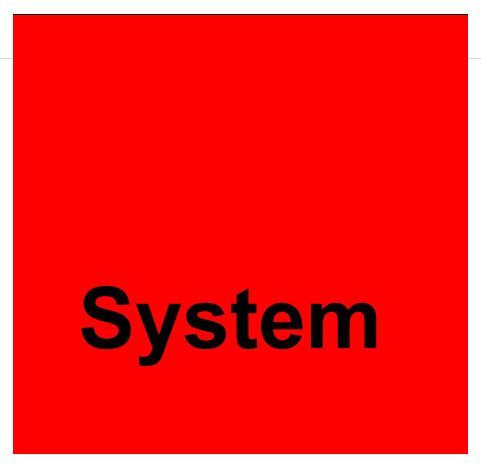


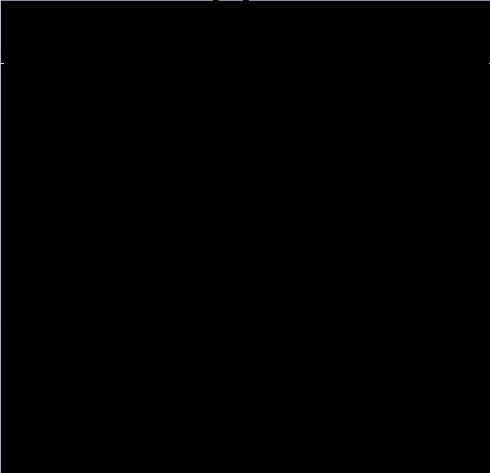
# Das Wichtigste in Kürze:

Umgebung



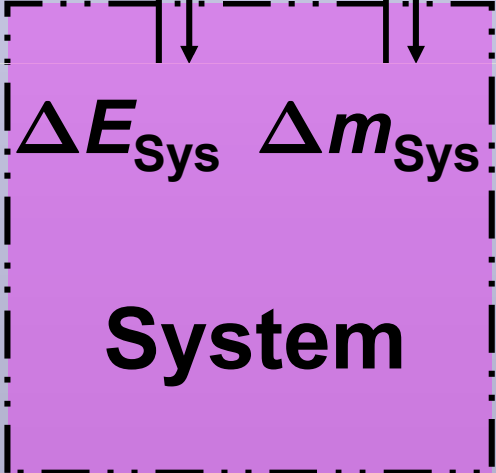
**System**

isoliertes System



$\Delta E_{Umg}$

geschlossenes System



$\Delta E_{Umg}$   $\Delta m_{Umg}$

$\Delta E_{Sys}$   $\Delta m_{Sys}$

**System**

offenes System

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

## Ideales Gas

Zustandsgrößen sind:

