \Delta V$

Den größtmöglichen Beitrag an Volumenarbeit, den man bei einer gegebenen Zustandsänderung des Systems gewinnen kann, erhält man bei einem reversiblen Übergang vom Anfangs- in den Endzustand.

3.3.2. Wärme

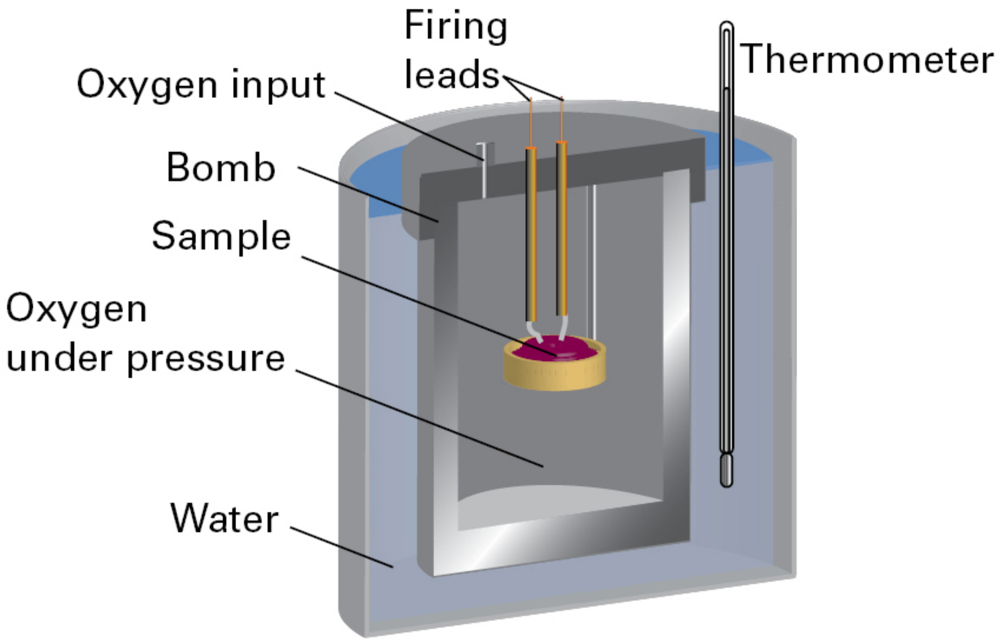
Hält man das Volumen konstant und lässt keine andere Arbeit verrichten:

→ $dU = dq_V$ (V = konst., keine Nichtvolumenarbeit)

und daher für endliche Zustandsänderung:

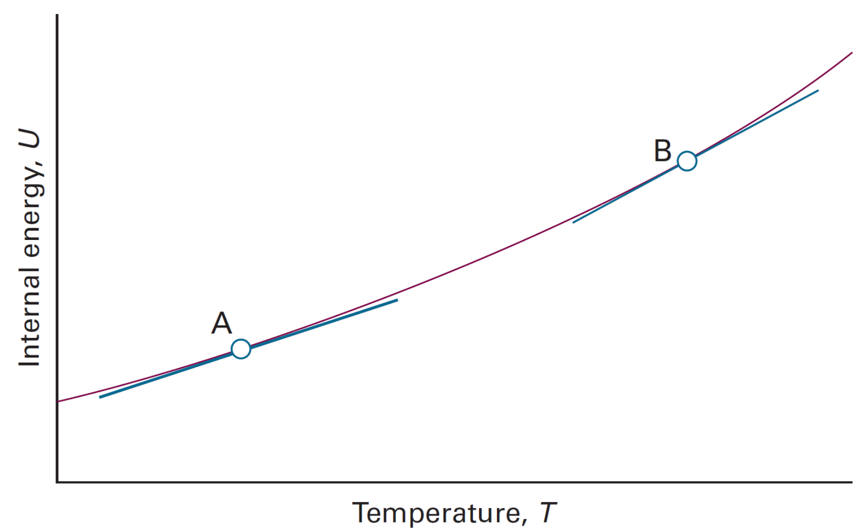
$$\Delta U = q_V$$

also: Messung der zu-(ab-)geführten Wärmemenge bei festem Volumen → Messung der Änderung der Inneren Energie



Adiabatisches Bombenkalorimeter (Temperaturänderung proportional q, Bestimmung Kalorimeterkonstante, ... → Praktikum)

man stellt fest: die Innere Energie eines Stoffes wächst mit steigender Temperatur



Def.: Die Steigung des Graphen in einem U-T-Diagramm (V = konst.) bezeichnet man als Wärmekapazität des Stoffes bei konstantem Volumen bei der entsprechenden Temperatur.

Sie erhält das Symbol $c_v = (\partial U/\partial T)_V$

Die Wärmekapazität ist eine extensive Größe und hängt somit von der Größe des Systems ab.

Def: Die zugehörige intensive Größe heißt molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen $c_{V,m}$ (= c_V pro Mol des Stoffes)

