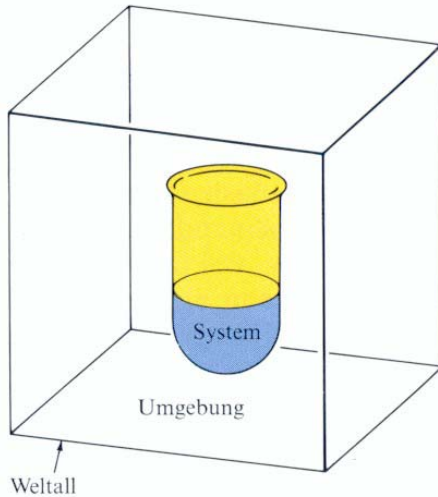


Thermodynamik: Definition von System und Prozess



Unter dem **System** verstehen wir den Teil der Welt, an dem wir interessiert sind. Den Rest bezeichnen wir als Umgebung.

Ein System ist:

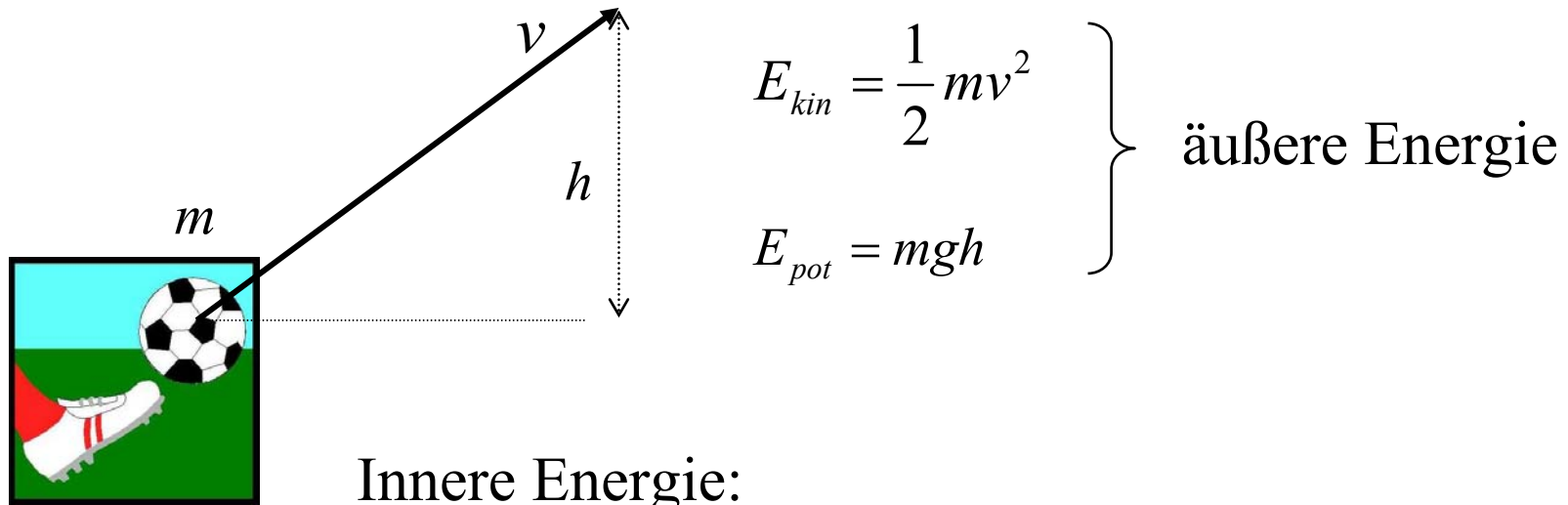
- **abgeschlossen** oder isoliert, wenn weder Energie- noch Stoffaustausch mit der Umgebung möglich ist
- **geschlossen**, wenn Stoffaustausch möglich ist,
- **offen**, wenn Energie- und Stoffaustausch möglich ist.

Prozesse, die man an einem System ausführt, bezeichnet man je nach den Randbedingungen als:

isotherm	konstante Temperatur
isobar	konstanter Druck
isochor	konstantes Volumen
adiabatisch	ohne Wärmeaustausch
reversibel	auf dem selben Weg in System und Umgebung vollständig umkehrbar.

Thermodynamik: die innere Energie U

Definition: **Energie** ist die Fähigkeit, Arbeit zu leisten oder Wärme abzugeben

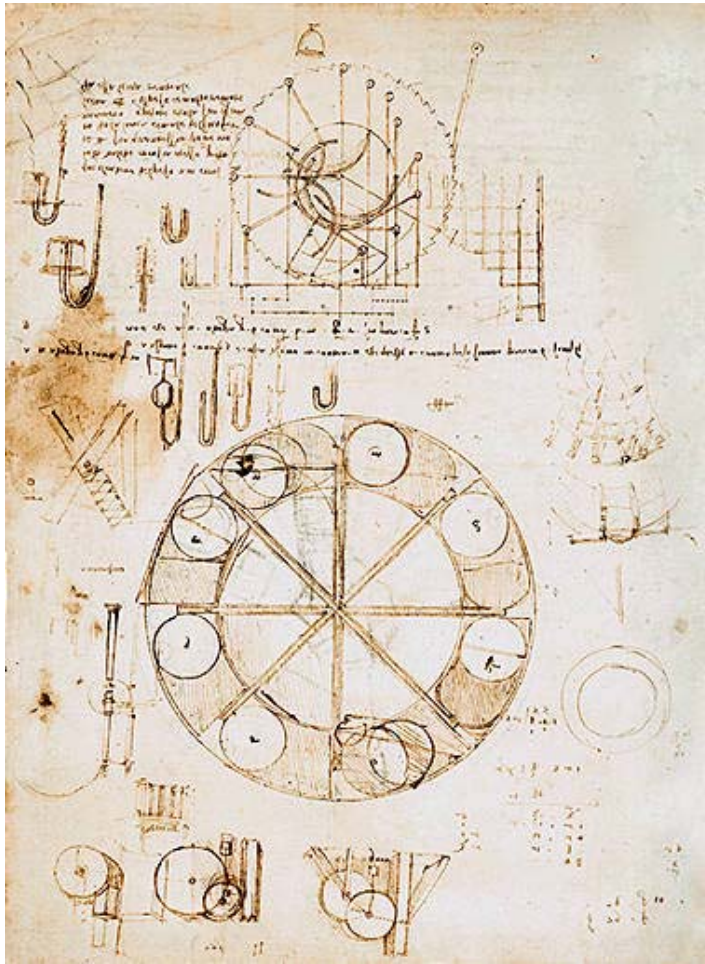


Neben der äußeren Energie enthält das System auch **innere Energie**.

