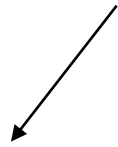


Heute:

- Thermodynamische Grundlagen
- Systeme und ihre Grenzen
- Zustandsgrößen und –funktionen
- Der 1. Hauptsatz
- Die Innere Energie U
- Die Enthalpie H
- Die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie bei konstantem Druck: die Wärmekapazität C_p
- Die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$

Thermo – Dynamik



Wärme

(aus Reaktion)



Mechanische Bewegung

(= Arbeit)



maximale Umsetzung

Aussagen der Thermodynamik:

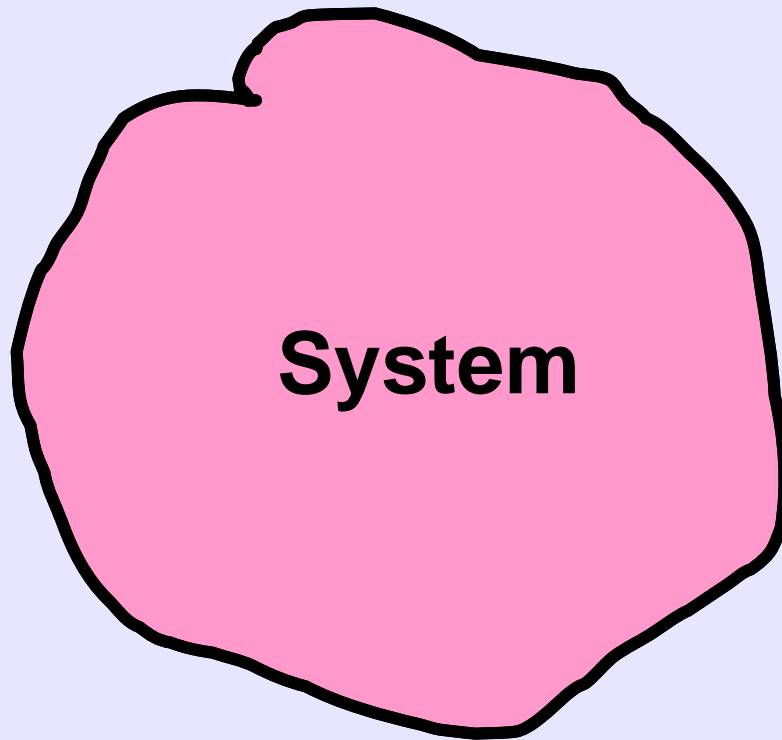
Quantifizieren von:

- **Enthalpie**-Änderungen $\Delta_r H$
- **Entropie**-Änderungen $\Delta_r S$
- **Arbeit**, maximale
(Gibbs – Energie) $\Delta_r G$

Kurz gesagt:

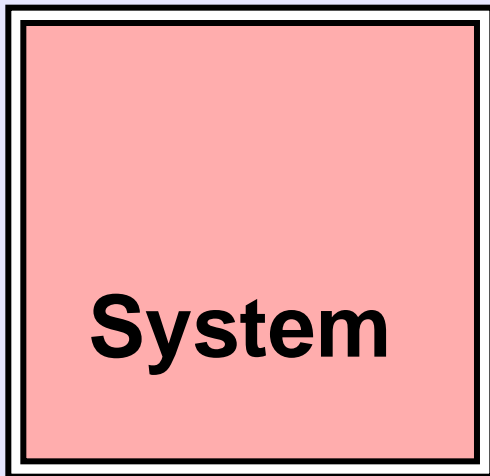
**Thermodynamik behandelt
die Energiebuchhaltung!**