- Druck
- Stoffmenge
- Temperatur
- Volumen

## Gasgesetz

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

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

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

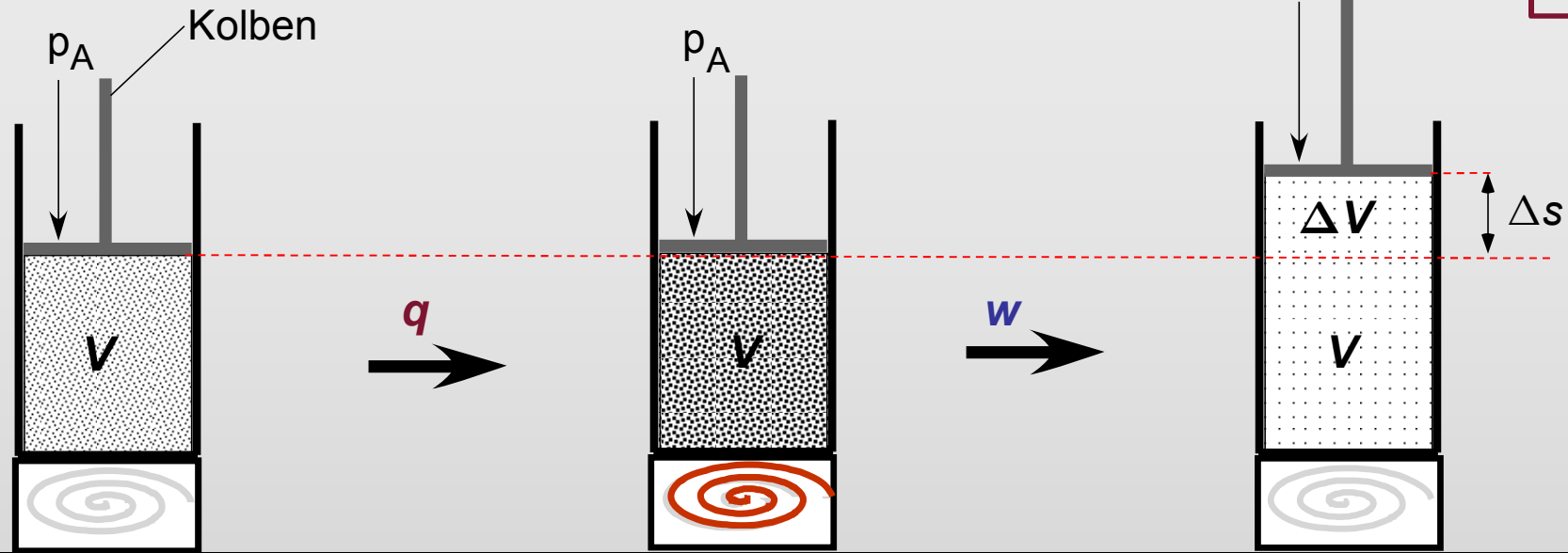
$$n(V, p, T) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$$

# 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  $U$  ( $\Delta U$ ) können gemessen werden.



$$U_1, V, T_1, p_1$$

$$U_2, V, T_2, p_2$$

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

$$U_2 = U_1 + q$$

$$U_3 = U_2 + w$$

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

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

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

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

(nur Volumenarbeit)

# Die Enthalpie

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

## Reaktionsenthalpien $\Delta_r H^\circ$

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

# Die Wärmekapazität bei konstantem Druck

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

Falls  $C_p$  konstant:  $\Delta H = C_p \cdot \Delta T = n \cdot C_{p,m} \cdot \Delta T$

# Der 2. Hauptsatz

- Es gibt keine periodisch funktionierende Maschine, die nichts anderes tut, als Wärme in mechanische Arbeit zu verwandeln (=Perpetuum mobile 2. Art).

## Perpetuum Mobile zweiter Art

Arbeit aus der Umgebungswärme gewinnen, also die mittels lokaler Abkühlung gewonnene Wärme vollständig in (mechanische) Arbeit zurück umsetzen.

Eine solche Maschinen verletzt den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Sie verletzt allerdings den Energieerhaltungssatz nicht.

## Beispiele:

- Ein Kochtopf wird erhitzt, indem ihm Wärme aus der Zimmerluft zugeführt wird, ohne dass Energie von aussen aufgewendet wird.
- Ein Rad dreht sich, indem ihm Antriebsenergie, gewonnen aus der Wärme des Zimmers, zugeführt wird.
- Ein Kühlschrank wird betrieben, indem der Kompressor mit der Wärme aus den gekühlten Lebensmitteln angetrieben wird.

# Erfahrungen

- **Spontane Reaktionen** laufen stets in eine bestimmte Richtung. Beim Erreichen des Gleichgewichts kommt die Reaktion zum Stillstand. Eine spontane Rückreaktion zu den Reaktanten (Edukten) wird nie beobachtet, obwohl dabei der Energiesatz (1. Hauptsatz) nicht verletzt würde.

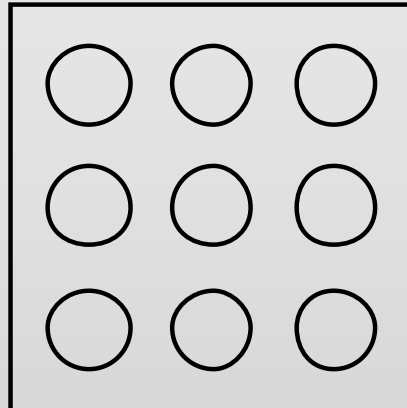
# Entropie – statistisch gedeutet



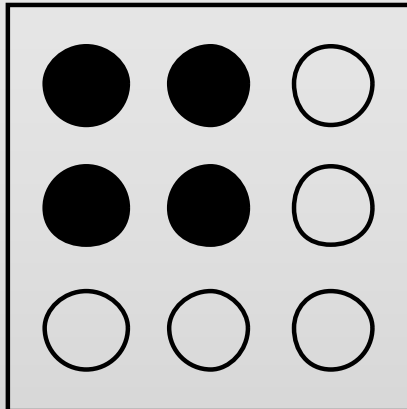
Ludwig Boltzmann  
(1844 – 1905)

