



Thermodynamik

Basics

Dietmar Pflumm: KSR/MSE

April 2008

Thermodynamik – Definition

- Die Thermodynamik ...
 - ist eine allgemeine Energielehre
 - als Teilgebiet der Chemie befasst sie sich mit den Gesetzmässigkeiten der Umwandlungsvorgänge von Energie
 - von besonderem Interesse sind dabei Energieumwandlungsprozesse, welche unter **W ä r m e** Erscheinungen ablaufen.

Thermodynamik – Systeme I

- Ein thermodynamisches System stellt eine zweckmäßige Abgrenzung einer Stoffmenge oder eines bestimmten räumlichen Bereiches von seiner Umgebung dar.
- Die Abgrenzung des Systems von der Umgebung erfolgt durch eine Systemgrenze.

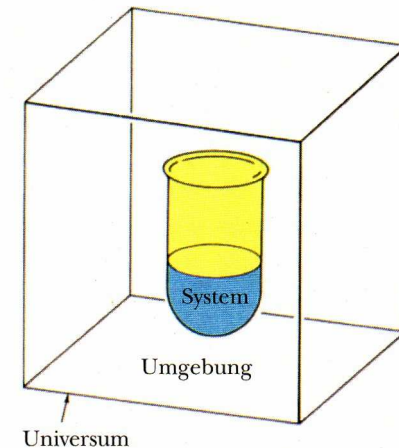
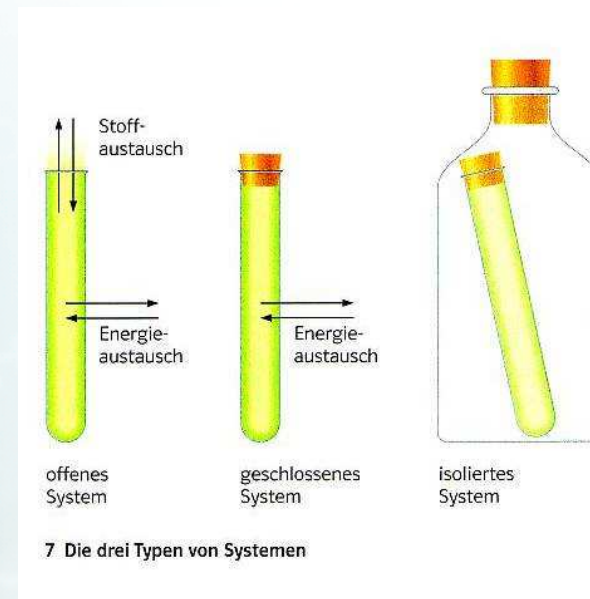


Abbildung 6.2 Als „System“ bezeichnet man die zu untersuchende Probe oder Reaktionsmischung zusammen mit dem Behälter oder Reaktionsgefäß, in dem der zu untersuchende Prozeß stattfindet. Das System ist in die „Umgebung“ eingebettet. Beides zusammen wird mitunter als „Universum“ bezeichnet.

Thermodynamik – Systeme II

- In der Thermodynamik unterscheiden wir drei Arten von Systemen:
 - Offene Systeme: Energie- und Stoffaustausch mit der Umgebung erlaubt
 - Geschlossene Systeme: Energie- aber kein Stoffaustausch mit der Umgebung erlaubt
 - Abgeschlossene bzw. isolierte Systeme: Weder Energie- noch Stoffaustausch mit der Umgebung erlaubt

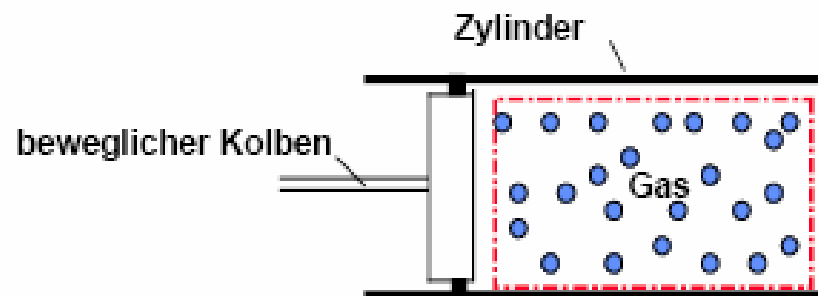


Thermodynamik – Systeme III

Das geschlossene System:

