



Mathematisch-Naturwissenschaftliche
Grundlegung
WS 2014/15
Chemie I

09.01.2015

Dr. Helge Klemmer



Thermodynamik – 1. Hauptsatz

Änderung der Inneren Energie: $\Delta U = U_{\text{Ende}} - U_{\text{Anfang}} = \Delta w + \Delta q$ Einheit J

Wärmekapazität: $c = q/\Delta T$ Einheit J/K

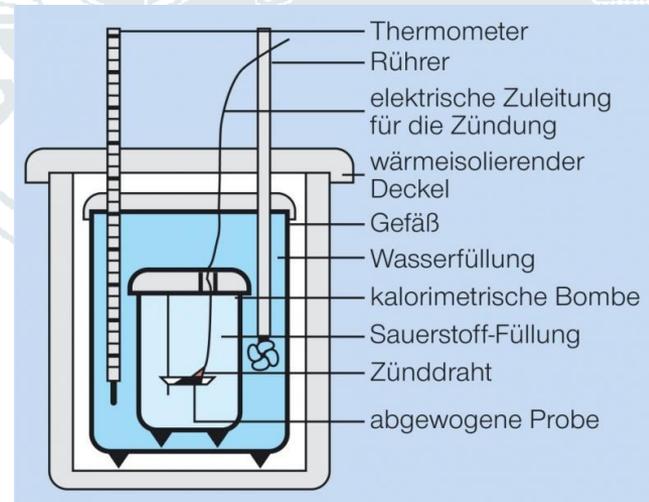
Spezifische Wärmekapazität $c_s = c/m = q/(\Delta T \cdot m)$ Einheit J/(K·g)

Bestimmung von ΔU

Bombenkalorimetrie ($V = \text{konst.}$)

→ keine Volumenarbeit → $\Delta V = 0$ → $\Delta w = 0$

→ $\Delta U = \Delta q$



Thermodynamik – Enthalpie

Enthalpie:

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

Einheit J

Notwendig, da Prozess meist isobar und damit $\Delta w \neq 0$ und $\Delta U \neq \Delta q$

Bestimmung von ΔH :

Reaktion in einem offenen Gefäß \rightarrow isobar ($p = \text{konst.}$)

$$\rightarrow \Delta H = \Delta q$$

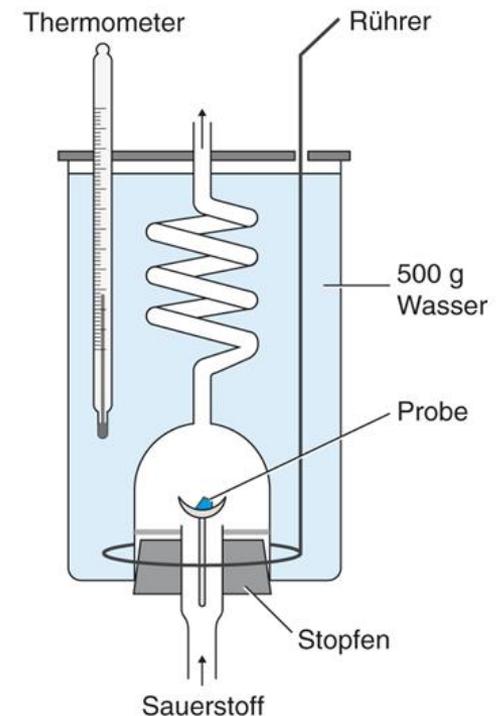
Verbrennungskalomimeter

Enthalpie von Phasenübergängen:

Bsp.: Verdampfungsenthalpie (endotherm)

Kondensationsenthalpie (exotherm)

„Ist ein Prozess endotherm oder exotherm,
so ist der Umkehrprozess exotherm oder endotherm.“
(d.h. die Enthalpie ist im Betrag gleich, hat nur das andere Vorzeichen)



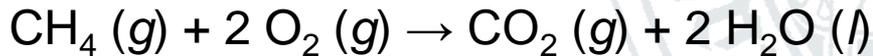
Thermodynamik – Thermochemie

Die Enthalpie chemischer Reaktionen

Fragestellung: Welche Energiereserven besitzen Brenn- oder Nährstoffe?
(Anmerkung: Nur freigesetzte Wärme)