Umgebung

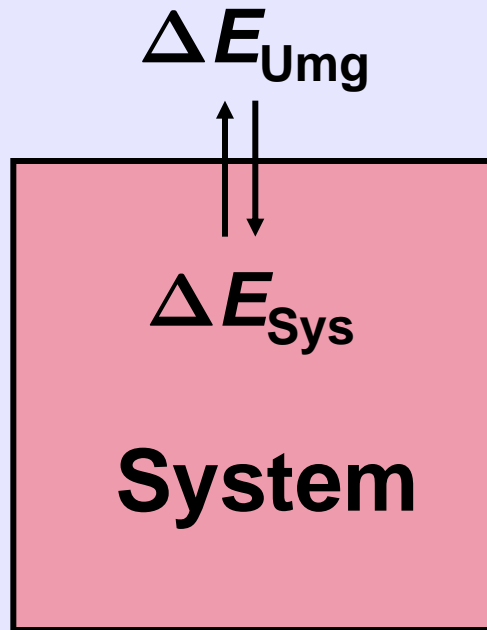


Universum

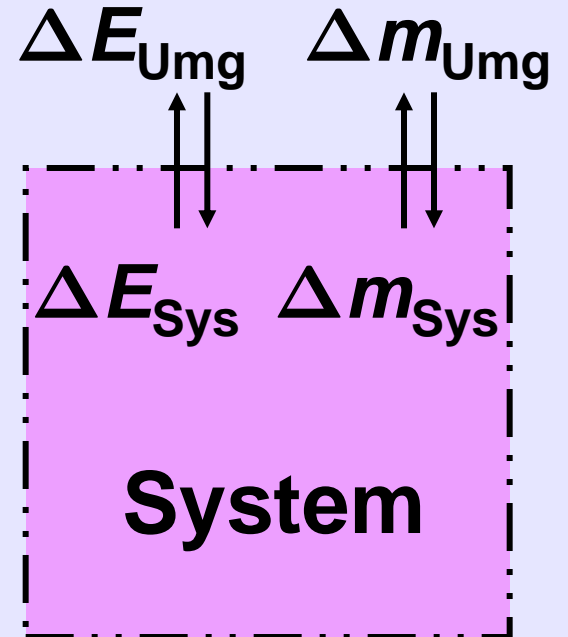
Umgebung



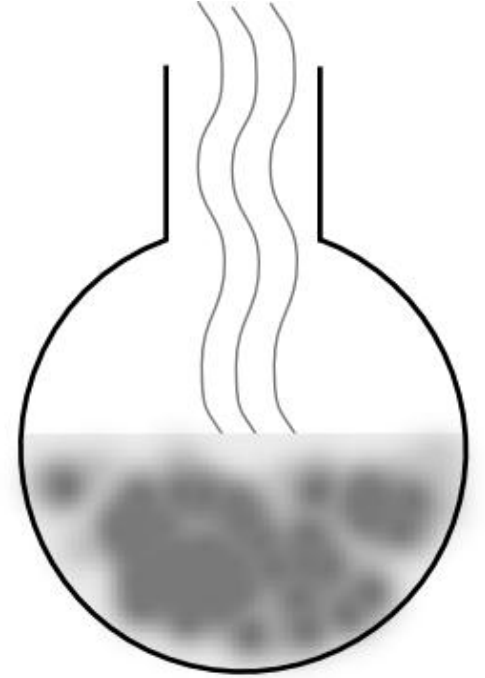
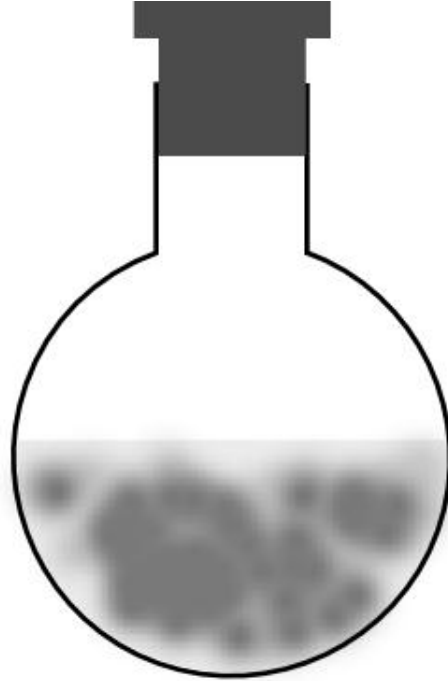
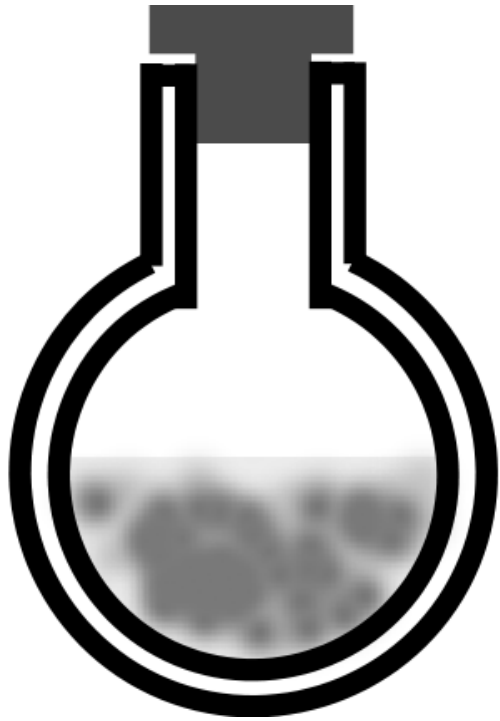
isoliertes
System



geschlossenes
System



offenes
System



Variablen in der Thermodynamik

Es gibt viele davon!

