

Thermodynamik

Nullter und Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Elementare Begriffe

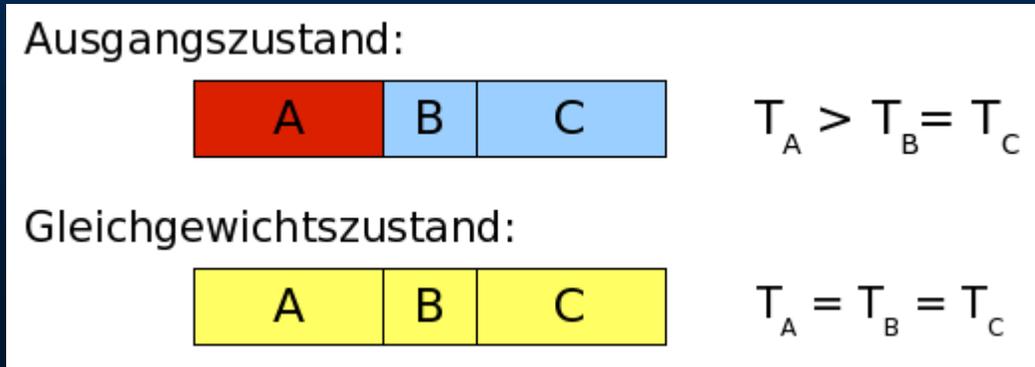
System: *Der betrachtete Teil (des Universums)*

Umgebung: *Alles andere*

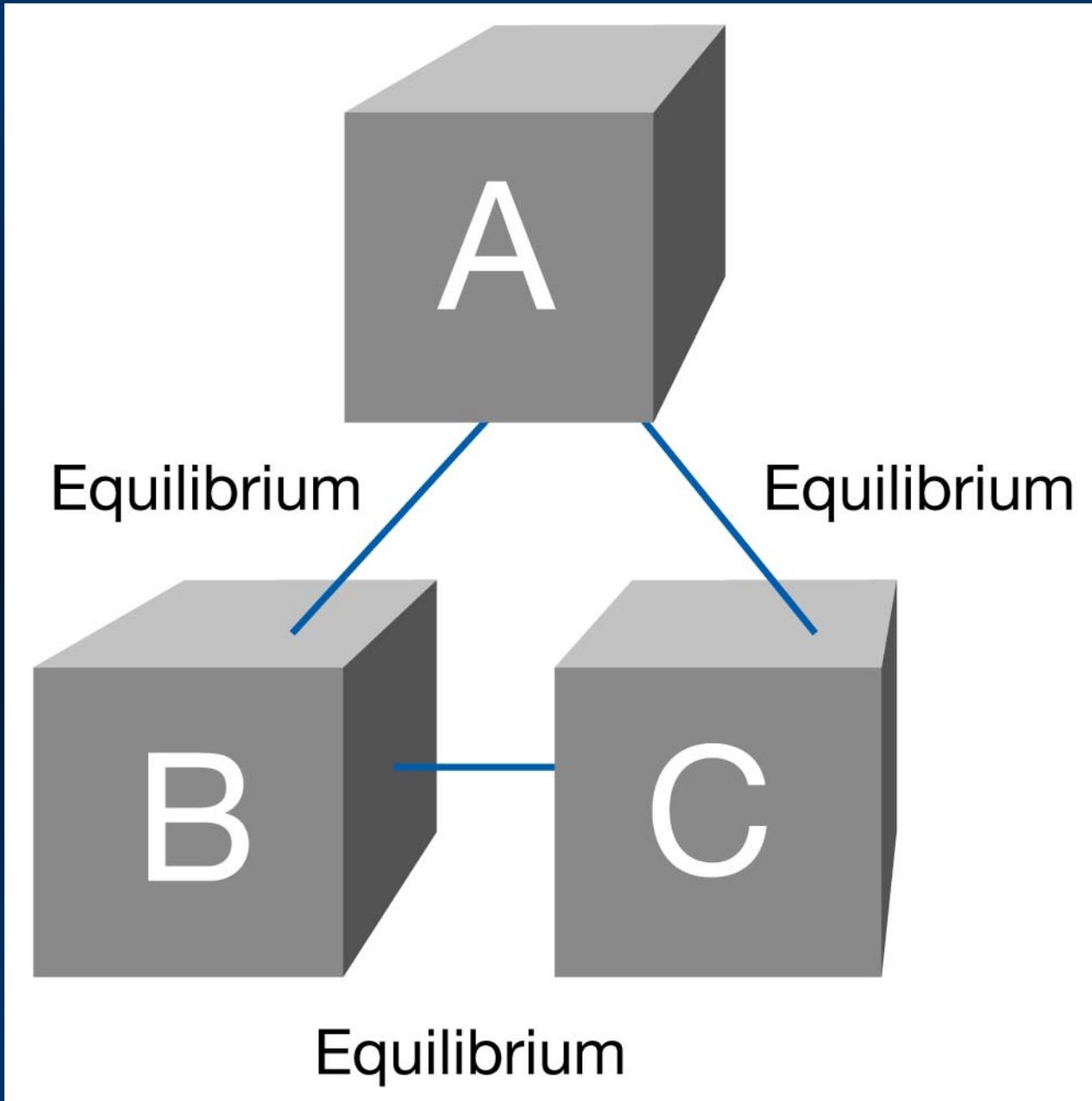
System	Stoffaustausch	Energieaustausch	Beispiel
offenes	ja	ja	Becherglas
geschlossenes	nein	ja	zugeschmolzenes Glasrohr
abgeschlossenes	nein	nein	fest verschlossenes Isoliergefäß

