

# Grundlagen der chemischen Thermodynamik

# Grundlagen der chemischen Thermodynamik

---

Die wichtigsten Themenkreise der chemischen Thermodynamik:

- die Lehre der Energieänderungen im Verlaufe von physikalischen und chemischen Vorgängen
- die Voraussage der Richtung der chemischen Reaktionen unter gegebenen Bedingungen

Praktische Bedeutung: **Energie-Produktion** mit chemischen Vorgängen

Grundfragen:

- Wie groß ist die **maximale Arbeit**, die aus einer chemischen Reaktion gewonnenen wird?
- In welcher **Richtung** laufen die chemischen Reaktionen **freiwillig** ab?

Antworte:

**Drei Hauptsätze** der chemischen Thermodynamik

# Der erste Hauptsatz der chemischen Thermodynamik

Innere Energie, Enthalpie

Erster Hauptsatz = Gesetz von der Erhaltung der Energie  
in chemischen Systemen

*Energie*: Fähigkeit, Arbeit zu leisten

*Energiesorten*: mechanische, elektrische, Licht-, magnetische, akustische,  
USW.,

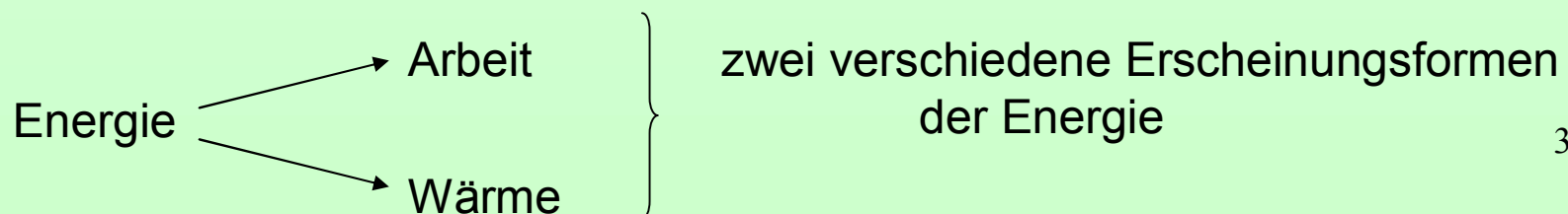
+

Wärme

Energie kann von einer Form in eine andere umgewandelt werden, sie  
kann aber weder erzeugt noch vernichtet werden.



Die Energie im Universum ist konstant.



# Grundbegriffe der chemischen Thermodynamik

## Thermodynamisches System:

ein abgegrenzter Bereich, in dem sich die untersuchten Vorgänge abspielen und auf den die Betrachtungen gerichtet sind

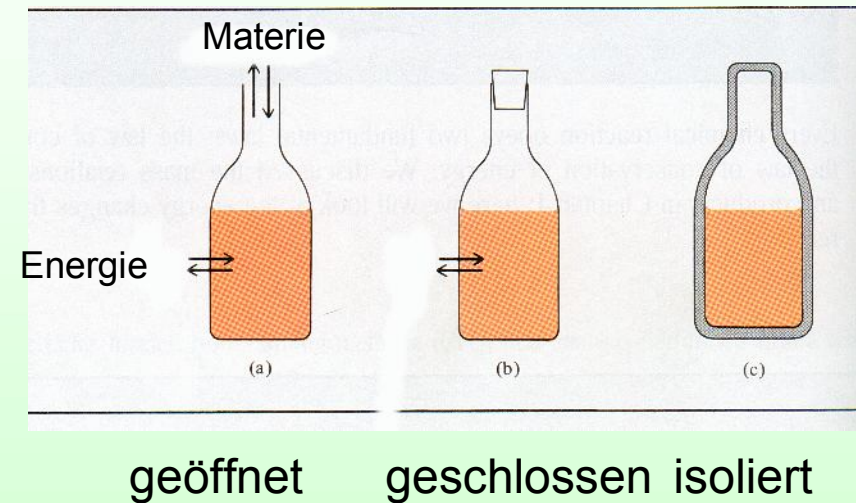
## Umgebung:

alles außerhalb von dem System

## Innere Energie, $U$ :

- die Energie, die im System vorhanden ist;
- Summe aller möglichen Energieformen im System,
- in einem abgeschlossenen System ist die innere Energie konstant.

**Zustand** eines Systems: erfaßt von den *Zustandsgrößen*, d.h. Temperatur, Druck, Volumen, Zusammensetzung; Die innere Energie hängt von den Zustandsgrößen ab.



## Allgemeine Formulierung des ersten Hauptsatzes

---

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q - A$$

Die Energiedifferenz zwischen den Anfangs- und Endzuständen ist die Summe der aufgenommenen (abgegebenen) Wärme und von dem System geleisteten (am System verrichteten) Arbeit.