Verbrennung: Vollständige Reaktion einer Substanz mit Sauerstoff

Beispiel Methan:



Bei der Reaktion (isobar) freigesetzte Wärmemenge entspricht der Verbrennungsenthalpie $\Delta_{\text{Verb}} H$

$$\Delta_{\text{Verb}} H^\theta (\text{CH}_4) = -890 \text{ kJ/mol} \quad (\text{Standardbedingungen})$$

Warum verbraucht man nun mit reinem Superbenzin weniger als mit E10?

$$\Delta_{\text{Verb}} H^\theta (\text{Super}) = -5461 \text{ kJ/mol} \approx -47900 \text{ kJ/l}$$

$$\Delta_{\text{Verb}} H^\theta (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = -1386 \text{ kJ/mol} \approx -30130 \text{ kJ/l}$$



Thermodynamik – Thermochemie

Die Enthalpie chemischer Reaktionen

Fragestellung: Wie wird die Verbrennungsenthalpie gemessen?

z.B. in einem Bombenkalorimeter (isochor)

$$\rightarrow \Delta U = \Delta q$$

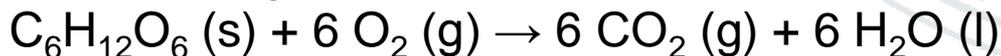
Bestimmung der Verbrennungsenthalpie:

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

$$= U + n(g) \cdot R \cdot T \quad (\text{ideales Gasgesetz})$$

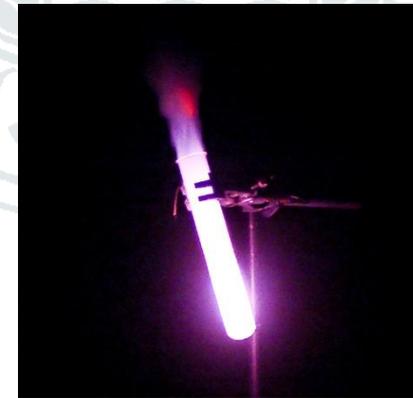
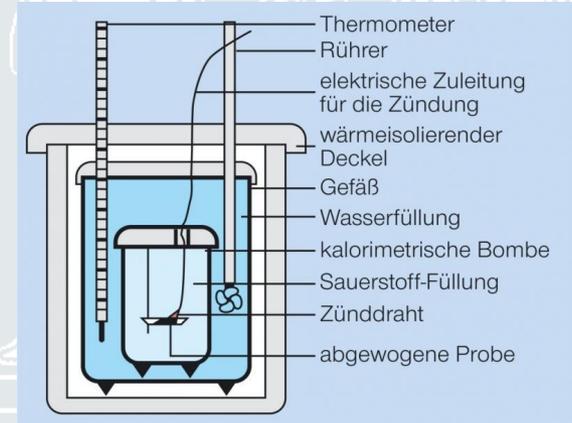
$$\rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta n(g) \cdot R \cdot T$$

Beispiel: Verbrennung von Gummibären (Glucose)



$$\Delta n(g) = 0 \rightarrow \Delta H = \Delta U$$

$$\Delta q = -2808 \text{ kJ/mol} = \Delta U = \Delta H_{\text{Verb.}}$$



Thermodynamik – Thermochemie

Die Enthalpie chemischer Reaktionen

Fragestellung: Wie bekommt man nun Enthalpie von komplexen Reaktionen?

Satz von Hess:

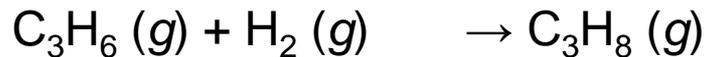
Die Standardenthalpie einer Reaktion entspricht der Summe der Standardenthalpien der Einzelreaktionen, in die die Gesamtreaktion zerlegt werden kann.