*Abhängig vom System gibt es für Prozesse die Grenzfälle des **isothermen** (gleiche Temperatur) und **adiabatischen** (gleiche Wärmemenge) Verlaufs.*

Nullter Hauptsatz der Thermodynamik

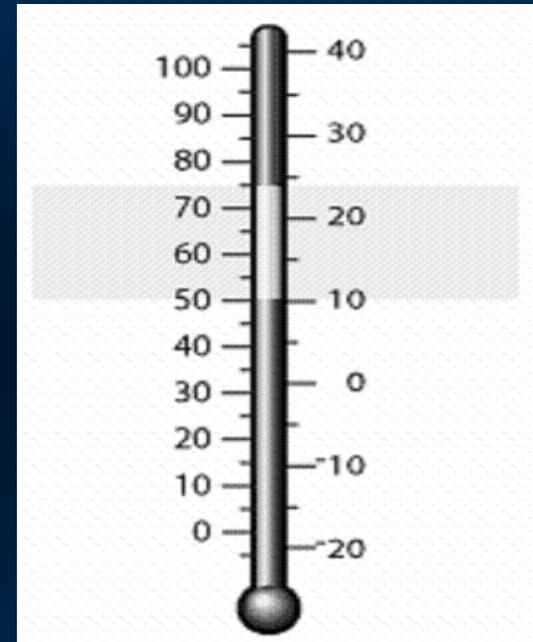


Wenn ein System A im thermischen Gleichgewicht mit dem System B ist und wenn B im thermischen Gleichgewicht mit C ist, so ist C auch mit A im thermischen Gleichgewicht.



Bedeutung des Nullten Hauptsatzes

Der Nullte Hauptsatz der Thermodynamik ist fundamental für die Messung von Temperaturen.



1. Hauptsatz der Thermodynamik

Ein *offenes System* kann sowohl Energie als auch Materie (bzw. Teilchen) mit seiner Umgebung austauschen.

Ein *geschlossenes System* kann zwar Energie aber keine Materie (bzw. Teilchen) mit seiner Umgebung austauschen.

Ein *abgeschlossenes System* kann keinerlei Energie, unabhängig von der Erscheinungsform (Strahlung, Materie), mit seiner Umgebung austauschen. In einem abgeschlossenen System bleibt die gesamte Energie konstant.

Alle Energiearten zusammengenommen bestimmen die *innere Energie U* des Systems.