$\Delta U$  = Änderung der inneren Energie

$Q > 0$  das System nimmt Wärme auf

$Q < 0$  das System gibt Wärme ab

$A > 0$  das System leistet Arbeit (gegenüber der Umgebung)

$A < 0$  am System wird Arbeit verrichtet

z.B. Innere Energie im Anfangszustand:  $U_1$

das System nimmt  $Q$  Wärme auf:  $U_1 + Q$

das System leistet  $A$  Arbeit:  $U_1 + Q - A$

innere Energie im Endzustand:  $U_2 = U_1 + Q - A$

Änderung der inneren Energie:

(bei konstantem Volumen)

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A$$

## Enthalpie ( $H$ )

Summe aller Energie im thermodynamischen System bei **konstantem Druck** (Energie der chemischen Bindungen, kinetische Energie der Moleküle, Energie der Molekülschwingungen, bzw. -rotationen)

*Eigenschaften:* - Zustandfunktion

- extensive Größe (proportional der Stoffmenge)

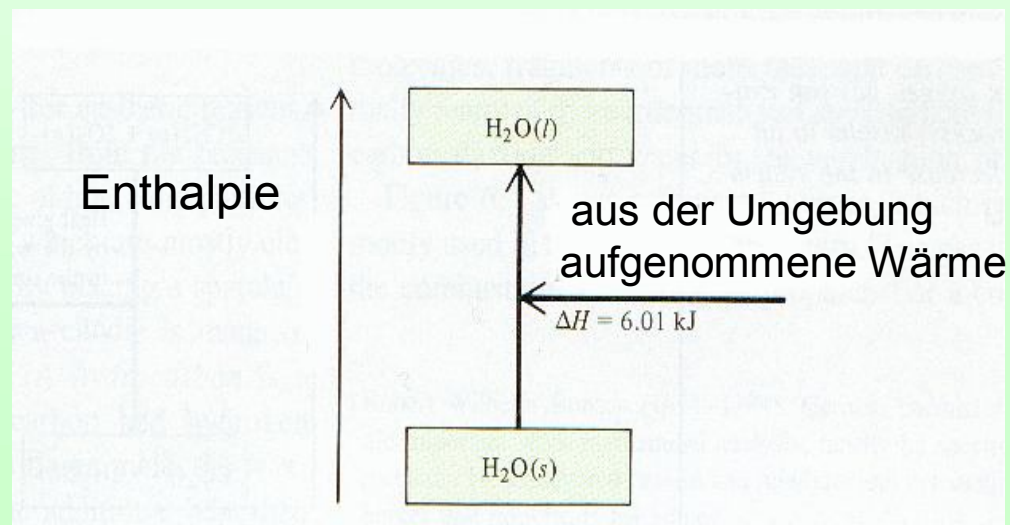
Änderung der Enthalpie:  $\Delta H = H_2 - H_1$

Wärmeänderung in einem Prozess bei konstantem Druck

$H_2$ : Produkte

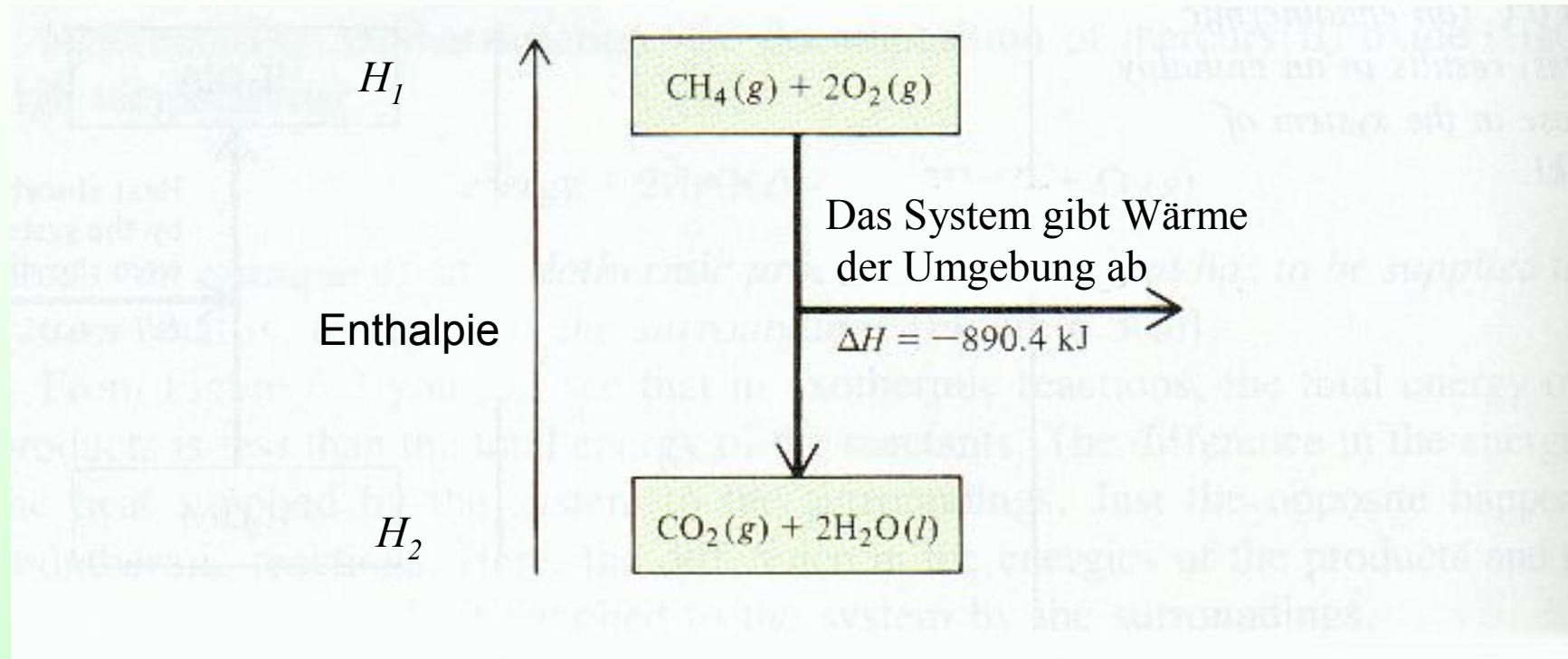
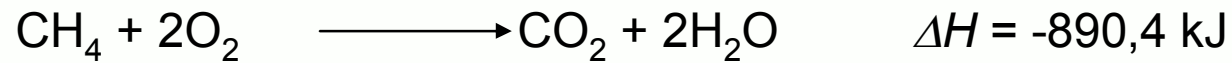
$H_1$ : Ausgangsstoffe

