

# Die Innere Energie $U$

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

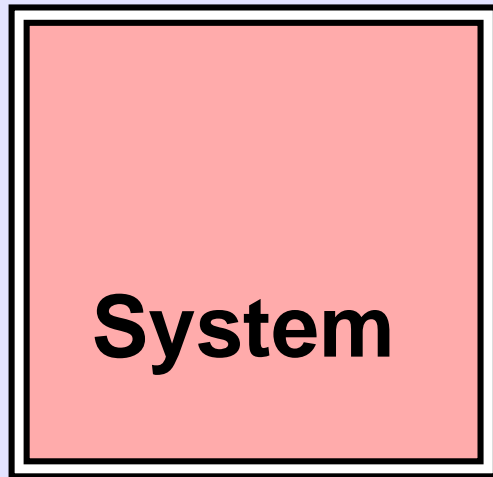
→  $U$  kann nicht absolut angegeben werden!

→ Differenzen in  $U$  ( $\Delta U$ ) können gemessen werden.

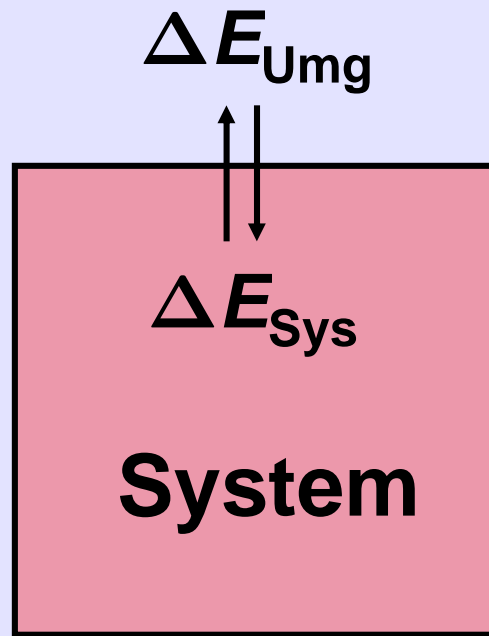
# Formulierungen des 1. Hauptsatzes

- 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.