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

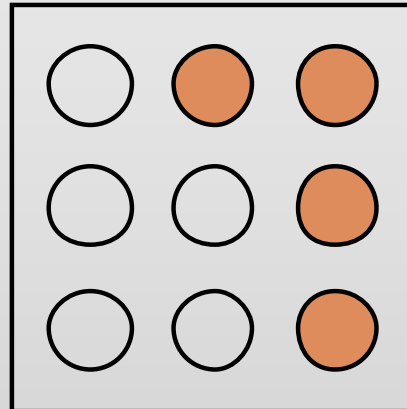
## Welt aus 9 Plätzen



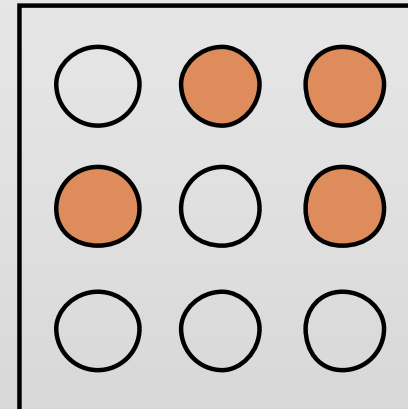
Wir platzieren 4 ununterscheidbare Elemente auf 4 Plätze.



Ein „Kristall“



Ein „Gas“



Ein „Gas“

Es gibt  $\binom{9}{4} = \frac{9 \cdot 8 \cdot 7 \cdot 6}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} = 126$

unterscheidbare Möglichkeiten, 4 Elemente auf 9 Plätze zu verteilen.



## Folgerungen:

$$\Omega_{\text{Krist}} = 4$$

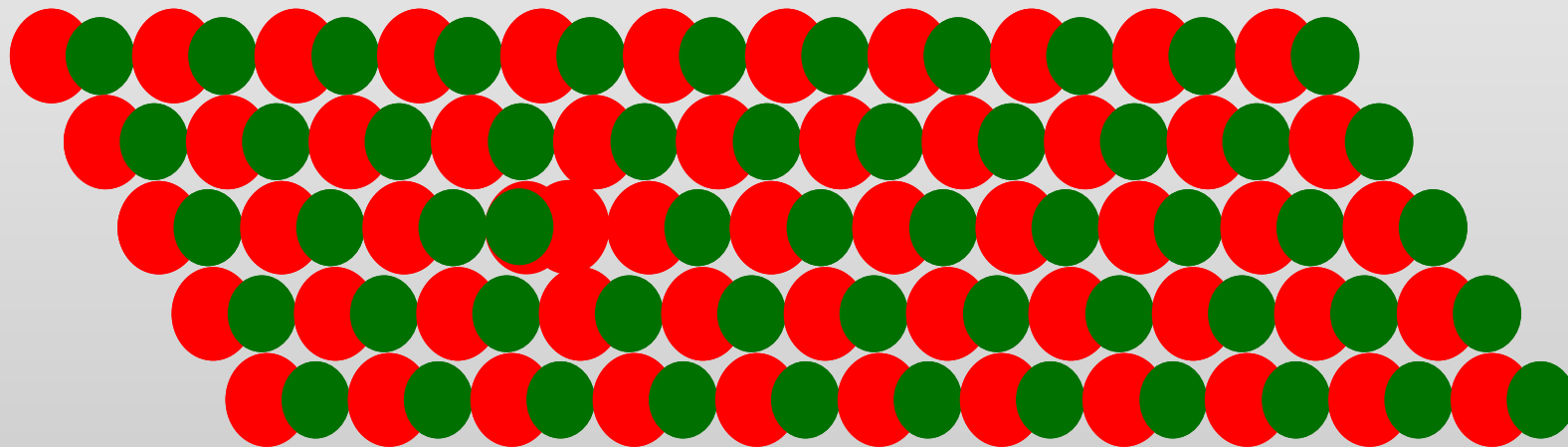
$$\Omega_{\text{Gas}} = 122$$

Die Häufigkeit (Wahrscheinlichkeit) für einen geordneten Zustand ist *viel* geringer als für einen ungeordneten.

