

Grundlagen der chemischen Thermodynamik

Grundlagen der chemischen Thermodynamik

Die wichtigsten Themenkreise der chemischen Thermodynamik:

- die Lehre der Energieänderungen im Verlaufe von physikalischen und chemischen Vorgängen
- die Voraussage der Richtung der chemischen Reaktionen unter gegebenen Bedingungen

Praktische Bedeutung: **Energie-Produktion** mit chemischen Vorgängen

Grundfragen:

- Wie groß ist die **maximale Arbeit**, die aus einer chemischen Reaktion gewonnenen wird?
- In welcher **Richtung** laufen die chemischen Reaktionen **freiwillig** ab?

Antworte:

Drei Hauptsätze der chemischen Thermodynamik

Der erste Hauptsatz der chemischen Thermodynamik

Innere Energie, Enthalpie

Erster Hauptsatz = Gesetz von der Erhaltung der Energie
in chemischen Systemen

Energie: Fähigkeit, Arbeit zu leisten

Energiesorten: mechanische, elektrische, Licht-, magnetische, akustische,
USW.,

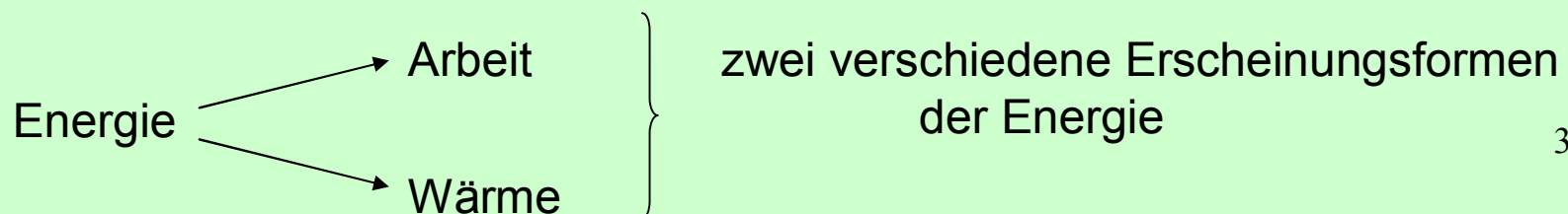
+

Wärme

Energie kann von einer Form in eine andere umgewandelt werden, sie
kann aber weder erzeugt noch vernichtet werden.



Die Energie im Universum ist konstant.



Grundbegriffe der chemischen Thermodynamik

Thermodynamisches System:

ein abgegrenzter Bereich, in dem sich die untersuchten Vorgänge abspielen und auf den die Betrachtungen gerichtet sind

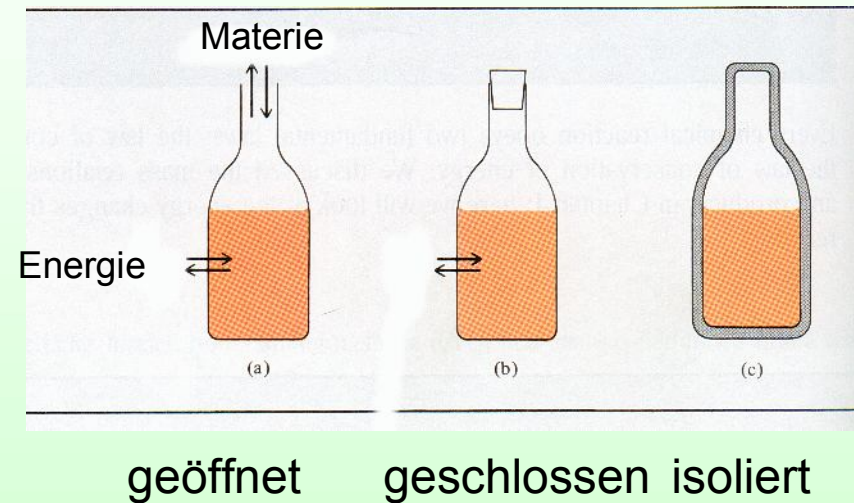
Umgebung:

alles außerhalb von dem System

Innere Energie, U :

- die Energie, die im System vorhanden ist;
- Summe aller möglichen Energieformen im System,
- in einem abgeschlossenen System ist die innere Energie konstant.

Zustand eines Systems: erfaßt von den *Zustandsgrößen*, d.h. Temperatur, Druck, Volumen, Zusammensetzung; Die innere Energie hängt von den Zustandsgrößen ab.



Allgemeine Formulierung des ersten Hauptsatzes

$$U_2 - U_1 = \Delta U = Q - A$$

Die Energiedifferenz zwischen den Anfangs- und Endzuständen ist die Summe der aufgenommenen (abgegebenen) Wärme und von dem System geleisteten (am System verrichteten) Arbeit.