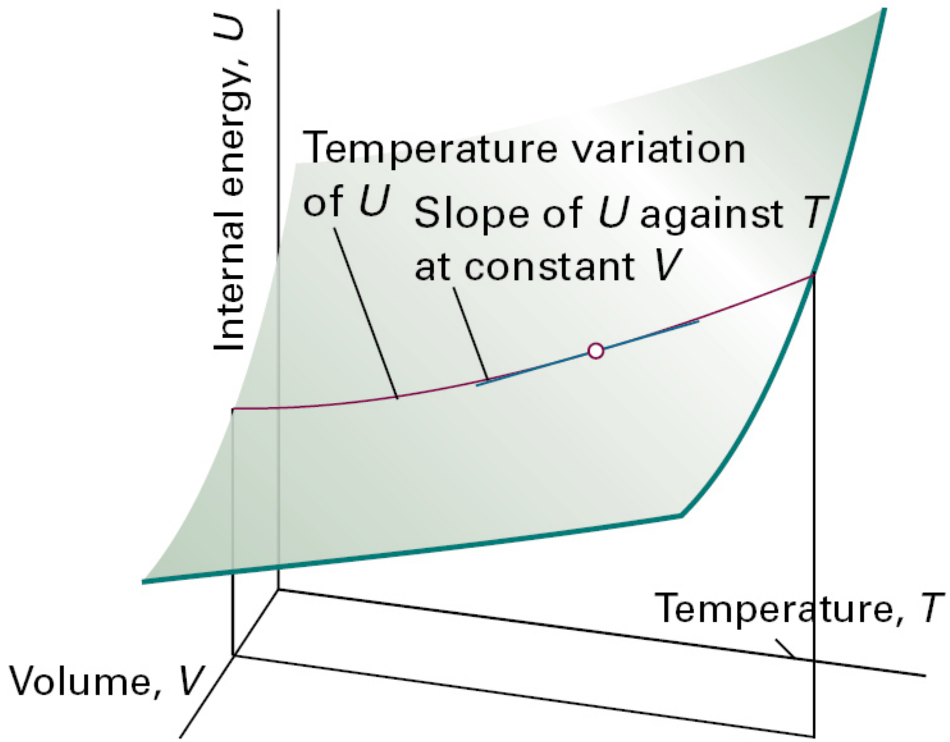


Figure 2A.10 The internal energy of a system varies with volume and temperature, perhaps as shown here by the surface. The variation of the internal energy with temperature at one particular constant volume is illustrated by the curve drawn parallel to *T*. The slope of this curve at any point is the partial derivative $(\partial U/\partial T)_V$.

Zusammenhang Temperaturänderung $\leftrightarrow$ Änderung der Inneren Energie

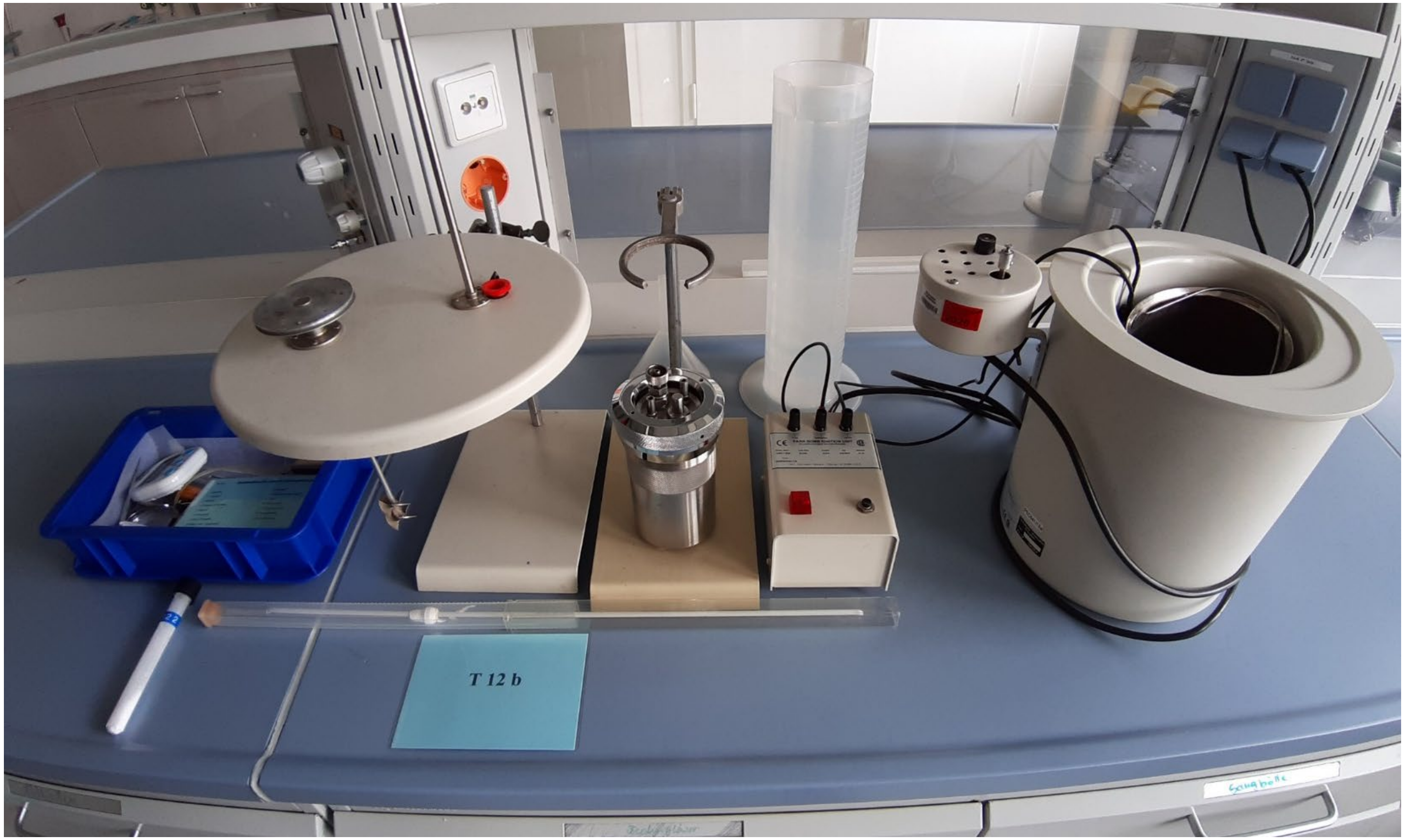
$dU = c_v \cdot dT$ (V = konst.)

bzw. wenn c_v nicht stark von T abhängt:

$\Delta U = c_v \cdot \Delta T$ oder auch $q_v = c_v \cdot \Delta T$

c_v groß: bestimmte Wärmemenge verursacht nur relativ kleine Temperaturänderung (der Stoff hat große „Wärmeaufnahmefähigkeit“)

T12 - Kalorimetrie



3.3.3. Enthalpie

Wenn das Volumen des Systems nicht konstant gehalten wird, ist die Änderung der Inneren Energie nicht gleich der zugeführten Wärmemenge.

Def.: Die Enthalpie eines Systems ist definiert als

$$H = U + pV$$

Mit p = Druck, V = Volumen, U = Innere Energie des Systems. H ist eine Zustandsfunktion.

Satz: Die Enthalpieänderung eines Systems ist gleich der zugeführten Wärmemenge bei konstantem Druck (wenn das System keine zusätzliche Arbeit verrichtet): $dH = dq_p$

(konstanter Druck, nur Volumenarbeit)

„Beweis“:

Zustandsänderung: U wird zu U + dU

p wird zu p + dp

V wird zu V + dV

Def.: Die Steigung des Graphen in einem H-T-Diagramm (p = konst.) bezeichnet man als Wärmekapazität des Stoffes bei konstantem Druck bei der entsprechenden Temperatur.

