

Chemische Thermodynamik

Kapitel 1: Grundlagen

16. Oktober 2019

Gliederung

- 1 **Einleitung**
 - System und Parameter
 - Besonderheit thermodynamischer Systeme
- 2 **Mechanik**
 - Kräfte
 - Arbeit
- 3 **Thermodynamische Systeme**
 - Druck und mechanisches Gleichgewicht
 - Gase komprimieren und expandieren
 - Quasistatische Prozesse
- 4 **Reversible Prozesse und Arbeitsspeicher**
 - Reversibler Arbeitsspeicher
 - Reversible und Irreversible Prozesse
 - Arbeit und Wärme

Marcus Elstner
Institut für Physikalische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie
Wintersemester 2018/2019

Vorlesung Physikalische Chemie I(A)

Systeme und Parameter

Wie und **warum** finden Prozesse (Veränderungen) statt:

- Wie genau ist ein Prozess definiert? D.h., man benötigt bestimmte Maße, diesen zu beschreiben,

- **Qualitativ:** z.B. Farbumschlag, 'herunterfallen', Wachstum,
- **Quantitativ:** Benötigt quantitative Maße: x , v , p , T , V

D.h., man muß einen Prozess in ein **Referenzsystem** bringen, das Beschreibungen möglich macht:

- Definition der **Systeme**, Abgrenzung gegen die Umwelt
 - Einführung von Parametern zur quantitativen Beschreibung.
- Was genau ist der **Grund** (Ursache) der Veränderung?
Mechanik: Energie (-Minimierung)
Thermodynamik: Entropie

Phänomene und Prozesse der Chemischen Thermodynamik

- Mischen
- Chemische Reaktionen
- Phasenübergänge

Anwendung: **Elektrochemie**

Achtung: was ist eine Erklärung?

Die Frage nach der Ursache.

- Das System verhält sich so, **weil** die Energie/Entropie minimal/maximal wird!
- Hmm: ist es die **Energie**, die die System 'antreibt'?
 - Was genau ist der Typ der Erklärung, wie wird erklärt?
 - Was genau ist die Ursache? **Gibt es** Entropie (Energie) in der Welt? Wie sieht das dann aus? Wie ein 'unsichtbares Fluid'?

Achtung: was ist eine Erklärung?

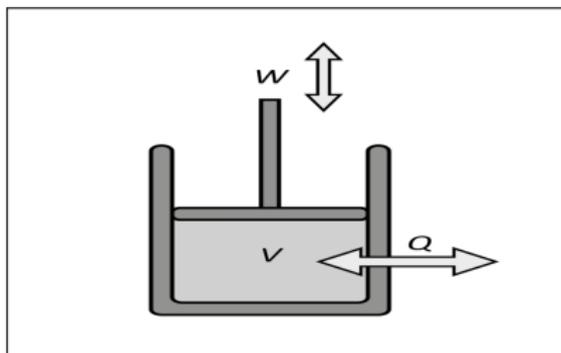
Oder: Energie/Entropie sind **Maße**, die:

- eine **einheitliche Beschreibung** erlauben.
- Aber sie sind nicht unbedingt 'Dinge in der Welt', die die Prozesse 'antreiben'.
- Beschreibung \leftrightarrow Erklärung = Vereinheitlichung der Beschreibung.

Abstrakte Begriffe: Temperatur, Energie, Entropie. Sind eher Maße wie 'Länge (Meter), die es erlauben, Prozesse 'zu vermessen'.

Maße bewirken nichts (Ursache, Erklärung), sie erlauben eine **Beschreibung**.

Dies sind nicht rein theoretische Überlegungen, sie sollen beim Lernen helfen und auf bestimmte Verständnisschwierigkeiten hinweisen!



- Sie können Arbeit leisten bei Erwärmung.
- Arbeit kann Wärme erzeugen.

Das ist in der Mechanik nicht enthalten: die Mechanik betrachtet z.B. eine idealisierte Feder, die Kraft ist unabhängig vom Wärmezustand, Arbeit durch Wärmeausdehnung wird nicht berücksichtigt:

Das ist das Feld der Thermodynamik!

Besonderheit thermodynamischer Prozesse

- Erwärmung \leftrightarrow Arbeit

In der Mechanik spielt die Wärme keine Rolle:

- eine Feder hat die gleiche Federhärte k temperaturunabhängig!
- Bzw. dies ist die Näherung der Mechanik: T-Effekte vernachlässigbar!
- Wärme ist Energieform.
- **Ursache der Veränderung: Nicht die Energie! (Entropie).**

Definition thermodynamischer Systeme:

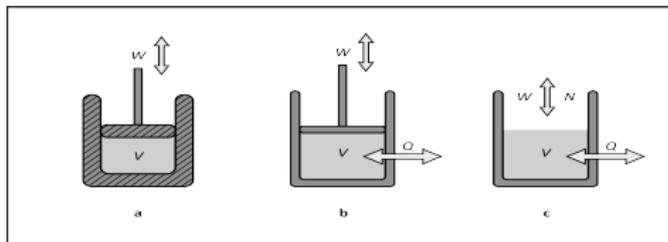


Abbildung: (a) Isoliert (adiabatisch) (b) geschlossen (diatherme Wand)
(c) offen.

Was ist Erwärmen?

D.h., wie geht das? Z.B. in Sonne halten, über Feuer halten.

Was ist Maß für Erwärmung? T ...noch zu definieren.

Was ist Maß für Wärme? Q ... noch zu definieren!

Kraft und Arbeit

Die Thermodynamik knüpft direkt an die Mechanik an:

- Kraft und Arbeit
- Energie

Ausgangspunkt ist die Beschreibung von Wärmekraftmaschinen

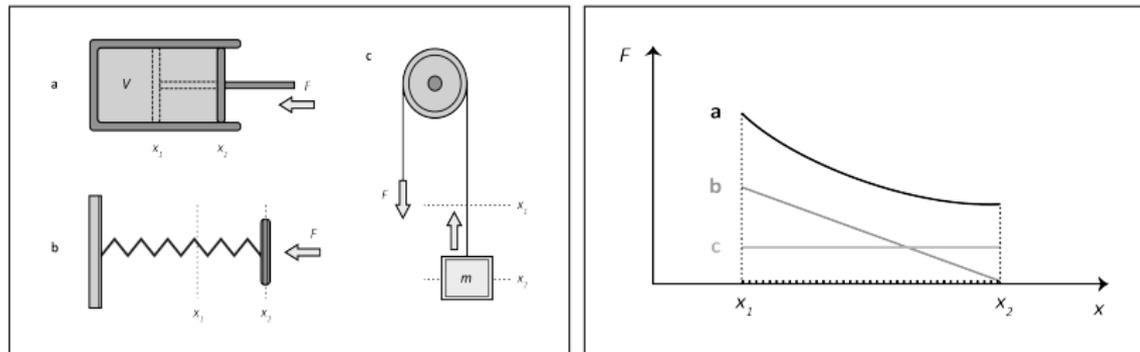
→ TD Systeme brauchen dann neue Begriffe: T, U, S
(Temperatur, innere Energie, Entropie)

Diese sind dann ebenso zentral für chemische Fragestellungen.

