

Chemische Thermodynamik

Kapitel 4a: Thermodynamische Prozesse 1

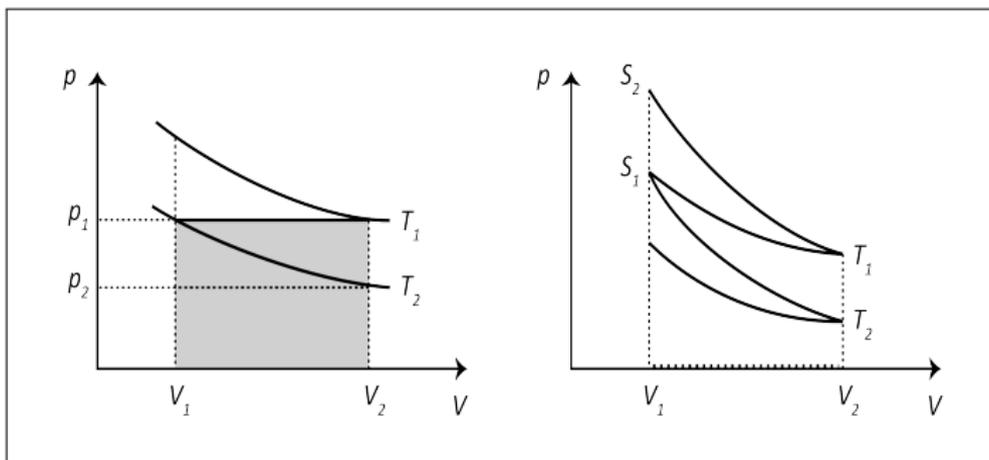
18. Oktober 2019

Gliederung

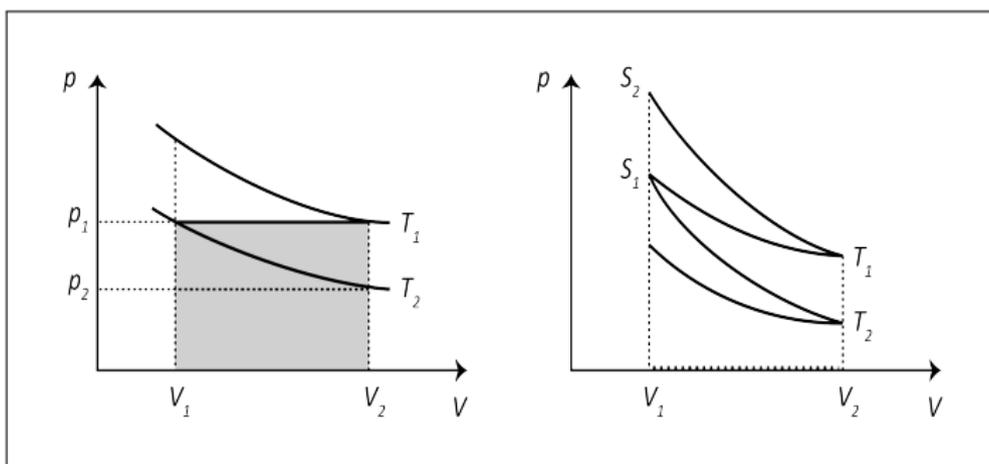
- 1 Einfache Zustandsänderungen
 - Isochore Zustandsänderungen
 - Isobare Zustandsänderungen

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

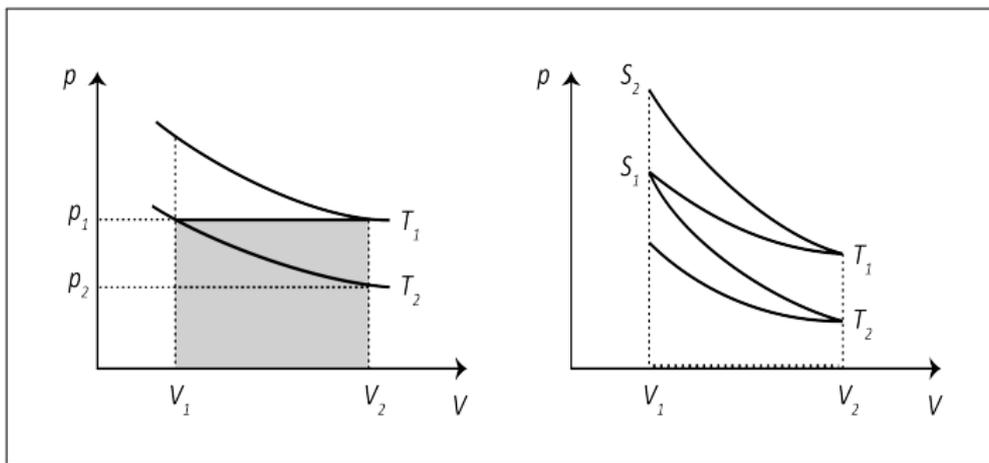
Vorlesung Physikalische Chemie I(A)



- Einfaches System mit Arbeitskoordinate V , diatherme oder adiabatische Wand.
- Die Zustandsänderungen sollen quasistatisch erfolgen, d.h., die Prozesse sollen so langsam stattfinden, dass T und p entlang des Prozesses definiert sind (reversibler Arbeitsspeicher).
- Dann kann der Prozess als eine Kurve in einem p - V Diagramm eingetragen werden.