Sie erhält das Symbol $c_p = (\partial H/\partial T)_p$

Es gibt eine empirische Näherungsfunktion für die Temperaturabhängigkeit von $C_{p,m}$:

$$C_{p,m}\ (JK^{-1}mol^{-1}) = a + bT + c/T^2$$

	a	$b/(10^{-3}K^{-1})$	$c/(10^{5}K^{2})$
C(s, graphite)	16.86	4.77	−8.54
CO_2(g)	44.22	8.79	−8.62
H_2O(l)	75.29	0	0
N_2(g)	28.58	3.77	−0.50

3.4. Thermochemische Anwendungen des Ersten Hauptsatzes

3.4.1. Begriffe

Def.: Die Thermochemie ist die Lehre von der Wärmeenergie, die von chemischen Reaktionen aufgenommen oder freigesetzt wird

Folgerung: Da eine Wärmefreisetzung eine Abnahme der Enthalpie (der Inneren Energie) des Systems bei konstantem Druck (bei konstantem Volumen) zur Folge hat, schließt man:

für exotherme Prozesse gilt $\Delta H < 0$ ($\Delta U < 0$)

für endotherme Prozesse gilt $\Delta H > 0$ ($\Delta U > 0$)

Def.: Als Standardzustand bezeichnet man die reine Form einer Substanz bei einer gegebenen Temperatur und einem Druck von 10^5 Pa. Ist keine spezielle Temperatur angegeben, ist der Standardzustand bei 298 K gemeint.

Def.: Alle Standardenthalpieänderungen erhalten das Symbol: $\Delta H^{\ominus}$

Übergang	transition	ablaufender Prozeß	Symbol
Phasenübergang	transition	Phase α → Phase β	$\Delta_{Trans}H$
Schmelzen	fusion	s → l	$\Delta_{sm}H$
Verdampfung	vaporization	l → g	$\Delta_{v}H$
Sublimation	sublimation	s → g	$\Delta_{Sub}H$
Mischung von Fluiden	mixing of fluids	reiner Stoff → Mischung	$\Delta_{M}H$
Lösung	solution	zu lösender Stoff → Lösung	$\Delta_{L}H$
Solvatation in Wasser	hydration	$X^{+/-}(g)$ → X(aq)	$\Delta_{Hyd}H$
Atomisierung	atomization	Spezies (s,l,g) → Atome (g)	$\Delta_{A}H$
Ionisierung	ionization	X (g) → X^{+} (g) + e^{-} (g)	$\Delta_{I}H$
Elektronenanlagerung	electron gain	X (g) + e^{-} (g) → X^{-} (g)	$\Delta_{Ea}H$
Reaktion	reaction	Edukte → Produkte	$\Delta_{R}H$
Verbrennung	combustion	Verbindung (s,l,g) + O_2(g) → CO_2(g) , H_2O (l,g)	$\Delta_{c}H$
Bildung	formation	Elemente → Verbindung	$\Delta_{B}H$
Aktivierung	activation	Reaktanden → aktivierter Komplex	$\Delta^{\ddagger}H$

Bsp. 1:

Def.: Direkter Übergang vom Feststoff in den gasförmigen Aggregatzustand: Standardsublimationsenthalpie $\Delta_{sub}H^{\Theta}$

Die Standardenthalpieänderungen eines Prozesses und seiner Umkehrung unterscheiden sich nur im Vorzeichen, nicht im Zahlenwert:

$$\Delta H^{\Theta}\ (A \rightarrow B) = -\ \Delta H^{\Theta}\ (B \rightarrow A)$$

Bsp. 2: Verdampfungsenthalpie von Wasser bei 298 K $\Delta_V H^{\Theta} = 44 kJ/mol$

$\rightarrow$ Kondensationsenthalpie bei 298 K $\Delta_{kond}H^{\Theta} = -\ 44 kJ/mol$

Def.: Die Standardionisierungsenthalpie $\Delta_I H^{\Theta}$ ist die Enthalpieänderung für die Entfernung eines Elektrons

Bsp. 3: $Na\ (g) \rightarrow Na^+\ (g) + e^-\ (g)$

Def.: Die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^\Theta$ ist die Enthalpie der Umwandlung von Ausgangsstoffen im Standardzustand in Produkte im Standardzustand

Bsp. 4: CH_4 (g) + $2O_2$ (g) → CO_2 (g) + $2H_2O$ (l)

$\Delta_R H^\Theta$ = - 890 kJ/mol

Def.: Die Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H^\Theta$ eines Stoffes ist die Standardreaktionsenthalpie seiner Bildung aus den Elementen in ihrem jeweiligen Referenzzustand (das ist die stabilste Form bei gegebenem T und p = 10^5 Pa).

Bsp. 5: 6C (s, Graphit) + $3H_2$ (g) → C_6H_6 (l), $\Delta_B H^\Theta$ = 49 kJ/mol

Merken: Die Standardbildungsenthalpien der Elemente sind Null!

3.4.2. Der Satz von Hess

Satz: Die Standardenthalpie einer Reaktion ist gleich der Summe der Standardenthalpien einer Folge von Reaktionen, in die die betreffende Reaktion formal zerlegt werden kann (Satz von Hess).

3.4.3. Der Born-Habersche Kreisprozeß

Satz: Die Summe der Enthalpieänderungen im Kreisprozeß ist Null (Born-Haberscher Kreisprozeß).

Germain Henri Hess (7. August 1802 (Genf) -
12. Dezember 1850 (St. Petersburg))

Max Born (11. Dezember 1882 (Breslau) - 5. Januar 1970 Göttingen), 1954 Nobelpreis für Physik „für seine grundlegenden Forschungen in der Quantenmechanik, besonders für seine statistische Interpretation der Wellenfunktion“

Fritz Haber (9. Dezember 1868 (Breslau) - 29. Januar 1934 (Basel)),
1919 Nobelpreis für Chemie des Jahres 1918 „für die katalytische Synthese von Ammoniak aus dessen Elementen Stickstoff und Wasserstoff“

3.4.4. Abschließendes zur Thermochemie

$2A + B \rightarrow 3C + D$

schreiben wir als

$0 = 3C + D – 2A – B$

mit der allgemeinen Form

$$0 = \sum_J \nu_J J$$

wobei J die Stoffe sind und ν_J die entsprechenden stöchiometrischen Koeffizienten aus der Reaktionsgleichung:

$\nu_A = -2$, $\nu_B = -1$, $\nu_C = 3$, $\nu_D = 1$

Die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte sind negativ, die der Produkte positiv!