Diese ändert sich, wenn man zum Beispiel:

- die Temperatur ändert (den Fussball erhitzt),
- Stoff zuführt (den Fussball aufpumpt),
- das Volumen ändert (den Ball komprimiert)

Arbeit aus dem Nichts: das Perpetuum Mobile

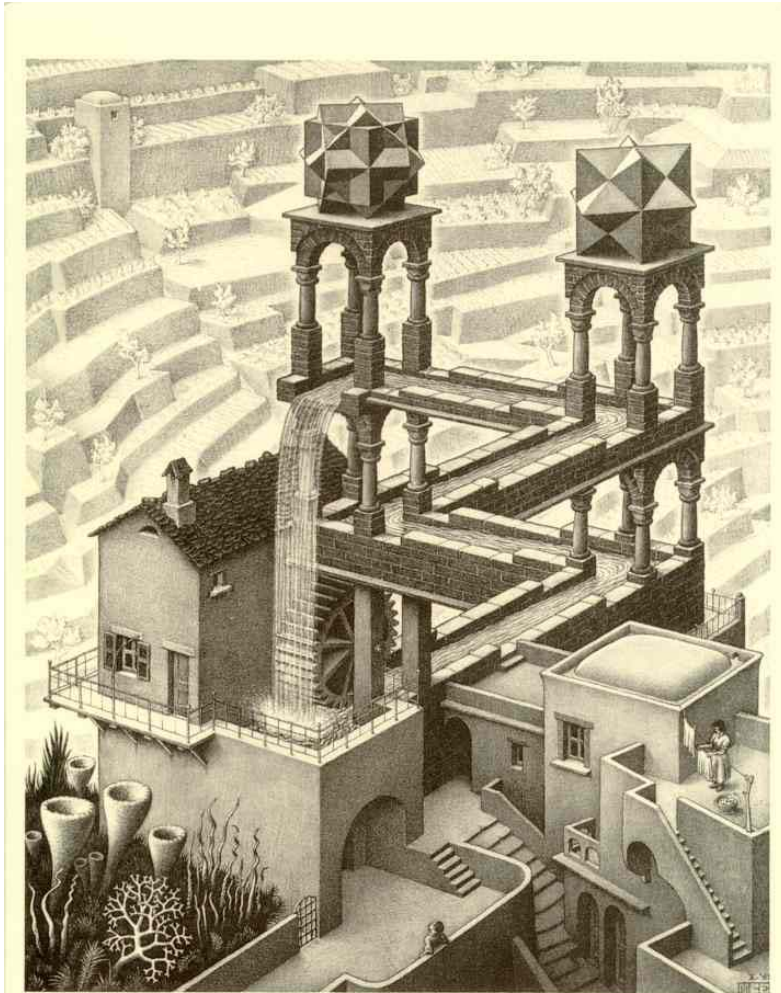


Leonardo da Vinci



Deutsches Museum München

Arbeit aus dem Nichts: das Perpetuum Mobile



M. Escher

Ein Perpetuum Mobile erster Art ist eine Maschine, die sich ohne Zuführung von Energie ewig bewegt und dabei Arbeit leistet.

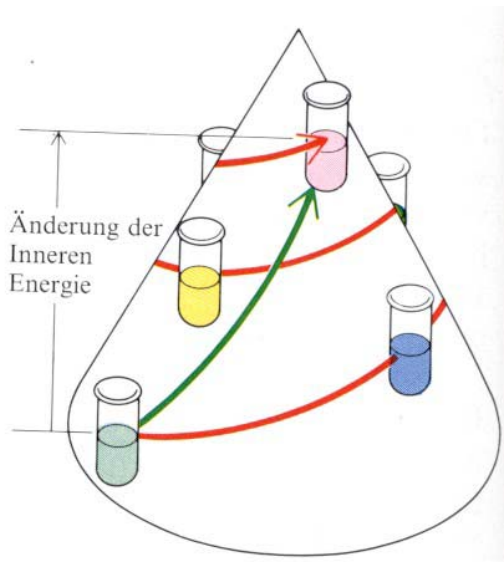
Ein Perpetuum Mobile zweiter Art ist eine Maschine, die Wärme vollständig in Arbeit umwandelt.

Es ist eine Erfahrungstatsache, dass beide Maschinen nicht konstruiert werden können.

Thermodynamik: Der erste Hauptsatz

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik ist die Verallgemeinerung des Energieerhaltungssatzes für chemische Systeme. Folgende Formulierungen sind äquivalent:

- Die innere Energie U ist eine Zustandsfunktion. Ihr Wert hängt nur vom Zustand des Systems ab, nicht vom Weg der Herstellung
- Die innere Energie U eines abgeschlossenen Systems ist konstant
- Man kann kein Perpetuum mobile bauen, also eine Maschine, die Energie aus dem Nichts erzeugt.

