

1.Hauptsatz der Thermodynamik

Bevor man sich an diesen Hauptsatz heranwagt, muss man sich über einige Begriffe klar sein. Dazu gehört zunächst die Energie.

Energie ist die Fähigkeit Arbeit zu verrichten.

Was heißt das? Ein hochgehobenes Gewicht hat mehr Energie als ein am Boden liegendes, da es beim Herunterfallen Arbeit verrichten kann. Eine bestimmte Gasmenge enthält bei höherer Temperatur mehr Energie, weil sie dann einen höheren Druck ausübt und z.B. einen Kolben antreiben kann (mechanische Arbeit).

Arbeit ist eine Energieübertragung, mit der die Höhe eines Gewichtes irgendwo in der Umgebung geändert werden kann.

Wärme ist eine Energieübertragung, die die Folge einer Temperaturdifferenz zwischen System und Umgebung ist.

Beispiele dazu:

Calciumcarbonat wird in einem geschlossenen Gefäß mit einem beweglichen Kolben erhitzt, so dass es sich zersetzt. Es entsteht Kohlenstoffdioxid, welches den Kolben hochhebt. Somit verrichtet das System Arbeit an der Umgebung. Die Umgebung (Kolben) hat nun mehr Energie als vorher und kann ihrerseits Arbeit verrichten.

Salzsäure neutralisiert Natronlauge. Bei dieser Reaktion entsteht Kochsalz und Wasser. Die Reaktion findet in einem Gefäß statt, das in einem Eisbad steht. Man stellt fest, dass im Eisbad die Eisstücke schmelzen. Arbeit wird hier nicht verrichtet, da kein Gewicht angehoben wird. Allerdings wird Energie in Form von Wärme übertragen.

Wärme und Arbeit unterscheiden sich in ihrer Richtung. Bei der Wärme als Energieübertragung, haben alle Moleküle eine unterschiedliche Bewegungsrichtung. Bei der Arbeit hingegen wird eine einheitliche Bewegung erzeugt.

Innere Energie U

Gibt ein System Energie in Form von mechanischer Arbeit an die Umgebung ab, dann spricht man von der Verringerung der inneren Energie. ΔU erhält dann ein negatives Vorzeichen, da die eigene Energie sinkt. Das Gleiche gilt für eine Wärmeabgabe. Umgekehrt kann ein System aber auch Arbeit oder Energie aufnehmen. Entsprechend bekommt die Innere Energie dann ein positives Vorzeichen. W ist die dem System zugeführte Energie als Arbeit und Q die dem System zugeführte Energie als Wärme.

$$Q = \Delta U + W$$

Beispiel dafür:

Eine Person verrichtet an einem Heimtrainer eine Arbeit von 622 kJ und gibt dabei 82 kJ als Wärme ab. Wie groß ist dann die innere Energie der Person? Antwort:

$$\Delta U = W - Q = - 622\text{kJ} - 82\text{kJ} = -704 \text{ kJ}$$

Die Innere Energie ist eine Zustandsgröße. Eine **Zustandsgröße** ist eine physikalische Größe, die nur vom momentanen Zustand des Systems abhängt und daher unabhängig ist vom Weg, auf dem dieser erreicht wurde.

Beispiel: Eine Gasmenge soll auf einem bestimmten Druck komprimiert und anschließend auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt werden. Dabei ändert sich die Innere Energie um einen bestimmten Wert. Es nun völlig egal, ob man zunächst den Druck ändert und dann kühlt oder umgekehrt. Die Innere Energie ändert sich exakt um den gleichen Wert.

Endlich beim **1. Hauptsatz der Thermodynamik** angekommen:

Die Innere Energie eines isolierten Systems ist konstant.

Der Satz bezieht sich ausdrücklich auf thermodynamische Aspekte, d.h. die Umwandlung von Energie in verschiedene Formen.