Anwendung auf Reaktionsenthalpie und Bildungsenthalpie:

Man stellt sich vor, dass die Ausgangsstoffe in ihre Elemente zerlegt werden und diese dann zu den Produkten zusammengesetzt werden. Die Enthalpie der Gesamtreaktion, $\Delta_R H^\Theta$, ist dann die Summe der Zerstörungs- und Bildungsenthalpien:

→ $$\Delta_R H^\Theta = \sum_J \nu_J \Delta_B H^\Theta(J)$$

(Bitte beachten: die „Zerstörungsenthalpie" hat immer den negativen Wert der Bildungsenthalpie.)

3.5 Weitere Anwendungen des Ersten Hauptsatzes

3.5.1. Begriffe

Def.: Die Größe $\alpha = 1/V\ (\partial V/\partial T)_p$

bezeichnet man als Koeffizienten der thermischen Ausdehnung.

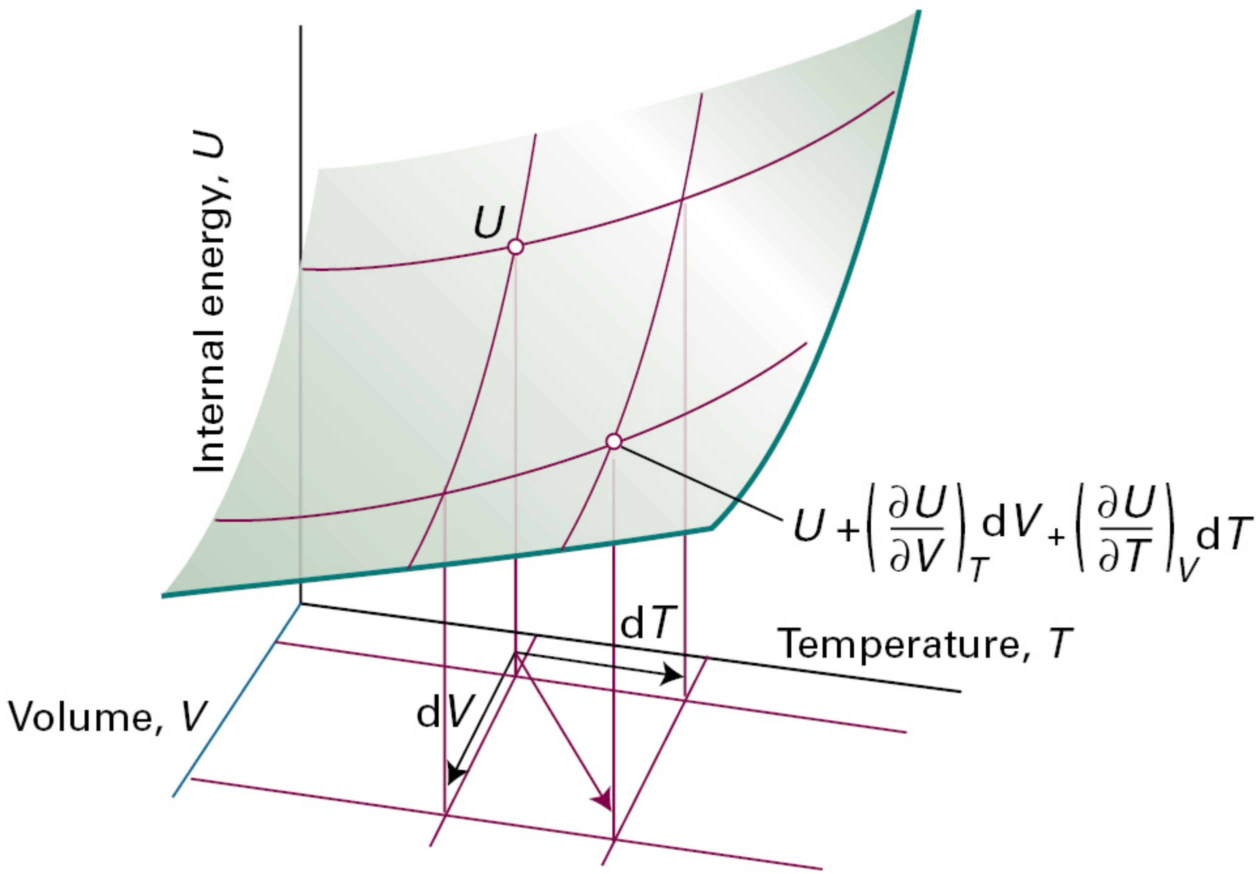
Def.: Die Größe $\kappa_T = -1/V(\partial V/\partial p)_T$

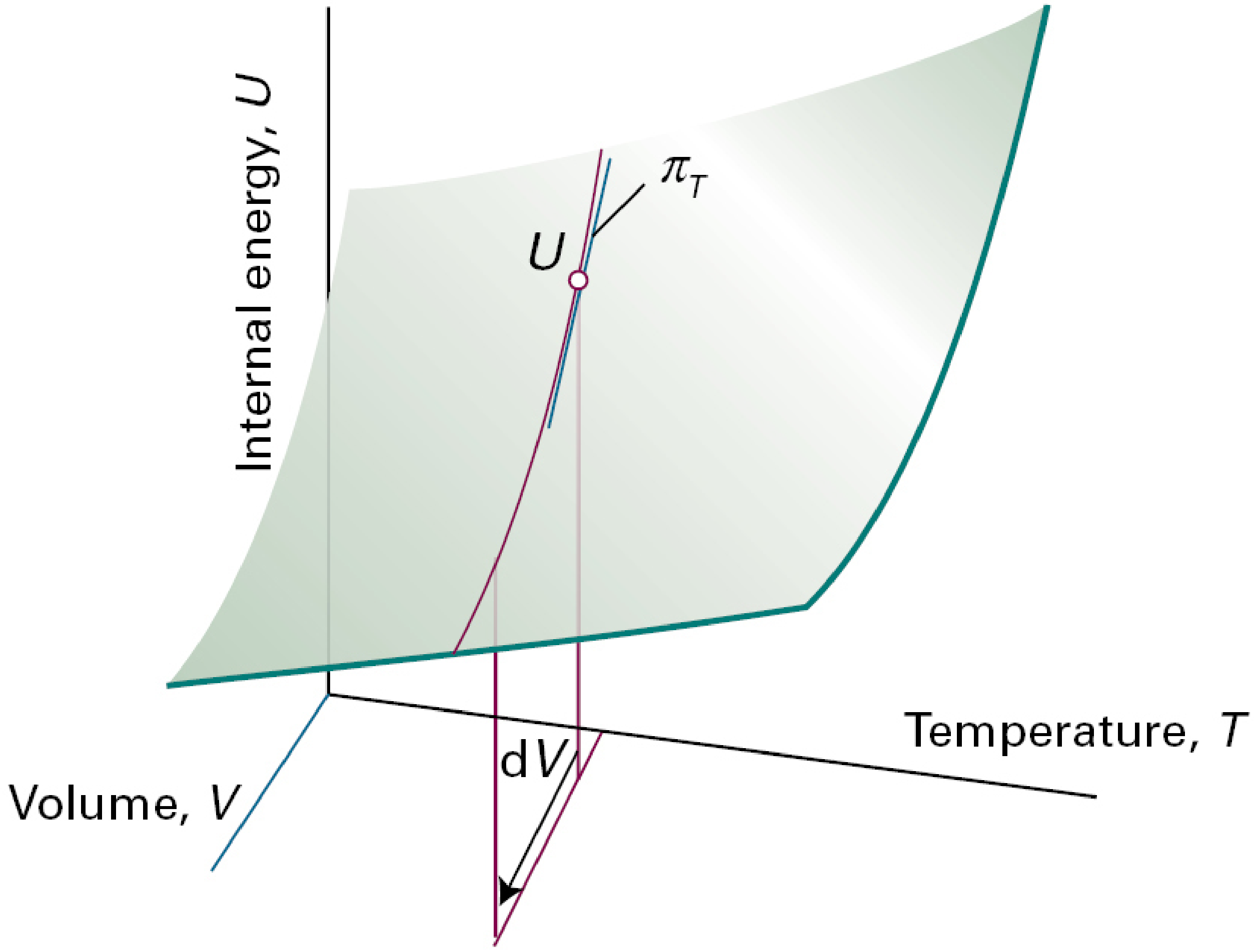
bezeichnet man als Koeffizienten der isothermen Kompressibilität.