ΔU = Änderung der inneren Energie

$Q > 0$ das System nimmt Wärme auf

$Q < 0$ das System gibt Wärme ab

$A > 0$ das System leistet Arbeit (gegenüber der Umgebung)

$A < 0$ am System wird Arbeit verrichtet

z.B. Innere Energie im Anfangszustand: U_1

das System nimmt Q Wärme auf: $U_1 + Q$

das System leistet A Arbeit: $U_1 + Q - A$

innere Energie im Endzustand: $U_2 = U_1 + Q - A$

Änderung der inneren Energie:

(bei konstantem Volumen)

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - A$$

Enthalpie (H)

Summe aller Energie im thermodynamischen System bei **konstantem Druck** (Energie der chemischen Bindungen, kinetische Energie der Moleküle, Energie der Molekülschwingungen, bzw. -rotationen)

Eigenschaften: - Zustandfunktion

- extensive Größe (proportional der Stoffmenge)

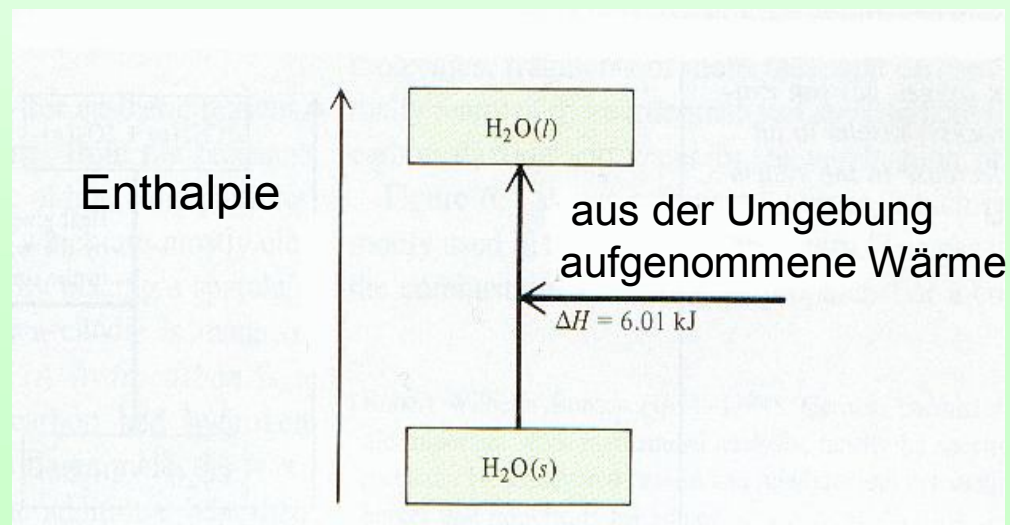
Änderung der Enthalpie: $\Delta H = H_2 - H_1$

Wärmeänderung in einem Prozess bei konstantem Druck

H_2 : Produkte

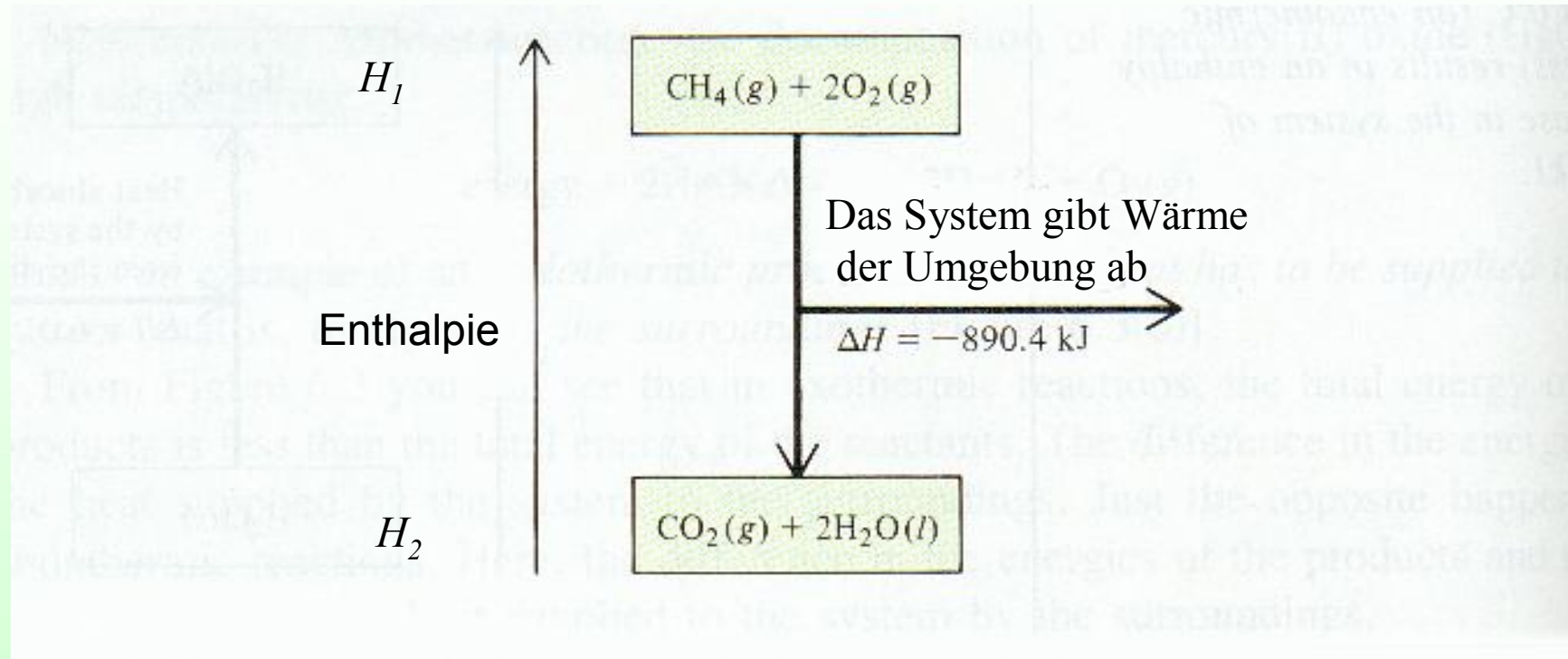
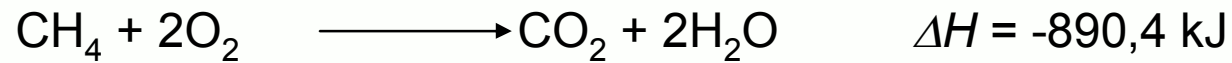
H_1 : Ausgangsstoffe