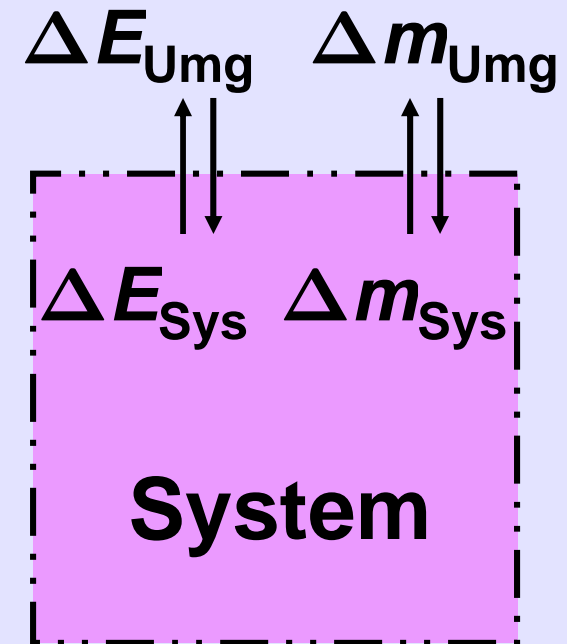
Umgebung



isoliertes  
System

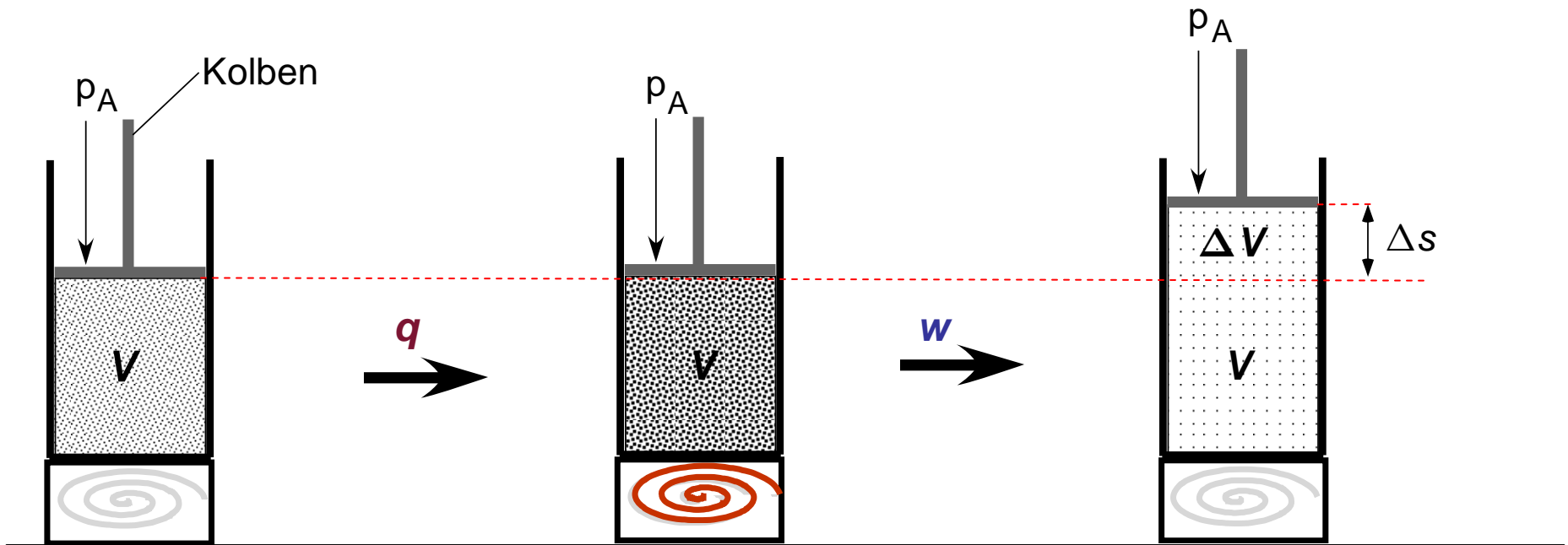


geschlossenes  
System



offenes  
System

Universum



$$U_1, V, T_1, p_1$$

$$U_2, V, T_2, p_2$$

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

$$U_2 = U_1 + q$$

$$U_3 = U_2 + w$$

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

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

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

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

(nur Volumenarbeit)

# Änderung der Inneren Energie bei konstantem Druck (isobar)

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

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

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

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

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

$$q_p = H_{II} - H_I = \Delta H$$

Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H^\circ$



$$\Delta_r H^\circ = H_C + H_D - (H_A + H_B)$$



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

$$\Delta_f H^\circ_{\text{(elementare Substanz, Referenzzustand)}} = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Referenzzustand in der Regel:  $T = 298 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ bar}$

## **Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H^\circ$**

**Die Standardbildungsenthalpien der Elemente und der homonuklearen zweiatomigen Gase werden gleich null gesetzt.**

**Die Reaktionsenthalpie ist dann gleich der Standardbildungsenthalpie eines Stoffes, wenn unter Standardbedingungen der Stoff ausschließlich aus diesen Elementen hergestellt wird.**

Stoffe	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	Reaktion bei Standardbedingungen
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-242	$\text{H}_2 (g) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (g) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-286	$\text{H}_2 (g) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (g) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$\text{CO}_{2(g)}$	-393.5	$\text{C}_{(s)} + \text{O}_2 (g) \longrightarrow \text{CO}_2 (g)$
$\text{C}_2\text{H}_{6(g)}$	-85	$2 \text{C}_{(s)} + 3 \text{H}_2 (g) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (g)$
$\text{C}_6\text{H}_{6(l)}$	+ 49.3	$6 \text{C}_{(s)} + 3 \text{H}_2 (g) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 (l)$
$\text{NH}_{3(g)}$	-46.2	$\frac{1}{2}\text{N}_2 (g) + \frac{3}{2} \text{H}_2 (g) \longrightarrow \text{NH}_3 (g)$
$\text{CH}_{4(g)}$	-76	$\text{C}_{(s)} + 2 \text{H}_2 (g) \longrightarrow \text{CH}_4 (g)$