D.h., erst wir genereller TD Formalismus entwickelt

Dann Übertragung auf chemische Probleme: **Chemische Thermodynamik**

Kraft vs. Weg bei



(b) Komprimieren einer Stahlfeder: $F = k * x$

(c) Heben eines Gewichts $F = m * g$

(a) Komprimieren eines Gases im geschlossenen Kolben $F \sim \frac{1}{x}$

Kraftformeln muss man empirisch finden.

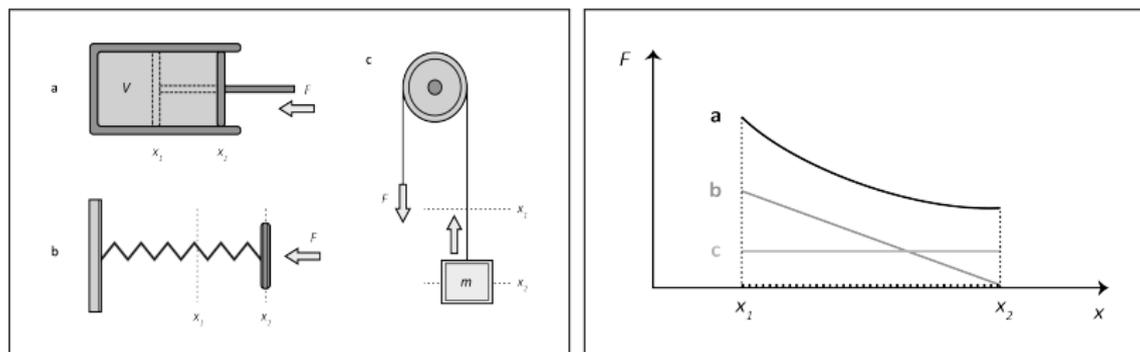
Die **Arbeit** W ist in der Mechanik definiert als ‚Kraft · Weg‘:

$$\Delta W = F \cdot \Delta x.$$

Im Allgemeinen wird die Kraft vom Weg abhängen, d. h. sie ist eine Funktion $F(x)$. Dann muss man die Kraft entlang des Weges integrieren:

$$\Delta W = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx.$$

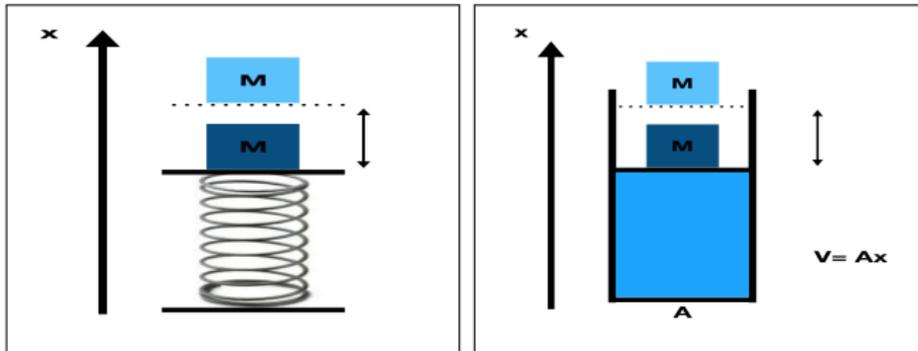
Die Arbeit ist also die Fläche unter der Kraftkurve.



$$\Delta W = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx, \quad \Delta x = x_2 - x_1$$

- $\Delta W = m \cdot g \cdot \Delta x$
- $\Delta W = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx = \int_{x_1}^{x_2} kx dx = 0.5kx_2^2 - 0.5kx_1^2.$

Was ist die Kraft im TD-System?

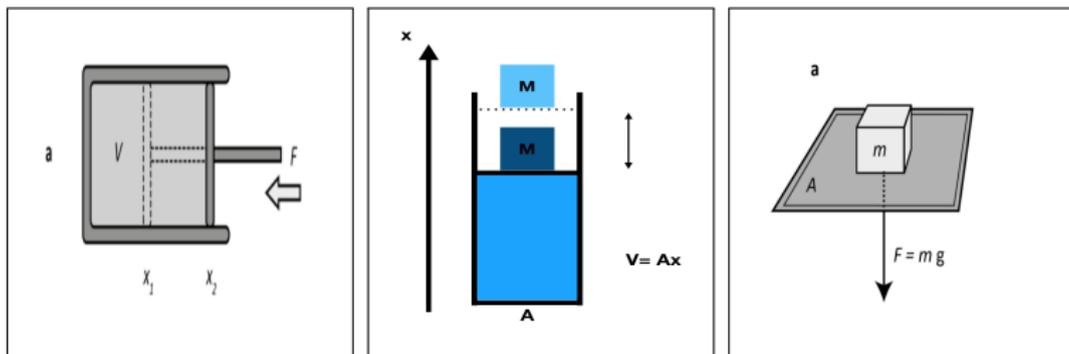


- Bei der Feder kennen wir die Kraft, die die **Feder** ausübt:
 $F = kx$
- Beim Gas haben wir keine Ahnung: daher berechnen wir die Kraft des Gases über eine **äußere Kraft** $F_a = F_i$

F_i ist die 'innere Kraft' die das Gas auf den Kolben ausübt, wie die Feder!

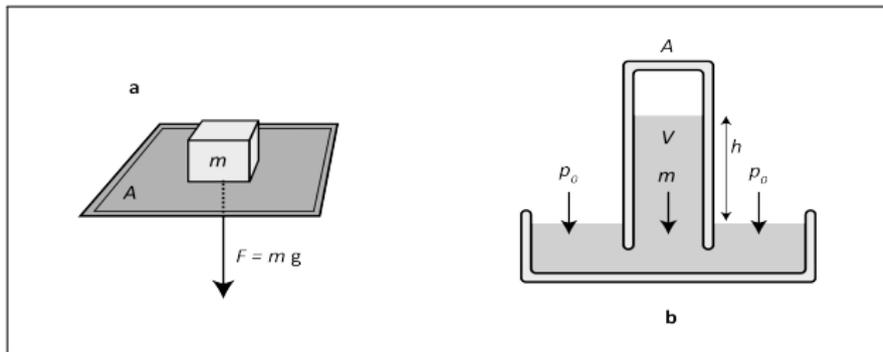
Was ist die Kraft im TD-System?