Zusammensetzung n_j

Volumen V

Druck p

Temperatur T

Innere Energie U

Chemisches Potenzial μ

Gibbsenergie G

Enthalpie H

Entropie S

Standardgrößen

$\mu^\circ, H^\circ, G^\circ, S^\circ$

Reaktionsgrößen

$\Delta_r H, \Delta_r G, \Delta_r S$

Um den Zustand eines Systems zu beschreiben, braucht es **Zustandsgrößen** und eine **Zustandsfunktion**, welche diese Größen miteinander verknüpft.

Beispiel: Ideales Gas

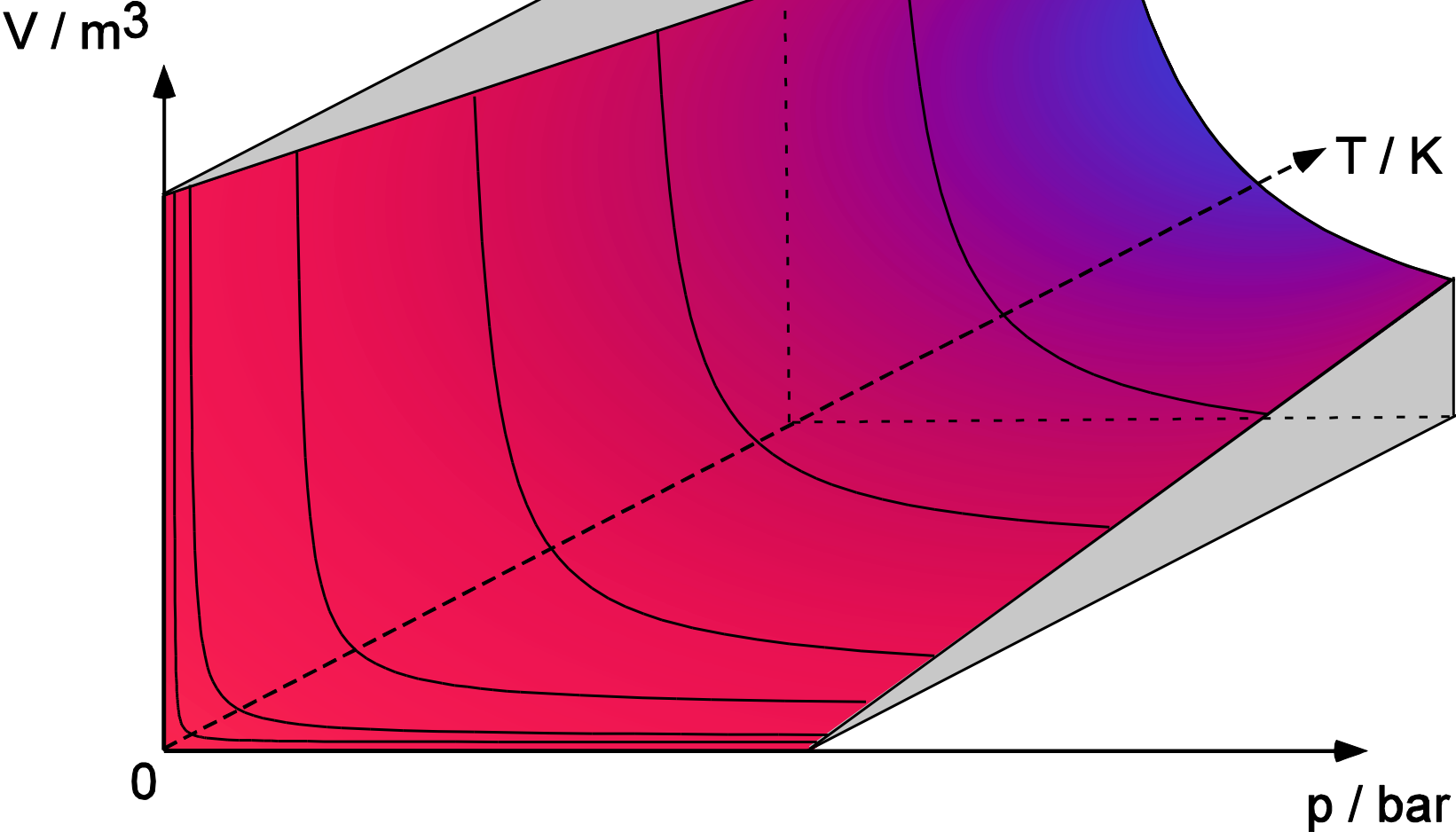
Zur Beschreibung sind drei **Zustandsgrößen** notwendig:

$$V = V(p, T, n)$$

Zustandsgleichung: das ideale Gasgesetz

$$V = R \cdot \frac{n \cdot T}{p}$$

REP



Die Innere Energie U

U ist die Summe aller einem System innewohnenden Energien. Es ist unmöglich, diese zu berechnen.