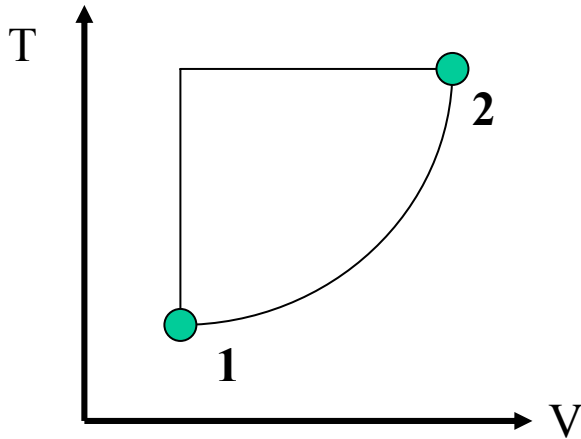


Der Zustand eines Systems wird eindeutig durch Volumen (V), Temperatur (T) und Molzahlen (n_i) festgelegt. Also gilt:

$$U = f(V, T, n_i)$$

Dies nennt man die kalorische Zustandsgleichung

Änderung der inneren Energie: Arbeit und Wärme

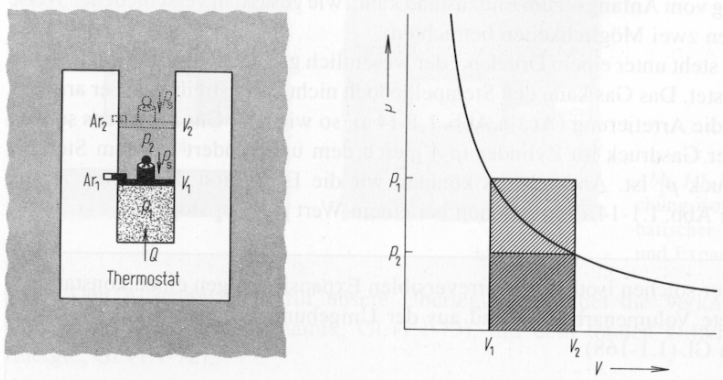


In einem geschlossenen System (kein Stoffaustausch) kann die innere Energie nur durch Wärmezufuhr (Q) oder Arbeit (W) verändert werden.

$$\Delta U = Q + W$$

Während die Änderung der Energie nur von Anfangs- und Endzustand abhängt, hängt die Wärme und die Arbeit vom Weg ab! Wärme und Arbeit sind daher keine Zustandsfunktionen!

Volumenarbeit

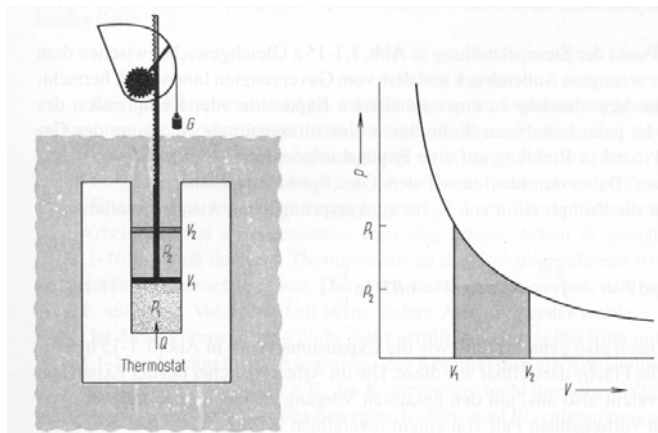


Wenn das System gegen eine äußere Kraft F_{ex} expandiert, leistet es beim Hub des Kolbens um den Betrag ds die Arbeit:

$$dW_{vol} = -F_{ex} ds = -\frac{F_{ex}}{A} A ds = -p_{ex} dV$$

Erfolgt die Expansion gegen einen konstanten Druck, gilt: $W_{vol} = -p_{ex} \Delta V$

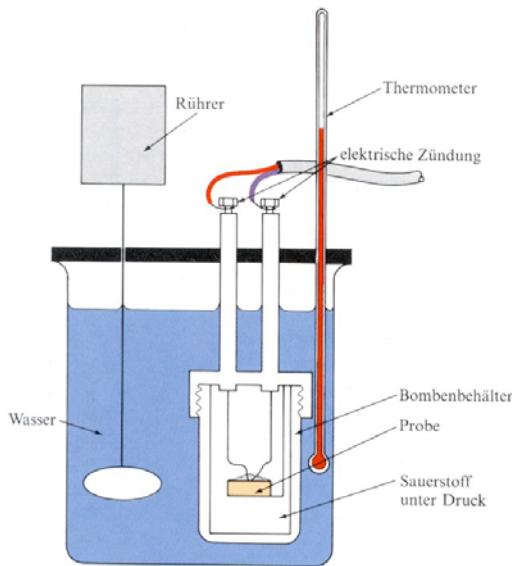
Der Prozess ist **irreversibel**: Für die Kompression muss ein höherer Druck und deshalb mehr Arbeit aufgewandt werden. Beim **reversiblen** Prozess ist der äußere Druck zu jeder Zeit gleich dem inneren Druck:



Für ein ideales Gas gilt dann z.B. bei konstanter Temperatur:

$$W_{vol} = -\int_1^2 p dV = -\int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

Messung von Reaktionswärmern: Das Kalorimeter



Für viele Materialien ist die Erhöhung der Temperatur proportional zur zugeführten Wärmemenge:

$$Q_{1 \rightarrow 2} = C(T_2 - T_1) = C\Delta T$$

Die Wärmekapazität C ist eine extensive Größe. Deshalb gibt man für bestimmte Materialien meist die molare Wärmekapazität C/n oder die spezifische Wärmekapazität c (pro Gramm) an. Die Wärmekapazität des Kalorimeters bestimmt man durch eine Kalibrierungsmessung, z.B. mit einer elektrischen Heizung.