Wir kennen nun die Kraft, die auf die **Fläche A** wirkt:



- **Druck** ist definiert als Kraft pro Fläche: $p = \frac{F}{A}$
- Damit ordnen wir dem Gas einen Druck p zu, definiert über die **äußere Kraft** F_a .

Beispiel: Luftdruck messen

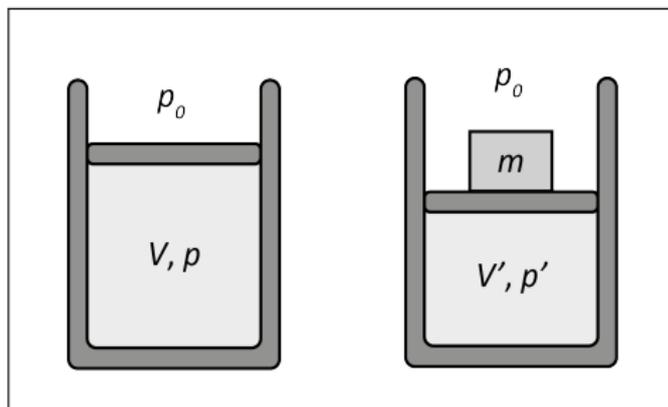


Luftdruck: Daher muss die Luft der Umgebung einen Druck ausüben.

*Gewichtskraft der Wassersäule ($m = \rho * V$) wird durch Luftdruck kompensiert!*

Druck in einem Gaskolben: über Kräftegleichgewicht definiert

$$p = \frac{F}{A} \quad p' = p_0 + \frac{F}{A} = p_0 + \frac{m \cdot g}{A}.$$



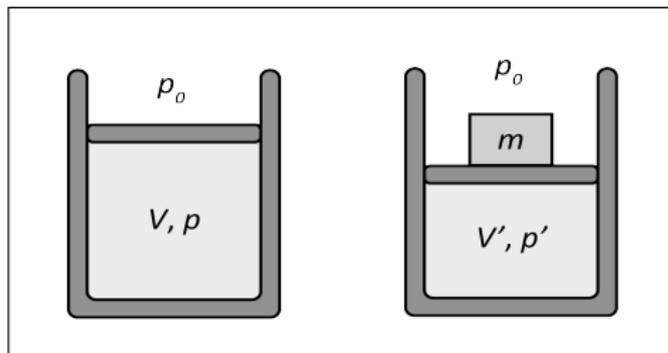
Wichtig: verschiedene Drücke sind durch verschiedene äußere Drücke definiert!

Relaxationszeit und mechanisches Gleichgewicht

Mechanisches Gleichgewicht: Kräftegleichgewicht $F_a = F_i$

$F_a = m * g$: äußere Kraft

$F_i = p * A$: Kraft, die das 'Gas' auf die Kolbenwand ausübt.



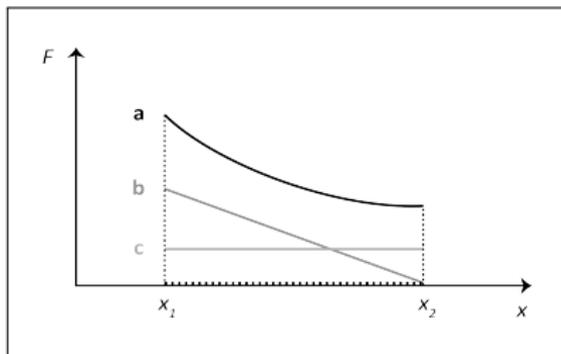
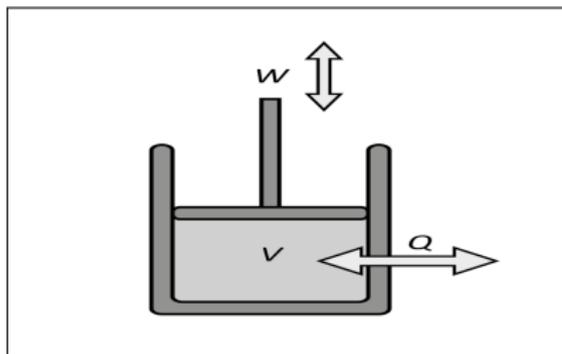
Relaxationszeit: Zeit die zur Einstellung des mechanischen Gleichgewichts benötigt wird.

Zur Berechnung der Arbeit

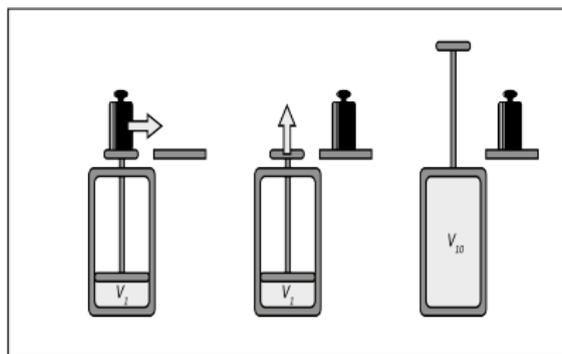
$$\Delta W = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx.$$

brauche ich die Kraft $F(x)$ an jedem Ort x .

Nur so kann man die Fläche unter der Kurve bestimmen!



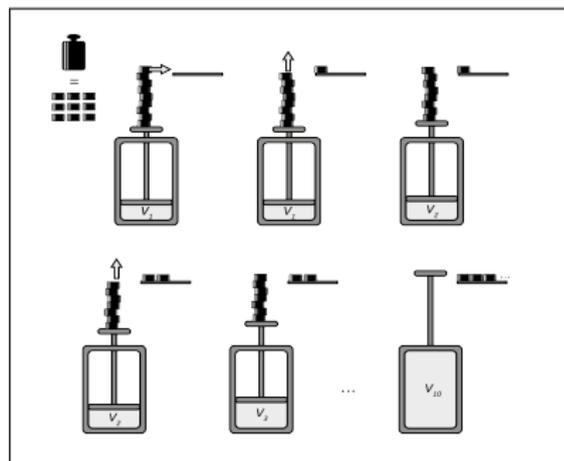
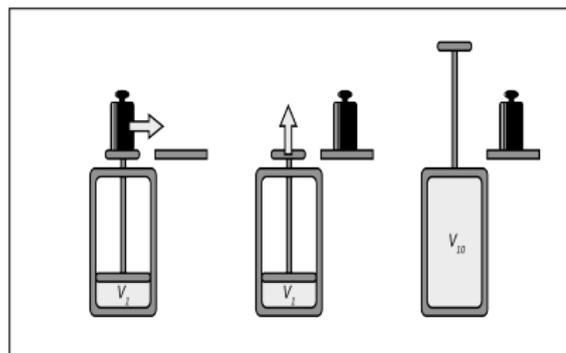
D.h., ein $p(V)$ zu jedem Volumen V



- Was ist die Arbeit? $dW = Fdx = pdV$
- Was ist der Weg? $V_1 \rightarrow V_{10}$
- Was ist der Druck $p(V)$ entlang des Weges?