→ U kann nicht absolut angegeben werden!

→ Differenzen in U (ΔU) können gemessen werden.

Erfinder des Thermometers

Joseph Black (1728-1799)
Professor für Medizin
und Chemie in Glasgow

Im thermischen Gleichgewicht haben alle Objekte die gleiche Temperatur

Temperaturskalen

- **Fahrenheit**

Eine bestimmte Kältemischung wurde auf 0° F gesetzt; die Temperatur des Blutes war 96° F; das ergab einen Schmelzpunkt des Eises von 32° F.

- **Réaumur**

0° R für den Schmelzpunkt des Eises; 80° R für den Siedepunkt des Wassers.

- **Celsius**

0° C für den Schmelzpunkt des Eises und 100° C für den Siedepunkt des Wassers

William Thomson
(Lord Kelvin)
(1824-1907)

Er führte die **absolute Temperatur-Skala** ein (d.h. eine Skala, die nicht von irgendwelchen Stoffeigenschaften abhängt): die Kelvin-Skala.

Die Einteilung ist die gleiche, wie in der Celsius-Skala. Daher sind Differenzen in °C oder in Kelvin identisch.

Thermodynamik ist ein
mathematisches Gebäude, das
auf **Hauptsätzen** (Axiomen)
aufgebaut ist

Formulierungen des 1. Hauptsatzes

- Die Energie im Universum (inkl. deren Masseäquivalente) ist konstant.
- Die Energie eines isolierten Systems ist konstant.
- Die Änderung der Inneren Energie eines Systems ist gleich der Summe der am System verrichteten Arbeit und der mit der Umgebung ausgetauschten Wärme.
- Es gibt kein Perpetuum mobile 1. Art.

Perpetuum Mobile erster Art

Idee: Eine Maschine mit Wirkungsgrad von mehr als 100% würde die zu ihrem Betrieb notwendige Energie selber liefern und zusätzlich noch Arbeit leisten.

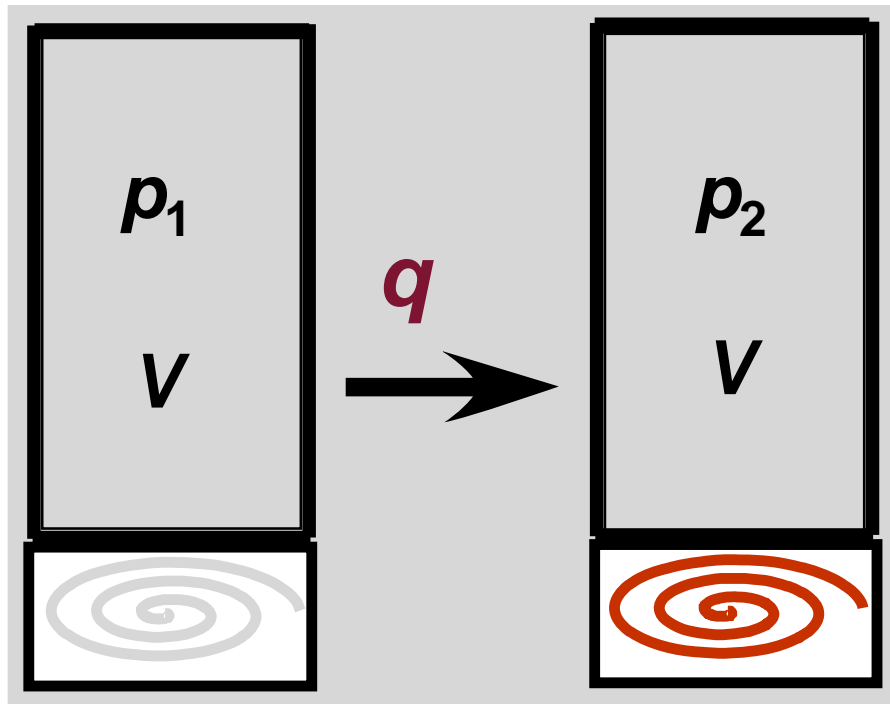
Eine solche Maschine verletzt den ersten Hauptsatz der Thermodynamik, den Energieerhaltungssatz.

