

$$\rightarrow (\int dw) = w = \int_{V_A}^{V_E} -p_{\text{ex}} dV = -p_{\text{ex}} \int_{V_A}^{V_E} dV = -p_{\text{ex}} (V_E - V_A) = -p_{\text{ex}} \cdot \Delta V$$

→ Expansion gegen äußeren Druck: $w = -p_{\text{ex}} \cdot \Delta V$

c) Isotherme reversible Volumenarbeit eines idealen Gases

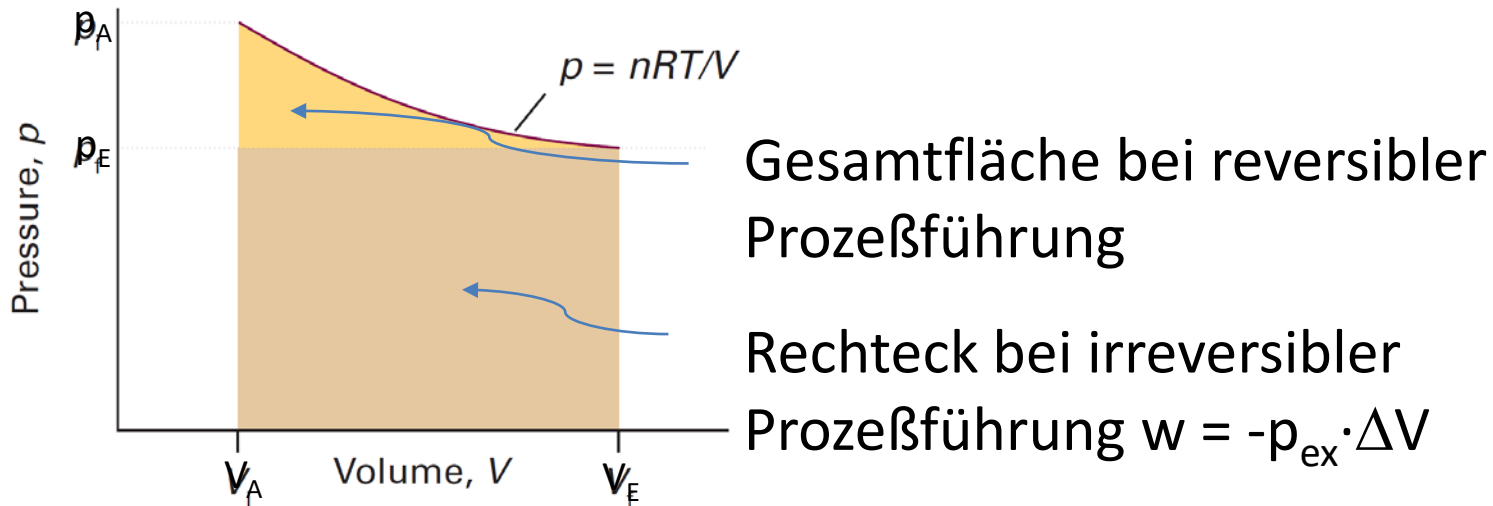
Def.: Als reversible Änderungen werden solche bezeichnet, die durch die infinitesimale Änderung einer Zustandsvariablen wieder rückgängig gemacht werden können.

$$\rightarrow dw = -p_{\text{ex}} \cdot dV = -pdV$$

(p_{ex} muss in jedem Augenblick = p sein!)

$$\rightarrow w = -\int_{V_A}^{V_E} pdV \stackrel{p=nRT/V}{=} -\int_{V_A}^{V_E} (nRT/V)dV = -nRT \int_{V_A}^{V_E} (1/V)dV = -nRT \int_{V_A}^{V_E} (dV/V)$$

$$= -nRT \ln(V_E/V_A) \quad (\text{reversibel, ideales Gas})$$



Den größtmöglichen Beitrag an Volumenarbeit, den man bei einer gegebenen Zustandsänderung des Systems gewinnen kann, erhält man bei einem reversiblen Übergang vom Anfangs- in den Endzustand.

3.3.2. Wärme

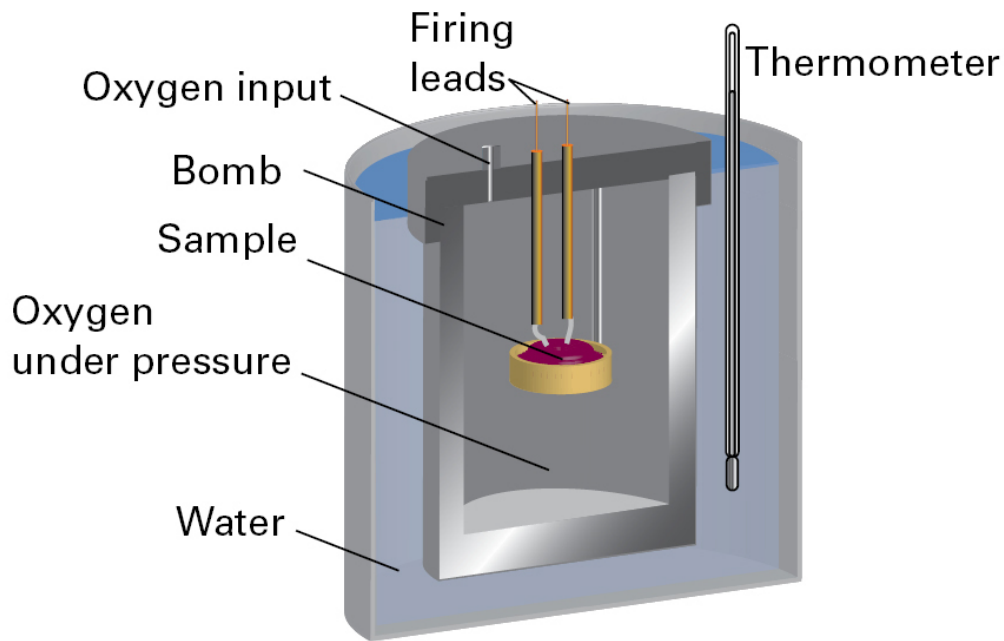
Hält man das Volumen konstant und lässt keine andere Arbeit verrichten:

$$\rightarrow dU = dq_V \quad (V = \text{konst.}, \text{ keine Nichtvolumenarbeit})$$

und daher für endliche Zustandsänderung:

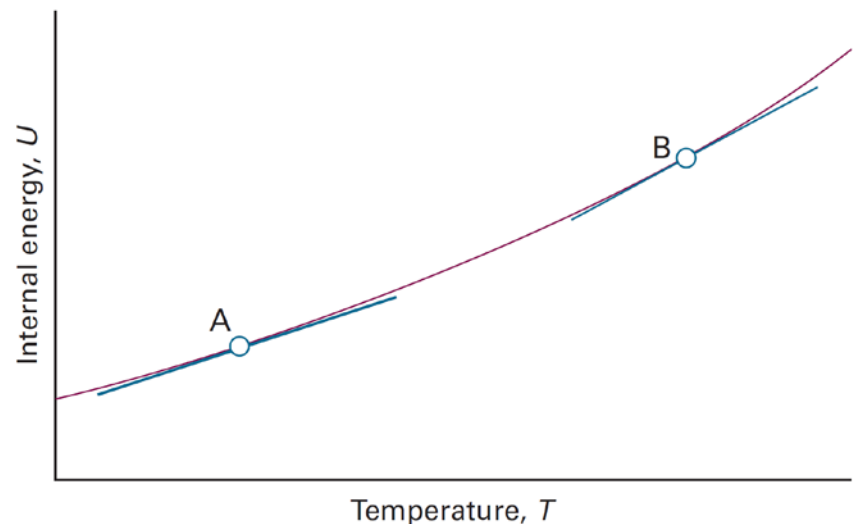
$$\Delta U = q_V$$

also: Messung der zu-(ab-)geführten Wärmemenge bei festem Volumen \rightarrow Messung der Änderung der Inneren Energie



Adiabatisches Bombenkalorimeter (Temperaturänderung proportional q , Bestimmung Kalorimeterkonstante, ... → Praktikum)

man stellt fest: die Innere Energie eines Stoffes wächst mit steigender Temperatur



Def.: Die Steigung des Graphen in einem U-T-Diagramm ($V =$ konst.) bezeichnet man als Wärmekapazität des Stoffes bei konstantem Volumen bei der entsprechenden Temperatur.

Sie erhält das Symbol $c_v = (\partial U / \partial T)_v$

Die Wärmekapazität ist eine extensive Größe und hängt somit von der Größe des Systems ab.

Def: Die zugehörige intensive Größe heißt molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen $c_{v,m}$ (= c_v pro Mol des Stoffes)

Zusammenhang Temperaturänderung \leftrightarrow Änderung der Inneren Energie

$$dU = c_v \cdot dT \quad (V = \text{konst.})$$

bzw. wenn c_v nicht stark von T abhängt:

$$\Delta U = c_v \cdot \Delta T \text{ oder auch } q_v = c_v \cdot \Delta T$$

c_v groß: bestimmte Wärmemenge verursacht nur relativ kleine Temperaturänderung (der Stoff hat große „Wärmeaufnahmefähigkeit“)

3.3.3. Enthalpie

Wenn das Volumen des Systems nicht konstant gehalten wird, ist die Änderung der Inneren Energie nicht gleich der zugeführten Wärmemenge.

Def.: Die Enthalpie eines Systems ist definiert als

$$H = U + pV$$

Mit p = Druck, V = Volumen, U = Innere Energie des Systems. H ist eine Zustandsfunktion.

Satz: Die Enthalpieänderung eines Systems ist gleich der zugeführten Wärmemenge bei konstantem Druck (wenn das System keine zusätzliche Arbeit verrichtet): $dH = dq_p$
(konstanter Druck, nur Volumenarbeit)

„Beweis“:

Zustandsänderung

U wird zu $U + dU$

p wird zu $p + dp$

V wird zu $V + dV$

Def.: Die Steigung des Graphen in einem H-T-Diagramm ($p = \text{konst.}$) bezeichnet man als Wärmekapazität des Stoffes bei konstantem Druck bei der entsprechenden Temperatur.

Sie erhält das Symbol $c_p = (\partial H/\partial T)_p$

Table 2B.1* Temperature variation of molar heat capacities,
 $C_{p,m}/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}) = a + bT + c/T^2$

	a	$b/(10^{-3} \text{K}^{-1})$	$c/(10^5 \text{K}^2)$
C(s, graphite)	16.86	4.77	-8.54
CO ₂ (g)	44.22	8.79	-8.62
H ₂ O(l)	75.29	0	0
N ₂ (g)	28.58	3.77	-0.50

* More values are given in the *Resource section*.

3.4. Thermochemische Anwendungen des Ersten Hauptsatzes

3.4.1. Begriffe

Def.: Die Thermochemie ist die Lehre von der Wärmeenergie, die von chemischen Reaktionen aufgenommen oder freigesetzt wird

Folgerung: Da eine Wärmefreisetzung eine Abnahme der Enthalpie (der Inneren Energie) des Systems bei konstantem Druck (bei konstantem Volumen) zur Folge hat, schließt man:
für exotherme Prozesse gilt $\Delta H < 0$ ($\Delta U < 0$)
für endotherme Prozesse gilt $\Delta H > 0$ ($\Delta U > 0$)

Def.: Als Standardzustand bezeichnet man die reine Form einer Substanz bei einer gegebenen Temperatur und einem Druck von 10^5 Pa. Ist keine spezielle Temperatur angegeben, ist der Standardzustand bei 298 K gemeint.

Def.: Alle Standardenthalpieänderungen erhalten das Symbol:
 ΔH^\ominus

Es gibt viele Enthalpieänderungen (Übergangsenthalpien).....:

Übergang	transition	ablaufender Prozeß	Symbol
Phasenübergang	transition	Phase $\alpha \rightarrow$ Phase β	$\Delta_{\text{Trans}}H$
Schmelzen	fusion	s \rightarrow l	$\Delta_{\text{sm}}H$
Verdampfung	vaporization	l \rightarrow g	$\Delta_{\text{v}}H$
Sublimation	sublimation	s \rightarrow g	$\Delta_{\text{Sub}}H$
Mischung von Fluiden	mixing of fluids	reiner Stoff \rightarrow Mischung	$\Delta_{\text{M}}H$
Lösung	solution	zu lösender Stoff \rightarrow Lösung	$\Delta_{\text{L}}H$
Solvatation in Wasser	hydration	$X^{+/-}(g) \rightarrow X(aq)$	$\Delta_{\text{Hyd}}H$
Atomisierung	atomization	Spezies (s,l,g) \rightarrow Atome (g)	$\Delta_{\text{A}}H$
Ionisierung	ionization	$X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-(g)$	$\Delta_{\text{I}}H$
Elektronenanlagerung	electron gain	$X(g) + e^-(g) \rightarrow X^-(g)$	$\Delta_{\text{Ea}}H$
Reaktion	reaction	Edukte \rightarrow Produkte	$\Delta_{\text{R}}H$
Verbrennung	combustion	Verbindung (s,l,g) + $O_2(g)$ $\rightarrow CO_2(g), H_2O(l,g)$	$\Delta_{\text{c}}H$
Bildung	formation	Elemente \rightarrow Verbindung	$\Delta_{\text{f}}H$
Aktivierung	activation	Reaktanden \rightarrow aktivierter Komplex	$\Delta^{\ddagger}H$

Beispiele:

Def.: Direkter Übergang vom Feststoff in den gasförmigen Aggregatzustand: Standardsublimationsenthalpie $\Delta_{\text{sub}} H^\ominus$

Folgerung: Die Standardenthalpieänderungen eines Prozesses und seiner Umkehrung unterscheiden sich nur im Vorzeichen, nicht im Zahlenwert:

$$\Delta H^\ominus (A \rightarrow B) = - \Delta H^\ominus (B \rightarrow A)$$

Def.: Die Standardionisierungsenthalpie $\Delta_I H^\ominus$ ist die Enthalpieänderung für die Entfernung eines Elektrons

Def.: Die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^\ominus$ ist die Enthalpie der Umwandlung von Ausgangsstoffen im Standardzustand in Produkte im Standardzustand

Def.: Die Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H^\ominus$ eines Stoffes ist die Standardreaktionsenthalpie seiner Bildung aus den Elementen in ihrem jeweiligen Referenzzustand (das ist die stabilste Form bei gegebenem T und $p = 10^5 \text{ Pa}$).