Problem der Relaxation:

- $p(V)$ gar nicht definiert entlang der Expansion in einem Schritt! Nur an V_1 und V_{10}



Problem der Relaxation:

$p(V)$ gar nicht definiert entlang der Expansion in einem Schritt!

Nur an V_1 und V_{10}

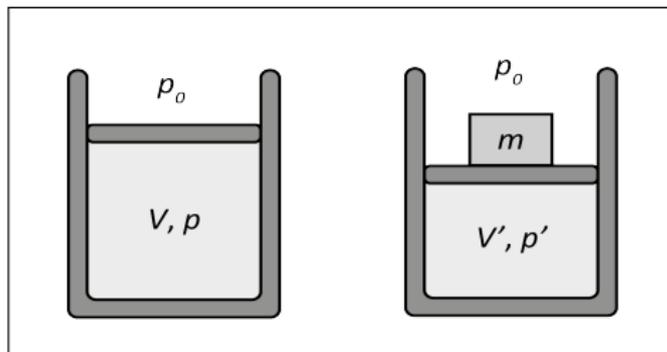
$p(V)$ nur für die Volumina $V_1, V_2 \dots V_{10}$

Erinnerung

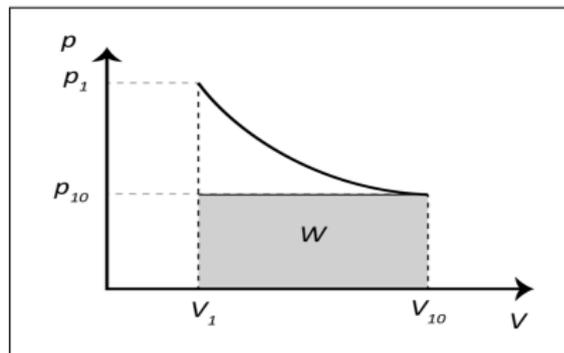
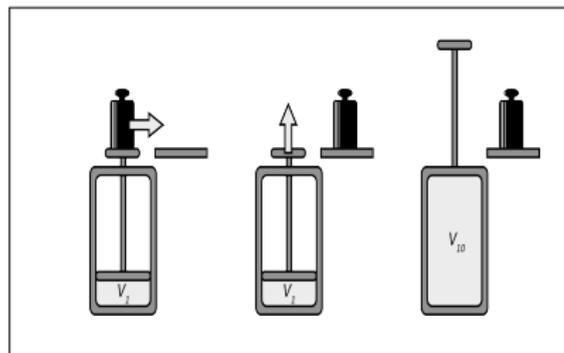
Mechanisches Gleichgewicht: Kräftegleichgewicht $F_a = F_i$

$F_a = m * g$: äußere Kraft

$F_i = p * A$: Kraft, die das 'Gas' auf die Kolbenwand ausübt.



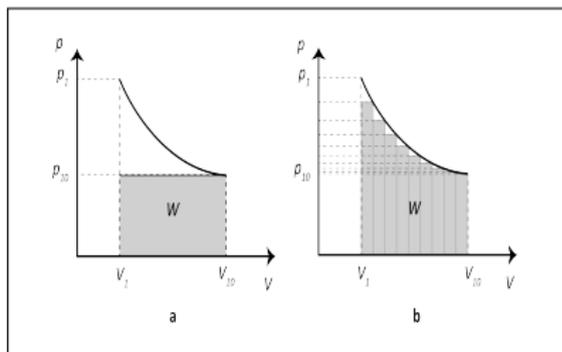
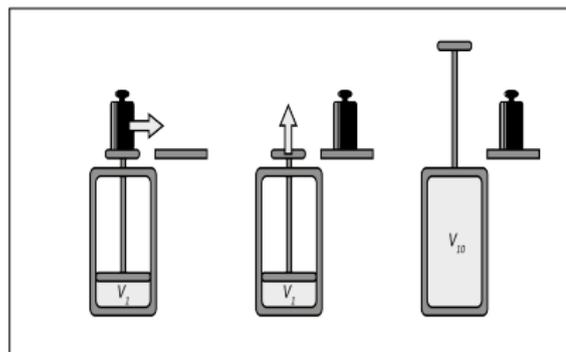
Relaxationszeit: Zeit die zur Einstellung des mechanischen Gleichgewichts benötigt wird.



Für das Ausgangsvolumen V_1 hat man einen Druck p_1 . Das **mechanische Gleichgewicht** in diesem Zustand ist durch das **Kräftegleichgewicht**

$$p_1 A = F_i = F_a = (M + M_K)g, \quad p_{10} A = F_i = F_a = M_K g.$$

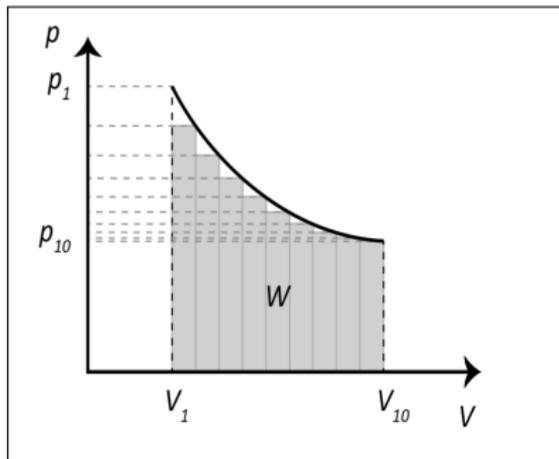
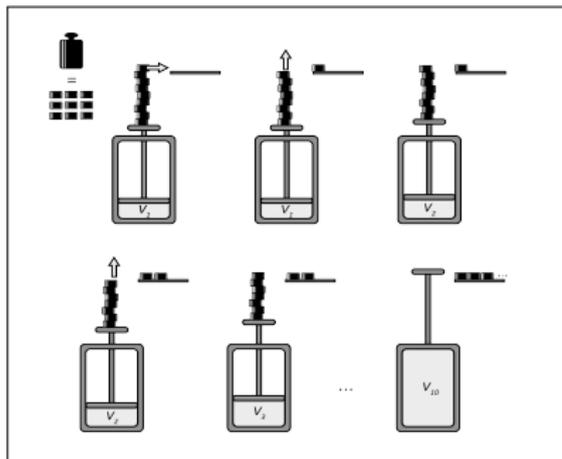
Aber F_i steht entlang des Weges nicht zur Verfügung