Etwas Mathe (zur Wiederholung):

U = U(V, T)

ist Zustandsfunktion, also als totales Differential darstellbar:





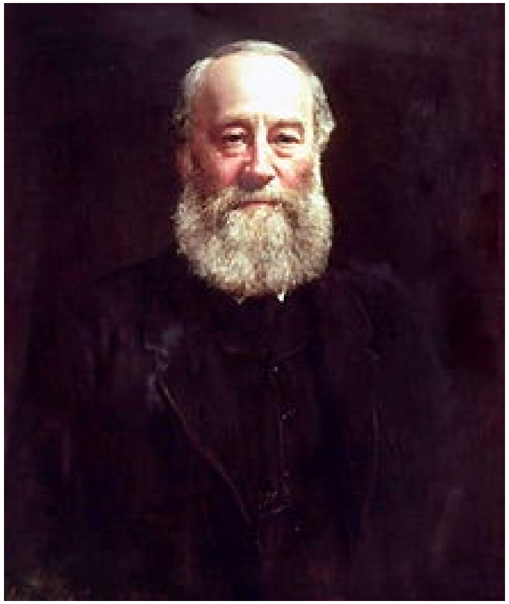
Einschub:

Def.: Die Größe $\mu = (\partial T/\partial p)_H$
bezeichnet man als Joule-Thomson-Koeffizienten.

Def.: Die Größe $\mu_T = -1/c_p\ (\partial H/\partial p)_T$
bezeichnet man als isothermen Joule-Thomson-Koeffizienten.

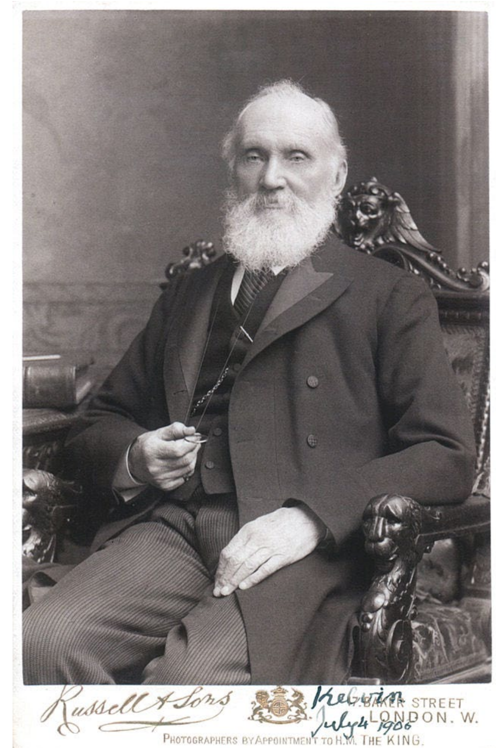
3.5.2. Joule-Thomson-Effekt (Verflüssigung von Gasen)

Die Änderung der Temperatur bei einer adiabatischen Expansion nennen wir Joule-Thomson-Effekt.