1. Hauptsatz der Thermodynamik:

Die Energie eines isolierten (abgeschlossenen) Systems ist konstant.

$$dU = 0$$



VI-'84
RAM

X-'61
[Logo]

Waterfall



Energiearten

Alle Energiearten zusammengenommen bestimmen die **innere Energie** U des Systems.

- Wärme
- Arbeit
- Translationsenergie (ideales Gas: $U=3/2RT$)
- Rotations-, Vibrationsenergie von Molekülen
- Elektrische Energie
- Kernenergie
- Gravitationsenergie
- und, und, und

Die Väter der Energieerhaltung I



Robert Mayer

* 25. November 1814 in Heilbronn

+ 20. März 1878 in Heilbronn

1842 postulierte er als Erster die Äquivalenz von Wärme und Bewegung

und gab einen relativ guten Zahlenwert für das mechanische Wärmeäquivalent an (360 kpm statt 425 kpm; kp = kilopond) - wenn auch mit fragwürdigen Begründungen.



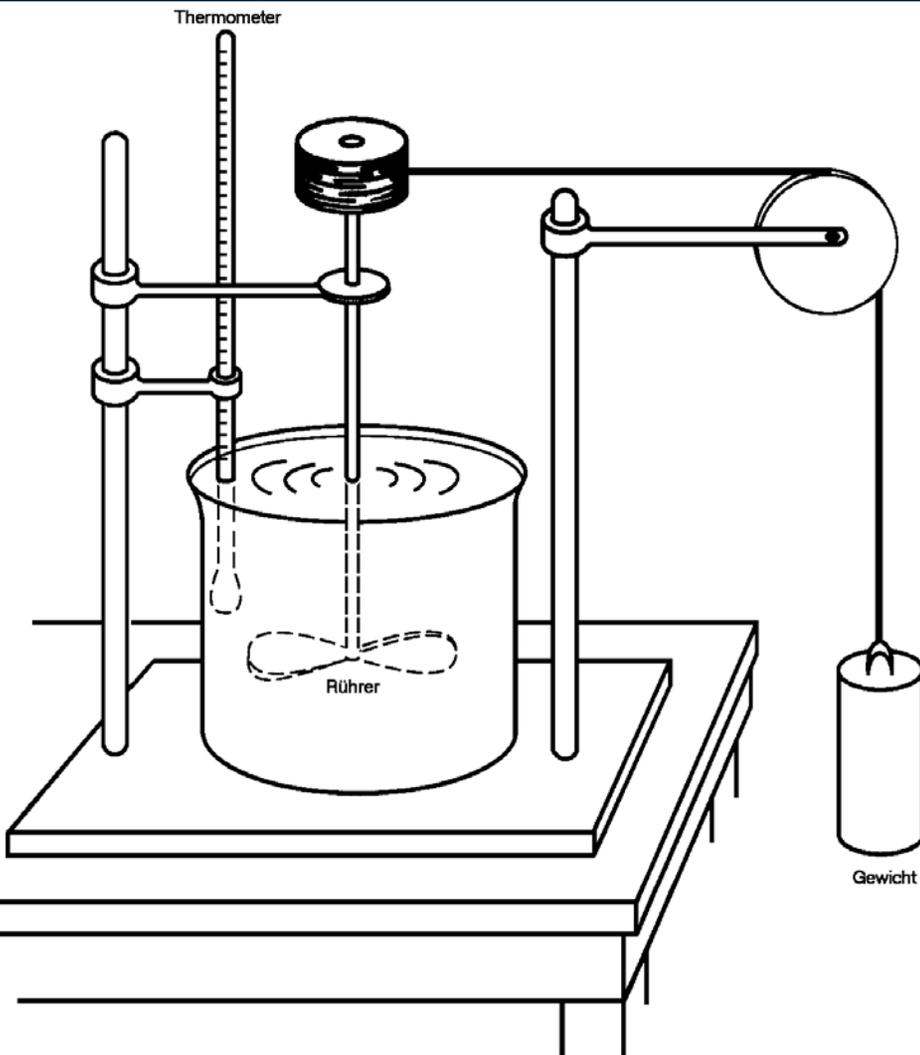
James Prescott Joule

* 24. Dezember 1818 in Salford bei Manchester (GB)

+ 11. Oktober 1889 in Sale bei London

1843 Versuch: Einer thermisch isolierten Wassermenge wurde eine definierte Menge mechanischer Energie zugeführt und anschließend die Temperaturerhöhung gemessen. Auf diese Weise konnte er die Existenz einer Wärmeäquivalenz nachweisen, die ihm zu Ehren in der Einheit **Joule** gemessen wird.