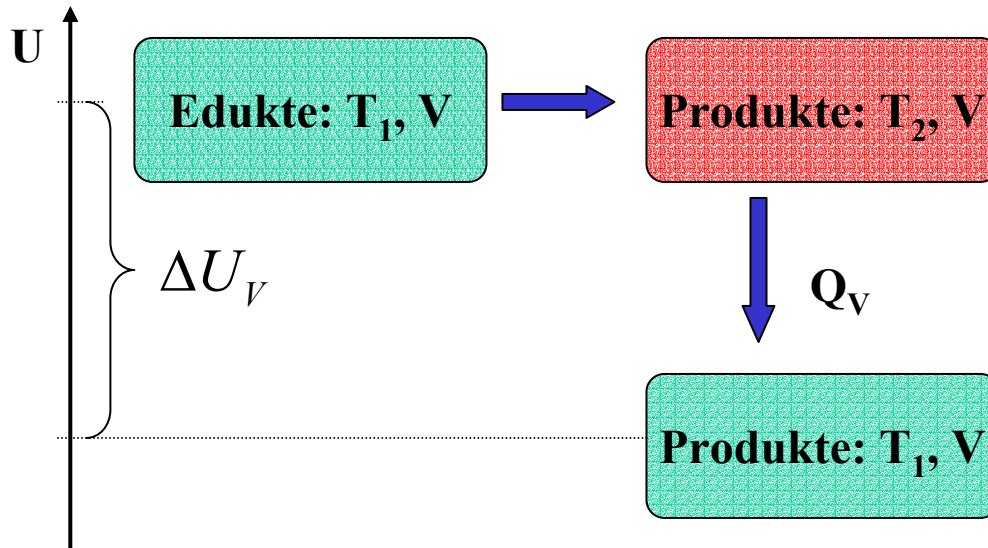
Tabelle 3-1 Die spezifischen Wärmekapazitäten einiger Materialien

Substanz	c in $\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$
Luft	1,01
Benzol	1,05
Messing	0,37
Kupfer	0,38
Ethanol	2,42
Pyrex-Glas	0,78
Granit	0,80
Marmor	0,84
Polyethylen	2,3
rostfreier Stahl	0,51
Wasser	4,18

Anm.: Genauer betrachtet ist die Wärmekapazität eine Funktion der Temperatur:

$$Q_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 C(T) dT \quad ; \quad C = \frac{\partial Q}{\partial T}$$

Reaktionswärmen bei konstantem Volumen

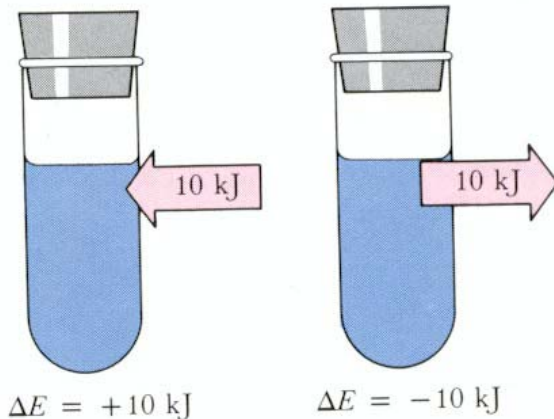


Bei konstanten Volumen kann das System Energie nur als Wärme abgeben oder aufnehmen. Die Reaktionswärme ist daher gleich der Änderung der inneren Energie.

$$\Delta U_V = Q_V$$

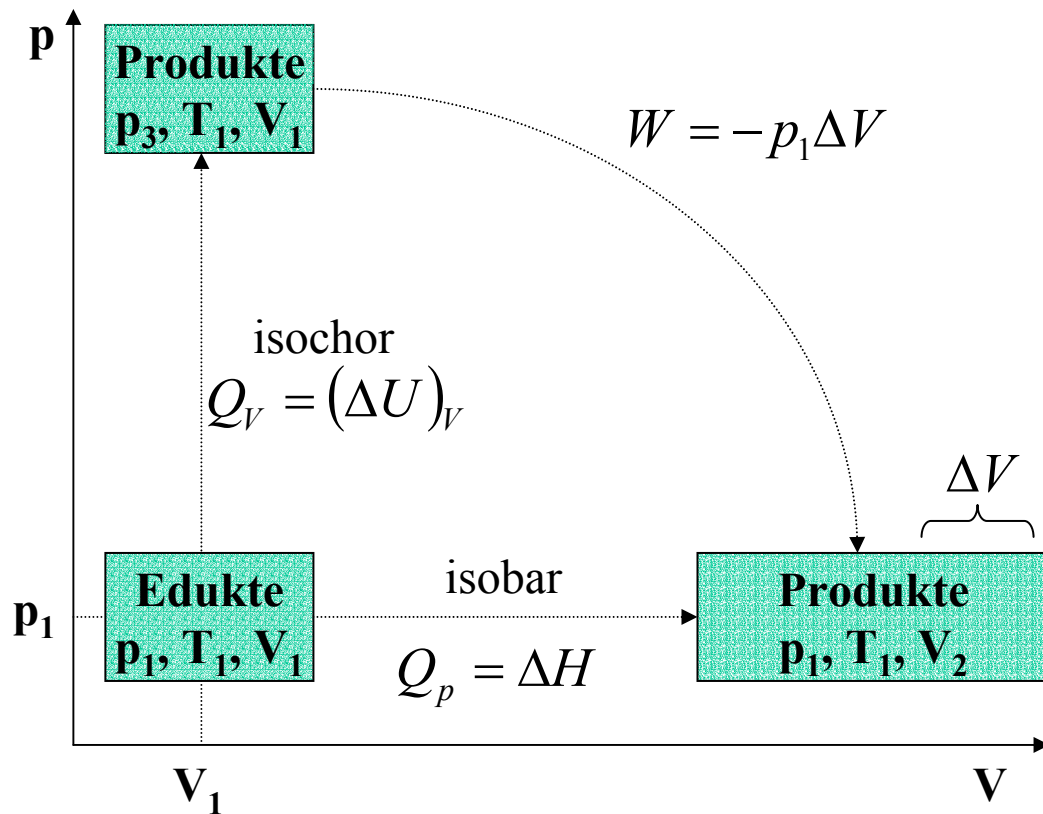
Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist:

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

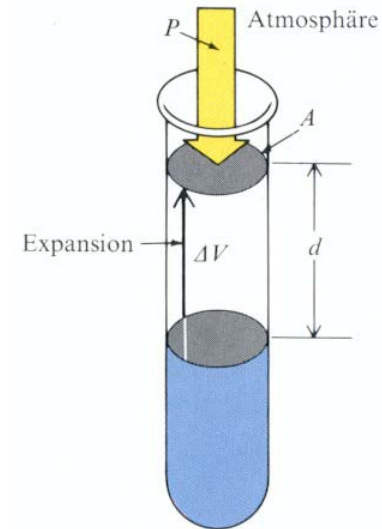


Das Vorzeichen der Energieänderung wird aus der Sicht des Systems gewählt. Sie ist negativ für exotherme Prozesse und positiv für endotherme.