Beispiel: Schmelzen vom Eis $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$



H : ist eine thermodynamische Funktion, *d.h.* eine Funktion der Zustandsgrößen, und unabhängig vom Weg, auf dem der Zustand erreicht wird.

Änderung der Enthalpie der chemischen Reaktionen



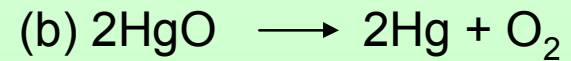
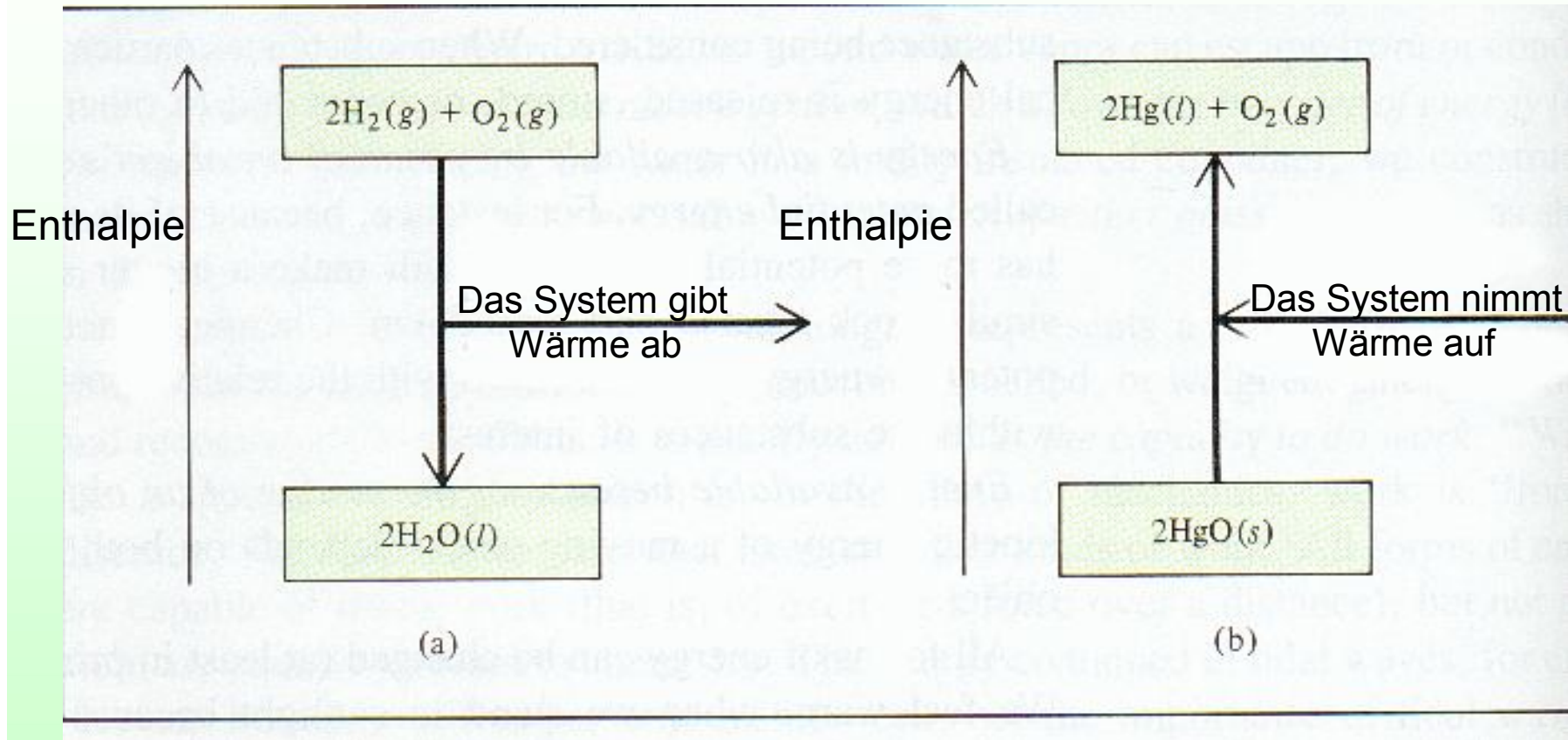
Wenn Arbeit auch geleistet wird: (z.B. elektrische, mechanische)