James Prescott Joule

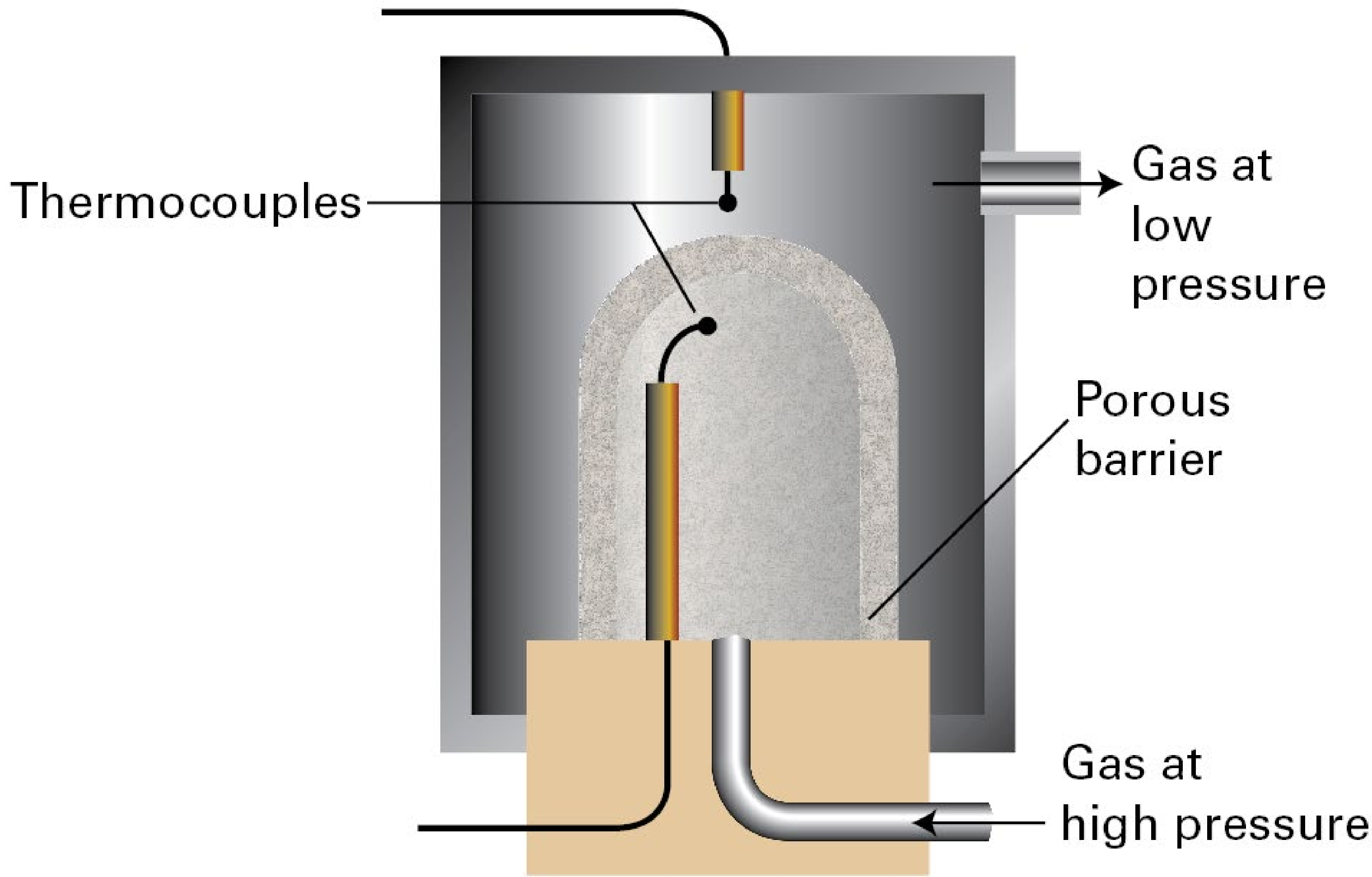
(1818 – 1889)

