

10 Zusammenfassung Chemie - Thermodynamik III

Reversible und Irreversible Prozesse

Irreversibler Prozess:

Vorgänge in einem abgeschlossenen System, die nicht vollständig rückgängig gemacht werden können.

Bsp: Beim Entladen bzw. Laden eines Akkus geht Energie in Form von Wärme an die Umgebung verloren.

Reversibler Prozess:

Vorgänge in einem abgeschlossenen System, welche sich vollständig umkehren lassen. Dabei sind die Beträge von Arbeit und Wärme für den vorwärts- sowie rückwärtsgerichteten Prozess gleich. Sie unterscheiden sich lediglich in den Vorzeichen.

Bem: Ein reversibler Prozess ist nur ein idealisierter Grenzfall von realen Prozessen, welche generell alle irreversibel sind.

Vergleich reversibel/ irreversibel und freiwillige Prozesse

1. *Freiwillige Prozesse* verlaufen nur in eine Richtung \rightarrow sind dadurch irreversibel!
2. Im Gegensatz zu reversiblen Prozessen können irreversible Prozesse nur umgekehrt werden, wenn die Prozessbedingungen drastisch verändert werden.

Entropie S

Für reversibel durchgeführte Prozesse in einem geschlossenen System wissen wir, dass die verrichtete Arbeit (w_{rev}) und übertragene Wärme (q_{rev}) nur vom Anfangs-/ Endzustand abhängen. Um dies zu beschreiben wurde eine neue Zustandsgrösse eingeführt - die *Entropie*.

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad T: \text{Austauschtemperatur}$$

Bem:

- (i) Die Entropie ist somit der Anteil der Energie, die nicht in Nutzarbeit umgewandelt werden kann. Mit anderen Worten, die verloren gegangene Wärmemenge.
- (ii) Die Entropie wird häufig als Mass für die Unordnung oder das Chaos in einem System verstanden. In Prozessen, in denen die Unordnung zunimmt, steigt auch die Entropie.

Bestätigung anhand einer isothermen Expansion eines Gases - für w_{rev} ^a gilt

$$w_{\text{rev}} = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

^a $PV = nRT \Leftrightarrow P = \frac{nRT}{V}$; Nun einsetzen in den Ausdruck für die Volumenarbeit und integrieren.

Wenn

$$\Delta E = 0 \quad \Rightarrow \quad q = -w \quad \rightarrow \quad \Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} = \frac{-w_{\text{rev}}}{T} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

- (iii) Einfache Vorgänge, bei denen bei konstanter Temperatur T Wärme nahezu reversibel übertragen wird, sind Phasenumwandlungsprozesse. Dabei können wir die Enthalpieänderungen nutzen^b

Entropieänderung beim Schmelzen von einem Mol Eis^c:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{schmelzen}}}{T}$$

Wichtig: Standardenthalpien sind allgemein für eine bestimmte Prozessrichtung definiert. Die Schmelzenthalpie beschreibt die Veränderung der Energie beim Übergang Feststoff \rightarrow Flüssigkeit. Für die Enthalpieänderung des Umkehrprozesses müssen wir das Vorzeichen von $\Delta H_{\text{schmelzen}}$ umkehren.

2. Hauptsatz der Thermodynamik

Satz:

Bei Vorgängen in einem abgeschlossenen System kann die Entropie niemals abnehmen. Bei ideal reversiblen Verlauf bleibt die Entropie konstant ($\Delta S = 0$), beim tatsächlichen Ablauf in der Natur und Technik nimmt sie stets zu ($\Delta S > 0$).

Die Entropie ist somit ein Mass dafür, ob eine Reaktion spontan oder nicht spontan abläuft. Ein Prozess findet freiwillig statt, wenn $\Delta S_{\text{ges}} > 0$.

Entropie und Mikrozustände

Die statistische Interpretation der Entropie von *Boltzmann* lautet

$$S = k \ln(W)$$

wobei:

W	# möglicher Mikrozustände im System
k	Boltzmann-Konstante ($1.380\,65 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)

Energieformen auf molekularer Ebene

Nach der Quantenmechanik, kann das Universum grobkörnig eingeteilt werden, wodurch W zählbar wird. Um W approximieren zu können, müssen wir neben der Position der Moleküle auch deren quantisierten Energieniveaus berücksichtigen. Für ein Molekül existieren die folgenden Energieformen:

^bEnthalpie ist ein Mass für die Wärmemenge, die während eines Prozesses zwischen einem System und seiner Umgebung ausgetauscht wird.

^cBei einem Phasenübergang bleibt der Druck P konstant $\rightarrow \Delta H = q|_p$

- (1) *Translation* - die Energie der räumlichen Molekülbewegung
- (2) *Rotation* - Energie gespeichert in der Rotation um eine oder mehrere Achsen
- (3) *Vibration* - Energie gespeichert in der Schwingung von Molekülen

Der 3. Hauptsatz der Thermodynamik

Satz:

Die Entropie einer perfekten kristallinen Substanz beim absoluten Nullpunkt ($T = 0 \text{ K}$) kann als null angenommen werden.

Bem:

- (i) Zufuhr von Wärme erhöht die molekulare Unordnung in einer Substanz. Die Entropie einer Substanz nimmt mit steigender Temperatur zu.

Berechnen von Entropieänderungen

Die Gesamtänderung der Entropie ΔS_{ges} ist die Summe der Entropieänderungen des Systems ΔS_{sys} und der Umgebung ΔS_{umg} :

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{umg}}$$

wobei gilt:

$$\Delta S_{\text{sys}} = \sum \Delta S_{\text{Produkte}} - \sum \Delta S_{\text{Edukte}}$$

$$\Delta S_{\text{umg}} = -\frac{\Delta H_{\text{Process}}}{T}$$

Gibbs-Energie - freie Enthalpie

Wir definieren eine weitere Zustandsgrösse, die Gibbs'sche freie Enthalpie ΔG

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

Bemerkungen:

- (1) Der Betrag der Gibbs'schen Energie ist gleich der theoretischen maximalen Arbeit die von dem System verrichtet werden kann.
- (2) Chemische Reaktionen:
Mittels der Gibbs-Gleichung kann die Lage eines chemischen Gleichgewichts bestimmt werden. Es gilt:

$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{Produkte}} - \sum \Delta G_{\text{Edukte}}$	
$\Delta G < 0$	Die Reaktion läuft freiwillig ab.
$\Delta G = 0$	Das System befindet sich im Gleichgewicht.
$\Delta G > 0$	Die Reaktion läuft nicht freiwillig ab

$\Rightarrow \Delta H$ und ΔS sind wichtige Indikatoren dafür, ob ein Prozess spontan verläuft.

ΔH	ΔS	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Reaktionsverlaufen
–	+	–	–	Spontan bei allen T
+	–	+	+	Nicht-spontan bei allen T
–	–	+	+ oder –	Spontan bei niedrigen T , nicht-spontan bei hohen T
+	+	–	+ oder –	Spontan bei hohen T , nicht-spontan bei niedrigen T

(3) Gibbs-Gleichung und Gleichgewicht:

Im Falle einer chemischen Gleichgewichtsreaktion gilt

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad K : \text{Gleichgewichtskonstante}$$