# 3. Hauptsatz der Thermodynamik

Walther Nernst  
(1864 – 1941)

**Jede perfekt kristalline Substanz hat bei der Temperatur  $T = 0$  K die Entropie null Joule pro Kelvin.**



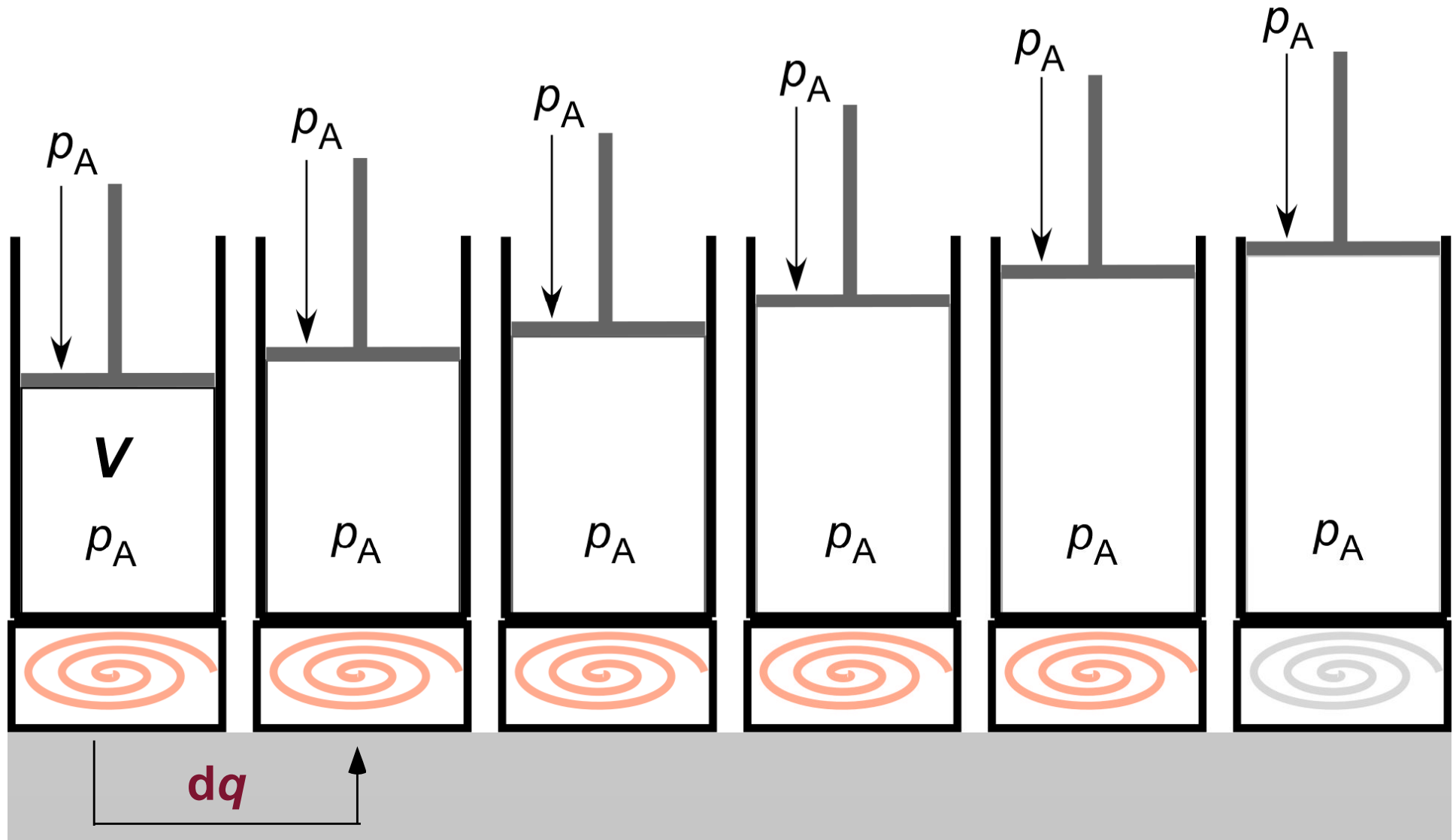
# Thermodynamische Definition der Entropie