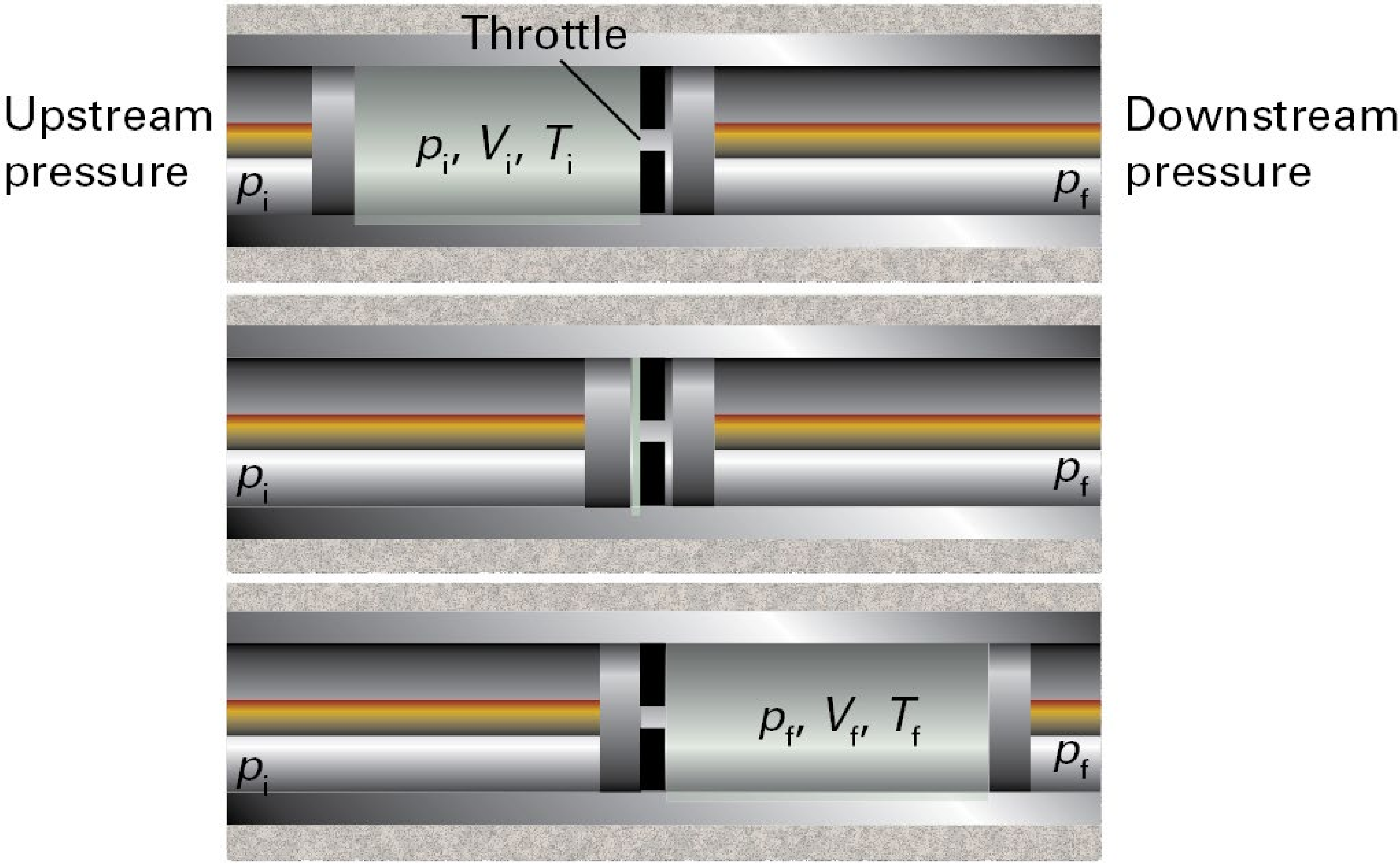


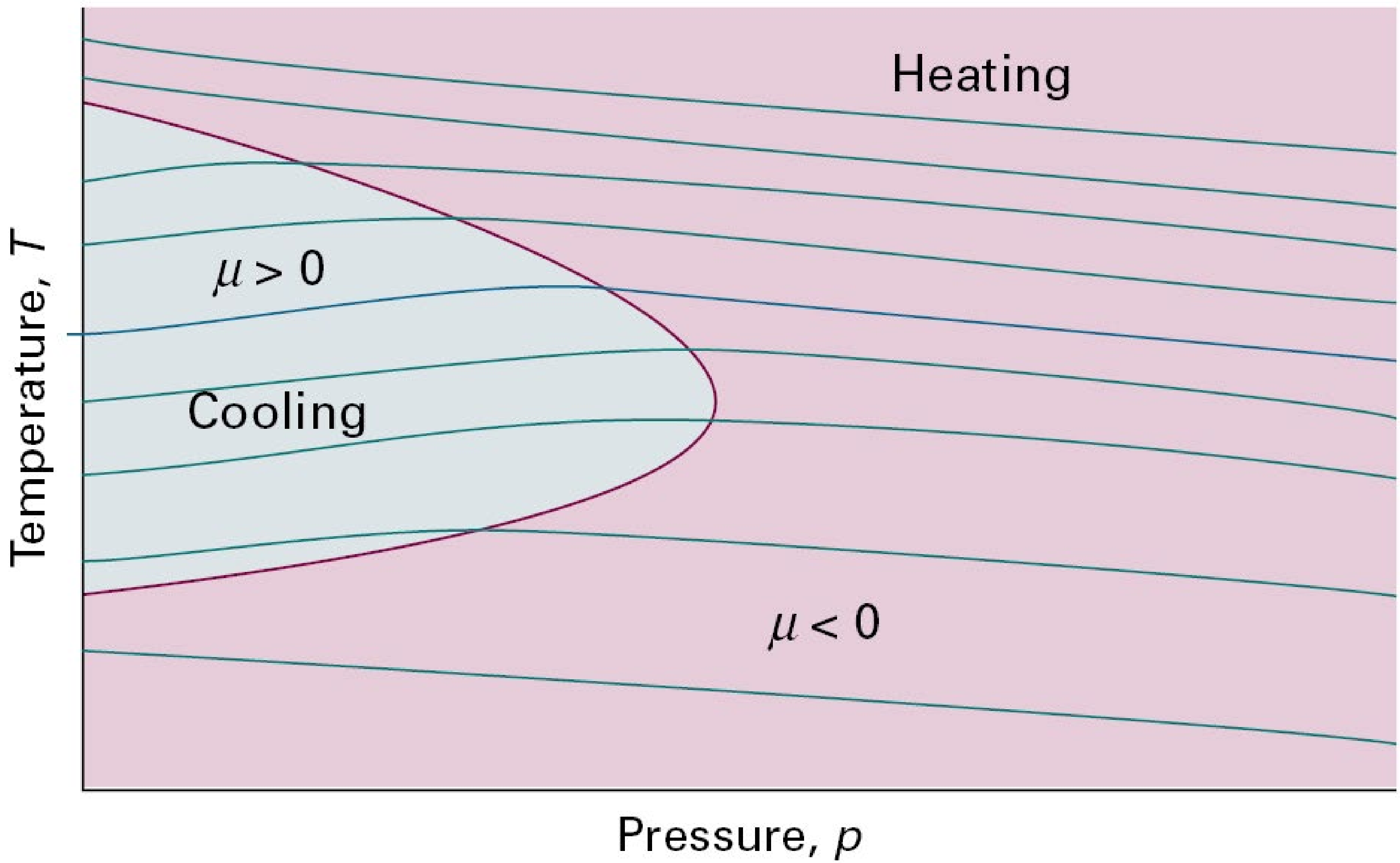
William Thomson

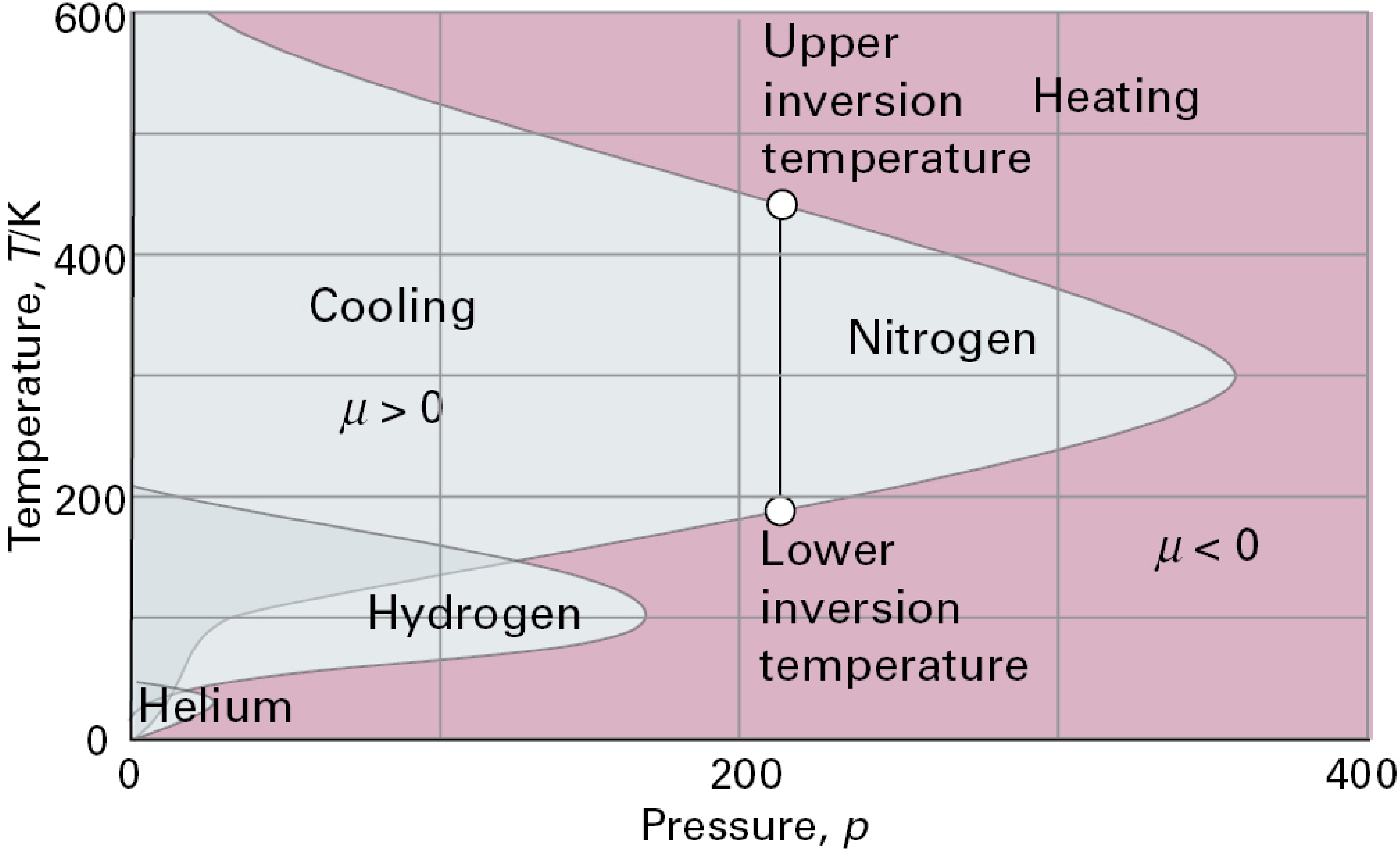
(1824 – 1907)