- Es kann Wärme ΔQ mit der Umgebung ausgetauscht werden, dann ist die Wand diatherm, für $\Delta Q = 0$ ist die Wand adiabatisch.
- Die Arbeit ΔW kann für diese quasistatischen Prozesse durch die Fläche unter der Kurve zwischen zwei Punkten im Zustandsraum dargestellt werden.



Mit Hilfe des ersten Hauptsatzes kann man entlang dieser Zustandsänderungen die Größen ΔU , ΔQ und ΔW berechnen. Explizit geht dies mit dem Modell des idealen Gases auf recht einfache Weise.

- Bei **isochoren** Zustandsänderungen bleibt das Volumen konstant, die innere Energie kann über die Zufuhr von Arbeit, wie in Kap 3 durch Rühren, geschehen.
- Über das **Wärmeäquivalent** ist es gelungen, Wärmemengen quantitativ darzustellen.
- Die isochore Zustandsänderung kann daher auch durch Zufuhr einer Wärmemenge ΔQ durch eine diatherme Wand erfolgen.

Mit der Wärmekapazität c_V erhält man

$$\Delta U = \Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} c_V(T) dT. \quad (1)$$

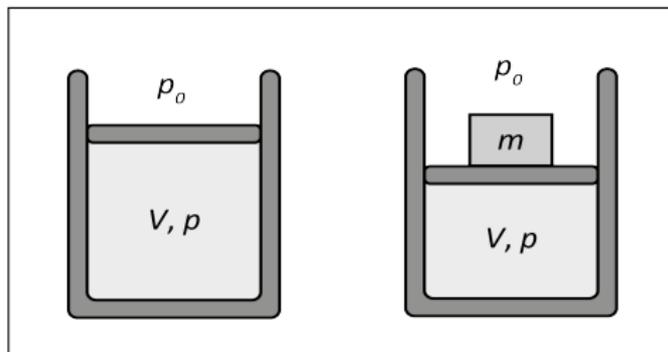
Dieser Prozess muss **quasistatisch** geführt werden, d.h., die Erwärmung verläuft als Grenzprozess unendlich langsam.

Nur so ist garantiert, dass entlang des Prozesses die Temperatur definiert ist und man die Integration ausführen kann.

Die quasistatische isochore Zustandsänderung kann dann durch eine senkrechte Linie im p-V Diagramm repräsentiert werden. In Kap. 3 haben wir den Prozess verwendet um die innere Energie des einatomigen idealen Gases zu berechnen,

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1).$$

Bei der **isobaren** Zustandsänderung folgt der Prozess dem Pfad mit konstantem Druck. Wenn man die Systeme erwärmt, dann wird sich das Volumen gegen den Außendruck bzw. gegen die Summe aus Außendruck und Schwerkraft des Gewichts ausdehnen, der Druck p im Volumen bleibt jedoch gleich.



Für die Isobare lautet der erste Hauptsatz :

$$dU = -pdV + \delta Q,$$

d.h.

$$\Delta U + p\Delta V = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = \Delta Q \quad (2)$$

Offensichtlich ist die Funktion

$$H = U + pV, \quad (3)$$

Enthalpie genannt, eine Zustandsfunktion, da U , p und V Zustandsfunktionen sind.

Das vollständige Differential ist

$$dH = dU + d(pV) = \delta Q - pdV + pdV + Vdp = \delta Q + Vdp. \quad (4)$$

Wenn man nun durch dT teilt findet man für die Isobare mit $dp = 0$

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = c_p. \quad (5)$$

Die Temperaturänderung bei konstantem Volumen wird durch c_V beschrieben, die bei konstantem Druck durch die Wärmekapazität c_p .

Mit der idealen Gasgleichung entlang der Isobaren $p\Delta V = nR\Delta T$,

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q \quad \rightarrow \quad c_V \Delta T = -nR\Delta T + c_p \Delta T$$

erhält man

$$c_p - c_V = nR,$$

d.h.

$$c_p = nR + c_V = \frac{5}{2}nR. \quad (6)$$

Bedeutung:

In der Chemie betrachten wir Reaktionen bei konstantem Außendruck. Wenn sich bei einer Reaktion oder Phasenumwandlung der Stoff ausdehnt, wird Arbeit gegen den Außendruck verrichtet. Diese muss man immer berücksichtigen, deshalb wird in der Chemie die **Enthalpie** H anstatt der inneren Energie U verwendet.

Wenn eine chemische Reaktion Wärme abgibt, ist diese unter isobaren Bedingungen durch $\Delta H = \Delta Q$ gegeben, da die Volumenveränderung bei einer Reaktion berücksichtigt werden muss. Im Gegensatz aber zu den in den nächsten Abschnitten besprochenen isothermen und adiabatischen Zustandsänderungen wird keine weitere **Volumenarbeit** geleistet, die an einen Arbeitsspeicher abgegeben werden könnte, da der Druck konstant gehalten wird, und nicht dazu verwendet wird, weitere Arbeit durch Ausdehnung des Gases zu verrichten.