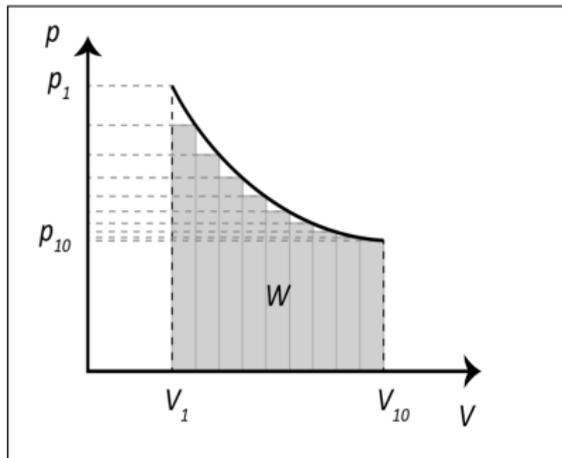
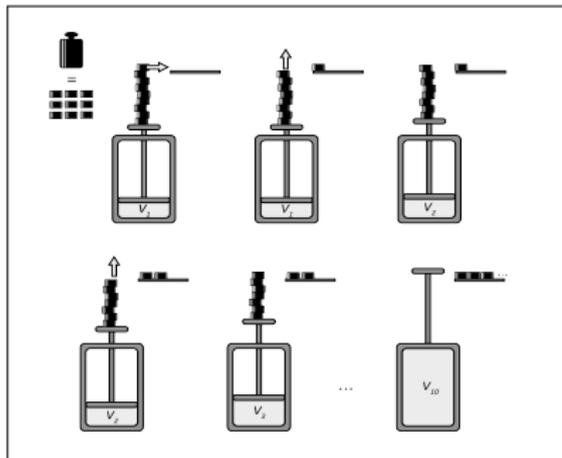


Aber F_i steht entlang des Weges nicht zur Verfügung, daher berechnen wir die Arbeit über F_a , Die Arbeit ist dann nur durch das Heben des Kolbens gegeben:

$$\Delta W = F_a dx = (M_K)g \Delta V / A$$

Analog mit 9 Gewichten: auch hier ist F_i nur für die 10 Punkte definiert, aber nicht über den ganzen Prozess.





Betrachte Grenzprozess: ∞ viele Gewichte

- Dies ist die maximale Arbeit, die man dem Gas entnehmen kann.
- Aber nun ist dieser Prozess ' ∞ ' langsam; es ist eigentlich kein realer Prozess.

Man nennt diesen Grenzprozess einen **quasistatischen Prozess**, aber nur hier kann man die Arbeit über F_i berechnen.

Da dieser Prozess bei ∞ vielen Gewichten auch unendlich lange dauert ist eigentlich ist keine Bewegung mehr involviert, der Prozess wird **quasi-statisch** genannt.

- Diese Prozesse sind an jedem Punkt in einem mechanischen Gleichgewicht, sie werden sich nicht von alleine von dort wegbewegen. Damit sind diese Prozesse einfach eine Summe von Gleichgewichtszuständen, kein realer Prozess wird genau so ablaufen.
- Natürlich ist dies eine Idealisierung, wie die Reibungsfreiheit in der Mechanik. Aber diese Idealisierung ist zentral für die Berechnung der Arbeit.

Wichtig

Bei einer Kompression/Expansion ändern sich p und V , man nennt dies eine **Zustandsänderung** oder einen **thermodynamischen Prozess**.

p hängt von V ab, man kann den Druck nun auch als Funktion $p(V)$ schreiben. $p(V)$ ist nun offensichtlich nur für eine quasistatische Prozessführung definiert, d.h. für das obige Vorgehen mit ∞ vielen Gewichten.

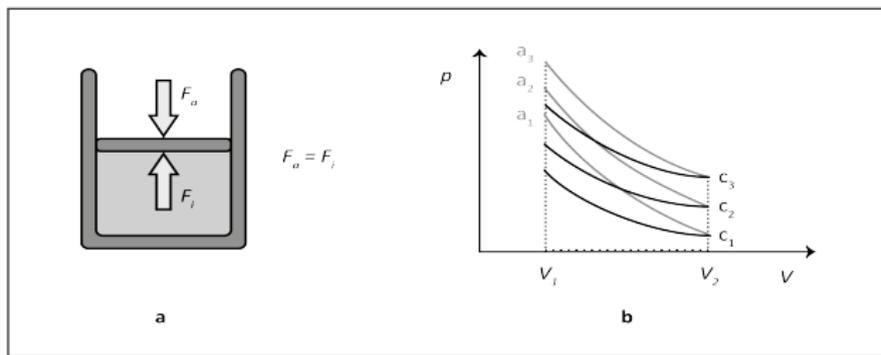
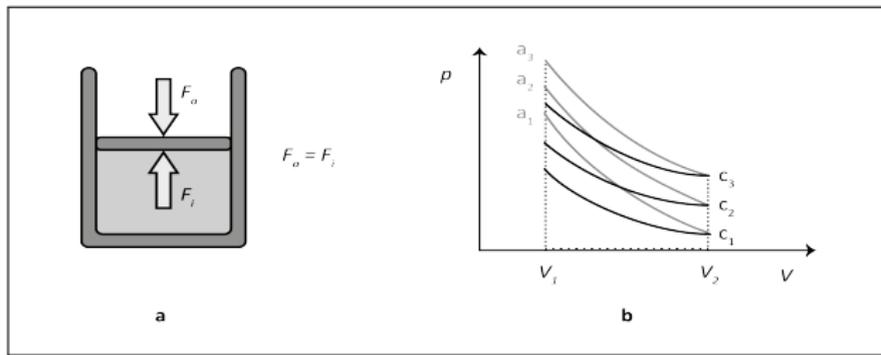