Reaktionswärmen bei konstantem Druck: Die Enthalpie H



$$H = U + pV$$

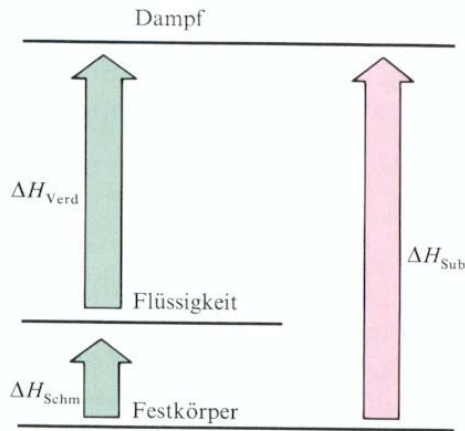


Bei konstantem Druck leistet das System Volumenarbeit gegen den Aussendruck. Die ausgetauschte Wärme ist daher gleich der Änderung der Enthalpie.

$$(\Delta U)_p = Q_p - p\Delta V \quad \longrightarrow \quad Q_p = (U + pV)_2 - (U + pV)_1 = \Delta H$$

Enthalpieänderungen bei Phasenübergängen

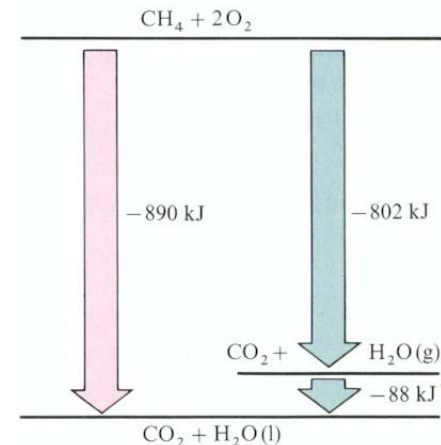
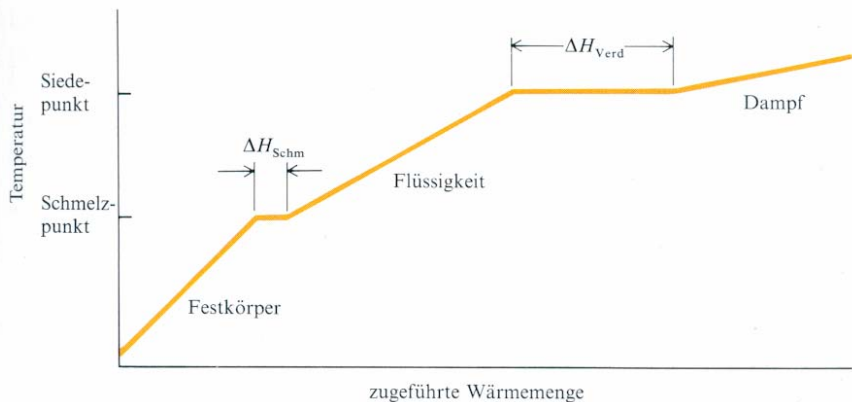
$$H = U + pV$$



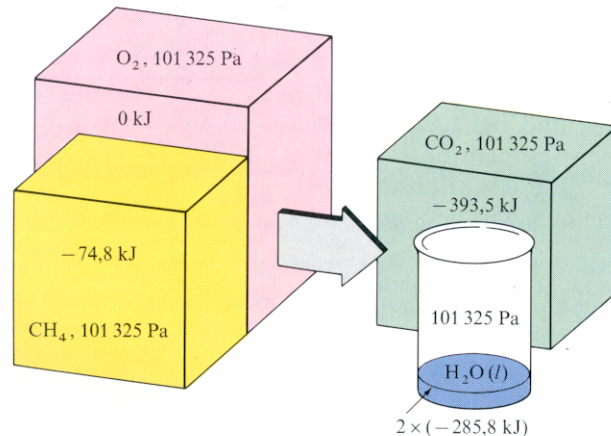
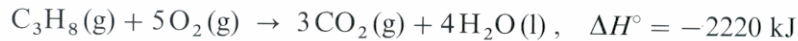
- Die Enthalpie ist eine Zustandsfunktion. Ihre Änderungen sind also unabhängig vom Weg.
- Die Wärmekapazität bei konstantem Druck ist:

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

- Bei Phasenübergängen ändert sich die Enthalpie, aber nicht die Temperatur (bei $p = \text{konst}$).
- Reaktionsenthalpien hängen daher vom Aggregatzustand der Reaktanden ab:



Standard-Verbrennungsenthalpie



Die Standard-Verbrennungsenthalpie einer Substanz ist die Enthalpieänderung, die bei der vollständigen Verbrennen von 1 Mol der Substanz unter Standardbedingungen beobachtet wird.

Achtung:

In der Literatur sind zwei Standardsysteme gebräuchlich:

Tabelle 3-3 Standard-Verbrennungsenthalpien bei 25°C*

Substanz**	Formel	ΔH_c° in kJ mol^{-1}
Acetylen	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	-1300
Benzol	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	-3268
Kohlenstoff	$\text{C}(\text{s}), \text{Graphit}$	-394
Kohlenmonoxid	$\text{CO}(\text{g})$	-283
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-1368
Glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	-2808
Wasserstoff	$\text{H}_2(\text{g})$	-286
Methan	$\text{CH}_4(\text{g})$	-890
Methanol	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-726
Octan	$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$	-5471
Propan	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$	-2220
Rohrzucker	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$	-5645
Toluol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{l})$	-3910
Harnstoff	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$	-632

* $p = 101\,325 \text{ Pa}$. ** C geht in CO_2 , H in H_2O und N in N_2 .
Weitere Zahlenwerte stehen im Anhang dieses Buches.