Anwendungen:

1.) Bestimmung der Wärmekapazität in einem Kalorimeter

$$\Delta U = - p_{\text{ex}} \cdot \Delta V + Q \quad - p_{\text{ex}} \cdot \Delta V \text{ heißt die Arbeit gegen einen äußeren Druck und ein zunehmendes Volumen}$$

Da das Volumen im Kalorimeter konstant bleibt, vereinfacht sich die Gleichung zu: $\Delta U = Q$

Die zugeführte Wärmemenge Q ist messbar durch den Temperaturanstieg und abhängig von der Wärmekapazität des Stoffes C.

$$\Delta T = \frac{Q}{C}$$

2.) Enthalpie

Für die Durchführung von Reaktionen, ist es wichtig zu wissen wie sich die Innere Energie ändert, also ob Wärme und Arbeit frei werden oder nicht. Meistens finden die Reaktionen nicht in einem isolierten System statt, so dass es schwierig wird die Änderung der Inneren Energie zu messen (wie zum Beispiel beim Kalorimeter). Deshalb hat man den Begriff der Enthalpie eingeführt. Die Enthalpie setzt einen konstanten Druck voraus.

Beispiel: Es wird 1 g Fett verbrannt. Dabei entstehen CO₂ und Wasser. Das entstehende Gas verrichtet Arbeit um die Atmosphäre zu verdrängen und Platz für die Reaktionsprodukte zu schaffen. In diesem Fall ca. 10 kJ. Es entsteht auch Wärme von 90 kJ. Die Innere Energie nimmt um 100 kJ ab. Die Enthalpie H beträgt -90 kJ. Es handelt sich um eine **exotherme Reaktion**, da die Enthalpie abnimmt. Man kann die Enthalpie ganz einfach als Innere Wärme bezeichnen. Die Enthalpie wird bei **endothermen Reaktionen** erhöht. Enthalpien gibt es für verschiedene physikalische und chemische Vorgänge.

Phasenumwandlungen:

- Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{\text{Verd.}}$: Es handelt sich um die Wärmemenge, die bei konst. Druck, zur Verdampfung eines Stoffes von 1 mol benötigt wird. Da hier ja immer Energie zugeführt wird nimmt die Enthalpie zu (endothermer Prozess) und ΔH hat ein positives Vorzeichen.
- Schmelzenthalpie $\Delta H_{\text{Schm.}}$: Es handelt sich um die Wärmemenge, die bei konst. Druck, zum Schmelzen eines Stoffes von 1 mol benötigt wird.
- Sublimationsenthalpie : $\Delta H_{\text{Verd.}} + \Delta H_{\text{Schm}}$

Hier merkt man wieder, dass es sich bei der Enthalpie um eine Zustandsgröße handelt. Denn es ist egal, ob man die Energie zum Sublimieren auf einem Mal oder in Teilschritten zuführt, der Endzustand ist der Gleiche:

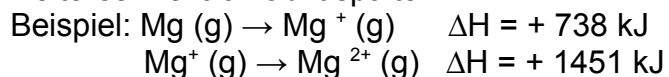
$$\Delta H_{\text{direkt}} = \Delta H_{\text{indirekt}} \quad \text{oder}$$

$$\Delta H_{\text{(rück)}} = - \Delta H_{\text{(hin)}}$$

Es soll Wasser verdampft werden. Für ein Mol bedeutet das + 41,0 kJ Wärme hinzufügen (Ausgangstemp 25°C). Umgekehrt wird diese Wärmemenge beim Kondensieren wieder frei (Grund für Verbrennungen).

Atomare und molekulare Vorgänge:

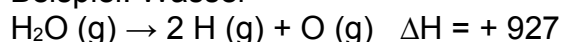
Ionisierungsenthalpie: Es ist die Wärmemenge die benötigt wird um 1 mol eines Stoffes zu ionisieren. Es ist logisch, dass für die Abspaltung bei neutralen Atomen, immer zunächst 1 Elektron abgespalten wird. Für die Abspaltung eines weiteren Ions erhöht sich die Ionisierungsenthalpie, da nun mehr Energie notwendig ist um ein weiteres Elektron abzuspalten.