Äquivalenz von Wärme und Arbeit



Joule stellte experimentell eine Beziehung zwischen Hubarbeit

$$w_H = m \cdot g \cdot h$$

und einer Wärmemenge

$$\Delta q = c \cdot m \cdot \Delta T$$

her. Heute gilt:

$$1 \text{ Kalorie} = 4,1868 \text{ Joule}$$

Die Väter der Energieerhaltung II

Der Weg vom mechanischen Wärmeäquivalent zu einer *stringenten Formulierung des 1. Hauptsatzes als Energieerhaltungssatz* war dann **Hermann von Helmholtz** vorbehalten, einem der auch heute noch bekannten berühmten deutschen Physiker.



Hermann von Helmholtz

* 31. August 1821 in Potsdam

† 8. Sept. 1894 in Charlottenburg

1847 veröffentlichte er die Arbeit "Über die Erhaltung der Kraft" (Die heutige Energie hieß damals Kraft); dort ist zum ersten Mal der Energieerhaltungssatz in voller Breite und Tiefe beschrieben.

Formulierung des 1. Hauptsatzes:

Erhaltung der Energie

⇒ U kann nur verändert werden, wenn von außen Energie (oder Materie) zugeführt wird.

Die von einem System mit seiner **Umgebung** ausgetauschten Summe von Arbeit und Wärme ist gleich der Änderung der Inneren Energie des Systems:

$$\Delta U = \delta W + \delta Q$$

U ist eine **Zustandsfunktion**, deren Wert unabhängig vom Weg ist, der zu U geführt hat. W und Q hängen hingegen vom Weg ab. Dies im Sinn schreiben wir vereinfachend:

$$dU = dw + dq$$

Wärme

Durch thermischen Kontakt wird der Übergang einer Wärmemenge Δq von einem wärmeren zu einem kälteren Körper möglich. Die geflossene Wärmemenge äußert sich in einer vom Stoff und dessen Menge abhängigen Temperaturänderung ΔT :

$$\Delta q = c \cdot m \cdot \Delta T$$

c ist die spezifische Wärmekapazität, m die Masse:

$$C_m = M \cdot c$$

C_m molare Wärmekapazität.

Einheit der Wärmemenge war früher die Kalorie

(Energie um 1 Gramm Wasser um 1 Grad Celsius im Temperaturbereich zwischen 14,5 und 15,5 °C zu erhöhen).

Wärmekapazitäten einiger Gase bei konstantem Druck (Index p) und bei konstantem Volumen (V)

Gas	c_p	c_p/c_v	c_v	C_{mp}	C_{mV}	$C_{mp} - C_{mV}$
	J/gK		J/gK	J/molK	J/molK	J/molK
Helium	5,2335	1,6600	3,1527	20,934	12,602	8,332
Neon	1,0216	1,6376	0,6238	20,766	12,560	8,206
Argon	0,5234	1,6667	0,3140	20,934	12,560	8,374
Krypton	0,2470	1,6857	0,1465	20,808	12,560	8,248
Xenon	0,1591	1,6522	0,0963	20,808	12,560	8,248
Quecksilberdampf	0,1047	1,6667	0,0628	20,808	12,560	8,428
Luft	1,0090	1,4094	0,7159	29,098	20,787	8,311
Sauerstoff	0,9127	1,4065	0,649	29,207	20,859	8,348
Stickstoff	1,0216	1,4023	0,7285	28,604	20,432	8,172
Wasserstoff	14,2351	1,4102	10,0944	28,470	20,335	8,135
Chlorwasserstoff	0,8122	1,4161	0,5736	29,647	21,026	8,621
Kohlenwasserstoff	1,0467	1,4045	0,7453	29,308	20,934	8,374
Kohlendioxid	0,8457	1,3357	0,6238	36,928	28,428	8,500
Distickstoffmonoxid	0,8374	1,2903	0,649	36,844	28,470	8,374