Abbildung: (a) Kräftegleichgewicht und (b) p - V Diagramme für eine quasistatische Kompression eines Gases im geschlossenen und isolierten Zylinder

Entlang eines quasistatischen Prozesses stellt sich der Druck p entsprechend der auf den Kolben einwirkenden Kraft ein, es gilt

$$F_a = -F_i = -p \cdot A. \quad (1)$$

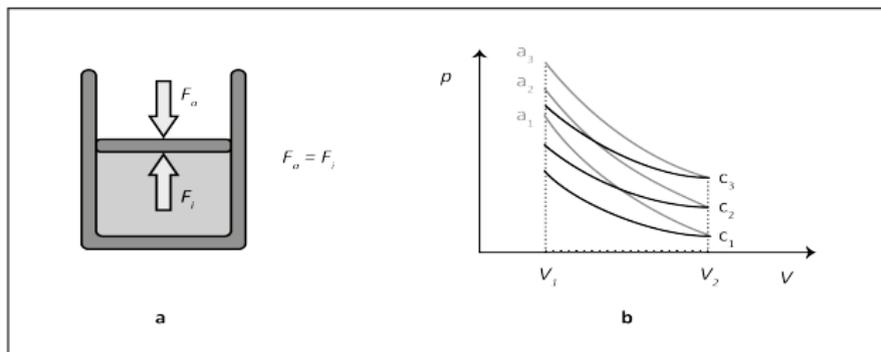


Entlang des Kompressionsweges ist damit die von außen verrichtete Arbeit gegengleich der Arbeit des Kolbens am Gas:

$$\int_1^2 F_a dx = - \int_1^2 F_i dx = - \int_1^2 p \cdot A dx = - \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

Wir integrieren $p(V)dV$ entlang des Volumens, für jedes V muss ein Wert von $p(V)$ vorliegen, was nur für die quasistatischen Prozesse der Fall ist.

Stark verdünnte Gase: ideale Gase

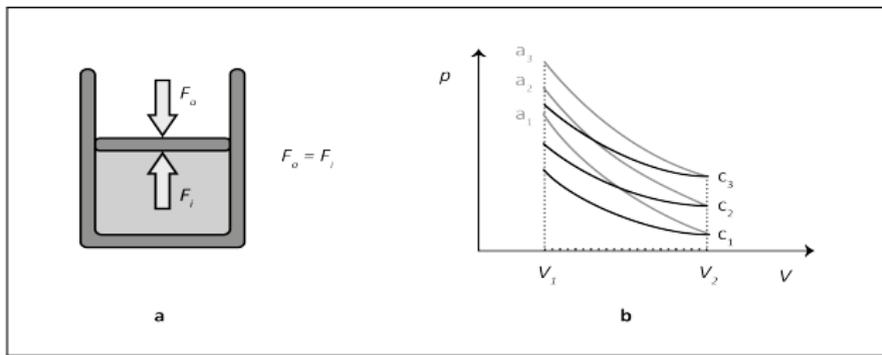


Hier findet man im geschlossenen Zylinder experimentell das **Gesetz von Boyle-Mariotte**

$$p \cdot V = c, \quad (2)$$

in einen **adiabatisch isolierten** Zylinder findet man

$$p \cdot V^\kappa = a. \quad (3)$$



Z.B. im geschlossenen Zylinder ($p \cdot V = F \cdot x = c$): $F = \frac{c}{x}$

$$\Delta W = - \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx = -c \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x}. \quad (4)$$

Die Arbeit hängt also von der Wahl des Systems (geschlossen, isoliert) ab.

Die Arbeit ist durch die Fläche unter der Kurve gegeben.

Wir brauchen noch a und c!

Wichtig

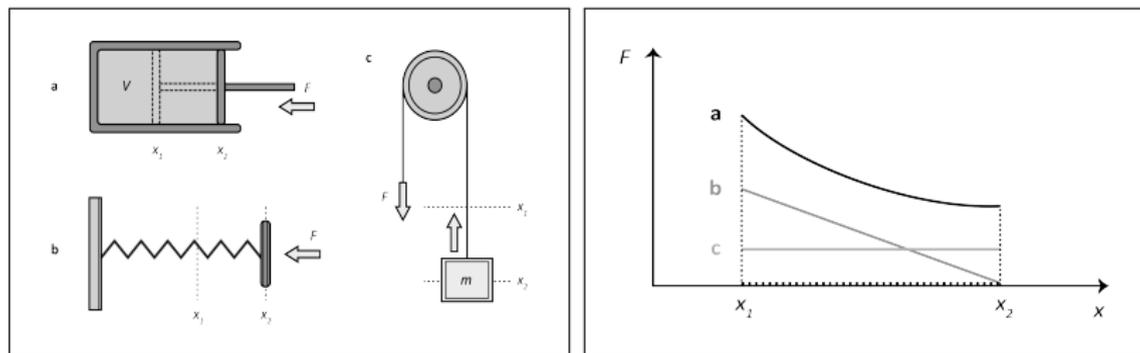
Für quasistatische Prozesse (QS)

- kann man den Prozess in einem p - V -Diagramm durch Kurven darstellen. Für schnelle Prozesse ist der Druck p nicht für jedes V definiert, man kann sie damit nicht durch eine Kurve darstellen, und damit ist die Arbeit nicht mehr durch eine Fläche unter einer p - V -Kurve gegeben.
- läßt sich die Arbeit über den Druck $p(V)$ durch Integration berechnen. Man muss nicht mehr die äußere Kraft zur Bestimmung der Arbeit verwenden.

Konvention

Es hat sich folgende Vorzeichenkonvention etabliert, die im Folgenden verwendet wird:

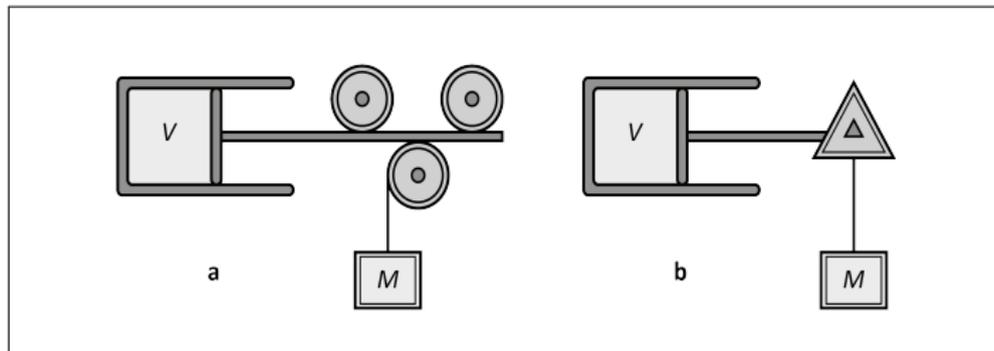
- $\Delta W > 0$, wenn **am** System Arbeit geleistet wird.
- $\Delta W < 0$, wenn **vom** System Arbeit geleistet wird.