Merken: Die Standardbildungsenthalpien der Elemente sind Null!

3.4.2. Der Satz von Hess

Satz: Die Standardenthalpie einer Reaktion ist gleich der Summe der Standardenthalpien einer Folge von Reaktionen, in die die betreffende Reaktion formal zerlegt werden kann (Satz von Hess).

3.4.3. Der Born-Habersche Kreisprozeß

Satz: Die Summe der Enthalpieänderungen im Kreisprozeß ist Null (Born-Haberscher Kreisprozeß).



Germain Henri Hess (7. August 1802 (Genf) -
12. Dezember 1850 (St. Petersburg))

Max Born (11. Dezember 1882 (Breslau) - 5. Januar 1970 Göttingen), 1954 Nobelpreis für Physik „für seine grundlegenden Forschungen in der Quantenmechanik, besonders für seine statistische Interpretation der Wellenfunktion“)



Fritz Haber (9. Dezember 1868 (Breslau) - 29. Januar 1934 (Basel)),
1919 Nobelpreis für Chemie des Jahres 1918 „für die katalytische Synthese
von Ammoniak aus dessen Elementen Stickstoff und Wasserstoff“)



3.4.4. Abschließendes zur Thermochemie



schreiben wir als

$$0 = 3C + D - 2A - B$$

mit der allgemeinen Form

$$0 = \sum_J \nu_J J$$

wobei J die Stoffe sind und ν_J die entsprechenden stöchiometrischen Koeffizienten aus der Reaktionsgleichung:

$$\nu_A = -2, \nu_B = -1, \nu_C = 3, \nu_D = 1$$

Die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte sind negativ, die der Produkte positiv!

Anwendung auf Reaktionsenthalpie und Bildungsenthalpie:

Man stellt sich vor, dass die Ausgangsstoffe in ihre Elemente zerlegt werden und diese dann zu den Produkten zusammengesetzt werden. Die Enthalpie der Gesamtreaktion, $\Delta_R H^\ominus$, ist dann die Summe der Zerstörungs- und Bildungsenthalpien:

$$\rightarrow \quad \Delta_R H^\ominus = \sum_J \nu_J \Delta_B H^\ominus (J)$$

(Bitte beachten: die „Zerstörungsenthalpie“ hat immer den negativen Wert der entsprechenden Bildungsenthalpie!)

3.5 Weitere Anwendungen des Ersten Hauptsatzes

3.5.1. Begriffe

Def.: Die Größe $\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_p$

bezeichnet man als Koeffizienten der thermischen Ausdehnung.

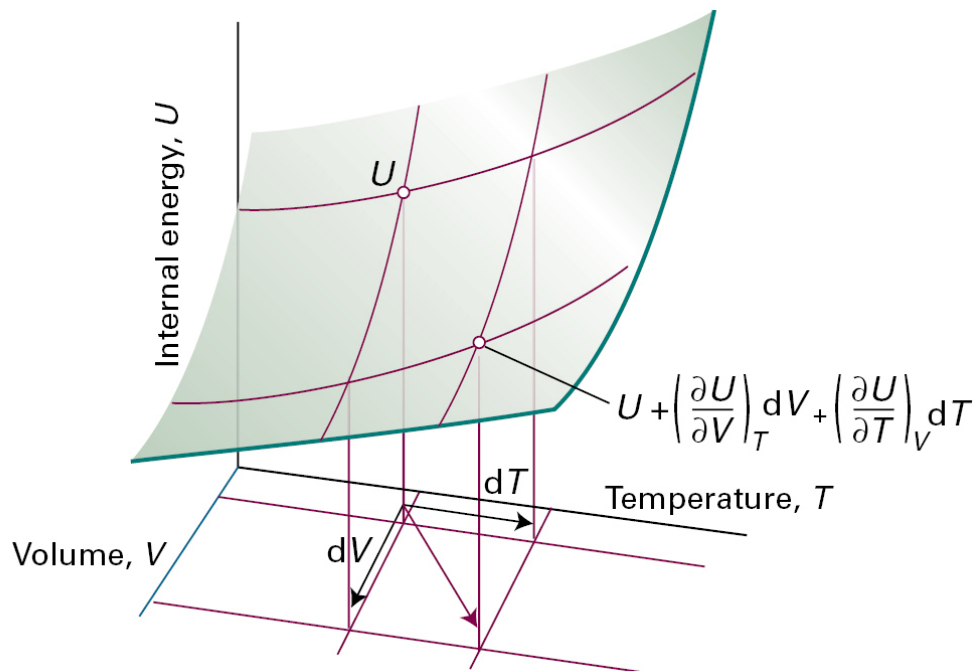
Def.: Die Größe $\kappa_T = -1/V(\partial V/\partial p)_T$