Wärmekapazitäten

Stoff	c in [J K ⁻¹ kg ⁻¹]
Aluminium	897
Eisen	452
Beton	922
Wasser	4180
Eis	2100
Wasserdampf	1390
Luft	716
Wasserstoff	10100

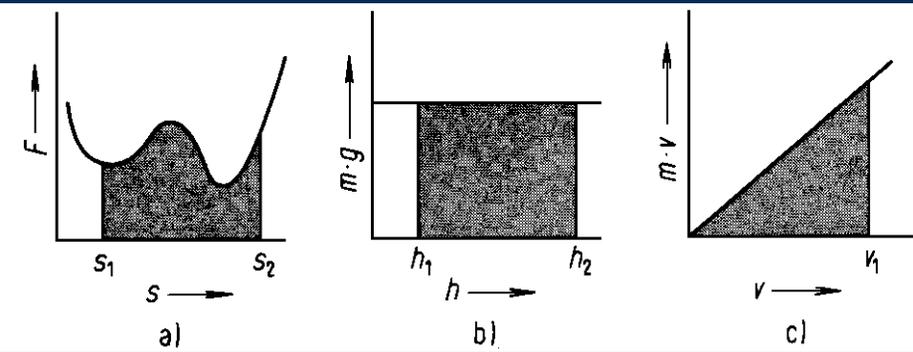
Da Wasser eine sehr hohe spezifische Wärmekapazität hat, eignet es sich gut als Wärmespeicher.

Beispiel: Welche Menge an Wärmeenergie ist nötig, um 220 Liter Badewasser von $T_1 = 18^\circ\text{C}$ auf eine Temperatur von $T_2 = 32^\circ\text{C}$ zu erwärmen?

$$\Delta Q = 4180 \left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] \cdot 220[\text{kg}] \cdot 14[\text{K}]$$