Um einen QS-Prozess zu gewährleisten, müssen wir ∞ -viele Gewichte auflegen, wie kann man das realisieren?

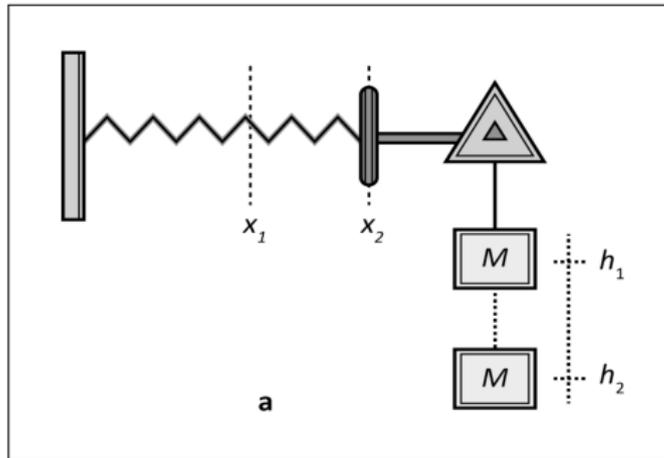
- Gewicht, Feder und Kolben haben unterschiedlichen Verlauf der Kraft $F(x)$.
- D.h., man kann nicht Kolben direkt an Gewicht/Feder koppeln.

Kopplung z.B. an Gewicht:



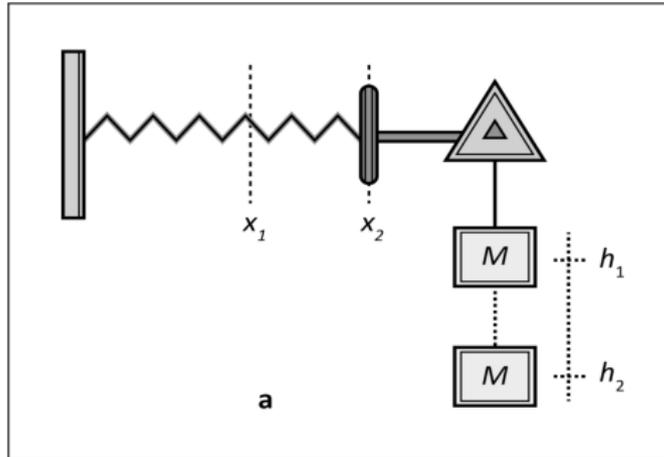
- Vorrichtung (a) gibt kein Kräftegleichgewicht für alle x ! $F(x)$ ändert sich bei Kolben, nicht beim Gewicht.
- Konstruierte Maschine (b), mit einem Getriebe, sodass immer Kräftegleichgewicht vorliegt!

Diese Maschine wandelt Arbeit vollständig um!



Da entlang von x immer $F_{Feder} = F_{Gewicht}$ gilt, wird z.B. die Arbeit durch Absenken des Gewichts **vollständig** in die Kompression der Feder umgewandelt! Und umgekehrt!

Reversibel = umkehrbar!



Dieser Prozess ist **reversibel**: Arbeit beim Senken des Gewichts wird in Federdehnung **vollständig** umgesetzt. Und umgekehrt!

Feder + Maschine = **reversibler Arbeitsspeicher**

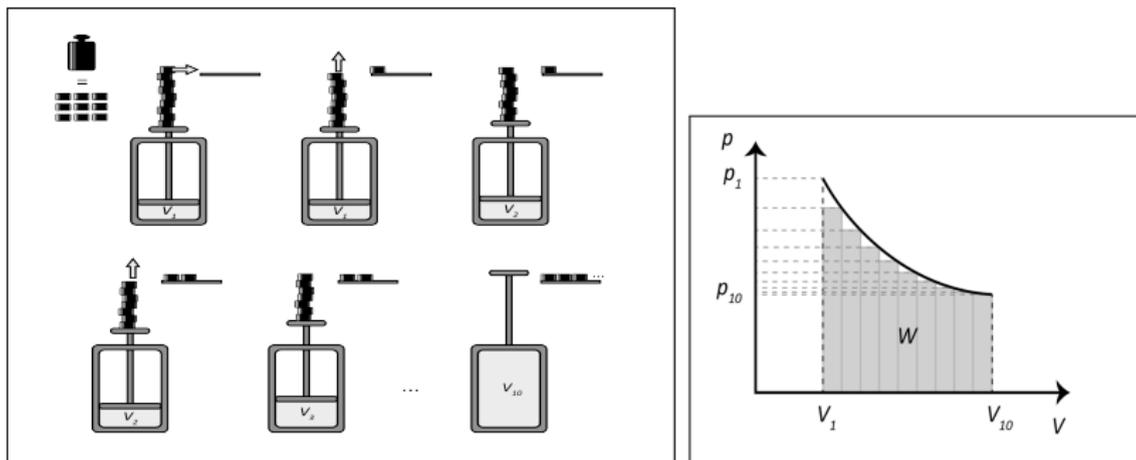


Abbildung: Arbeit für die Expansion mit 9 Gewichten.

Zeichnen Sie den Prozess für die Umkehrung; vergleichen Sie die Arbeiten!

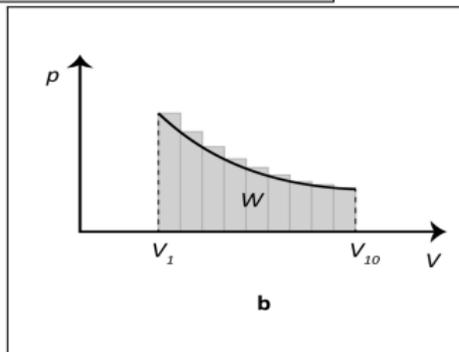
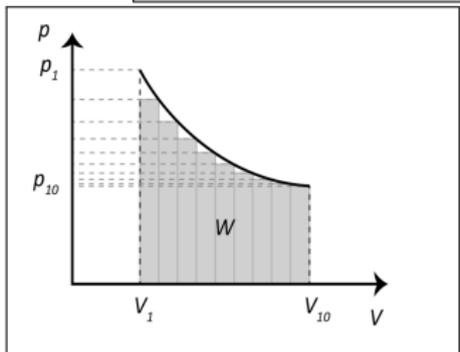
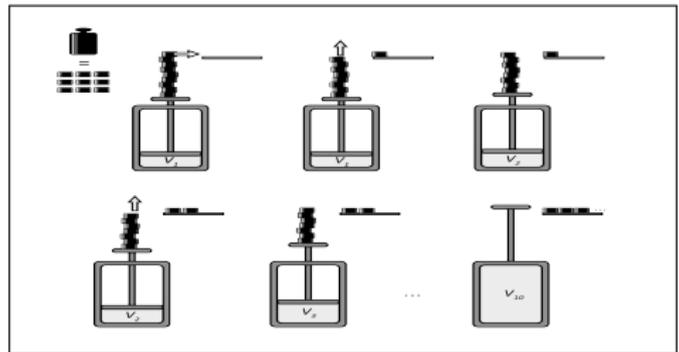