$$\Delta H = Q - L$$

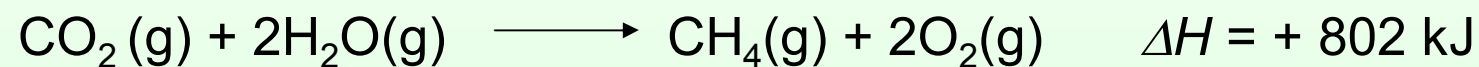
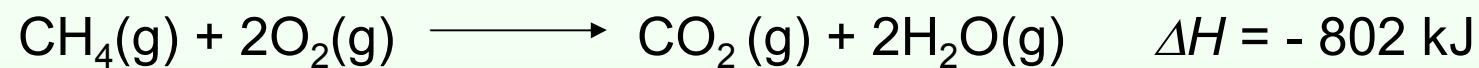
Q = aufgenommene Wärme

L = geleistete Arbeit

Enthalpie-Diagramme (exotherme und endotherme Vorgänge)



Thermochemische Gleichungen

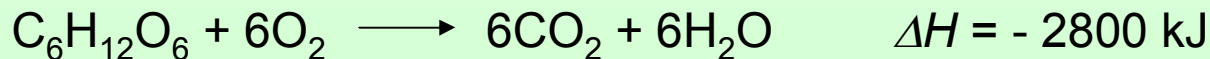
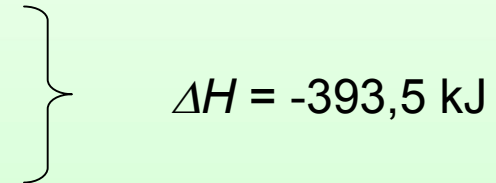
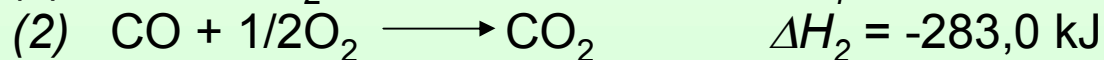
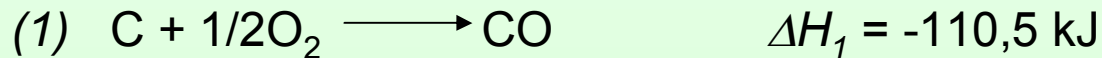


Der Satz von Hess

(Gesetz der konstanten Wärmesummen)

Die Reaktionsenthalpie einer Reaktion ist *konstant*, unabhängig davon, ob sie in einem Schritt oder über Zwischenstufen abläuft. (Die Enthalpie ist eine Zustandsfunktion!!)

Beispiel:



Glucose

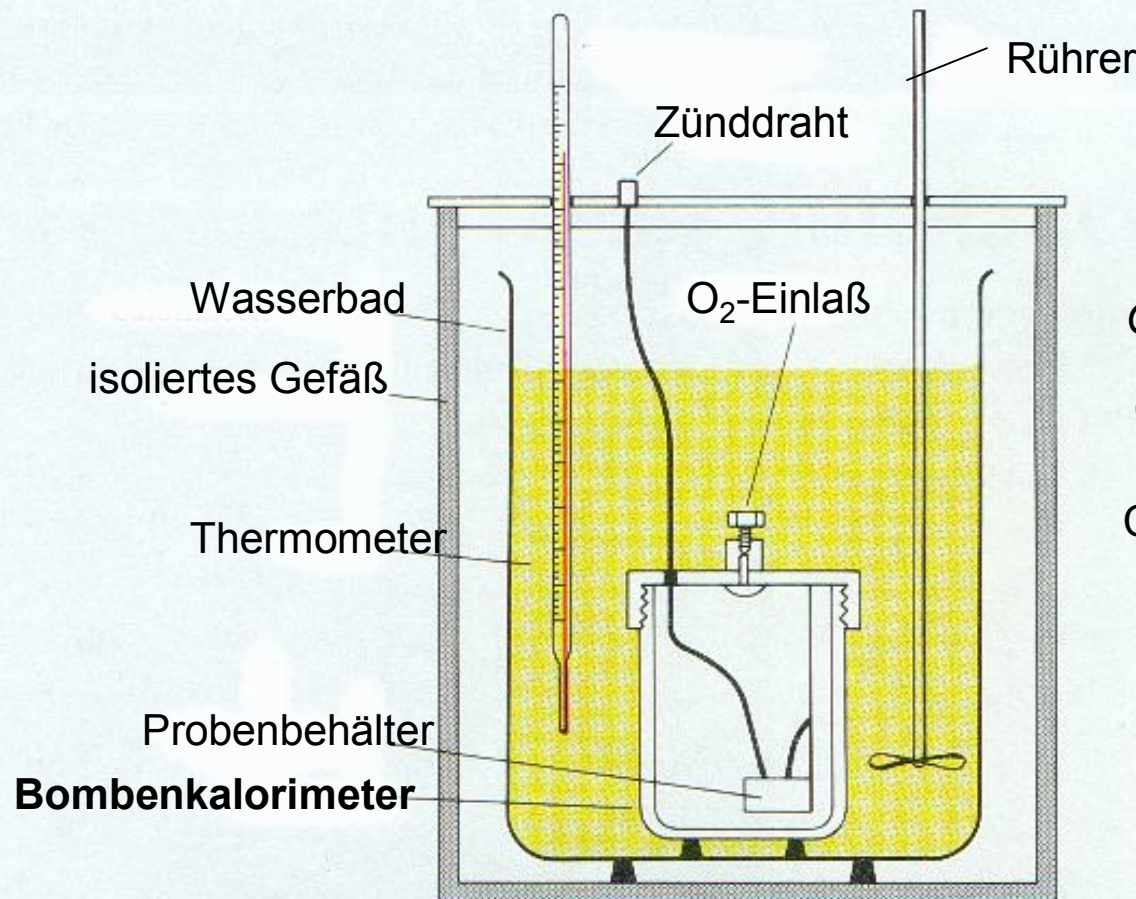
gleiche Reaktionswärme

- in lebenden Organismen oder
- in einem Kalorimeter

Experimentelle Bestimmung der Verbrennungswärme

(Kalorimetrie)

Verbrennungswärme: freigesetzte Wärme bei vollständiger Verbrennung von 1 g einer Substanz
Einheit: kJ/g.



$$Q = C \cdot (T_2 - T_1)$$

Q = freigesetzte Wärme

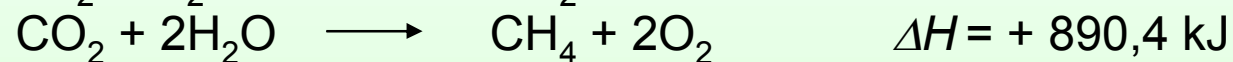
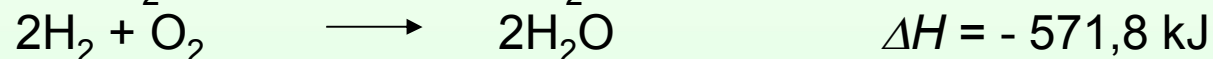
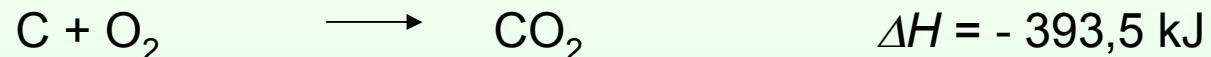
C = Wärmekapazität
des Wasserbads

Anwendung der Verbrennungswärme-Angaben

- Berechnung der Reaktionsenthalpien

z.B. Wie groß ist die Bildungsenthalpie des Methans, CH₄?

$$\Delta H_f(\text{CH}_4) = ?$$



- Bewertung der Treibstoffe,
Nahrungsmittel, Futtermittel, Nährstoffe, usw.

Kohlenhydrate 17 kJ/g

Fette 38 kJ/g

Eiweiß 17 kJ/g

Standard-Bildungsenthalpie, ΔH_f°

der ΔH -Wert, der zur Bildung von 1 mol reiner Substanz aus den reinen Elementen unter Standard-Bedingungen (0,1 MPa, 25 °C) führt