Beispiel: Verbrennung von Propen

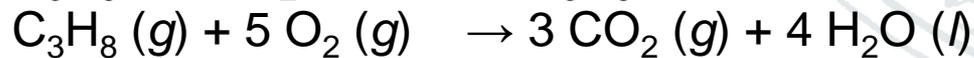


$$\Delta_{\text{Verb}} H^\theta (\text{C}_3\text{H}_6) = ???$$

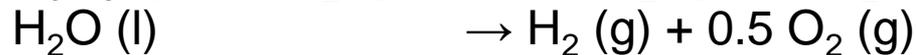
gegeben:



$$\Delta H^\theta (\text{C}_3\text{H}_6) = -124 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^\theta (\text{C}_3\text{H}_8) = -2220 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H^\theta (\text{H}_2\text{O}) = +286 \text{ kJ/mol}$$

$$\Sigma \Delta_{\text{Verb}} H^\theta (\text{C}_3\text{H}_6) = -2058 \text{ kJ/mol}$$



Thermodynamik – Entropie

Wann und warum läuft ein Prozess spontan ab?

Beobachtung: Gas expandiert, um ein Gefäß vollständig auszufüllen.
Es zieht sich aber nicht von selbst wieder zurück.
Wasserstoff und Sauerstoff reagieren explosionsartig (Knallgas)
Aus Meerwasser bildet sich aber spontan kein Wasser- oder Sauerstoff.

Einteilung von Prozessen in:

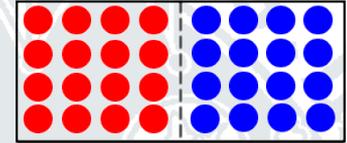
Spontane Prozesse: Können ablaufen, ohne dass Arbeit verrichtet werden muss

Nicht spontane Prozesse: Laufen nur ab, wenn dafür Arbeit verrichtet wird.

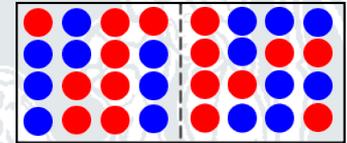
Folgerung: Es muss eine Eigenschaft geben, die für den Unterschied der Prozesse verantwortlich ist!

Ziel: Vorhersagen, wann ein Prozess abgeschlossen bzw. im Gleichgewicht ist!
Wann ist die Reaktion bestrebt weiter abzulaufen?

Thermodynamik – Entropie



Wann und warum läuft ein Prozess spontan ab?



Beobachtung: Ungeordnete Verteilung von Energie

Warmer und kalter Metallblock kommen in Kontakt.

Die stark schwingenden Atome des heißen Blocks regen die weniger stark schwingenden Nachbaratome an, bis alle gleich stark schwingen.

2 grundlegende Typen spontaner Prozesse sind beobachtbar:

Materie neigt dazu, sich ungeordnet zu verteilen

Energie neigt dazu, sich ungeordnet zu verteilen

Entropie S : Maß für den Grad der Unordnung von Materie und Energie

2. Hauptsatz der Thermodynamik:

Die Entropie des Universums zeigt das Bestreben zuzunehmen!



Thermodynamik – Entropie

Wann und warum läuft ein Prozess spontan ab?

Entropieänderung:

$$\Delta S = \Delta q_{\text{rev}}/T$$

1. Warum wird nur die übertragene Wärme berücksichtigt?
Die Übertragung von Wärme entspricht einer ungeordneten Bewegung. Wird jedoch Arbeit geleistet, so nutzt man die gerichtete Bewegung von Molekülen!
2. Was bedeutet reversibel übertragende Wärme?
Die Übertragung findet sorgfältig und maßvoll (infinitesimal) bei konstanter T statt.
3. Warum steht die Temperatur im Nenner?
Wird einem heißen Körper eine bestimmte Wärmemenge zugeführt, so ist der Effekt kleiner, als wenn diese Wärmemenge einem kalten Körper zugeführt wird.



Thermodynamik – Entropieänderung

Was passiert wenn die Temperatur nicht konstant bleibt?

$$\Delta S = \sum \frac{\Delta q_{rev}}{T} \quad \text{mit} \quad \Delta q_{rev} = c_p \cdot \Delta T \quad \text{mit } c_p : \text{Wärmekapazität}$$

$$\Delta S = \sum \frac{c_p \cdot \Delta T}{T} \quad \text{bzw.} \quad dS = \frac{c_p \cdot dT}{T} \quad \text{Differentialgleichung}$$

$$\Delta S = c_p \cdot \ln \frac{T_E}{T_A}$$

Beispiel: 2 mol Wasser ($T_1 = 25^\circ\text{C}$) werden mit gleich viel Wasser ($T_2 = 75^\circ\text{C}$) gemischt. Es stellt sich die Temperatur $T_E = 50^\circ\text{C}$ ein. Die Enthalpie bleibt konstant. Warum läuft der Prozess trotzdem ab?