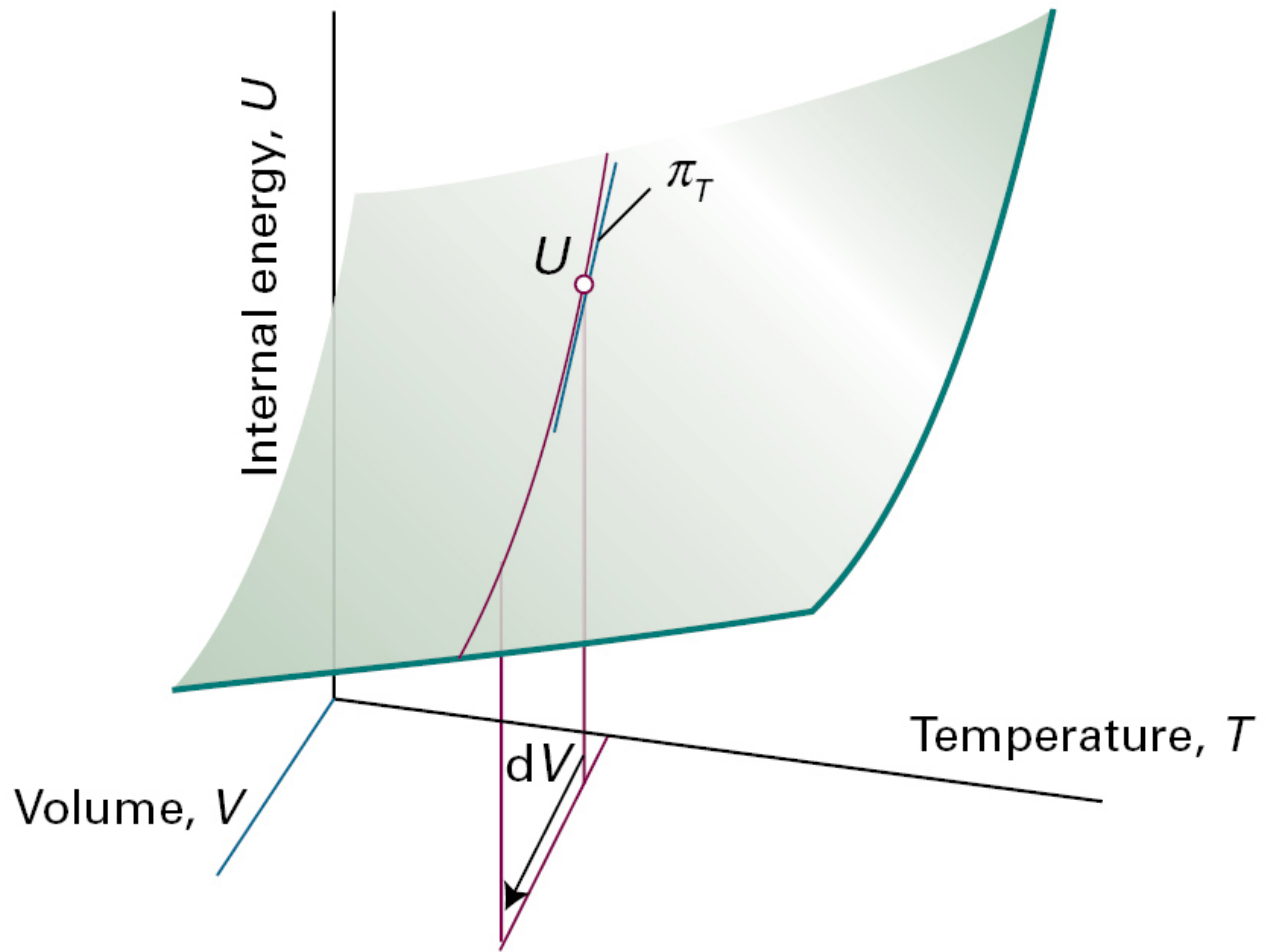
bezeichnet man als Koeffizienten der isothermen Kompressibilität.

Etwas Mathe:

$$U = U(V, T)$$

ist Zustandsfunktion, also als totales Differential darstellbar:





Def.: Die Größe $\mu = (\partial T/\partial p)_H$

bezeichnet man als Joule-Thomson-Koeffizienten.

Def.: Die Größe $\mu_T = -1/c_p (\partial H/\partial p)_T$

bezeichnet man als isothermen Joule-Thomson-Koeffizienten.

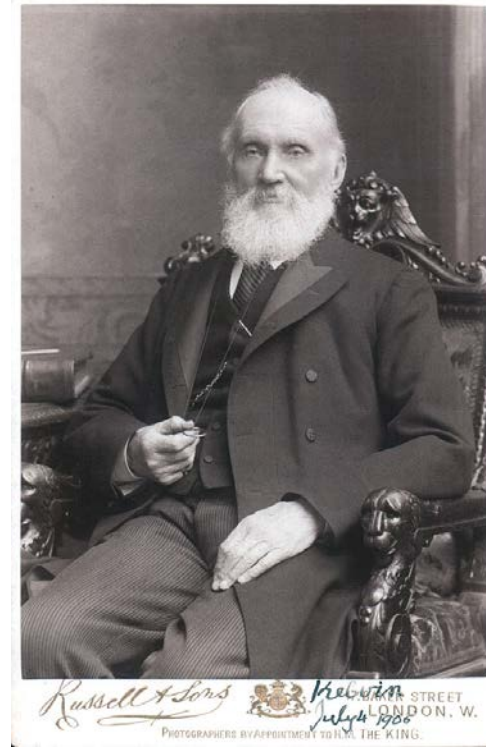
3.5.2. Joule-Thomson-Effekt (Verflüssigung von Gasen)

Die Änderung der Temperatur bei einer adiabatischen Expansion nennen wir Joule-Thomson-Effekt.



James Prescott Joule

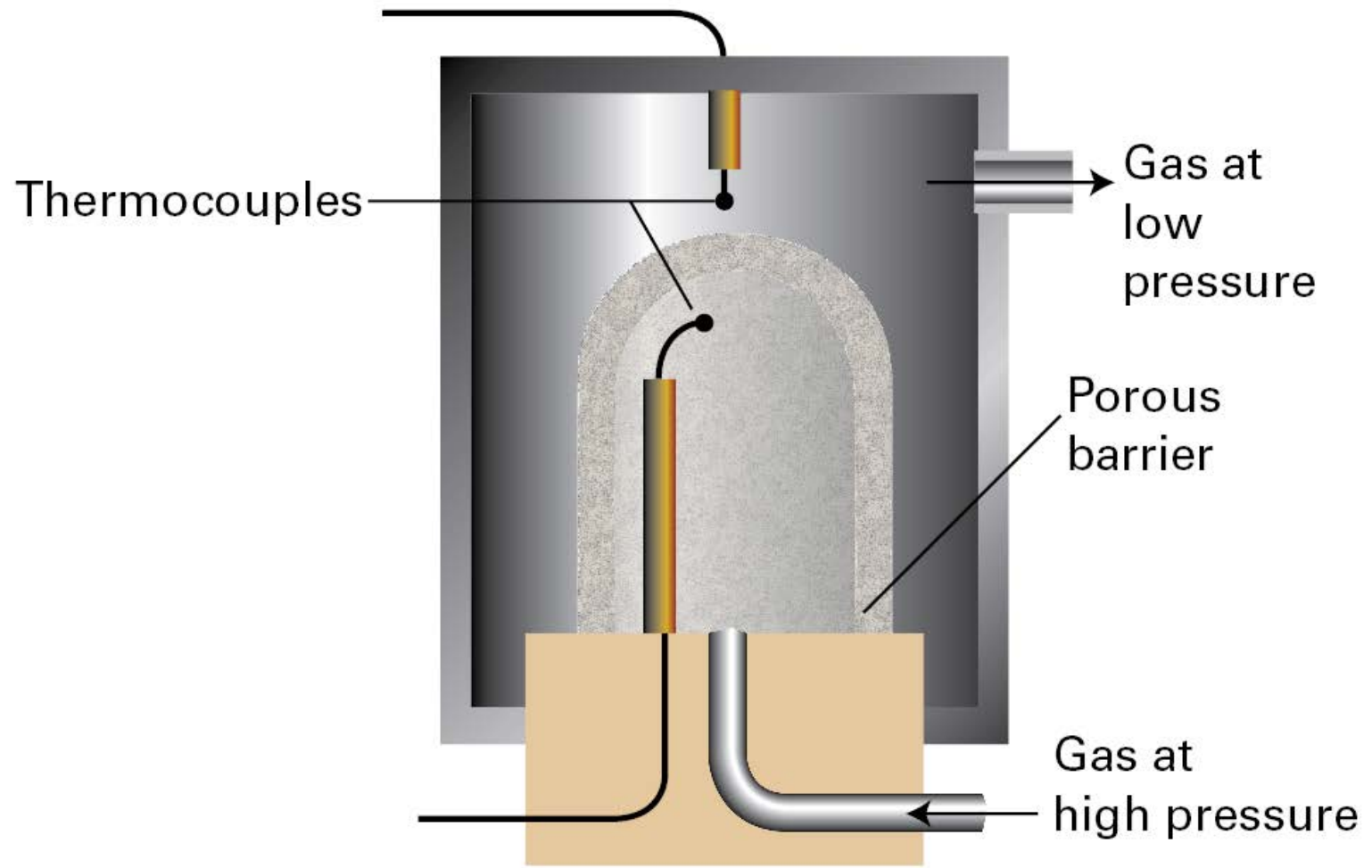
(1818 – 1889)