Verbindung	ΔH_f° (kJ/mol)	Verbindung	ΔH_f° (kJ/mol)
Ag(s)	0	H ₂ O ₂ (l)	-187.6
AgCl(s)	-127.04	Hg(l)	0
Al(s)	0	I ₂ (s)	0
Al ₂ O ₃ (s)	-1669.8	HI(g)	25.94
Br ₂ (l)	0	Mg(s)	0
HBr(g)	-36.2	MgO(s)	-601.8
C(graphite)	0	MgCO ₃ (s)	-1112.9
C(diamond)	1.90	N ₂ (g)	0
CO(g)	-110.5	NH ₃ (g)	-46.3
CO ₂ (g)	-393.5	NO(g)	90.4
Ca(s)	0	NO ₂ (g)	33.85
CaO(s)	-635.6	N ₂ O ₄ (g)	9.66
CaCO ₃ (s)	-1206.9	N ₂ O(g)	81.56
Cl ₂ (g)	0	O(g)	249.4
HCl(g)	-92.3	O ₂ (g)	0
Cu(s)	0	O ₃ (g)	142.2
CuO(s)	-155.2	S(rhombic)	0
F ₂ (g)	0	S(monoclinic)	0.30
HF(g)	-268.61	SO ₂ (g)	-296.1
H(g)	218.2	SO ₃ (g)	-395.2
H ₂ (g)	0	H ₂ S(g)	-20.15
H ₂ O(g)	-241.8	ZnO(s)	-347.98
H ₂ O(l)	-285.8		

Berechnung der Standard-Reaktionsenthalpien ΔH°

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{Reaktanden})$$

Beispiel:

Wie groß ist die Standard-Reaktionsenthalpie ΔH° der Reaktion
 $\text{CaO} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3$?

$$\Delta H_f^\circ(\text{CaO}) = - 635,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = - 393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CaCO}_3) = - 1207,1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\circ = -1207,1 - (- 635,5 - 393,5) = - 178,1 \text{ kJ}$$

Bindungsenergien

benötigte Energie, um die Bindung zwischen zwei Atomen aufzubrechen.
Dissoziationsenergie: bezieht sich auf die aufzuwendende Energie zur
Trennung der Atome eines zweiatomigen Moleküls

Bindung	Bindungsenergie kJ/mol
H – H	435
F – F	155
Cl – Cl	326
Br – Br	193
C – C	347
C = C	619
C ≡ C	812
C – H	414
H – F	565
H – Cl	431
H – Br	364
H – I	297

Der zweite Hauptsatz der chemischen Thermodynamik

Allgemeine Erfahrung:

Die Vorgänge in einem System, das das Gleichgewicht nicht erreicht hat, spielen sich in einer **bestimmten Richtung** ab (**spontane Prozesse**).

Beispiele:

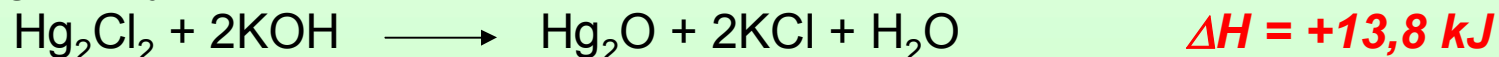
- freifallender Körper

- Rosten von Eisen, $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$

- Verbrennung von Propan, $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \longrightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = -Q$

Erste Hypothese (Thomson-Berthelot-Prinzip): die exothermen Reaktionen laufen freiwillig ab.

Bugarszky-Reaktion:



Auch endotherme Reaktionen können freiwillig sein!

Die Enthalpie-Änderung ΔH kann die Spontaneität anzeigen, aber nicht in allen Fällen.

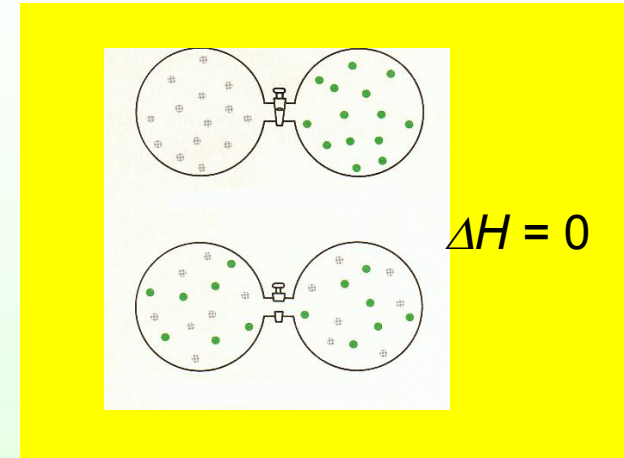
Entropie

Spontane Prozesse:

- isotherme Vermischung von zwei idealen Gasen

Der Vorgang spielt sich mit großer Wahrscheinlichkeit spontan ab!