Typ: geschlossenes System

Beispiel: Gasmenge im Zylinder, beweglicher Kolben



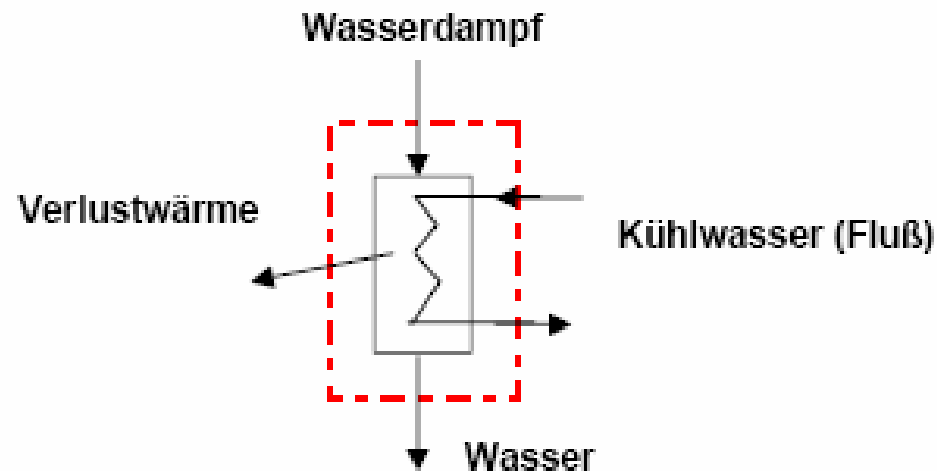
Charakterisierung: Systemgrenze undurchlässig für Masse und durchlässig für Energie

Thermodynamik – Systeme IV

- Das offene System:

Typ: offenes System

Beispiel: Verflüssiger (Kondensator) im Dampfkraftwerk



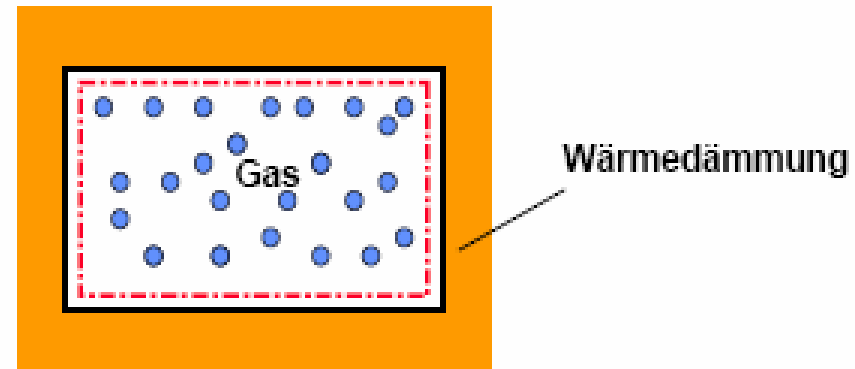
Charakterisierung: Systemgrenze durchlässig für Masse und Energie

Thermodynamik – Systeme V

- Das abgeschlossene bzw. isolierte System:

Typ: abgeschlossenes System

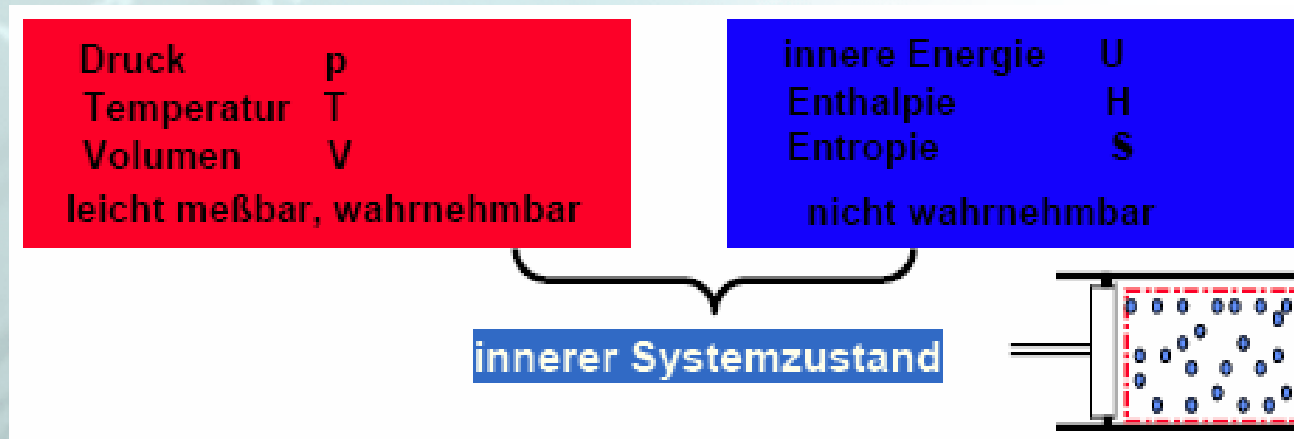
Beispiel: Behälter mit starren, sehr gut wärmegeprägten Berandungen



Charakterisierung: Systemgrenze undurchlässig für Energie und Masse, kann nicht in Wechselwirkung mit Umgebung treten

Thermodynamik – Zustandsgrößen I

- Der Zustand eines Systems ist charakterisiert durch feste Werte physikalischer Eigenschaften des Systems, den sogenannten **Zustandsgrößen**.
- Zur Kennzeichnung des thermodynamischen Zustands lassen sich die folgenden Zustandsgrößen verwenden:



Thermodynamik – Zustandsgrößen II

- Die zur Charakterisierung des „inneren Systemzustands“ geeigneten Zustandsgrößen lassen sich wie folgt aufteilen:

Thermische Zustandsgrößen

Druck	p
Temperatur	T
Volumen	V

leicht meßbar, wahrnehmbar

Kalorische Zustandsgrößen

innere Energie	U
Enthalpie	H
Entropie	S

nicht wahrnehmbar

Thermodynamik – Gleichgewicht

- Die Beschreibung des Systemzustandes mit Hilfe von Zustandsgrößen ist eindeutig, wenn sich die Eigenschaften des Systems zeitlich nicht mehr ändern.
- Das System befindet sich dann im **thermodynamischen Gleichgewicht**.
- Ein System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet sich gleichzeitig auch:
 - im thermischen Gleichgewicht (einheitliche Temperatur),
 - im mechanischen Gleichgewicht sowie
 - im chemischen Gleichgewicht.

Innere Energie U

- **Innere Energie U** ist definiert als:
 - Summe aller kinetischen Energien aller Teilchen eines Systems zuzüglich ihrer potentiellen Energien (resultierend aus Ihren zwischenmolekularen Wechselwirkungen)
 - sie ist eine Zustandsgrösse; d.h. ihr Wert hängt nur vom augenblicklichen Zustand des Systems ab.

Innere Energie U

- Die **Innere Energie U** eines Systems kann durch Zufuhr von Energie von ausserhalb des Systems (Wärme oder Arbeit) erhöht bzw. durch Entzug von Energie erniedrigt werden.
- Dies führt zum ersten Hauptsatz der Thermodynamik:
 - **Die Innere Energie eines isolierten Systems ist konstant.**
- Der absolute Betrag der Inneren Energie U lässt sich jedoch nicht ermitteln
- Experimentell einfach sind jedoch die Änderungen von U (ΔU) zu ermitteln.