*Beispiel:* Schmelzen vom Eis  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$



$H$ : ist eine thermodynamische Funktion, *d.h.* eine Funktion der Zustandsgrößen, und unabhängig vom Weg, auf dem der Zustand erreicht wird.

# Änderung der Enthalpie der chemischen Reaktionen



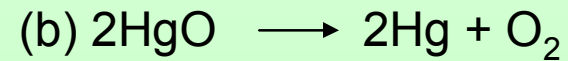
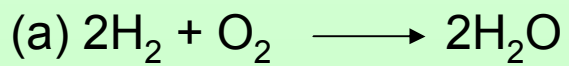
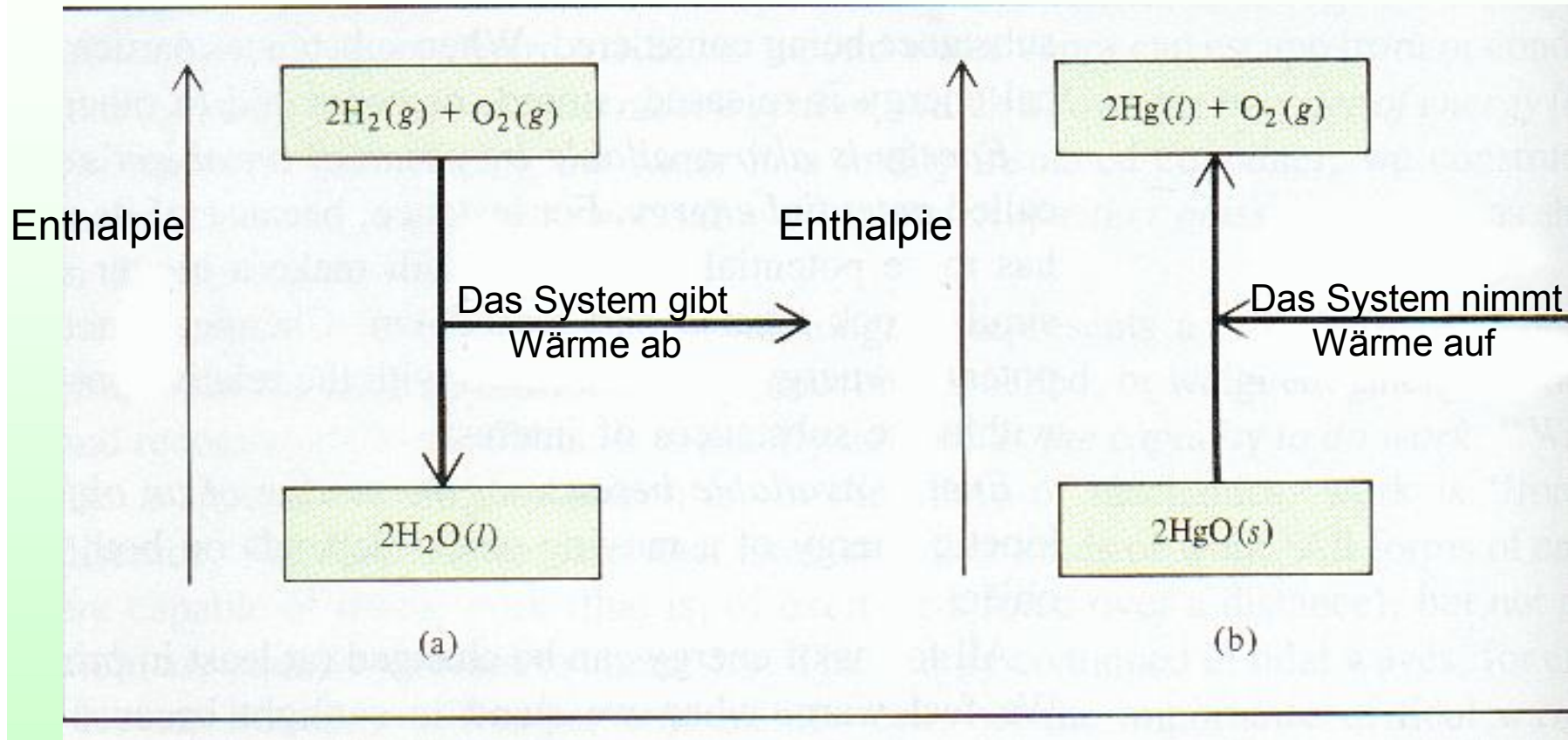
Wenn Arbeit auch geleistet wird: (z.B. elektrische, mechanische)