**Stoffe, die nicht bei Standardbedingungen experimentell hergestellt werden können, müssen über den Satz von Hess berechnet werden.**

# 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.

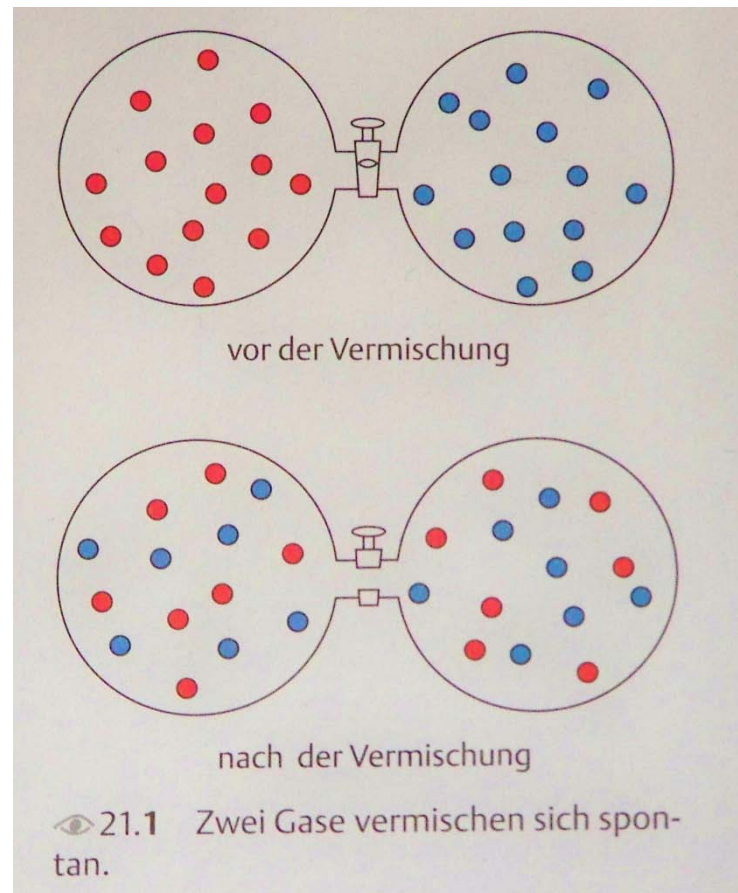
## Beispiele:

- 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.

# Spontane Prozesse führen immer zu einem Zustand geringerer Ordnung.

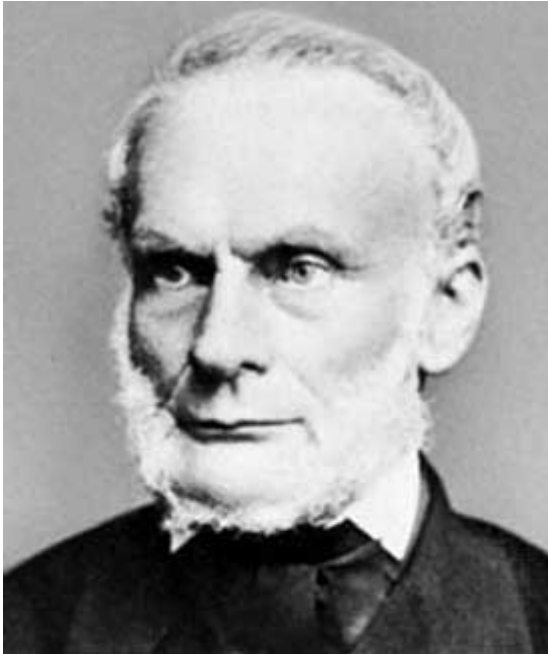




## **2. Hauptsatz der Thermodynamik**

**„Bei einem spontanen Prozess vergrößert sich die Entropie.“**

**Die Entropie kann als Mass für die Unordnung eines Systems gedeutet werden.**



**Rudolf Clausius (1822-1888)**

**„Die Energie des Universums ist konstant. Die Entropie strebt einem Maximum entgegen.“**

**Innere Energie  $U$ , Enthalpie  $H$  und Entropie  $S$  sind Zustandsfunktionen. Sie haben für einen gegebenen Zustand  $(p, T)$  einen definierten Wert.**