Beispiele:

Ein Wasserrad pumpt Wasser nach oben.

Dieses fließt wieder nach unten und treibt das Wasserrad an. Beim Herunterfließen treibt das Wasser noch eine Maschine an.

Wärme und Arbeit (I)



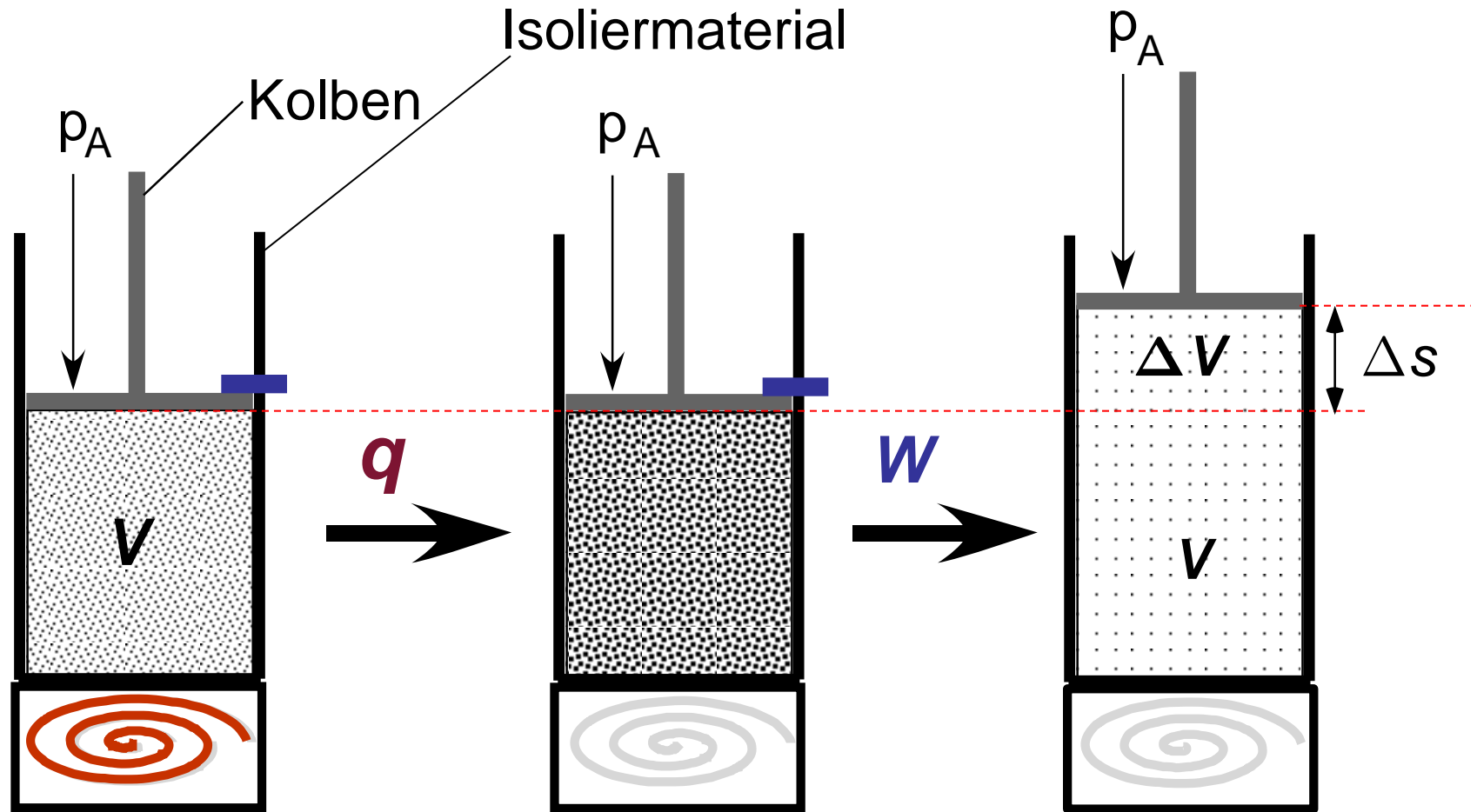
T_1, p_1

T_2, p_2

$$q = \Delta U$$

$$T_2 > T_1$$

$$p_2 > p_1$$



$$U_1, V, T_1, p_1$$

$$U_2, V, T_2, p_2$$

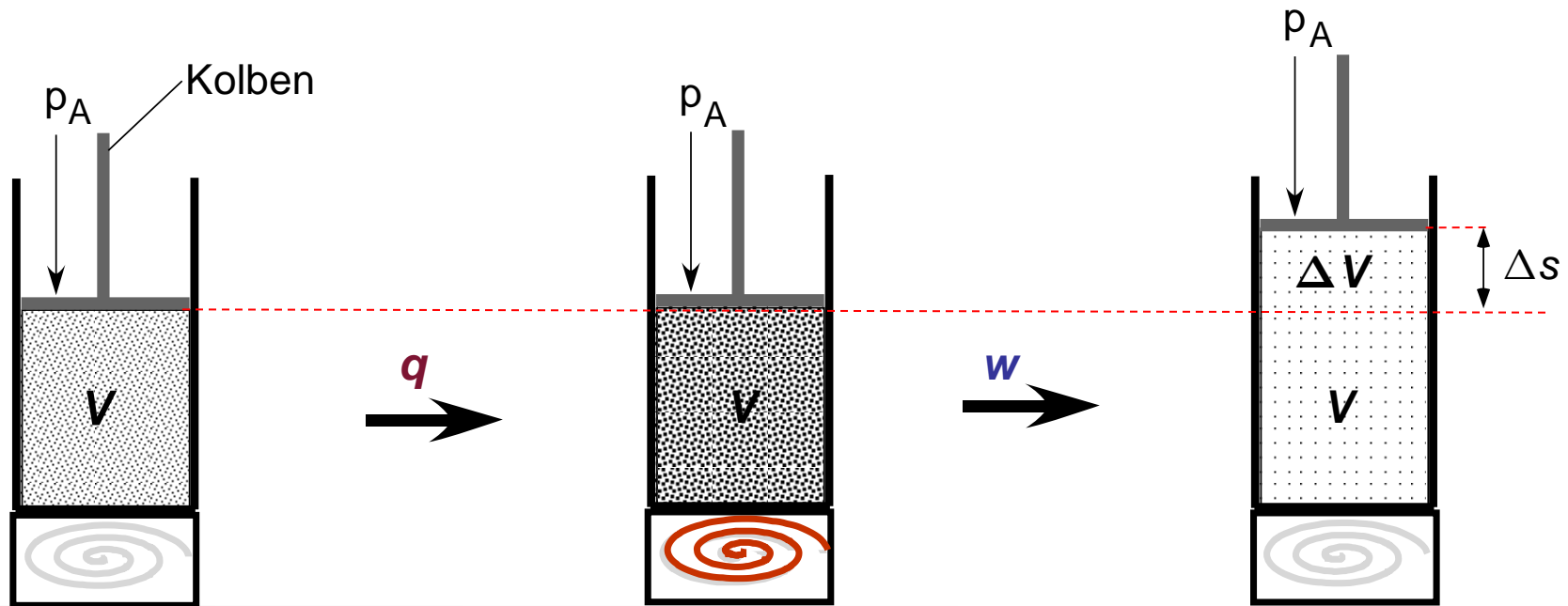
$$U_3, V + \Delta V, T_2, p_A$$

$$U_2 = U_1 + q$$

$$U_3 = U_2 + w$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = q$$

$$\Delta U_{2 \rightarrow 3} = w$$



$$U_1, V, T_1, p_1$$

$$U_2, V, T_2, p_2$$

$$U_3, V + \Delta V, T_2, p_A$$

$$U_2 = U_1 + q$$

$$U_3 = U_2 + w$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = q$$

$$\Delta U_{2 \rightarrow 3} = w$$

$$\Delta U_{1 \rightarrow 3} = q + w \quad (\text{Gl. 6-2})$$

Änderung der Inneren Energie bei konstantem Druck (isobar)

Zusatzbedingung: nur Volumenarbeit

$$\Delta U = q + w$$

$$w = -p \cdot \Delta V$$

$$\Delta U = q - p \cdot \Delta V$$

Einheiten

$$w = p \cdot \Delta V$$

Kraft: Newton, $[N] = \text{J} \cdot \text{m}^{-1}$

Energie: Joule, $[J] = \text{N} \cdot \text{m}$

Druck: Pascal, $[\text{Pa}] = \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$

Volumenarbeit: $p \cdot \Delta V$, $[p \cdot \Delta V] = \text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^3 = \text{N} \cdot \text{m} = \text{J}$

**Wir definieren eine neue Funktion H ,
die Enthalpie:**

$$H := U + p \cdot V$$

Nur Volumenarbeit

$$q = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

In welchen Fällen ist die Volumenarbeit ($p \cdot \Delta V$) bei isobaren Prozessen relevant?