$$\Delta H = Q - L$$

Q = aufgenommene Wärme

L = geleistete Arbeit

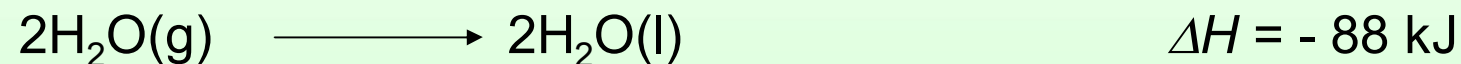
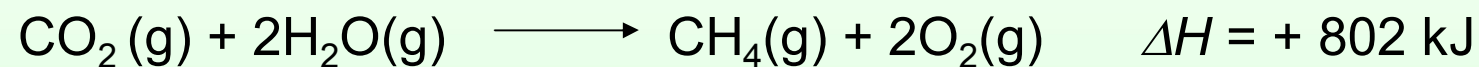
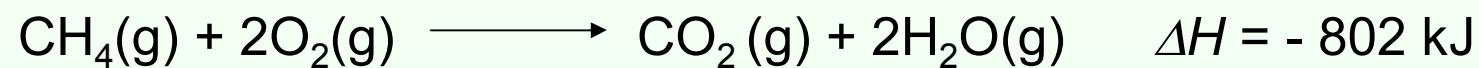
# Enthalpie-Diagramme (exotherme und endotherme Vorgänge)





## Thermochemische Gleichungen

---

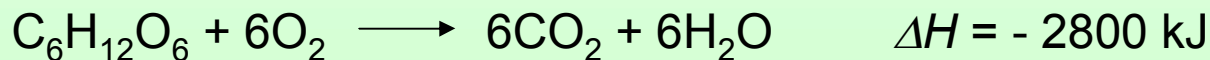
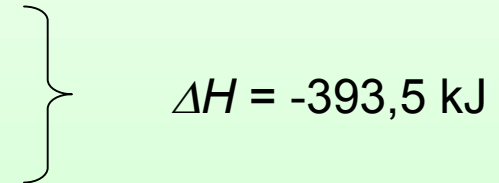
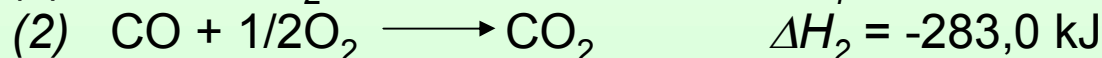
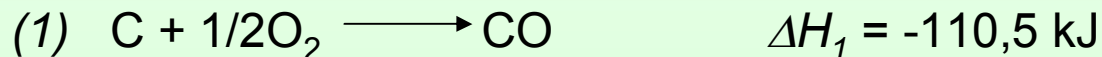


## Der Satz von Hess

### (Gesetz der konstanten Wärmesummen)

Die Reaktionsenthalpie einer Reaktion ist *konstant*, unabhängig davon, ob sie in einem Schritt oder über Zwischenstufen abläuft. (Die Enthalpie ist eine Zustandsfunktion!!)