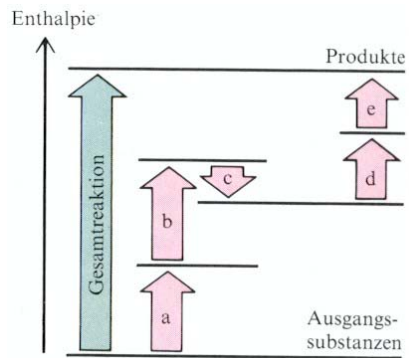
„SATP“ = standard ambient temperature and pressure

$P = 100\,000 \text{ Pa}$ (1 bar) und $T = 298.15 \text{ K}$

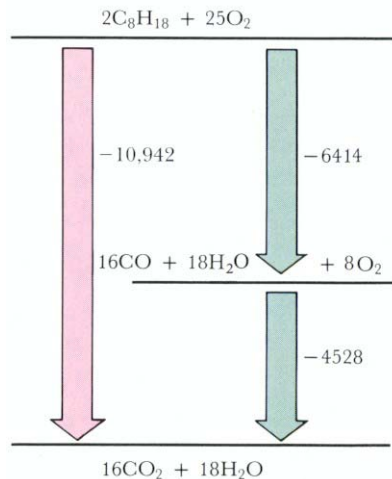
„STP“ = standard temperature and pressure

$P = 101\,325 \text{ Pa}$ (1 atm) und $T = 273.15 \text{ K}$

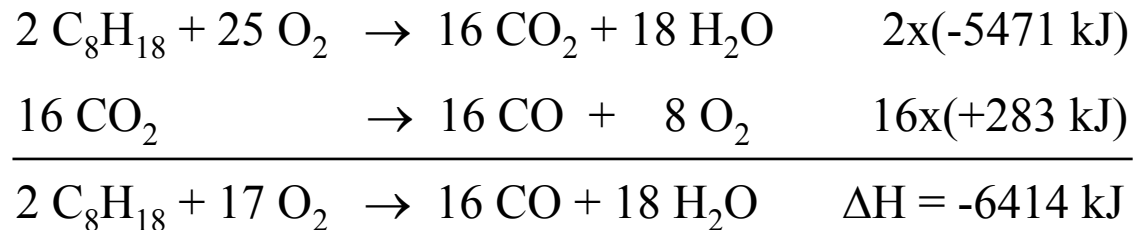
Enthalpieänderungen in Reaktionsfolgen: Der Hess'sche Satz



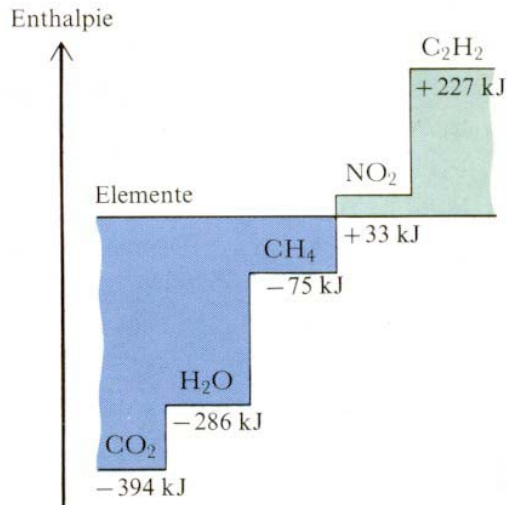
Wenn eine Reaktion in mehrere Schritte zerlegt werden kann, dann ist die Enthalpie der Gesamtreaktion die Summe der Reaktionsenthalpien der einzelnen Schritte. Diese können durchaus hypothetische Reaktionen sein.



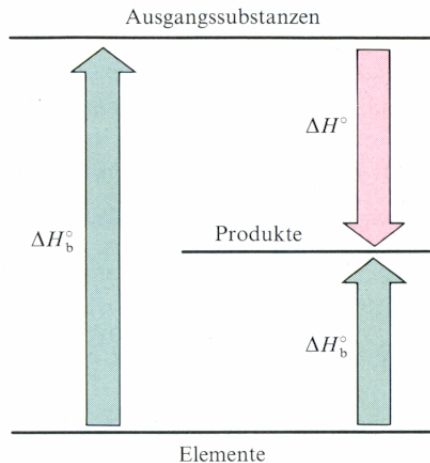
Beispiel: Berechnung der Verbrennungsenthalpie von Octan zu CO und Wasser:



Standard-Bildungsenthalpien



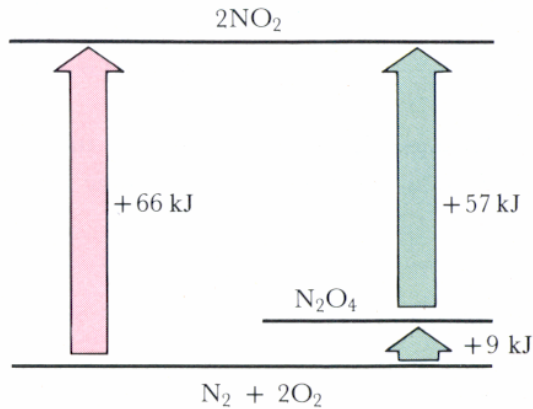
Die Standard-Bildungsenthalpie einer Verbindung ist die Standard-Reaktionsenthalpie pro Mol Formeleinheit für die Synthese der Verbindung aus den Elementen in ihrer bei 101325 Pa (1 atm) stabilsten Form.