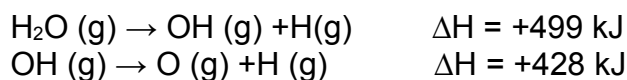
Elektronenaufnahmeenthalpie: Je nach Art des Atoms kann es sich um einen endo- oder exothermen Prozess handeln. Beim Chloratom wäre es ein exothermer Prozess bei dem Energie frei wird ($\Delta H = -349 \text{ kJ}$). Beim Magnesium würde es sich um einen endothermen Prozess handeln ($\Delta H = +232 \text{ kJ}$). Dies spiegelt also auch die Elektronegativität wieder!

Bindungsenthalpie: Sie gibt an, wie stark die Bindung zwischen zwei verbundenen Atomen ist, das heißt wie viel Wärme man zugeben müsste, um diese Bindung wieder zu spalten. Die meisten Bindungsenthalpien sind positiv. Je höher der Wert, um stärker die Bindung.

Beispiel: Wasser



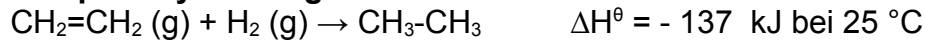
Oft werden mittlere Bindungsenthalpien angegeben, da die Spaltung in Teilschritten abläuft und nicht jeder Teilschritt die gleiche Energiemenge bedeutet.



Die mittlere Bildungsenthalpie für OH wäre + 463 kJ.

Reaktionsenthalpie ist die Enthalpieänderung, die bei einer Reaktion beobachtet wird.

Beispiel: Hydrierung von Ethen:

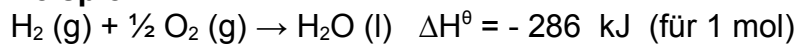


Hierbei wird also Wärme freigesetzt. Würde man die Mengen an Ausgangsstoffen erhöhen, so steigt die Wärmemenge um den gleichen Faktor. Um die Daten vergleichbar zu machen, gibt man die Standardreaktionsenthalpie an, d.h. bei 1 bar Druck. Die Temperatur wird stets extra angegeben.

Standardbildungsenthalpie

Die Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H^\circ$ einer Verbindung ist die Standard-Enthalpie der Reaktion, in der die Verbindung aus ihren Elementen in deren Standardzuständen gebildet wird. $\Delta_B H^\circ$ wird als Enthalpieänderung pro Mol des Stoffes angegeben.

Beispiel:

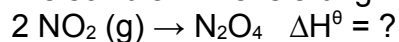


Die Bildungsenthalpie spielt eine wichtige Rolle, da man über die Summe der Bildungsenthalpien, herausbekommen kann, ob eine Reaktion freiwillig abläuft oder nicht.

Es gilt:

$$\Delta H^\circ = \sum n \Delta_B H^\circ (\text{Produkte}) - \sum n \Delta_B H^\circ (\text{Edukte})$$

Beispiele: Es soll die Dimerisierung von Stickstoffdioxid berechnet werden.

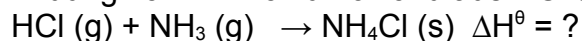


$$\Delta_B H^\circ \text{NO}_2 = 33,18 \text{ kJ /mol}$$

$$\Delta_B H^\circ \text{N}_2\text{O}_4 = 9,16 \text{ kJ /mol}$$

$$\Delta H^\circ = \sum (1 \text{ mol} \cdot 9,16 \text{ kJ/mol}) - \sum (2 \text{ mol} \cdot 33,18 \text{ kJ/mol}) = - 57,2 \text{ kJ}$$

Bildung von Ammoniumchlorid aus HCl und NH₃



$$\Delta_B H^\circ \text{HCl} (\text{g}) = - 92,31 \text{ kJ /mol}$$

$$\Delta_B H^\circ \text{NH}_3 = -46,11 \text{ kJ /mol}$$

$$\Delta_B H^\circ \text{NH}_4\text{Cl} = -314,43 \text{ /mol}$$

$$\Delta H^\circ = \sum (1 \text{ mol} \cdot 314,43 \text{ kJ/mol}) - \sum (1 \text{ mol} \cdot -92,31 \text{ kJ/mol}) + (1 \text{ mol} \cdot -46,11 \text{ kJ/mol})$$

$$\Delta H^\circ = - 176 \text{ kJ}$$

Wenn man nun abweichende Temperaturen (von den vorgegebenen Tabellenwerten) hat, so lässt sich dies mit der folgenden Formel umrechnen:

$$\Delta H^\theta = \Delta H^\theta + \Delta C_p \cdot \Delta T$$

ΔC_p berechnet sich aus den Wärmekapazitäten der Stoffe.