*Beispiel:*



Glucose

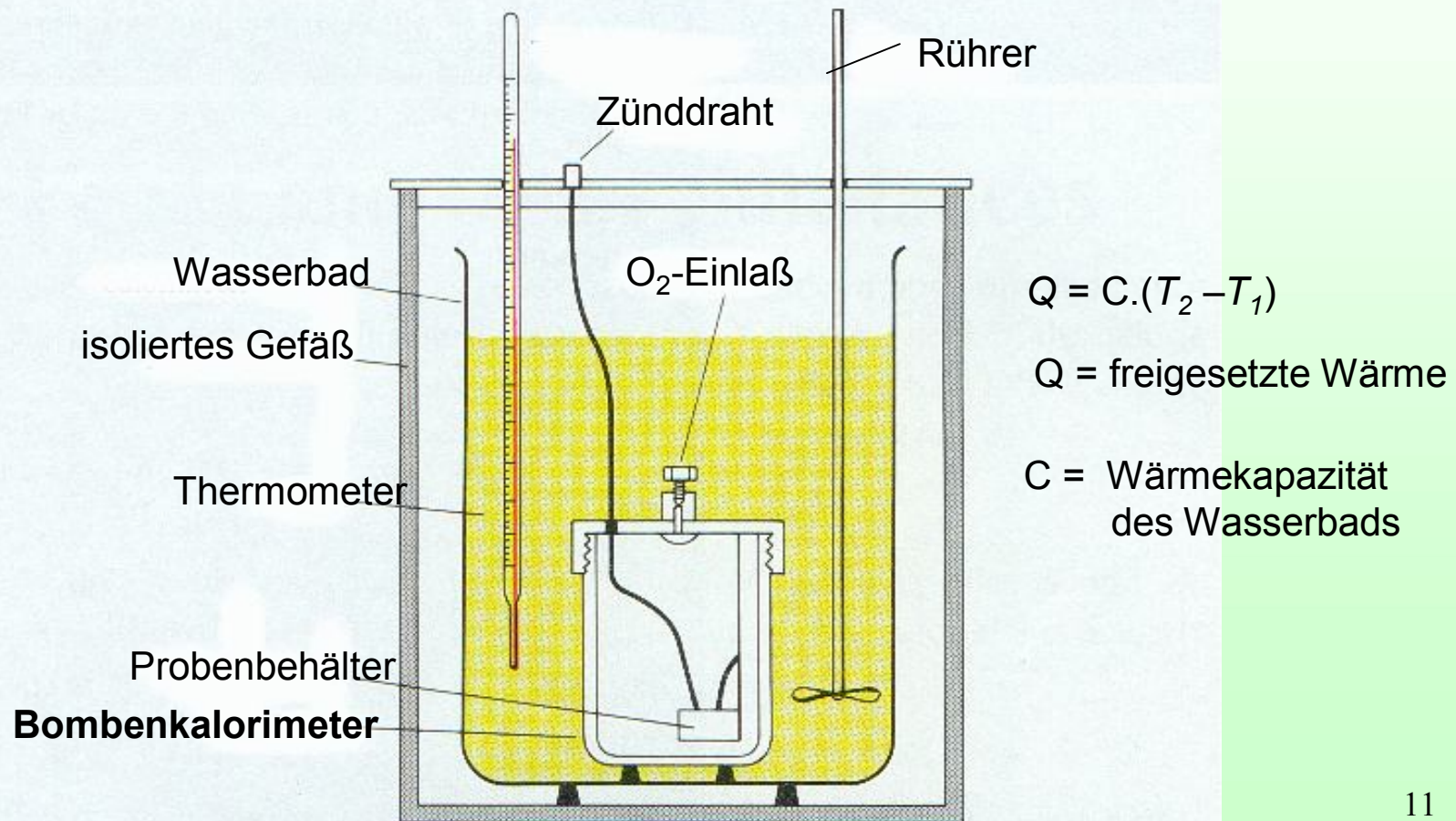
gleiche Reaktionswärme

- in lebenden Organismen oder
- in einem Kalorimeter

# Experimentelle Bestimmung der Verbrennungswärme

## (Kalorimetrie)

*Verbrennungswärme*: freigesetzte Wärme bei vollständiger Verbrennung von 1 g einer Substanz  
Einheit: kJ/g.



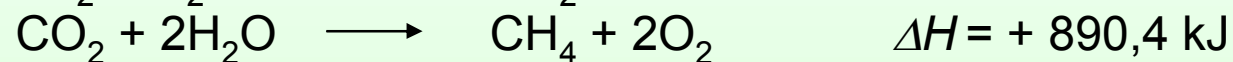
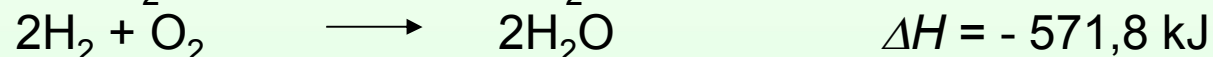
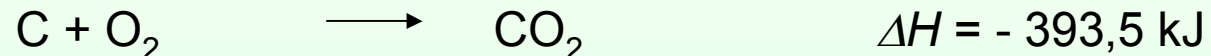
## Anwendung der Verbrennungswärme-Angaben

---

- Berechnung der Reaktionsenthalpien

z.B. Wie groß ist die Bildungsenthalpie des Methans, CH<sub>4</sub>?

$$\Delta H_f(\text{CH}_4) = ?$$



---

- Bewertung der Treibstoffe,  
Nahrungsmittel, Futtermittel, Nährstoffe, usw.