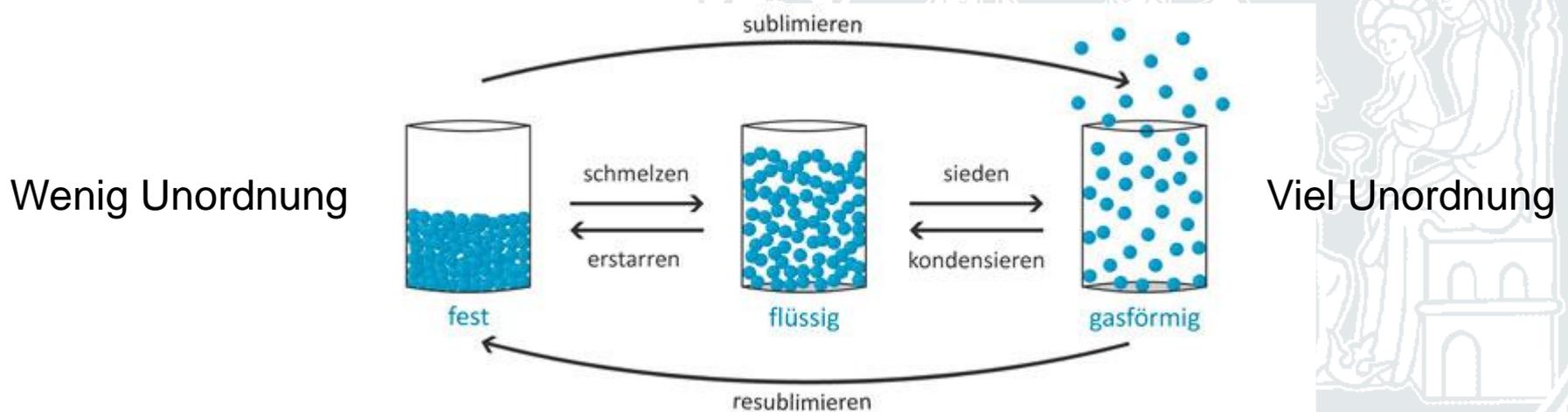
$$\left. \begin{aligned} \Delta S_1 &= c_p \cdot \ln \frac{T_E}{T_A} = n \cdot c_{p,m} \cdot \ln \frac{T_E}{T_1} = 2 \text{ mol} \cdot 75 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \ln \frac{323\text{K}}{298\text{K}} = 12.1 \frac{\text{J}}{\text{K}} \\ \Delta S_2 &= c_p \cdot \ln \frac{T_E}{T_A} = n \cdot c_{p,m} \cdot \ln \frac{T_E}{T_2} = 2 \text{ mol} \cdot 75 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \ln \frac{323\text{K}}{348\text{K}} = -11.2 \frac{\text{J}}{\text{K}} \end{aligned} \right\} \Delta S_{ges} = 0.9 \frac{\text{J}}{\text{K}} > 0$$

spontan!



Thermodynamik – Entropieänderung

Was passiert bei Phasenübergängen?



An einem Phasenübergang ist die Übertragung von Wärme ein reversibler Prozess. Ist die Temperatur der Umgebung kleiner, so fließt Wärme aus der Substanz und die Substanz gefriert. Im umgekehrten Fall schmilzt sie.

$$p = \text{konst.} \rightarrow \Delta q_{\text{rev}} = \Delta H_{PT} \rightarrow \Delta S_{PT} = \frac{\Delta H_{PT}}{T_{PT}}$$

Trouton'sche Regel: $\Delta S_{\text{Verd}} = \frac{\Delta H_{\text{Verd}}}{T_{\text{Sied}}} \approx 85 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Thermodynamik – Entropieänderung

Wie beschreibt man Reaktionen?