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$$

Bei konstantem Druck:  $dS = \frac{dH_{\text{rev}}}{T}$

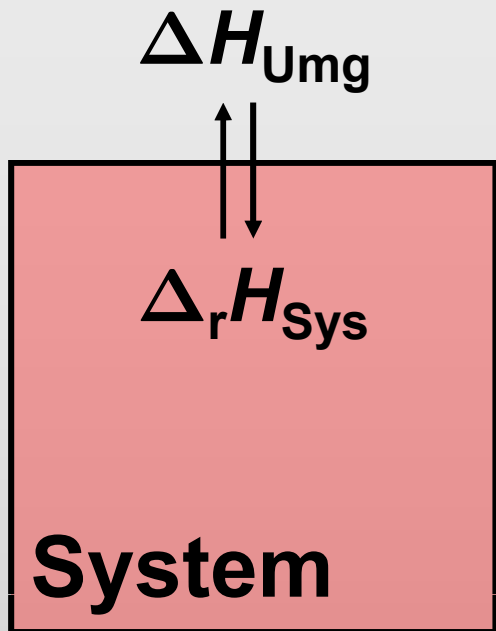
Was heisst rev („reversibel“)?

# Reversible Vorgänge



# Reaktionsentropie

$$\Delta_{\text{r}}S^{\circ}(T) = \sum_{\text{J}=\text{A}}^{\text{N}} \nu_{\text{J}} \cdot S_{\text{J}}^{\circ}(T)$$



$$\Delta H_{\text{Umg}} = -\Delta_r H_{\text{Sys}}$$

$$\Delta S_{\text{Sys}}(T_{\text{Sys}}) = \Delta_r S_{\text{Sys}}^\circ(T_{\text{Sys}})$$

$$\Delta S_{\text{Umg}} = \frac{\Delta H_{\text{Umg}}}{T_{\text{Umg}}}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{Sys}}^\circ + \Delta S_{\text{Umg}}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta_r S_{\text{Sys}}^\circ + \frac{\Delta H_{\text{Umg}}}{T_{\text{Umg}}}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta_r S_{\text{Sys}}^\circ - \frac{\Delta_r H_{\text{Sys}}}{T} \quad \cdot (-T)$$

$$-T \cdot \Delta S_{\text{tot}} = \Delta_r H_{\text{Sys}} - T \cdot \Delta_r S_{\text{Sys}}^\circ$$

$-T \cdot \Delta S_{\text{tot}}$ : Reaktions-Gibbsenergie

# Definition der Gibbs - Energie

$$G := H - T \cdot S$$

**Da die Gibbsenergie  $G$  auf der Enthalpie  $H$  basiert, können für  $G$  keine Absolutwerte angegeben werden.**

**Differenzen  $\Delta G$  können aber angegeben werden.**

**Spontane Prozesse:  $\Delta_r G < 0$**

$$\Delta S_{\text{tot}} > 0$$

**Gleichgewicht:  $\Delta_r G = 0$**

$$\Delta S_{\text{tot}} = 0$$

S. 8-6

$$G^\circ = H^\circ - T \cdot S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}G^{\circ}(T) &= \sum_{\text{J}} \nu_{\text{J}} G_{\text{J}}^{\circ}(T) \\ &= \sum_{\text{J}} \nu_{\text{J}} \cdot \Delta_{\text{f}}G_{\text{J}}^{\circ}(T)\end{aligned}$$

N.b.:

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

Ist die Knallgasreaktion eine spontane Reaktion?



$$\Delta_{\text{f}}G^{\circ}/\text{kJmol}^{-1} \quad 0 \quad 0 \quad -237.13$$

$$\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = 2 \cdot (-237.13) - 2 \cdot 0 - 1 \cdot 0 = -474.26 \text{ kJmol}^{-1}$$

→ Reaktion spontan!