Änderung der Inneren Energie: ΔU

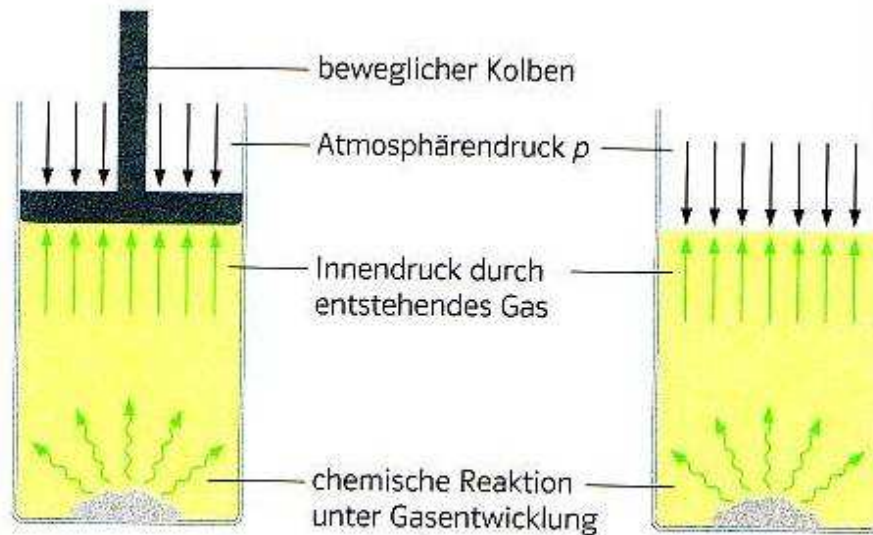
- Die Innere Energie eines Systems kann man durch Verrichtung von Arbeit (W) am System oder durch Zufuhr von Wärme (Q) erhöhen.
- Die Innere Energie eines Systems kann durch Verrichtung von Arbeit (W) des Systems an der Umgebung oder durch Abgabe von Wärme (Q) des Systems an die Umgebung verringert werden.
- In Formelschreibweise kann man dies folgendermassen ausdrücken:

$$\Delta U = \text{Wärme} + \text{Arbeit}$$

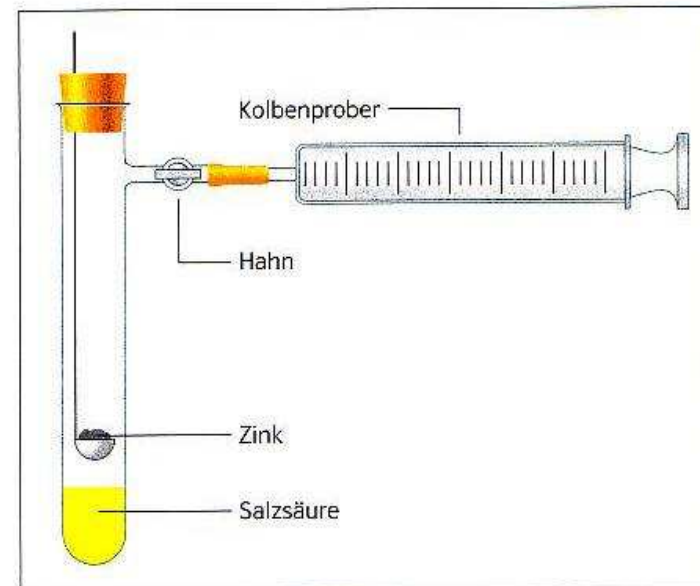
$$\text{bzw. } \Delta U = Q + W$$

$$\text{mit: } W = P * \Delta V$$

Arbeit am bzw. vom System I



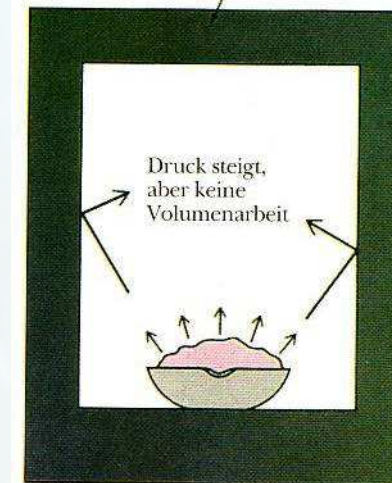
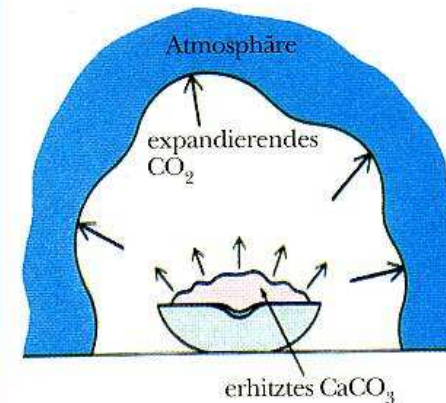
8 Exotherme Reaktion mit Gasentwicklung bei konstantem Druck. Das entstehende Gas leistet Arbeit gegenüber dem äusseren Atmosphärendruck