Kommt es bei einer Reaktion zur Nettobildung von Gasen, so ist meist mit einer Entropiezunahme zu rechnen (z.B. Verbrennung). Werden jedoch Gase im Netto Gase verbraucht, so ist eine Entropieabnahme zu erwarten (z.B. Photosynthese)

Standardreaktionsentropie:

Differenz der molaren Entropien von Edukten und Produkten

$$\Delta_R S = \sum \nu \cdot S_m^\ominus (\text{Produkte}) - \sum \nu \cdot S_m^\ominus (\text{Edukte})$$

Beispiel: $2 \text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

$$\Delta_R S = 2 \cdot S_m^\ominus (\text{H}_2\text{O}) - [2 \cdot S_m^\ominus (\text{H}_2) + S_m^\ominus (\text{O}_2)]$$

$$= (2 \cdot 70 - [2 \cdot 131 + 205]) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -327 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Entropie nimmt ab!

Warum läuft die Reaktion doch ab?



Thermodynamik – Entropieänderung

Was ist mit dem System und der Umgebung?

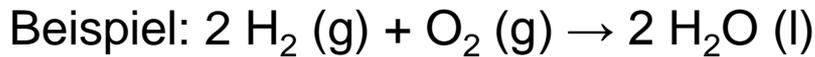
Es ist immer notwendig, die Entropie der Umgebung und des Systems in dem ein Prozess stattfindet genau zu betrachten. Ohne diese Betrachtung kann die Frage nach spontan oder nicht nie geklärt werden!

$$\text{Entropie der Umgebung: } \Delta S_{\text{Umgeb}} = \frac{\Delta q_{\text{rev,Umgeb}}}{T_{PT}} = \frac{\Delta q_{\text{Umgeb}}}{T_{PT}}$$

$$\text{Isobar: } \Delta q_{\text{Umgeb}} = -\Delta q = -\Delta H$$

$$\Delta S_{\text{Umgeb}} = \frac{-\Delta H}{T_{PT}}$$

$$\text{Gesamtentropie: } \Delta S_{\text{gesamt}} = \Delta S + \Delta S_{\text{Umgeb}} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T}$$



$$\Delta_R S = -327 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_R S_{\text{Umgeb}} = -\frac{\Delta H}{T} = -\frac{-527 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{298 \text{ K}} = 1.92 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_R S_{\text{ges}} = 1.59 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

spontan!



Thermodynamik – Freie Enthalpie

Wie stehen Entropie und Enthalpie im Zusammenhang?

Beschränkung auf das System notwendig: $\Delta S_{\text{gesamt}} = \Delta S + \Delta S_{\text{Umgeb}} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T}$

Da diese Beziehung nur von Systemgrößen abhängt, ist die Änderung mess- und somit auch beschreibbar.

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

Änderung der freien Enthalpie: $\Delta G = \Delta H - \Delta(T \cdot S)$
 $= \Delta H - \Delta T \cdot S - T \cdot \Delta S$

Falls isotherm: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

Eine Änderung der freien Enthalpie rührt bei konstanter Temperatur von der Änderung der Enthalpie und der Entropie her (alles Systemgrößen)



Thermodynamik – Freie Enthalpie

Wie stehen Entropie und Enthalpie im Zusammenhang?

$$\Delta S_{\text{gesamt}} = \Delta S - \frac{\Delta H}{T} \Rightarrow \Delta S_{\text{gesamt}} \cdot T = T \cdot \Delta S - \Delta H$$

Vergleich mit:

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

Es folgt also:

$$\Delta G = -T \cdot \Delta S_{\text{gesamt}} \quad \text{bei } p \text{ und } T = \text{konst.}$$

Die Änderung der freien Enthalpie ist also proportional zur Änderung der Gesamtentropie!

Für die Spontanität eines Prozesses gilt also:

$$\Delta G < 0 \quad \text{oder} \quad \Delta S_{\text{gesamt}} > 0$$

Die freie Enthalpie nimmt ab und die Gesamtentropie zu, wenn ein spontaner Prozess abläuft. Spontane Prozesse sind exergon, nicht spontane Prozesse endergon.