**Die Zustandsänderungen  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  und  $\Delta S$  sind nur vom Anfangs- und Endzustand abhängig, nicht aber vom Weg zwischen ihnen.**

### 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.**

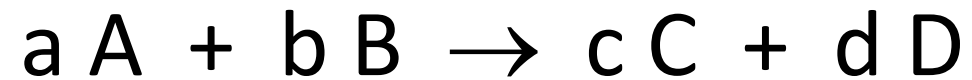
# Thermodynamische Definition der Entropie

$$\Delta S = \frac{\Delta q}{T}$$

Bei konstantem Druck gilt:

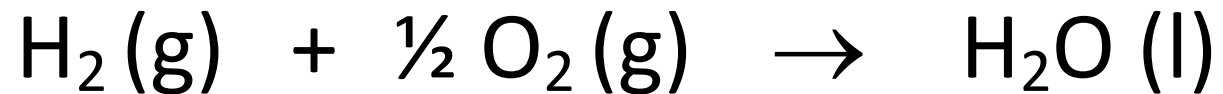
$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

# Reaktionsentropie



$$\Delta_r S = c \cdot S(C) + d \cdot S(D) - (a \cdot S(A) + b \cdot S(B))$$

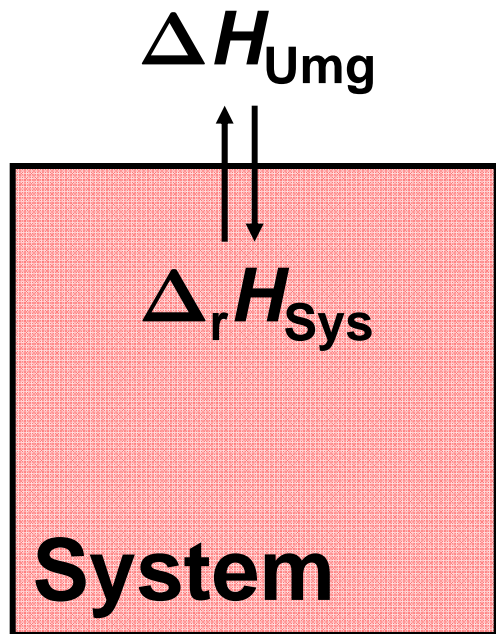
**Standardreaktionsentropie  $\Delta_r S^\circ$  (298 K, 1 bar)  
der Knallgasreaktion**



$S^\circ$ (J/K·mol)	130.6	205.0	69.96
---------------------	-------	-------	-------

$$\Delta_r S^\circ (298 \text{ K}) = [69.96 - (130.6 + \frac{1}{2} \cdot 205.0)] \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$\Delta_r S^\circ (298 \text{ K}) = -163.1 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$



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

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

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

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

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



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

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

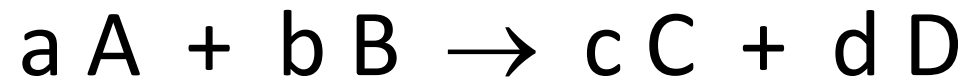
$-T \cdot \Delta S_{\text{tot}}$ : Reaktions-Gibbsenergie

# Definition der Freien Enthalpie (Gibbs-Energie)

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

Da die Freie Enthalpie  $G$  auf Enthalpiewerten beruht, können keine Absolutwerte angegeben werden, Differenzen  $\Delta G$  aber schon.

# Freie Reaktionsenthalpie



$$\Delta_r G = c \cdot G(C) + d \cdot G(D) - (a \cdot G(A) + b \cdot G(B))$$

Spontane Prozesse:  $\Delta_r G < 0$

Gleichgewicht:  $\Delta_r G = 0$

Freie Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta_r G^\circ$ :

Freie Reaktionsenthalpie für einen Vorgang, der bei Standarddruck ( $p^\circ = 1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$ ) stattfindet und bei dem Reaktanden im Standardzustand in Produkte im Standardzustand verwandelt werden.