# Verbrennung von Ethanol

Gesucht:  $\Delta_r G^\circ$  der Verbrennungsreaktion

1. Stöchiometrische Gleichung



2. Daten übersichtlich eintragen

# Verbrennung von Ethanol

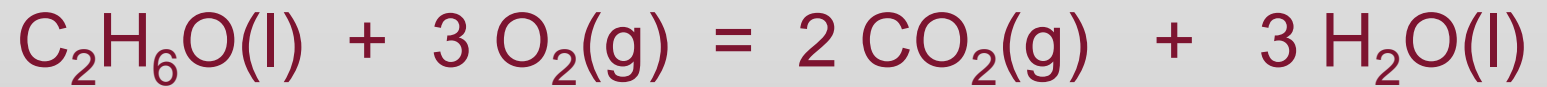
$$\Delta_r H^\circ = 3 \cdot (-285.83) + 2 \cdot (-393.51) - 3 \cdot 0 - (-277.69) = -1366.82 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 3 \cdot 69.91 + 2 \cdot 213.74 - 3 \cdot 205.138 - 160.7 = -138.90 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = -1366.82 - 298 \cdot 0.1389 = -1325.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabelle 2-5 Thermodynamische Daten für organische Verbindungen (alle Werte bei 298 K)

	$M/(\text{g mol}^{-1})$	$\Delta_f H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_f G^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$	$S_m^\ominus/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})^\ddagger$	$C_{p,m}^\ominus/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	$\Delta_c H^\ominus/(\text{kJ mol}^{-1})$
<b>Alkohole und Phenole</b>						
CH <sub>3</sub> OH(l), Methanol	32.04	-238.66	-166.27	126.8	81.6	-726
CH <sub>3</sub> OH(g)	32.04	-200.66	-161.96	239.81	43.89	-764
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l), Ethanol	46.07	-277.69	-174.78	160.7	111.46	-1368
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(g)	46.07	-235.10	-168.49	282.70	65.44	-1409
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH(s), Phenol	94.12	-165.0	-50.9	146.0		-3054



$$\Delta_f H^\ominus/\text{kJ mol}^{-1} \quad -277.69 \quad 0 \quad -393.51 \quad -285.83$$

$$S^\ominus/\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \quad 160.7 \quad 205.138 \quad 213.74 \quad 69.91$$

## Teil einer Frage der BP

Berechnen Sie die Standard Bildungsgibbsenergie  $\Delta_f G^\circ$  von  $S_8(g)$ ;  $\theta = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Daten:

$$\Delta_f H^\circ(S_{8,g}) = 102.5 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$S^\circ(S_{8,g}) = 431.0 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

# 1. Stöchiometrie (→ stöchiometrische Gleichung)



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

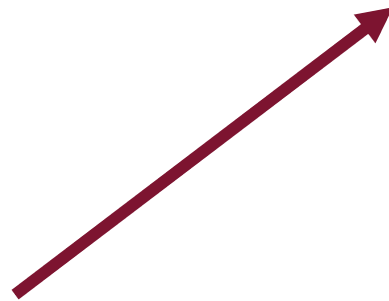
102.5

$\Delta_f G^\circ / \text{kJmol}^{-1}$

?

$S^\circ / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

431.0



Wo finden wir die fehlenden Daten?

→ Atkins-Tabellen

## Sulfur

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	$S_m^\circ / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
S(s, $\alpha$ ) (rhombic)	0	0	31.80
S(s, $\beta$ ) (monoclinic)	+0.33	+0.1	32.6

	$8 \text{ S(s)} = \text{S}_8(\text{g})$	
$\Delta_f H^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	0	102.5
$\Delta_f G^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	0	?
$S^\circ / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	31.8	431.0

Idee:  $\Delta_f G^\circ = \Delta_r G^\circ$

Gesucht:  $\Delta_r G^\circ$

Notwendige Gleichung:  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$



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

0

102.5

$\Delta_f G^\circ / \text{kJmol}^{-1}$

0

?

$S^\circ / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

31.8

431.0

$$\Delta_r H^\circ = 102.5 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = 1 \cdot 431.0 - 8 \cdot 31.8 = 176.6 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ = 49.87 \text{ kJmol}^{-1} = \Delta_f G^\circ$$