Die *Erfahrung* zeigt:

bei Gasen → relevant!

vgl. Übung 5

Bei isobaren Prozessen ist die mit der Umgebung ausgetauschte Wärmemenge q_p gleich der Änderung der Enthalpie H

$$q_p = H_{\text{II}} - H_{\text{I}} = \Delta H$$

Einschränkende Bedingung:

Vom System darf als einzige Arbeit nur eine Volumenänderung gegen den Aussendruck geleistet werden!

D.h. keine elektrische Arbeit, keine Schallentwicklung, keine Lichtemissionen etc. ...

Chemische Reaktionen



$$-\left|\nu_A\right|A - \left|\nu_B\right|B - \dots \nu_E E + \nu_P P + \nu_Q Q + \dots = 0$$

Reaktanten
(Edukte):
 ν hat negatives
Vorzeichen

Produkte:
 ν hat positives
Vorzeichen


$$\sum_{J=A}^N \nu_J J = 0$$

Reaktionsenthalpien $\Delta_r H^\circ$



$$\Delta_r H^\circ = \sum_{J=A}^N \nu_J \cdot H_J^\circ$$

Reaktionsenthalpien $\Delta_r H^\circ$

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{J=A}^N \nu_J \cdot H_J^\circ$$


Absolutwerte sind nicht bekannt!

Ist deshalb die Gleichung

$$\Delta_r H^\circ = \sum_{J=A}^N \nu_J \cdot H_J^\circ$$

wertlos?

**Wenn wir doch nur
einen Referenzpunkt hätten...**

**Als Referenzpunkte wurden die Standard-
Bildungsenthalpien aller elementaren
Stoffe zu 0 J definiert.**

$$\Delta_f H^\circ_{(\text{elementare Substanz, Referenzzustand})} := 0 \text{ Jmol}^{-1}$$

(Gl. 6 – 36)

Der Satz von Hess

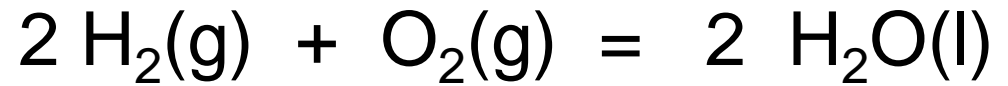
Chemische Gleichungen
samt ihren Enthalpien und
Gibbsenergien dürfen
linear kombiniert werden.

Dank dem Satz von Hess sind die Reaktionsenthalpien $\Delta_r H$ mit den Bildungsenthalpien der einzelnen Stoffe ($\Delta_f H^\circ_B$) verknüpft und daher berechenbar.

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}H^{\circ}(T) &= \sum_{\text{J}=\text{A}}^{\text{N}} \nu_{\text{J}} \cdot H_{\text{J}}^{\circ}(T) \\ &= \sum_{\text{J}=\text{A}}^{\text{N}} \nu_{\text{J}} \cdot \Delta_{\text{f}}H_{\text{J}}^{\circ}(T)\end{aligned}$$

Die Werte der Summen sind gleich, obwohl die Summanden nicht gleich sein müssen!

Beispiel:

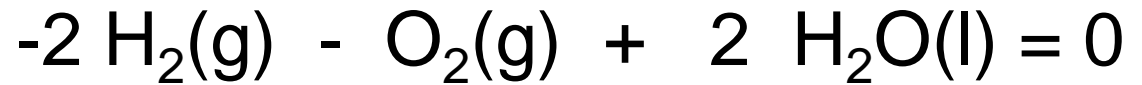


$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$

?

$$\Delta_r H^\circ = ?$$

Beispiel:



$$\Delta_{\text{f}}H^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1} \quad 0 \quad 0 \quad -285.83$$

$$\Delta_{\text{r}}H^{\circ} = \sum_{\text{J}=\text{A}}^{\text{N}} \nu_{\text{J}} \cdot \Delta_{\text{f}}H_{\text{J}}^{\circ}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}H^{\circ} &= +2 \cdot (-285.83) \text{kJ mol}^{-1} - 2 \cdot 0 \text{kJ mol}^{-1} - 1 \cdot 0 \text{kJ mol}^{-1} \\ &= -571.66 \text{kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Die Wärmekapazität bei konstantem Druck

$$C_p := \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, n_j}$$

Innerhalb eines betrachteten Temperaturintervalls ist C_p fast immer „genügend“ konstant.