vor der Vermischung



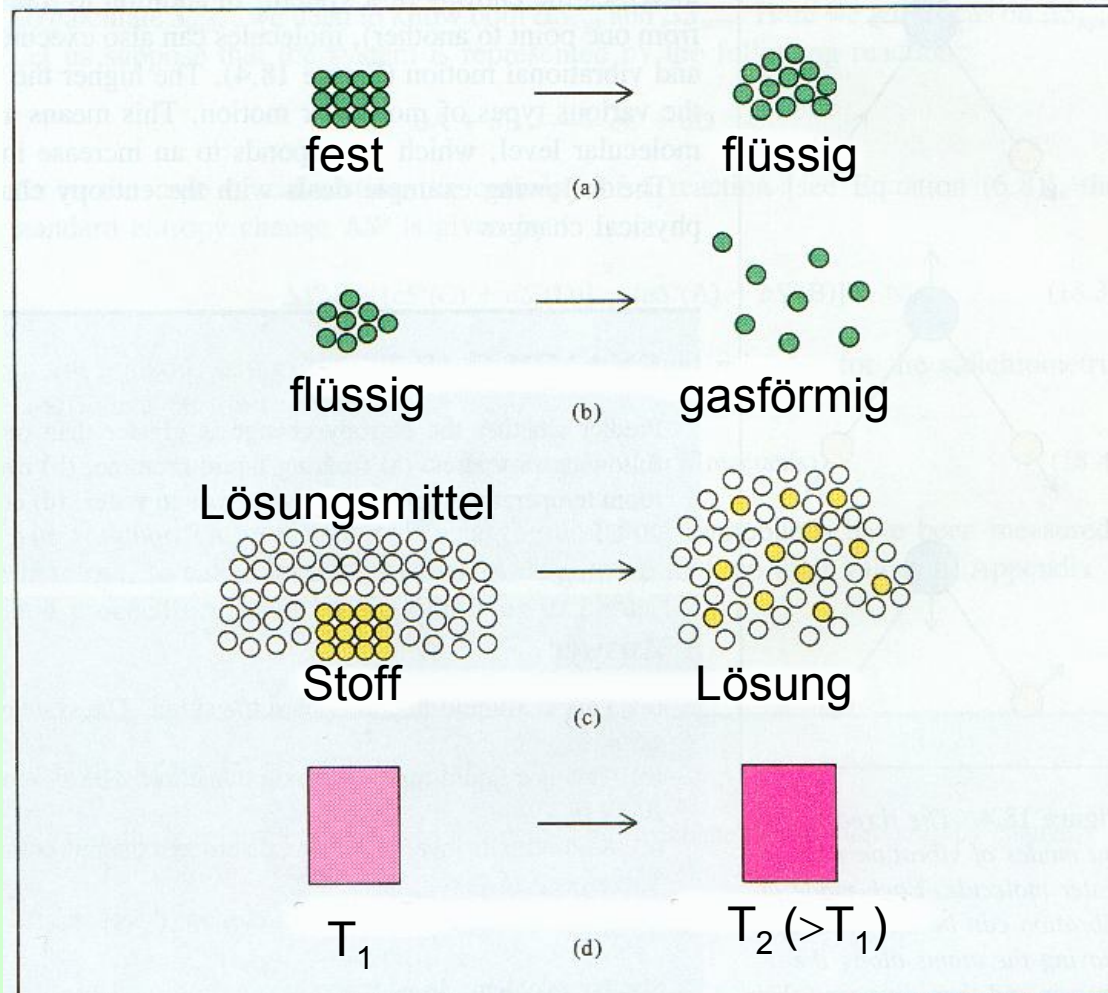
nach der Vermischung

- Eis $\xrightarrow{T > 0^\circ\text{C}}$ Wasser, $\Delta H > 0$
- $\text{KCl(s)} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{KCl wässrige Lösung}, \Delta H > 0$

Die molekulare Unordnung nimmt zu, die Vorgänge laufen freiwillig ab, obwohl $Q = 0$ oder $Q > 0$ ist.

Entropie (S): Maß für die Unordnung in einem System, $S = k \cdot \ln W$
 W = thermodynamische Wahrscheinlichkeit des Systems

Die Entropie und die Zustandsänderungen

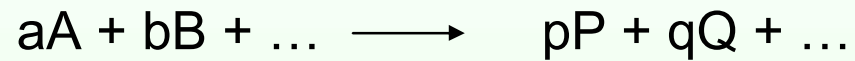


Entropie-Zunahme

Bei einer spontanen Zustandsänderung vergrößert sich die Entropie.

Berechnung der Entropieänderungen ΔS°

ΔS° = standard Entropieänderung



$$\Delta S^\circ = [p \cdot S^\circ(P) + q \cdot S^\circ(Q) + \dots] - [a \cdot S^\circ(A) + b \cdot S^\circ(B) + \dots]$$

Absolute Entropien

für einige Verbindungen bei 25°C und 101,3 kPa

Verbindung	S° (J/K · mol)
H ₂ O(l)	69.9
H ₂ O(g)	188.7
Br ₂ (l)	152.3
Br ₂ (g)	245.3
I ₂ (s)	116.7
I ₂ (g)	260.6
C(diamond)	2.44
C(graphite)	5.69
He(g)	126.1
Ne(g)	146.2

Die Entropie einer perfekten kristallinen Substanz beim absoluten Nullpunkt kann als Null angenommen werden (dritter Hauptsatz der chemischen Thermodynamik).