Alternativ wird als Standarddruck auch  $p^\circ = 1 \text{ atm}$  (101.3 kPa) verwendet.

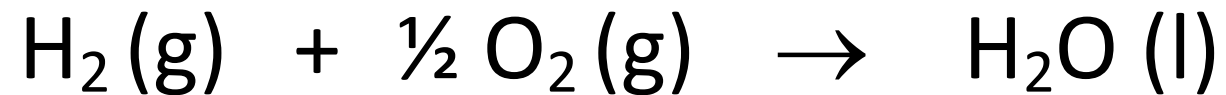
Die tabellierten Werte gelten meist für 25°C (298 K):  $\Delta_r G^\circ(298)$

$\Delta_r G^\circ$ -Werte lassen sich wie die  $\Delta_r H^\circ$ -Werte aus den Bildungsenthalpien berechnen.

Die freie Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta_f G^\circ$  einer Verbindung ist als die freie Reaktionsenthalpie definiert, wenn 1 mol der Verbindung aus den Elementen im Standardzustand entsteht.

Die freie Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta_f G^\circ$  für alle Elemente in ihrem Standardzustand ist 0.

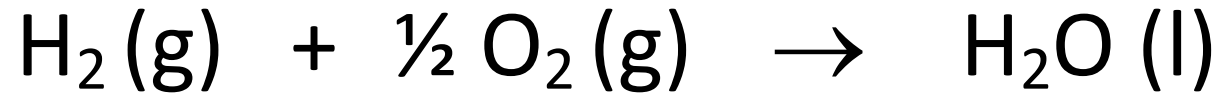
Ist die Knallgasreaktion eine spontane Reaktion?



$$\Delta_{\text{f}}G^\circ \text{ (kJ/mol)} \quad 0 \qquad \qquad 0 \qquad \qquad -237.13$$

$$\Delta_{\text{r}}G^\circ (298 \text{ K}) = (-237.13 - 0) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_{\text{r}}G^\circ (298 \text{ K}) = -237.13 \text{ kJ/mol} \quad \Rightarrow \quad \text{spontan}$$



$S^\circ$ (J/K·mol)	130.6	205.0	69.96
$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	0	0	-285.9

$$\Delta_r S^\circ (298 \text{ K}) = -163.1 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$\Delta_r H^\circ (298 \text{ K}) = -285.9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r G^\circ (298 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ (298 \text{ K}) - T \cdot \Delta_r S^\circ (298 \text{ K})$$

$$= -285.9 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot (-163.1 \text{ J/K}\cdot\text{mol}) = -237.2 \text{ kJ/mol}$$

Die Knallgas-Reaktion ist nicht bei allen Temperaturen spontan.

Spontane Prozesse:  $\Delta_r G < 0$

Nichtspontane Prozesse:  $\Delta_r G > 0$

Gleichgewicht:  $\Delta_r G = 0$

Berechnung der Temperatur, bei der unter Standard-Bedingungen  $\Delta_r G = 0$  wird.



$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta_r H^\circ = T \cdot \Delta_r S^\circ$$

Vereinfachte Annahme:  $\Delta_r H^\circ$  und  $\Delta_r S^\circ$  sind über den gesamten Temperaturbereich konstant.

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

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{-285900 \text{ J/mol}}{-163.1 \text{ J/K}\cdot\text{mol}} = 1753 \text{ K}$$

Bei Temperaturen über 1750 K ist die Knallgasreaktion unter Standardbedingung nicht spontan!