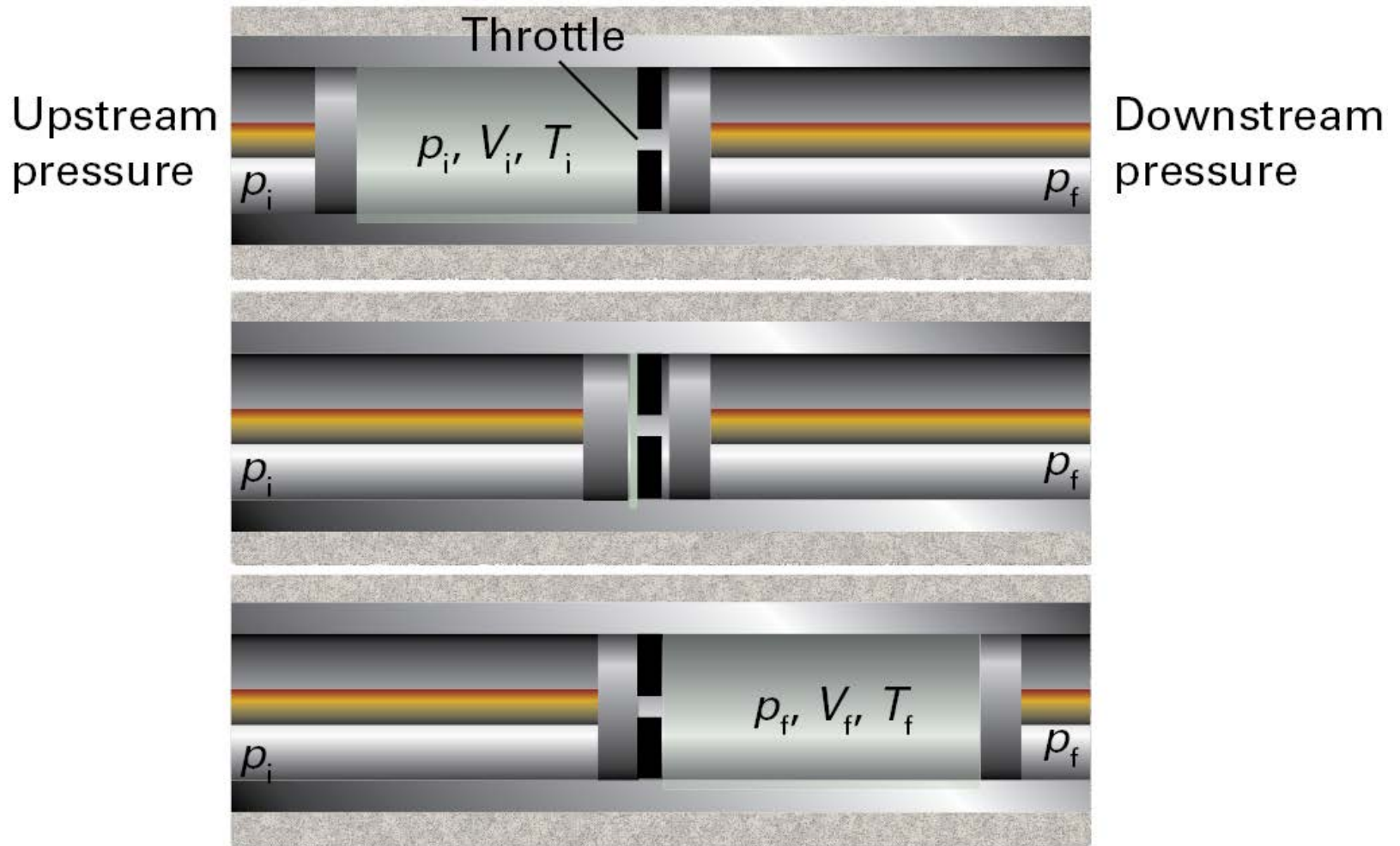


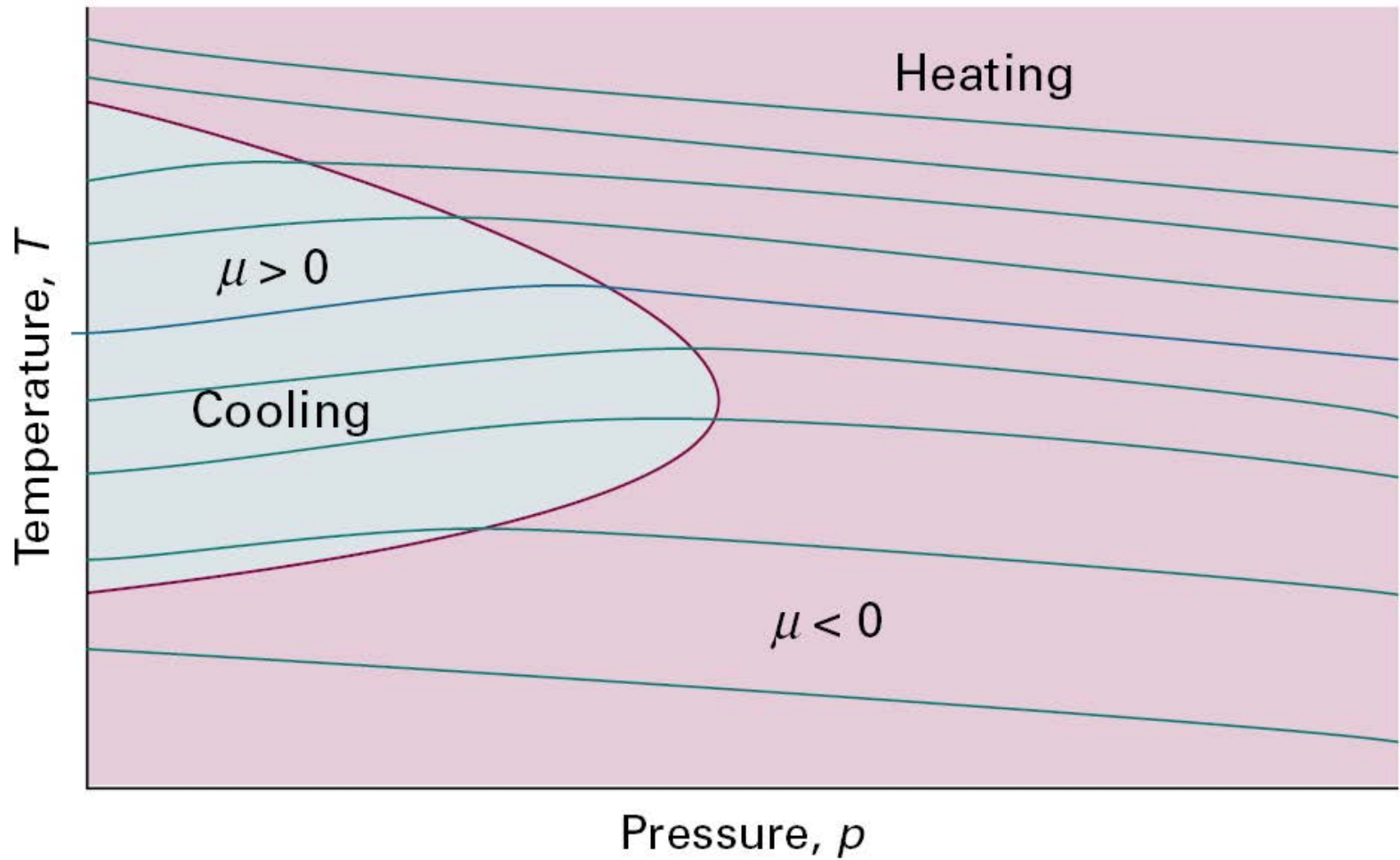