$$\Delta C_p = \sum n C_p(\text{Produkte}) - \sum n C_p(\text{Edukte})$$

2. Hauptsatz der Thermodynamik

Zunächst wieder einige Begriffe. Jedes System strebt eine möglichst niedrige Energie an. Dies ist die treibende Kraft für spontane Prozesse. Meistens ist das mit einer ungeordneten Bewegung verbunden. Beispielsweise verteilt sich ein Tropfen Farbe in Wasser gegeben nach einiger Zeit im gesamten Gefäß. Gasmoleküle bewegen sich ebenfalls ungeordnet im Raum. Es handelt sich um spontane Vorgänge. Um so ein System wieder in einen geordneten Zustand zu überführen muss man Energie aufwenden, z.B. die Temperatur senken oder den Druck erhöhen (nicht spontaner Vorgang). Daraus lassen sich 2 Beobachtungen formulieren:

- Materie ist bestrebt, sich ungeordnet zu verteilen.
- Energie ist bestrebt, sich ungeordnet zu verteilen.

Entropie: Sie ist das Maß für die Verteilung von Materie und Energie.

Zweiter Satz der Thermodynamik:

Die Entropie eines isolierten Systems steigt bei einem spontanen Vorgang.

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

Der Quotient wird umso größer je geringer die Anfangstemperatur T ist. Das heißt die Entropieänderung ist immer dann sehr groß, wenn eine große Wärmemenge auf einen relativ kalten (und damit geordneten) Körper trifft.

Dritter Satz der Thermodynamik:

Die Entropie einer ideal kristallisierten reinen Substanz ist bei T = 0 beträgt null.

Natürlich kann man dann auch Standardreaktionsenthalpien angeben und ΔS bei Reaktionen berechnen :

$$\Delta S = \sum n \Delta S^\theta(\text{Produkte}) - \sum n \Delta S^\theta(\text{Edukte})$$

Je größer ΔS ist umso spontaner läuft ein Vorgang ab.

Das Letzte (!) : Die freie Enthalpie G (Gibbs-Energie)

Mit der freien Enthalpie kann man vorhersagen, ob Reaktionen ablaufen oder nicht. Denn es gibt Fälle, bei denen die Reaktion trotz der niedrigen Reaktionsenthalpie (exotherm), eben nicht ablaufen.

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

- $\Delta G < 0$: **exergone** Reaktion, die unter den gegebenen Bedingungen (Konzentrationen) spontan abläuft;
- $\Delta G = 0$: Gleichgewichtssituation, keine Reaktion;
- $\Delta G > 0$: **endergone** Reaktion, deren Ablauf in der angegebenen Richtung Energiezufuhr erfordern würde.

In einem spontanen Prozess nimmt die Gibbs – Energie ab.

$\Delta H < 0$ und $\Delta S > 0$. Chemische Reaktionen können immer ablaufen, wenn die Enthalpie abnimmt und die Entropie zunimmt. Die freie Enthalpie nimmt ab, die Reaktion ist exergonisch.

$\Delta H > 0$ und $\Delta S < 0$. Reaktionen laufen nie freiwillig ab, wenn die Enthalpie zunimmt und die Enthalpie abnimmt. Die freie Enthalpie nimmt zu, die Reaktion ist endergonisch.

$\Delta H > 0$ und $\Delta S > 0$. Endotherme Reaktionen können nur ablaufen, wenn die Entropie größer wird und die Temperatur hoch genug ist. Oberhalb einer Grenztemperatur wird ΔG negativ, wenn $T \cdot \Delta S > \Delta H$.

$\Delta H < 0$ und $\Delta S < 0$. Exotherme Reaktionen mit abnehmender Entropie können nur unterhalb einer bestimmten Grenztemperatur freiwillig ablaufen, wenn $T \cdot \Delta S < \Delta H$ ist.