Kohlenhydrate      17 kJ/g

Fette                    38 kJ/g

Eiweiß                   17 kJ/g

## Standard-Bildungsenthalpie, $\Delta H_f^\circ$

der  $\Delta H$ -Wert, der zur Bildung von 1 mol reiner Substanz aus den reinen Elementen unter Standard-Bedingungen (0,1 MPa, 25 °C) führt

Verbindung	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	Verbindung	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)
Ag(s)	0	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187.6
AgCl(s)	-127.04	Hg(l)	0
Al(s)	0	I <sub>2</sub> (s)	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1669.8	HI(g)	25.94
Br <sub>2</sub> (l)	0	Mg(s)	0
HBr(g)	-36.2	MgO(s)	-601.8
C(graphite)	0	MgCO <sub>3</sub> (s)	-1112.9
C(diamond)	1.90	N <sub>2</sub> (g)	0
CO(g)	-110.5	NH <sub>3</sub> (g)	-46.3
CO <sub>2</sub> (g)	-393.5	NO(g)	90.4
Ca(s)	0	NO <sub>2</sub> (g)	33.85
CaO(s)	-635.6	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	9.66
CaCO <sub>3</sub> (s)	-1206.9	N <sub>2</sub> O(g)	81.56
Cl <sub>2</sub> (g)	0	O(g)	249.4
HCl(g)	-92.3	O <sub>2</sub> (g)	0
Cu(s)	0	O <sub>3</sub> (g)	142.2
CuO(s)	-155.2	S(rhombic)	0
F <sub>2</sub> (g)	0	S(monoclinic)	0.30
HF(g)	-268.61	SO <sub>2</sub> (g)	-296.1
H(g)	218.2	SO <sub>3</sub> (g)	-395.2
H <sub>2</sub> (g)	0	H <sub>2</sub> S(g)	-20.15
H <sub>2</sub> O(g)	-241.8	ZnO(s)	-347.98
H <sub>2</sub> O(l)	-285.8		

## Berechnung der Standard-Reaktionsenthalpien $\Delta H^\circ$

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{Reaktanden})$$

*Beispiel:*

Wie groß ist die Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta H^\circ$  der Reaktion  
 $\text{CaO} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3$  ?

$$\Delta H_f^\circ(\text{CaO}) = - 635,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = - 393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3) = - 1207,1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ = -1207,1 - (- 635,5 - 393,5) = - 178,1 \text{ kJ}$$

## Bindungsenergien

---

benötigte Energie, um die Bindung zwischen zwei Atomen aufzubrechen.  
Dissoziationsenergie: bezieht sich auf die aufzuwendende Energie zur  
Trennung der Atome eines zweiatomigen Moleküls

Bindung	Bindungsenergie kJ/mol
---------	---------------------------

---

H – H	435
F – F	155
Cl – Cl	326
Br – Br	193
C – C	347
C = C	619
C ≡ C	812
C – H	414
H – F	565
H – Cl	431
H – Br	364
H – I	297

## Der zweite Hauptsatz der chemischen Thermodynamik

*Allgemeine Erfahrung:*

Die Vorgänge in einem System, das das Gleichgewicht nicht erreicht hat, spielen sich in einer **bestimmten Richtung** ab (**spontane Prozesse**).

*Beispiele:*

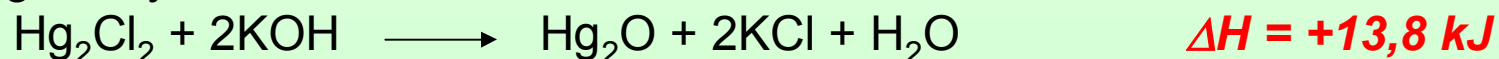
- freifallender Körper

- Rosten von Eisen,  $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$

- Verbrennung von Propan,  $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$   $\Delta H = -Q$

*Erste Hypothese (Thomson-Berthelot-Prinzip):* die exothermen Reaktionen laufen freiwillig ab.

Bugarszky-Reaktion:



Auch endotherme Reaktionen können freiwillig sein!

Die Enthalpie-Änderung  $\Delta H$  kann die Spontaneität anzeigen, aber nicht in allen Fällen.



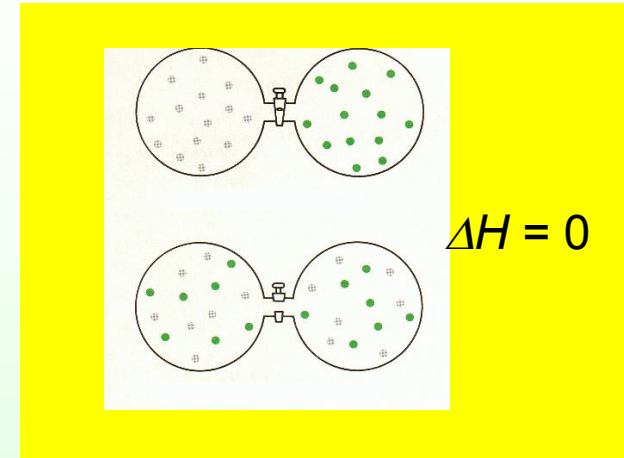
# Entropie

Spontane Prozesse:

- isotherme Vermischung von zwei idealen Gasen

Der Vorgang spielt sich mit großer Wahrscheinlichkeit spontan ab!