William Thomson

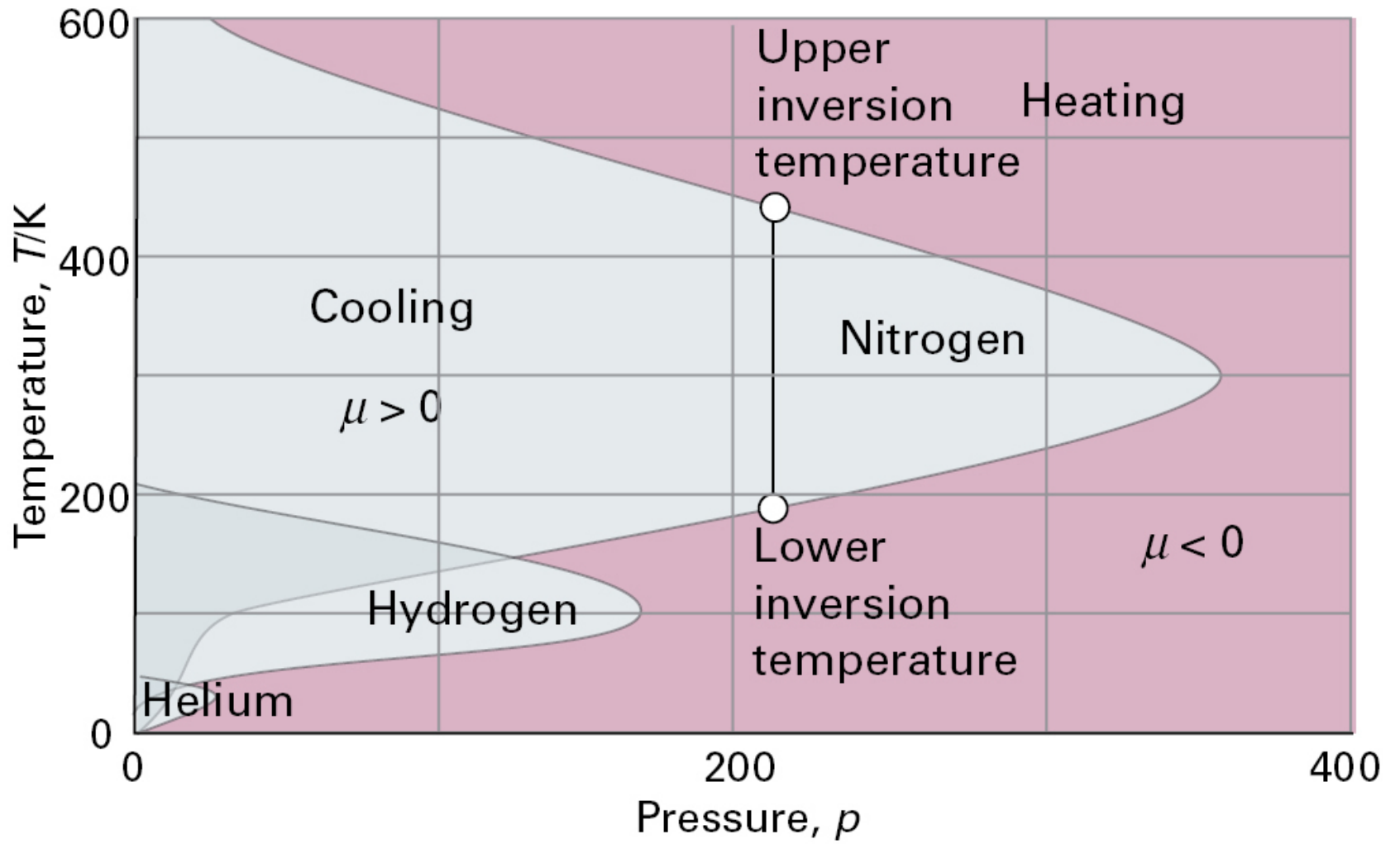
(1824 – 1907)