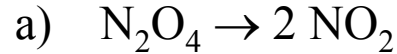
Wenn man die Standard-Bildungsenthalpien der Edukte und Produkte einer Reaktion kennt, kann man die entsprechende Reaktionsenthalpie vorausberechnen:

$$\Delta H = \Delta H_b(\text{Produkte}) - \Delta H_b(\text{Edukte})$$

Rechnen mit Standard-Bildungsenthalpien



Als Beispiel berechnen wir die Enthalpie für den Zerfall des Dimeren von NO_2 :

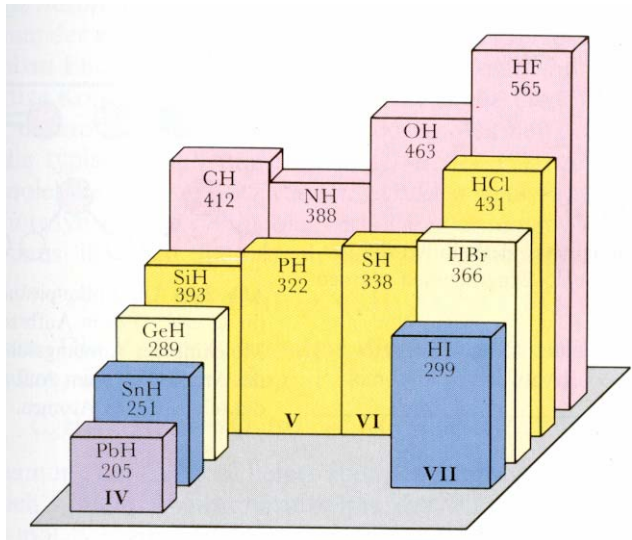


Diese setzen wir uns zusammen aus der Differenz der beiden Reaktionsgleichungen:



$$\Delta H(\text{a}) = 2 \Delta H_{\text{b}}(\text{b}) - \Delta H_{\text{b}}(\text{c})$$

Mittlere Bindungsenthalpien



Die Bindungsenthalpie ist die Enthalpie für den Bruch einer einzelnen Bindung in einem Molekül. Diese ist aber nicht spezifisch für eine Bindung, sondern hängt von den übrigen Atomen des Moleküls ab:



Man benutzt aber oft Mittelwerte, um die relative Stärke von Bindungen in Molekülen abzuschätzen.

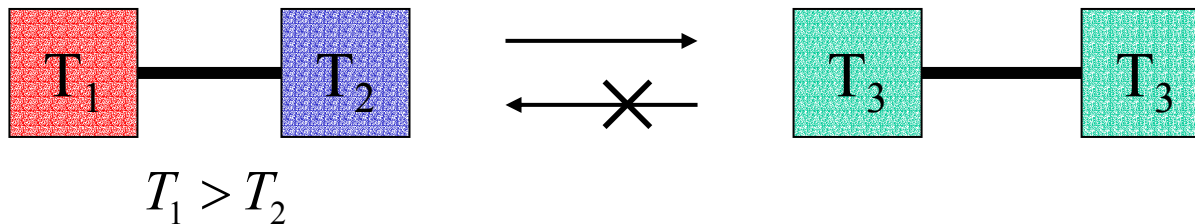
Tabelle 3-7 Mittlere Bindungsenthalpien in kJ mol^{-1}

C-H	412	N-H	388
C-C	348	N-N	163
C=C	612	N=N	409
C-C	518 in Benzol	N-O	200
C=C		N=O	600
		O-H	463
		O-O	157
C≡C	837	F-H	565
C-O	360	Cl-H	431
C=O	743	Br-H	366
C-N	305	I-H	299

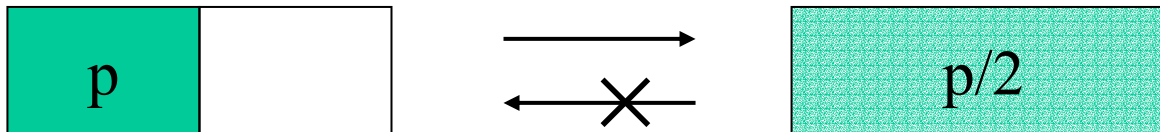
Richtung spontaner Prozesse

Es ist eine Erfahrungstatsache, dass spontane Prozesse immer in einer bestimmten Richtung und nie in der Gegenrichtung ablaufen:

Beispiel 1: Wärme fließt vom heißen zum kalten Gegenstand, nie umgekehrt



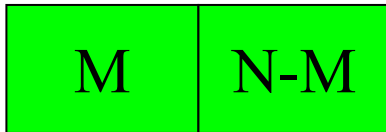
Beispiel 2: Die Expansion eines Gases ins Vakuum kehrt sich nie spontan um:



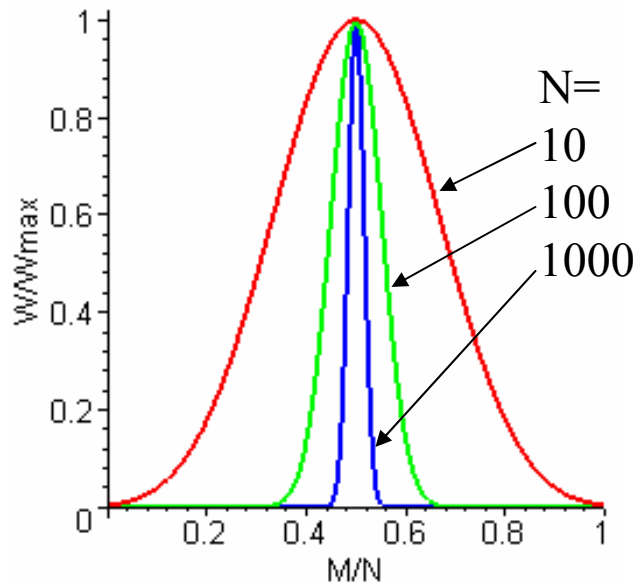
- Die umgekehrten Prozesse wären nach dem ersten Hauptsatz erlaubt, werden aber dennoch nicht beobachtet.
- Der spontane Prozess kommt mit Erreichen eines Gleichgewichtes zu Stillstand.