Einfluss des Vorzeichens von  $\Delta H$  und  $\Delta S$  auf den spontanen Verlauf einer Reaktion:

$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$	Reaktion läuft
–	+	–	stets freiwillig ab
+	–	+	nicht freiwillig ab
–	–	– bei niedrigem T + bei hohem T	freiwillig bei niedrigem T nicht freiwillig bei hohem T
+	+	+ bei niedrigem T – bei hohem T	nicht freiwillig bei niedrig. T freiwillig bei hohem T

# **Zusammenhang zwischen $\Delta_r G^\circ$ und der Gleichgewichtskonstante $K$**

Freie Enthalpie  $G$  einer Substanz bei einem beliebigen Zustand:

$$G = G^\circ + RT \ln a \quad a = \text{Aktivität}$$

Aktivität eines idealen Gases:

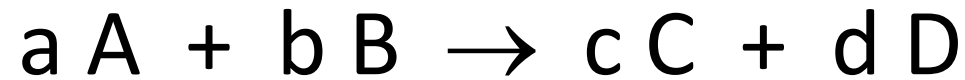
$$a = \frac{p}{1 \text{ bar}}$$

Aktivität einer Lösung der Konzentration  $c$ :

$$a = f \cdot \frac{c}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$f$ : Aktivitätskoeffizient (in verdünnten Lösungen gilt  $f = 1$  und  $a = c^\bullet$ )

Aktivität einer Reinsubstanz im Standardzustand:  $a = 1$



$$\Delta_r G = c \cdot (G^\circ(C) + RT \ln a(C)) + d \cdot (G^\circ(D) + RT \ln a(D)) - a \cdot (G^\circ(A) + RT \ln a(A)) - b \cdot (G^\circ(B) + RT \ln a(B))$$

$$\Delta_r G^\circ = c \cdot G^\circ(C) + d \cdot G^\circ(D) - (a \cdot G^\circ(A) + b \cdot G^\circ(B))$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + c \cdot (RT \ln a(C)) + d \cdot (RT \ln a(D)) - a \cdot (RT \ln a(A)) - b \cdot (RT \ln a(B))$$

$$\Delta_{\text{r}}G = \Delta_{\text{r}}G^{\circ} + RT \ln \frac{a^c(C) \cdot a^d(D)}{a^a(A) \cdot a^b(B)} = \Delta_{\text{r}}G^{\circ} + RT \ln K$$

Im Gleichgewicht gilt  $\Delta_{\text{r}}G = 0$

$$\Delta_{\text{r}}G = \Delta_{\text{r}}G^{\circ} + RT \ln \frac{a^c(C) \cdot a^d(D)}{a^a(A) \cdot a^b(B)} = 0$$

$$\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = -RT \ln K$$

# Temperaturabhängigkeit von $K$

Annahme:  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  sind im Temperaturbereich konstant.

$$\Delta H^\circ - T_1 \cdot \Delta S^\circ = -RT_1 \ln K_1$$

$$\Delta H^\circ - T_2 \cdot \Delta S^\circ = -RT_2 \ln K_2$$

$$\Delta S^\circ = R \ln K_1 + \frac{\Delta H^\circ}{T_1}$$

$$\Delta S^\circ = R \ln K_2 + \frac{\Delta H^\circ}{T_2}$$

$$R \ln K_2 + \frac{\Delta H^\circ}{T_2} = R \ln K_1 + \frac{\Delta H^\circ}{T_1}$$

$$R \ln K_2 - R \ln K_1 = \frac{\Delta H^\circ}{T_1} - \frac{\Delta H^\circ}{T_2}$$



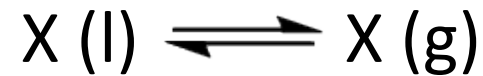
$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{1}{R} \left( \frac{\Delta H^\circ}{T_1} - \frac{\Delta H^\circ}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Diese Gleichung ist ein quantitativer Ausdruck für die Temperatur-Abhängigkeit von  $K$ .

„Prinzip des kleinsten Zwanges“ (Le Chatelier)

## Verdampfungsgleichgewicht einer reinen Flüssigkeit



$$K_p = \frac{a(X, g)}{a(X, l)} = \frac{p(X)}{1} = p(X)$$

$$\ln \frac{p_2(X)}{p_1(X)} = \frac{\Delta H_{\text{Verd.}}^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

# Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\ln \frac{p_2(X)}{p_1(X)} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{verd.}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Die Gleichung beschreibt den Zusammenhang von Temperatur und Dampfdruck einer reinen Flüssigkeit innerhalb nicht zu grosser Temperaturintervalle.