Abbildung: Arbeit für die Umkehrung der Expansion mit 9 Gewichten.

Wichtig

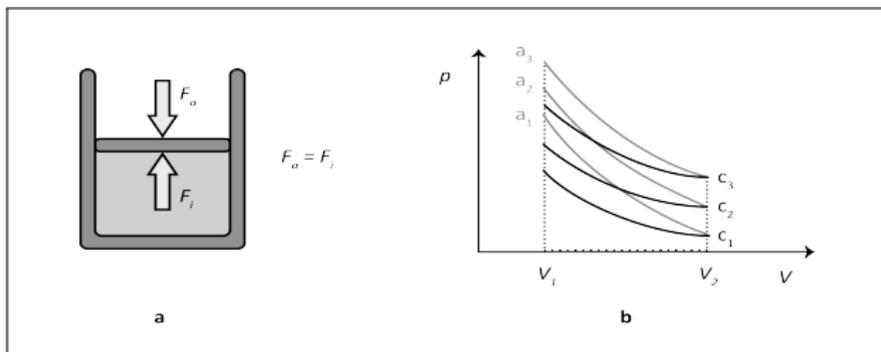
Ein Prozess ist **reversibel**, wenn er umgekehrt werden kann, ohne dass zusätzlich Arbeit von außen aufgewendet werden muss.

Wichtig

Bei einem **irreversiblen Prozess** wird somit nicht die Arbeit gespeichert, die zur Umkehrung des Prozesses aufzuwenden ist. Wenn man diesen Prozess umkehren möchte, müsste man von außen Arbeit zuführen, anders als bei der Feder.

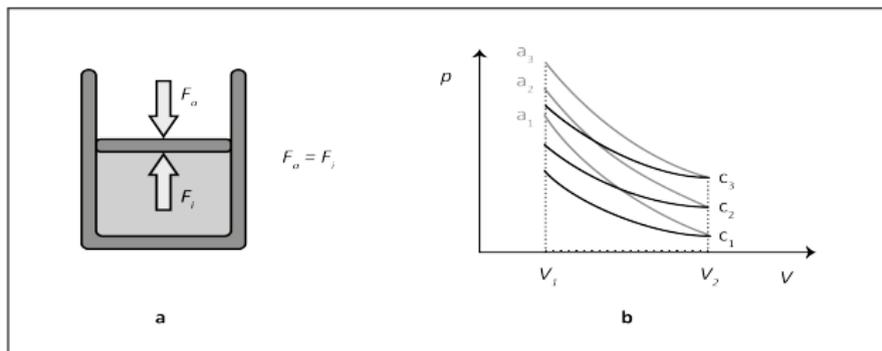
Spontane Prozesse: Die Prozesse mit einem oder neun Gewichten verlaufen schnell und spontan, jeweils nach Entfernen der Gewichte. Wenn ein Prozess schnell/spontan verläuft, kann offensichtlich nicht die maximal leistbare Arbeit abgegeben werden. Ein Teil dieser maximal leistbaren Arbeit ‚verpufft‘ dabei. Im Gegensatz dazu sind reversible Prozesse nicht spontan, sie sind eine Reihe von Gleichgewichtszuständen.

Deshalb werden wir im Folgenden nur solche Prozesse untersuchen, bei denen der Gaskolben an einen reversiblen Arbeitsspeicher gekoppelt ist. Dadurch sind die Prozesse reversibel, der Druck $p(V)$ ist immer definiert und die Prozesse lassen sich als Kurven in einem p - V -Diagramm einzeichnen.



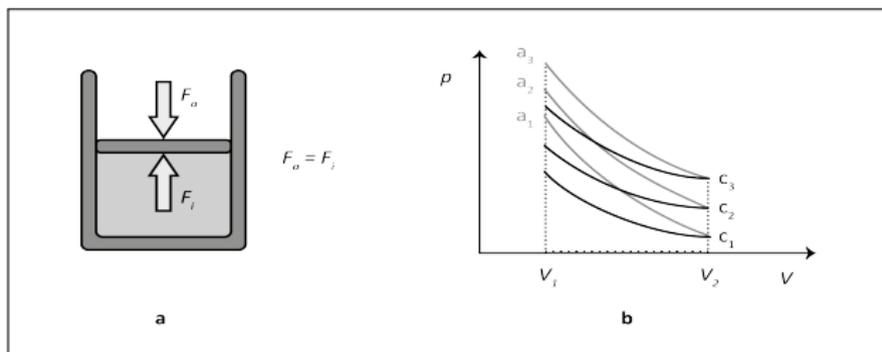
- Die Kurven unterscheiden sich durch den Druck bei einem bestimmten Volumen, dies ist durch die Konstanten a' und c' ausgedrückt.
- Offensichtlich hängt der Druck, und damit die Kraft, auch noch von dem 'Wärmezustand' des Gases ab, wir wollen das vorläufig so schreiben:

$$p(V, c).$$



Die Arbeit hängt vom Weg ab: betrachte

- V_2 auf der Kurve a_2 bis Sie die Kurve c_3 schneiden und folgen c_3 bis zum Volumen V_1 .
- ...



Die geleistete Arbeit (zwischen Zustand 1 und 2) bezeichnen wir daher mit ΔW . Wenn wir aber das Δ infinitesimal klein machen, wollen wir es NICHT mit dW bezeichnen, sondern wir werden im Folgenden einen differentiellen Arbeitsübertrag mit

$$\delta W = -p dV$$

bezeichnen. Dies machen wir um anzuzeigen, dass die Arbeit nicht von einem Zustand (p, V) abhängt, sondern von der Zustandsänderung.