vor der Vermischung



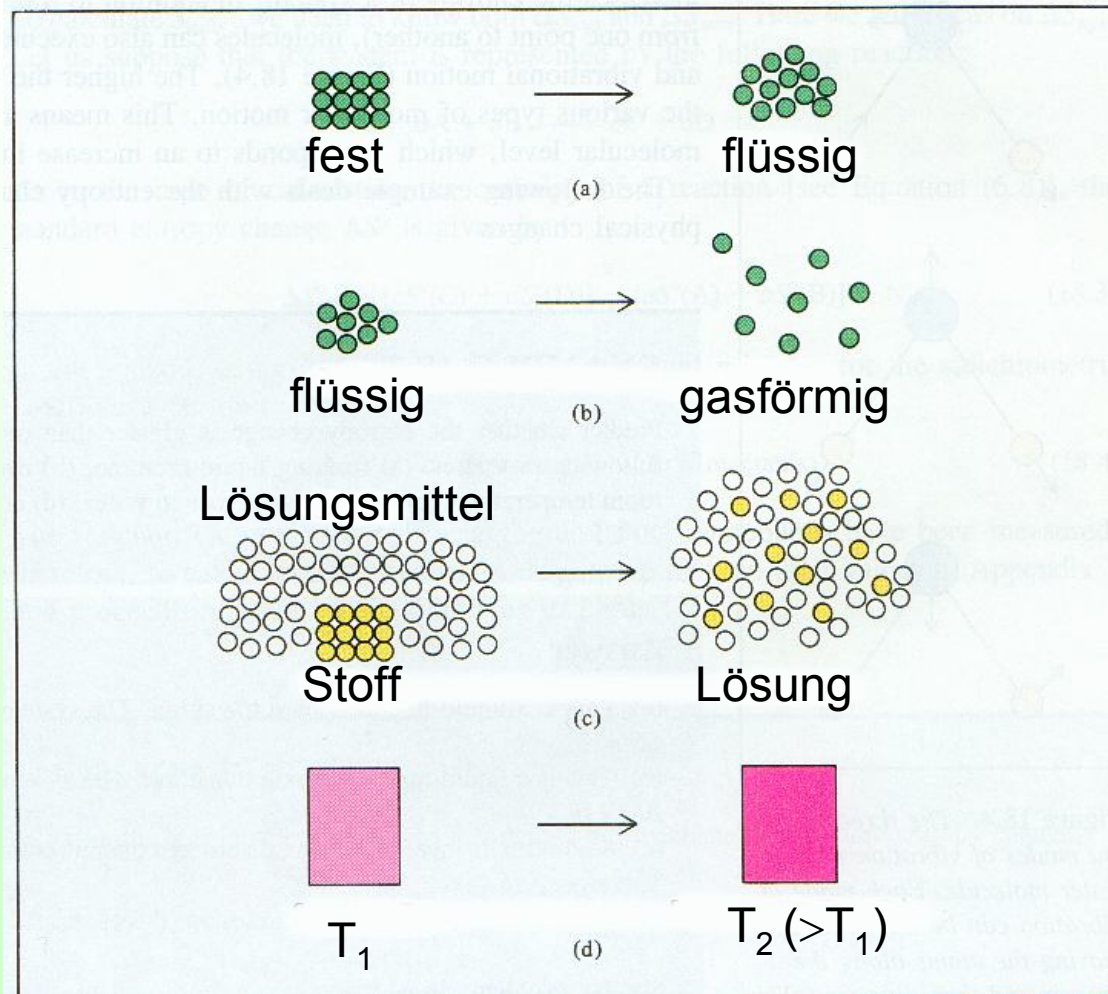
nach der Vermischung

- Eis  $\xrightarrow{T > 0^\circ\text{C}}$  Wasser,  $\Delta H > 0$
- $\text{KCl(s)} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{KCl wässrige Lösung}, \Delta H > 0$

Die molekulare Unordnung nimmt zu, die Vorgänge laufen freiwillig ab, obwohl  $Q = 0$  oder  $Q > 0$  ist.

**Entropie (S):** Maß für die Unordnung in einem System,  $S = k \cdot \ln W$   
 $W$  = thermodynamische Wahrscheinlichkeit des Systems

# Die Entropie und die Zustandsänderungen



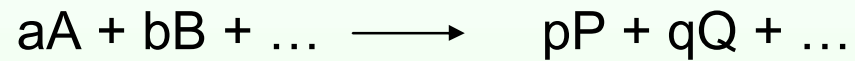
Entropie-Zunahme

Bei einer spontanen Zustandsänderung vergrößert sich die Entropie.

## Berechnung der Entropieänderungen $\Delta S^\circ$

---

$\Delta S^\circ$  = standard Entropieänderung



$$\Delta S^\circ = [ p \cdot S^\circ(P) + q \cdot S^\circ(Q) + \dots ] - [ a \cdot S^\circ(A) + b \cdot S^\circ(B) + \dots ]$$

## Absolute Entropien

für einige Verbindungen bei 25°C und 101,3 kPa

Verbindung	$S^\circ$ (J/K · mol)
H <sub>2</sub> O(l)	69.9
H <sub>2</sub> O(g)	188.7
Br <sub>2</sub> (l)	152.3
Br <sub>2</sub> (g)	245.3
I <sub>2</sub> (s)	116.7
I <sub>2</sub> (g)	260.6
C(diamond)	2.44
C(graphite)	5.69
He(g)	126.1
Ne(g)	146.2

Die Entropie einer perfekten kristallinen Substanz beim absoluten Nullpunkt kann als Null angenommen werden (dritter Hauptsatz der chemischen Thermodynamik).