Lord Kelvin oder Kelvin of Largs









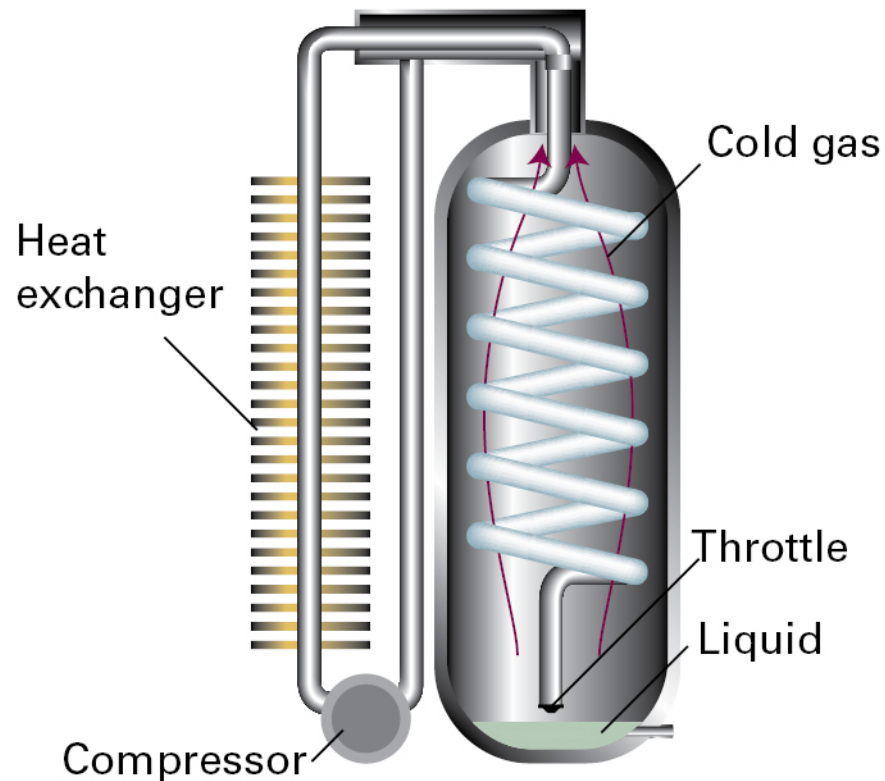
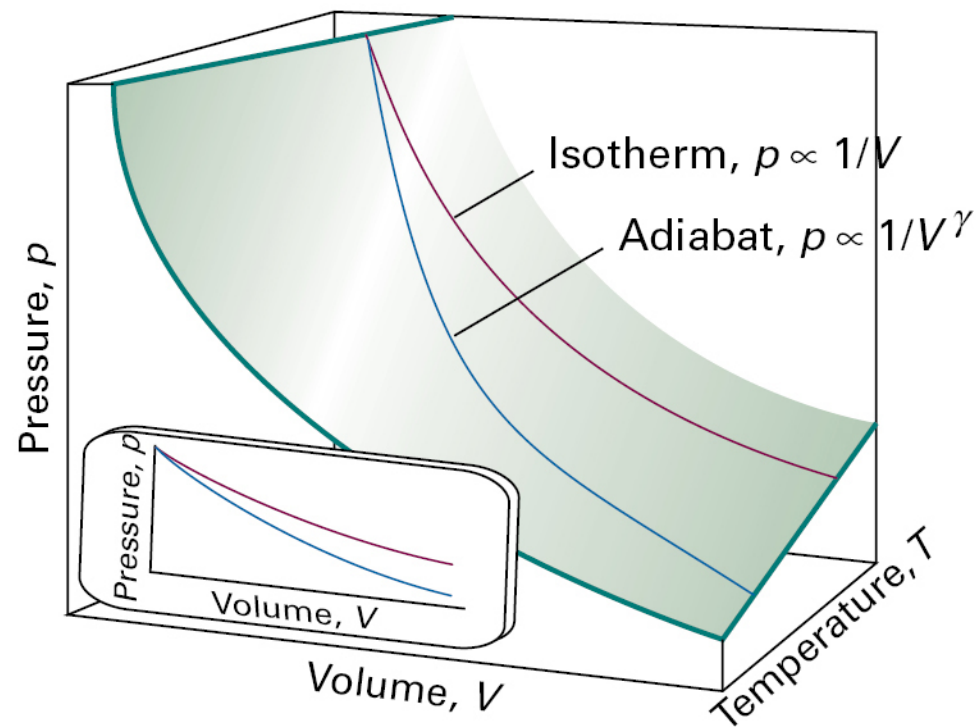


Figure 2D.12 The principle of the Linde refrigerator is shown in this diagram. The gas is recirculated, and so long as it is beneath its inversion temperature it cools on expansion through the throttle. The cooled gas cools the high-pressure gas, which cools still further as it expands. Eventually liquefied gas drips from the throttle.



Carl von Linde 1898, heute Linde plc (80.000 Mitarbeiter, 28 Mrd. \$ Umsatz (2019))

3.5.3. Adiabatische Volumenarbeit

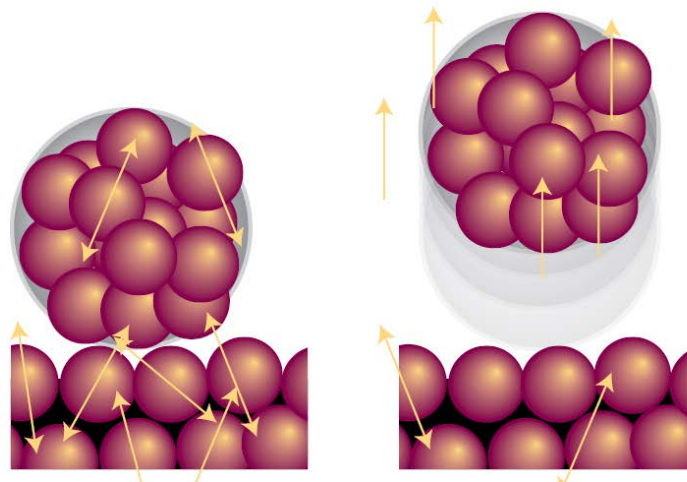
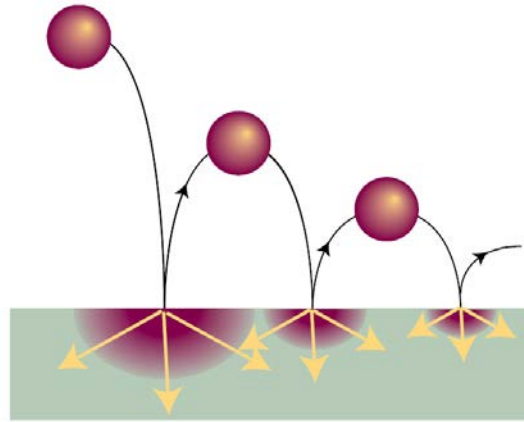


4. Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Motivation: Alle Prozesse lassen sich in zwei Gruppen einteilen:
solche, die freiwillig ablaufen und solche, die nicht freiwillig ablaufen!

Wir werden sehen, dass freiwillig ablaufende Vorgänge immer so verlaufen, dass aus der Umverteilung der Energie (nur das ist erlaubt, weil insgesamt Energieerhaltung gelten muss) eine größere „Unordnung“ entsteht!

→ Entropiebegriff



Wir müssen also die Richtung des Prozesses herausfinden, die zu einer ungeordneteren Verteilung der Gesamtenergie des abgeschlossenen Systems führt.

4.1. Die Entropie

Bei einer freiwilligen Zustandsänderung nimmt die Entropie eines abgeschlossenen Systems zu:

$$\Delta S_{\text{ges}} > 0$$

≡ 2. Hauptsatz der Thermodynamik

Def.: Die Größe $S = k_B \ln W$ bezeichnet man als Entropie eines Systems. Dabei ist k_B die Boltzmannkonstante ($k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K, $R = N_A \cdot k_B$) und W die Anzahl der verschiedenen Möglichkeiten, die Gesamtenergie des Systems auf die unterschiedlichen Zustände der Atome oder Moleküle zu verteilen (statistische Definition der Entropie).

Def.: Die Entropieänderung eines Systems bei einer definierten Zustandsänderung von A nach E kann man bestimmen, indem man die Wärmemenge ermittelt, die auf einem reversiblen Weg von A nach E ausgetauscht wird:

$$\Delta S = \int_A^E dq_{\text{rev}}/T \quad \text{bzw.} \quad dS = dq_{\text{rev}}/T$$

(thermodynamische Definition der Entropie).