Die freie Enthalpie

Definition:

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

G = freie Enthalpie
 H = Enthalpie
 T = Temperatur (K)
 S = Entropie

Freie Reaktionsenthalpie

für eine Reaktion bei konstanter Temperatur
und konstantem Druck

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

Richtung der Vorgänge

Wenn

$\Delta G < 0$, läuft die Reaktion **freiwillig** ab

$\Delta G = 0$, ist das System im Gleichgewicht

$\Delta G > 0$, läuft die Reaktion **nicht freiwillig** ab
Energiezufuhr ist nötig

Faktoren, die die Freiwilligkeit des Ablaufs einer Reaktion bestimmen

Enthalpie-Anteil, ΔH und Entropie-Anteil, ΔS

a./ entgegengesetzte Vorzeichen von ΔH und ΔS : Freiwilligkeit ist eindeutig

$\Delta G < 0$	$\Delta G > 0$
$\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$	$\Delta H > 0$ $\Delta S < 0$

freiwillig

nicht freiwillig

b./ gleiche Vorzeichen von ΔH und ΔS : Freiwilligkeit hängt von der Temp. ab

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$			
ΔH	ΔS	ΔG	
+	+	bei hohen Temperaturen freiwillig	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$
+	-	nicht freiwillig	$3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$
-	+	stets freiwillig	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
-	-	bei niedrigen Temperaturen freiwillig	$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$

Freie Standard-Bildungsenthalpien ΔG_f°

ΔG_f° = freie Standard-Reaktionsenthalpie, wenn 1 mol der Verbindung aus den Elementen in ihren Standardzuständen (25 °C, 0,1 MPa entsteht)

(charakteristische thermodynamische Angaben, tabellarisch zusammengefaßt in Hand- und Lehrbüchern)

Berechnung der freien Standard-Reaktionsenthalpien

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{Produkte}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{Reaktanden})$$

Beispiel:

Wie groß ist ΔG° für die Reaktion
 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$?

$$\Delta G_f^\circ(\text{NO}_2) = 51,84 \text{ kJ} \qquad \Delta G_f^\circ(\text{NO}) = 86,69 \text{ kJ}$$

$$\Delta G^\circ = 2 \cdot 51,84 - 2 \cdot 86,69 = -69,70 \text{ kJ}$$

(Die Reaktion läuft freiwillig ab!)

Freie Enthalpie gelöster Stoffe

$$G = G^{\circ} + R T \cdot \ln a$$

G = freie Enthalpie des gelösten Stoffes

G° = freie Standard-Enthalpie des gelösten Stoffes

($T = 25^{\circ}\text{C}$, $p = 0,1 \text{ MPa}$, $a = 1$)

R = ideale Gaskonstante

T = Temperatur (K)

a = Aktivität (Konzentration) des gelösten Stoffes

$$a = \gamma \cdot c$$

γ = Aktivitätskoeffizient

Freie Enthalpie der reversiblen Reaktionen



$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_f^\circ(\text{Produkte}) - \sum \Delta G_f^\circ(\text{Reaktanden})$$

$$\Delta G = [G(L) + G(M)] - [G(A) + G(B)]$$

$$\Delta G = [G^\circ(L) + RT \ln c(L) + G^\circ(M) + RT \ln c(M)] - [G^\circ(A) + RT \ln c(A) + G^\circ(B) + RT \ln c(B)]$$

Im Gleichgewicht: $\Delta G = 0$

$$0 = [G^\circ(L) + G^\circ(M) - G^\circ(A) - G^\circ(B)] + [RT \ln c(L) + RT \ln c(M) - RT \ln c(A) - RT \ln c(B)]$$

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{c(L) \cdot c(M)}{c(A) \cdot c(B)}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$\Delta G^\circ =$ Normalaffinität

Wenn das System nicht in Gleichgewicht ist:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{c_o(L) \cdot c_o(M)}{c_o(A) \cdot c_o(B)} \quad \frac{c_o(L) \cdot c_o(M)}{c_o(A) \cdot c_o(B)} = Q$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q$$

$\Delta G =$ Affinität

↑
Anfangskonzentrationen

Anfangszustand: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q$

Endzustand: $0 = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln K$

Freie Reaktionsenthalpie und Arbeit

Energiearten $\xrightarrow{100\%}$ Wärme (Q)

Wärme (Q) $\xrightarrow{\text{///} 100\%}$ Energiearten (A)

(Vollständige Umwandlung ist prinzipiell unmöglich!)

Andere Formulierung des zweiten Hauptsatzes:

$$A = Q \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad A = \text{maximale Arbeit}$$

↑ termischer Wirkungsgrad ist stets niedriger, als 100%

$T_1 = 0$ kann nicht erreicht werden (dritter Hauptsatz der chem. Thermodynamik)