Das statistische Gewicht eines Zustandes

Als Beispiel betrachten wir den Zustand, dass sich von N Gasteilchen M in der einen und $N-M$ in der anderen Hälfte des Volumens aufhalten. Wieviele Verteilungsmöglichkeiten W gibt es?



$$W = \binom{N}{M} = \frac{N!}{M!(N-M)!}$$



Je größer die Teilchenzahl wird, desto schmaler wird die Verteilung. Der wahrscheinlichste Wert für M ist $M_0 = N/2$. Die relative Abweichung $\Delta M / M_0$, für die die Wahrscheinlichkeit auf die Hälfte sinkt, wird mit steigendem N immer kleiner.

$$M_0 = N / 2$$

$$\frac{\Delta M}{M_0} = \sqrt{\frac{\ln 2}{M_0}}$$

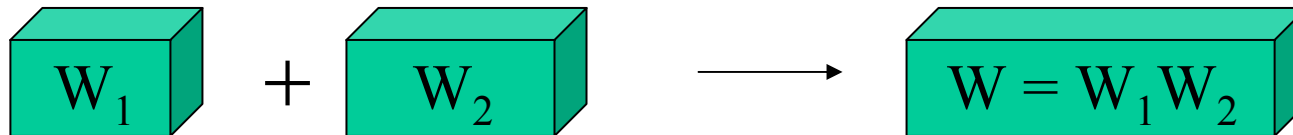
Die statistische Definition der Entropie

Spontane Prozesse laufen in Richtung auf Zustände mit höherem statistischen Gewicht W ab. Im Gleichgewicht ist W maximal. Boltzmann hat die Zustandsfunktion der **statistischen Entropie** S so definiert:

$$S = k \ln W$$

Dabei ist $k = R/N_A$ die Boltzmannkonstante. Die so definierte Entropie ist eine extensive Zustandsfunktion:

$$S_{1+2} = k \ln(W_1 W_2) = k \ln(W_1) + k \ln(W_2)$$



Das statistische Gewicht des Gesamtsystems ist das Produkt der statistischen Gewichte der Teilsysteme. Jeder Mikrozustand aus (1) kann mit jedem aus (2) kombiniert werden.

Beispiel: Entropieänderung bei Expansion eines idealen Gases

Die Entropieänderung bei der Expansion des idealen Gases hängt vom Verhältnis der statistischen Gewichte von Anfangs und Endzustand ab:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

Wir schreiben für das Anfangsvolumen $V_1 = m_1 \cdot V_e$, wobei m_1 eine ganze Zahl und V_e ein kleines „Elementarvolumen“ ist. Entsprechend gilt für das Endvolumen $V_2 = m_2 \cdot V_e$. Für ein einzelnes Teilchen ist dann das Verhältnis der statistischen Gewichte:

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{m_2}{m_1} = \frac{V_2 / V_e}{V_1 / V_e} = \frac{V_2}{V_1}$$

Das „Elementarvolumen“ fällt aus dem Ergebnis wieder heraus! Da die Gasteilchen statistisch unabhängig sind, gilt für N Teilchen:

$$\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N \quad \longrightarrow \quad \Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1} = Nk \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Die thermodynamische Definition der Entropie

Historisch wurde die Entropie bei der Berechnung des Wirkungsgrades von Wärmekraftmaschinen folgendermaßen definiert:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

D.h., wird einem System bei der Temperatur T eine kleine Wärmemenge dQ auf reversible Weise zugeführt, dann erhöht sich seine Entropie um den Betrag dS .

Beispiel: Wenn man ein Mol eines idealen Gases isotherm und reversibel vom Volumen V_1 auf das Volumen V_2 expandiert, ändert sich die innere Energie nicht. Die geleistete Volumenarbeit wird durch zugeführte Wärme ausgeglichen:

$$\Delta U = Q_{rev} - \int_1^2 p dV = 0 \qquad \Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Da der Prozess reversibel geführt wurde, sinkt die Entropie in der Umgebung um denselben Betrag. Da S eine Zustandsfunktion ist, geschieht dieselbe Änderung ΔS im System auch, wenn der Prozess irreversibel geführt wird, z.B. durch Expansion ins Vakuum. Dann ändert sich die Entropie in der Umgebung nicht, d.h. S nimmt insgesamt zu!

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

In einem abgeschlossenen System nimmt die Entropie bei irreversiblen Prozessen zu, bei reversiblen bleibt sie konstant:

$$\Delta S_{irr} > 0 \quad ; \quad \Delta S_{rev} = 0$$

Das Universum ist insgesamt abgeschlossen. Zerlegt man die Entropieänderung in einen Beitrag des Systems und einen der Umgebung, dann folgt :

$$\Delta S_{ges} = \Delta S_{Sys} + \Delta S_{Umg} \geq 0$$

Wenn das Größerzeichen gilt, dann kann der Prozess spontan, also freiwillig ablaufen.

Die freie Enthalpie nach Gibbs

Die Entropie der Umgebung steigt durch die vom System abgegebene Wärme Q . Wenn dies isotherm und isobar geschieht, gilt:

$$\Delta S_{Umg} = \left(\frac{-Q_{Sys}}{T} \right)_p = \frac{-\Delta H_{Sys}}{T}$$

Damit können wir die Änderung der Gesamtentropie allein durch Größen ausdrücken, die sich auf das System beziehen. Es gilt dann:

$$0 \leq \Delta S_{ges} = \Delta S + \Delta S_{Umg} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T}$$

Definiert man eine neue Zustandsfunktion, die freie Enthalpie, durch

$$G = H - TS$$

Dann lautet die Bedingung für eine erlaubte Reaktion:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

Eine endotherme Reaktion ($\Delta H > 0$) kann also durchaus freiwillig ablaufen, wenn ΔS ausreichend groß und positiv und die Temperatur hoch genug ist.