# Die freie Enthalpie

---

Definition:

$$G = H - T.S$$

$G$  = freie Enthalpie  
 $H$  = Enthalpie  
 $T$  = Temperatur (K)  
 $S$  = Entropie

Freie Reaktionsenthalpie

für eine Reaktion bei konstanter Temperatur  
und konstantem Druck

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$$

---

Richtung der Vorgänge

Wenn

$\Delta G < 0$ , läuft die Reaktion **freiwillig** ab

$\Delta G = 0$ , ist das System im Gleichgewicht

$\Delta G > 0$ , läuft die Reaktion **nicht freiwillig** ab  
Energiezufuhr ist nötig

## Faktoren, die die Freiwilligkeit des Ablaufs einer Reaktion bestimmen

Enthalpie-Anteil,  $\Delta H$  und Entropie-Anteil,  $\Delta S$

a./ entgegengesetzte Vorzeichen von  $\Delta H$  und  $\Delta S$ : Freiwilligkeit ist eindeutig

$\Delta G < 0$	$\Delta G > 0$
$\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$	$\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$

freiwillig

nicht freiwillig

b./ gleiche Vorzeichen von  $\Delta H$  und  $\Delta S$ : Freiwilligkeit hängt von der Temp. ab

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$			
$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	
+	+	bei hohen Temperaturen freiwillig	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$
+	-	nicht freiwillig	$3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$
-	+	stets freiwillig	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
-	-	bei niedrigen Temperaturen freiwillig	$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

## Freie Standard-Bildungsenthalpien $\Delta G_f^\circ$

$\Delta G_f^\circ$  = freie Standard-Reaktionsenthalpie, wenn 1 mol der Verbindung aus den Elementen in ihren Standardzuständen (25 °C, 0,1 MPa entsteht)

(charakteristische thermodynamische Angaben, tabellarisch zusammengefaßt in Hand- und Lehrbüchern)

Berechnung der freien Standard-Reaktionsenthalpien

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{Produkte}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{Reaktanden})$$

*Beispiel:*

Wie groß ist  $\Delta G^\circ$  für die Reaktion  
 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$  ?

$$\Delta G_f^\circ(\text{NO}_2) = 51,84 \text{ kJ} \qquad \Delta G_f^\circ(\text{NO}) = 86,69 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ = 2 \cdot 51,84 - 2 \cdot 86,69 = - 69,70 \text{ kJ}$$

(Die Reaktion läuft freiwillig ab!)

## Freie Enthalpie gelöster Stoffe

---

$$G = G^{\circ} + R T \cdot \ln a$$

$G$  = freie Enthalpie des gelösten Stoffes

$G^{\circ}$  = freie Standard-Enthalpie des gelösten Stoffes

( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 0,1 \text{ MPa}$ ,  $a = 1$ )

$R$  = ideale Gaskonstante

$T$  = Temperatur (K)

$a$  = Aktivität (Konzentration) des gelösten Stoffes

$$a = \gamma \cdot c$$

$\gamma$  = Aktivitätskoeffizient



## Freie Enthalpie der reversiblen Reaktionen



$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{Produkte}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{Reaktanden})$$

$$\Delta G = [G(L) + G(M)] - [G(A) + G(B)]$$

$$\Delta G = [G^\circ(L) + RT \ln c(L) + G^\circ(M) + RT \ln c(M)] - [G^\circ(A) + RT \ln c(A) + G^\circ(B) + RT \ln c(B)]$$

Im Gleichgewicht:  $\Delta G = 0$

$$0 = [G^\circ(L) + G^\circ(M) - G^\circ(A) - G^\circ(B)] + [RT \ln c(L) + RT \ln c(M) - RT \ln c(A) - RT \ln c(B)]$$

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{c(L) \cdot c(M)}{c(A) \cdot c(B)}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$\Delta G^\circ =$  Normalaffinität

## Wenn das System nicht in Gleichgewicht ist:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{c_o(L) \cdot c_o(M)}{c_o(A) \cdot c_o(B)} \qquad \frac{c_o(L) \cdot c_o(M)}{c_o(A) \cdot c_o(B)} = Q$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q$$

$\Delta G =$  Affinität

↑  
Anfangskonzentrationen

Anfangszustand:  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q$

Endzustand:  $0 = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln K$

## Freie Reaktionsenthalpie und Arbeit

Energiearten  $\xrightarrow{100\%}$  Wärme (Q)

Wärme (Q)  $\xrightarrow{\text{///} 100\%}$  Energiearten (A)

(Vollständige Umwandlung ist prinzipiell unmöglich!)

Andere Formulierung des zweiten Hauptsatzes:

$$A = Q \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad A = \text{maximale Arbeit}$$

↑ termischer Wirkungsgrad ist stets niedriger, als 100%

$T_1 = 0$  kann nicht erreicht werden (dritter Hauptsatz der chem. Thermodynamik)