11 Bildung eines gasförmigen Reaktionsprodukts bei konstantem Volumen (Hahn geschlossen) und bei konstantem Druck (Hahn geöffnet)

Arbeit am bzw. vom System II

- Ein System verrichtet auch Arbeit, wenn es ein Gas erzeugt.
- Weil das Gas, sobald es entsteht, sich (bei konstantem Druck) ausdehnt, muss es die umgebende Atmosphäre zurückdrängen.
- Verläuft jedoch eine chemische Reaktion in einem geschlossenen Behälter von *konstantem Volumen* ab, steigt zwar der Druck in diesem Gefäß an. Weil aber das *Volumen des Systems konstant* bleibt, verrichtet das System *keine Arbeit* an der Umgebung, da per Definition: $W = P \cdot \Delta V$ und hier $\Delta V = 0$ ist.



Arbeit am bzw. vom System III

- Dieser zunächst nicht einleuchtende, v.a. letzte Abschnitt noch einmal kurz erläutert.
 - Prinzipiell ist die Erhöhung des Drucks in einem System auch Arbeit. Bspw. erfordert das Aufpumpen (der Druck P wird erhöht) eines Fahrradreifens ($V = \text{const}$) Kraft und ist somit Arbeit.
 - Aber....
 - Eine chemische Reaktion, welche in einem geschlossenen System ein Gas erzeugt, baut zwar einen Druck auf, aber dieser aufgebaute Druck wirkt der chemischen Reaktion, die weiteres Gas entwickeln will, entgegen und hemmt sie somit.
 - Dies bedeutet, dass die Gasbildung durch die chemische Reaktion zum Erliegen kommt.
 - Und somit leisten nur chemische Reaktionen, die bei konstantem Druck ablaufen die so genannte **Volumenarbeit**.

Volumenarbeit

- Volumenarbeit ist definiert als die Arbeit die ein chemisches System gegen einen äusseren Druck durch Veränderung des Systemvolumens erbringt.
- Wird dabei das Systemvolumen grösser, verrichtet das System Arbeit an der Umgebung und dabei wird die Innere Energie U des Systems kleiner.
 - $\rightarrow \Delta U$ ist negativ
 - $\rightarrow \Delta U = W$ // mit $W = -P * \Delta V$
- Wird dabei das Systemvolumen kleiner, verrichtet die Umgebung Arbeit am System und dabei wird die Innere Energie U des Systems grösser.
 - $\rightarrow \Delta U$ ist positiv
 - $\rightarrow \Delta U = W$ // mit $W = +P * \Delta V$

Geschlossene Systeme

- Laufen chemische Reaktionen in geschlossenen Systemen ($V=\text{const}$) ab, können diese chemischen Systeme keine Volumenarbeit ($W=0$) leisten.
 - aus $\Delta U = Q + W$ folgt somit
 - $\rightarrow \Delta U = Q_v$ (der Index v bedeutet: bei konstantem Volumen)
 - \rightarrow das heisst die Änderung der inneren Energie U lässt sich ausschliesslich aufgrund der Wärmeabgabe des Systems an die Umgebung ermitteln.
- Diese Vorbedingung ermöglicht es experimentelle Werte für ΔU zu ermitteln, indem man die Reaktion in einem so genannten **Bombenkalorimeter** ablaufen lässt ($V=\text{const.}$) und nur die abgegebene Wärmemenge an die Umgebung ermittelt, was experimentell sehr einfach geht.

Enthalpie I

- Die Enthalpie H („innere Wärme“) eines Systems ist wie die Innere Energie U auch eine **Zustandsgrösse**.
- Die Enthalpie H ist wie die innere Energie U auch eine **extensive Grösse** (d.h. abhängig von Druck, Temperatur, Aggregatzustand, und Masse einer Stoffportion)
- Wie bei der Inneren Energie U auch, ist es eigentlich nicht möglich den absoluten Betrag der Enthalpie eines Systems zu ermitteln.
- Dies ist aber auch nicht nötig, man betrachtet ausschliesslich die Änderungen der Enthalpien H – eben ΔH .
- Die Änderung der Enthalpie (ΔH) eines Systems entspricht der vom System bei konstantem Druck aufgenommenen bzw. abgegebenen Wärme.