$$\Delta H = \int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH' = C_p \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT' = C_p \cdot T_2 - T_1$$

(Gl. 6-29)

Wie viel Energie braucht es, um einen Topf voll Wasser (5 L) von 25 °C auf 98 °C zu erhitzen?

$$\Delta H = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{p,m,\text{H}_2\text{O}} \cdot T_2 - T_1$$

	$M/(\text{g mol}^{-1})$	$\Delta_f H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_f G^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$	$S_m^\ominus/(\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1})$	$C_{p,m}^\ominus/(\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1})$
Helium					
He(g)	4.003	0	0	126.15	20.786
Hydrogen (see also deuterium)					
H ₂ (g)	2.016	0	0	130.684	28.824
H(g)	1.008	+217.97	+203.25	114.71	20.784
H ⁺ (aq)	1.008	0	0	0	0
H ⁺ (g)	1.008	+1536.20			
Hydrogen (Continued)					
H ₂ O(l)	18.015	-285.83	-237.13	69.91	75.291
H ₂ O(g)	18.015	-241.82	-228.57	188.83	33.58
H ₂ O ₂ (l)	34.015	-187.78	-120.35	109.6	89.1
Iodine					
Oxygen					
O ₂ (g)	31.999	0	0	205.138	29.355
O(g)	15.999	+249.17	+231.73	161.06	21.912

Wie viel Energie braucht es, um einen Topf voll Wasser (5 L) von 25 °C auf 98 °C zu erhitzen?

$$\Delta H = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{p,m,\text{H}_2\text{O}} \cdot T_2 - T_1$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \frac{5000 \text{ g}}{18 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 75.291 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \cdot 371 \text{ K} - 298 \text{ K} \\ &= 1.527 \cdot 10^6 \text{ J} = 1527 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Wie viel Energie braucht es ungefähr, um die Erdatmosphäre um 1°C zu erwärmen?

$$\Delta H_{\text{Luft}} = n_{\text{Luft}} \cdot C_{p,\text{Luft}} \cdot 1 \text{ K}$$

?

Wie viel Energie braucht es ungefähr, um die Erdatmosphäre um 1°C zu erwärmen?

$$p = \frac{F}{A} \quad F = p \cdot A = m_L \cdot g$$

$$p = \frac{F}{A} = 1 \text{ atm} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$m_L = \frac{p \cdot A}{g} = \frac{1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 5.10 \cdot 10^{14} \text{ m}^2}{9.81 \text{ ms}^{-2}} = 5.27 \cdot 10^{18} \text{ kg}$$

$$M_{\text{Luft}} \approx 28.8 \text{ g mol}^{-1} \quad n_{\text{Luft}} \approx 1.82 \cdot 10^{20} \text{ mol}$$

$$C_{p,L} = 0.8 \cdot C_{p,N_2} + 0.2 \cdot C_{p,O_2} = 29.171 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_L &= n_L \cdot C_{p,L} \cdot \Delta T \\ &= 1.82 \cdot 10^{20} \text{ mol} \cdot 29.171 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 1 \text{ K} \end{aligned}$$

Wie viel Benzin müsste man verbrennen, um diese Wärme ($5.33 \cdot 10^{21}$ J) zu erhalten?

$$\Delta_r H^\circ_{(\text{Octan})} = -5470.7 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (\text{aus Stöchiometrie gerechnet})$$

922

DATA SECTION

Table 2.5 Thermodynamic data for organic compounds (all values are for 298 K)

	$M/(\text{g mol}^{-1})$	$\Delta_f H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_f G^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$	$S_m^\circ/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	$C_{p,m}^\circ/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	$\Delta_c H^\circ/(\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$, octane	114.23	-249.9	+6.4	361.1		-5471
$\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$, iso-octane	114.23	-255.1				-5461

$$\Delta_c H^\circ_{(\text{Octan})} = -5471 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$n_{\text{Octan}} = \frac{5.33 \cdot 10^{21} \text{ J}}{5.47 \cdot 10^6 \text{ J mol}^{-1}} = 9.74 \cdot 10^{14} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{Octan}} &= 9.74 \cdot 10^{14} \text{ mol} \cdot 114.23 \text{ g mol}^{-1} \\ &= 1.11 \cdot 10^{17} \text{ g} = 1.11 \cdot 10^{14} \text{ kg} \end{aligned}$$

$$V_{\text{Octan}} = \frac{m_{\text{Octan}}}{\rho_{\text{Octan}}} = 1.58 \cdot 10^{14} \text{ dm}^3$$