Die Einheit der Entropie ist demnach

J/(molK) oder J/K (je nachdem, ob aufs Mol bezogen oder nicht;
dito Standardentropie, molare Standardentropie)

s.a. oben statistische Definition der Entropie

→ Einheit von k_B

Satz: Die Entropie ist eine Zustandsfunktion.

Def.: Die Größe

$$\varepsilon = 1 - T_k/T_w$$

bezeichnet man als Carnot-Wirkungsgrad einer reversibel mit einem idealen Gas als Arbeitsmedium operierenden Wärmekraftmaschine

Sätzchen: Für eine beliebige Zustandsänderung gilt die
Clausius'sche Ungleichung

$$dS \geq dq/T$$

4.1.1. Entropieänderungen bei Phasenübergängen

Satz: Die Entropieänderung bei einem Phasenübergang
(Phasengleichgewicht, reversibel) beträgt bei konstantem
Druck

$$\Delta_{\text{trans}} S = \Delta_{\text{trans}} H / T_{\text{trans}} \quad (\text{weil } q = \Delta_{\text{trans}} H)$$

Folgerung: Für exotherme Phasenübergänge ($\Delta_{\text{trans}} H < 0$, z.B. Gefrieren, Kondensation) ist ΔS negativ, für endotherme positiv

Table 3A.1* Standard entropies (and temperatures) of phase transitions, $\Delta_{\text{trs}} S^\ominus / (\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1})$

	Fusion (at T_f)	Vaporization (at T_b)
Argon, Ar	14.17 (at 83.8 K)	74.53 (at 87.3 K)
Benzene, C ₆ H ₆	38.00 (at 279 K)	87.19 (at 353 K)
Water, H ₂ O	22.00 (at 273.15 K)	109.0 (at 373.15 K)
Helium, He	4.8 (at 8 K and 30 bar)	19.9 (at 4.22 K)

* More values are given in the *Resource section*.

Table 3A.2* The standard enthalpies and entropies of vaporization of liquids at their normal boiling points

	$\Delta_{\text{vap}}H^{\ominus}/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\theta_{\text{b}}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta_{\text{vap}}S^{\ominus}/(\text{J K}^{-1}\text{ mol}^{-1})$
Benzene	30.8	80.1	87.2
Carbon tetrachloride	30	76.7	85.8
Cyclohexane	30.1	80.7	85.1
Hydrogen sulfide	18.7	-60.4	87.9
Methane	8.18	-161.5	73.2
Water	40.7	100.0	109.1

* More values are given in the *Resource section*.

Sätzchen: Für viele verschiedene Flüssigkeiten ist die Standardverdampfungsentropie ungefähr $85 \text{ J}/(\text{K mol})$ (Pictet-Troutonsche Regel, empirisch).



Raoul Pictet

Raoul Pierre Pictet (1846 – 1929)



Frederick Thomas Trouton (1863 -1922)

4.1.2. Temperaturabhängigkeit der Entropie

Kennt man die Entropie bei einer Temperatur sowie die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität, kann man die Entropie bei jeder anderen Temperatur bestimmen.

4.1.3. Messung der Entropie und Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

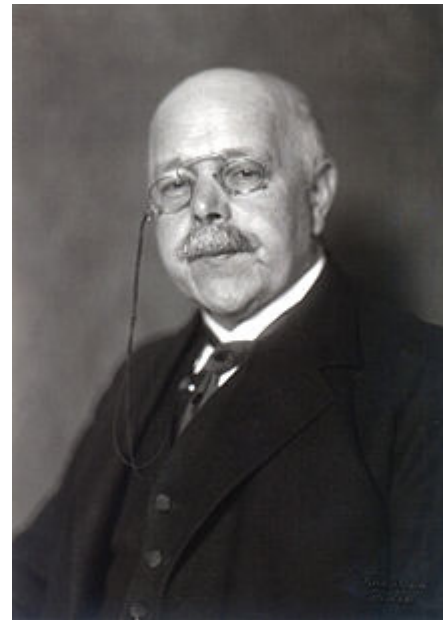
Nernstsches Wärmetheorem: Die Entropiedifferenzen bei allen physikalischen und chemischen Stoffumwandlungen nähern sich dem Wert null, wenn sich die Temperatur dem absoluten Nullpunkt nähert:

$$\Delta S \rightarrow 0 \text{ für } T \rightarrow 0$$

4.1.3. Messung der Entropie und Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Nernstsches Wärmetheorem: Die Entropiedifferenzen bei allen physikalischen und chemischen Stoffumwandlungen nähern sich dem Wert null, wenn sich die Temperatur dem absoluten Nullpunkt nähert:

$$\Delta S \rightarrow 0 \text{ für } T \rightarrow 0$$



Walther Nernst (1864 – 1941)

Nobelpreis für Chemie des Jahres 1920, verliehen 1921 „als Anerkennung für seine thermochemischen Arbeiten“ (III. Hauptsatz)



1905: Göttingen - Berlin

Dritter Hauptsatz der Thermodynamik:

Wenn man die Entropie jedes Elements in seinem stabilen Zustand bei $T = 0$ gleich null setzt, hat jeder beliebige Stoff eine positive Entropie, die bei $T = 0$ den Wert null erreichen kann. Sie tut das im Fall ideal kristallisierter Festkörper (Formulierung von Lewis und Randall).

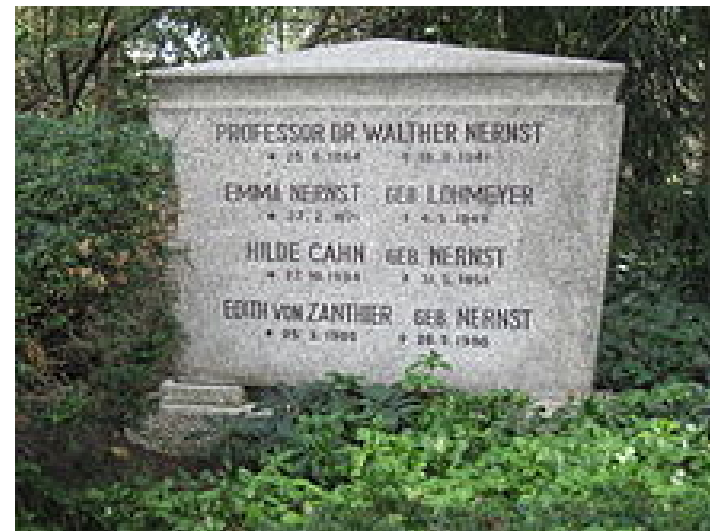
Etwas mutiger (Planck):

$\lim_{T \rightarrow 0} S (\text{idealer Festkörper}) = 0$

$T \rightarrow 0$



Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858 – 1947)
1918 Nobelpreis für Physik (1919 verliehen)



Stadtfriedhof Göttingen: Grab von Max Planck und Walther Nernst