Enthalpie II

- Enthalpieänderungen sind wie folgt definiert:
 - $\Delta H = H_{\text{Endzustand}} - H_{\text{Anfangszustand}}$
- → Vorgänge bei denen das System Energie in Form von Wärme an die Umgebung abgibt, besitzen ein negatives ΔH (exotherme Vorgänge)
- → Vorgänge bei denen das System Energie in Form von Wärme aus der Umgebung aufnimmt, besitzen ein positives ΔH (endotherme Vorgänge)

Enthalpie III

- Es gilt per Definition: $\Delta H = Q_p$ und $\Delta U = Q_p + W$
(der Index P bedeutet: bei konstantem Druck)
- Daraus lässt sich ableiten: $\Delta U = \Delta H + W$ bzw. $\Delta U = \Delta H - P \cdot \Delta V$
- Die Änderung der Inneren Energie U (eben das ΔU) lässt sich somit ermitteln, indem die von einem **System abgegebene Wärmemenge** experimentell bestimmt wird, und zwar entweder:
 - bei konstantem Volumen nach der Formel: $\Delta U = Q_v$ (im Bombenkalorimeter)
 - bei konstantem Druck nach der Formel: $\Delta U = \Delta H = Q_p$ (im offenen System)

Enthalpie IV

- Enthalpiearten:
 - Aggregatzustandsänderungs-Enthalpien:
 - Verdampfungsenthalpie: ΔH_V / Kondensationsenthalpie: ΔH_K
 - Sublimationsenthalpie: ΔH_{Subl} / Resublimationsenthalpie: ΔH_{Resubl}
 - Schmelzenthalpie: $\Delta H_{\text{Schmelz}}$ / Erstarrungsenthalpie: $\Delta H_{\text{Erstarr}}$
 - Reaktionsenthalpie: ΔH_R bzw. $\Delta_R H$ bzw. ΔH_r bzw. $\Delta_r H$
 - Standardreaktionsenthalpie: ΔH_R° bzw. $\Delta_R H^\circ$ bzw. ΔH_r° bzw. $\Delta_r H^\circ$
($^\circ$ = Standardbedingungen: $P = 1013 \text{ mbar}$ / $T = 25^\circ\text{C}$)
 - Bildungsenthalpie: ΔH_F bzw. $\Delta_F H$ bzw. ΔH_f bzw. $\Delta_f H$
(F, f = formation = Bildung)
 - Standardbildungsenthalpie: ΔH_F° bzw. $\Delta_F H^\circ$ bzw. ΔH_f° bzw. $\Delta_f H^\circ$
 - Verbrennungsenthalpie: ΔH_C bzw. $\Delta_C H$ bzw. ΔH_c bzw. $\Delta_c H$
(C, c = combustion = Verbrennung)
 - Standardverbrennungsenthalpie: ΔH_C° bzw. $\Delta_C H^\circ$ bzw. ΔH_c° bzw. $\Delta_c H^\circ$

Enthalpie V

- Berechnung von Reaktions- bzw. Standardreaktionsenthalpien:

- Vereinfacht gilt:

- $\Delta H_F^\circ = \sum(\text{Enthalpien})_{\text{Produkte}} - \sum(\text{Enthalpie})_{\text{Edukte}}$

- Ausführlich gilt:

- $\Delta H_F^\circ = \sum(v_i \cdot \Delta H_{F,i}^\circ)_{\text{Produkte}} - \sum(v_i \cdot \Delta H_{F,i}^\circ)_{\text{Edukte}}$

- Wobei v_i die Koeffizienten der einzelnen Edukte bzw. Produkte aus der chemischen Reaktionsgleichung darstellen und der **Index** i eben jeweils für ein **Teilsystem aus Koeffizient und Reaktionsteilnehmer** der chemischen Reaktionsgleichung.