Lord Kelvin oder Kelvin of Largs


Thermocouples
Gas at
low
pressure
Porous
barrier
Gas at
high pressure


Throttle
Upstream pressure
Downstream pressure
p_i, V_i, T_i
p_i
p_f
p_f, V_f, T_f


Heating
$\mu > 0$
Cooling
$\mu < 0$
Temperature, T
Pressure, p



600
400
200
0
Temperature, T/K
0
200
400
Pressure, p
Upper inversion temperature
Heating
Cooling
$\mu > 0$
Nitrogen
Lower inversion temperature
$\mu < 0$
Hydrogen
Helium

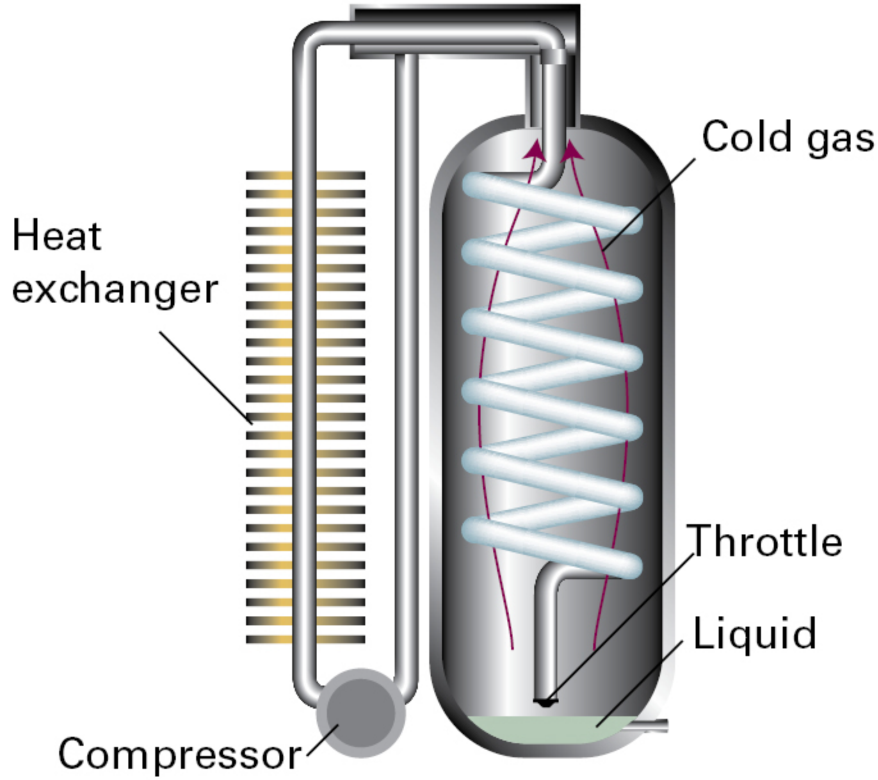
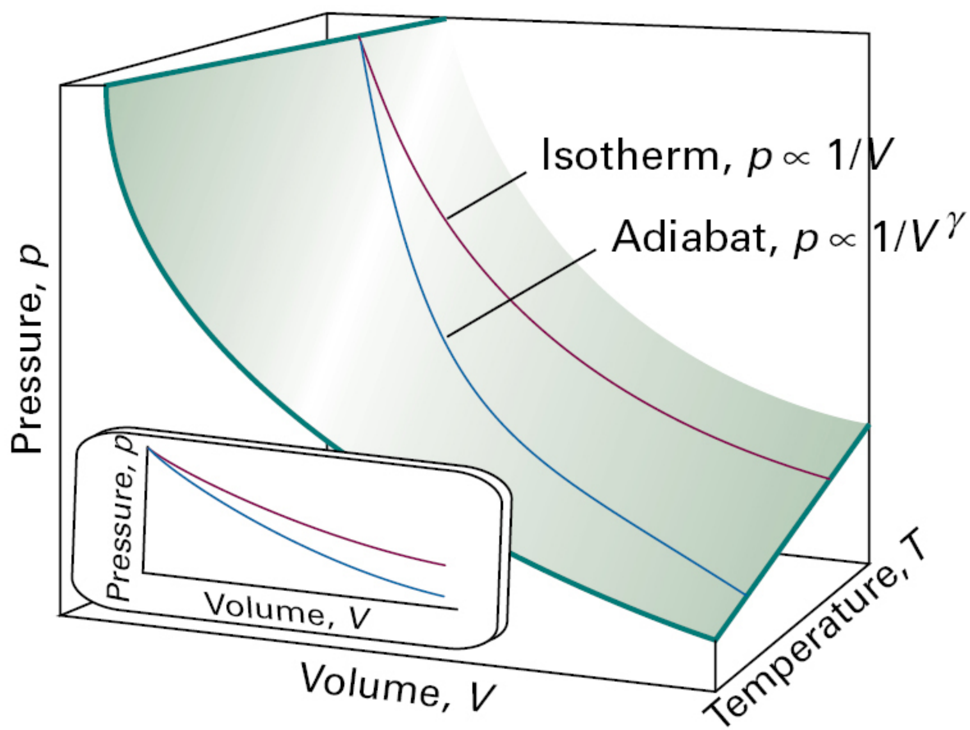


Figure 2D.12 The principle of the Linde refrigerator is shown in this diagram. The gas is recirculated, and so long as it is beneath its inversion temperature it cools on expansion through the throttle. The cooled gas cools the high-pressure gas, which cools still further as it expands. Eventually liquefied gas drips from the throttle.

Carl von Linde 1895, heute Linde plc,
80.000 Mitarbeiter, 28 Mrd. Umsatz

3.5.3. Adiabatische Volumenarbeit



Siméon Denis Poisson (1781 - 1840) Physiker und Mathematiker