$$\Delta Q = 12,9 \cdot 10^6 [\text{J}]$$

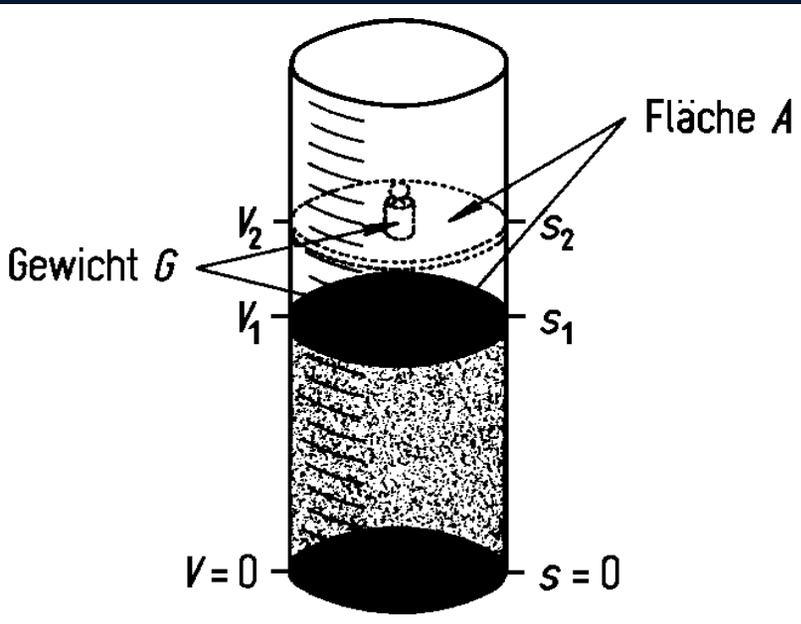
Arbeit : $\int_{\text{Weg}} F ds$



Hubarbeit

$$w_H = mg(h_2 - h_1)$$

Beschleunigungsarbeit $w_B = \frac{1}{2}mv^2$



Volumenarbeit

gegen konstanten äußeren (externen) Druck

$$w = -p_{\text{ex}} \Delta V$$

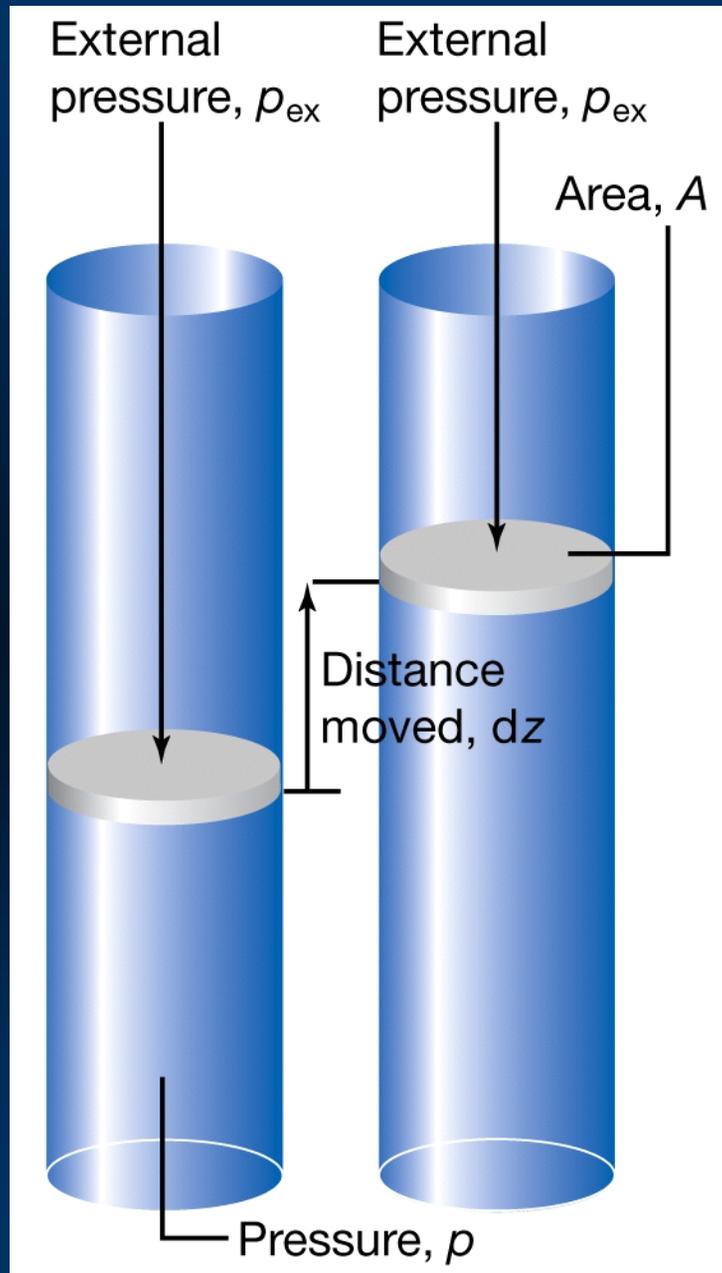
wobei $\Delta V = V_2 - V_1$

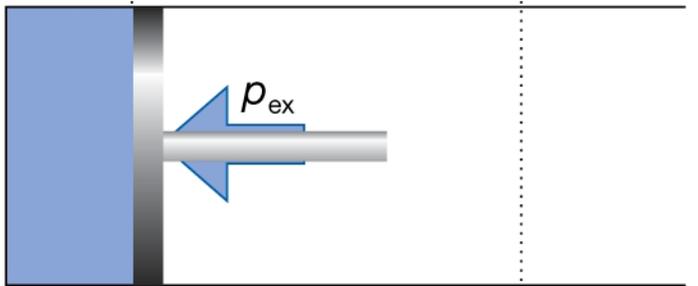
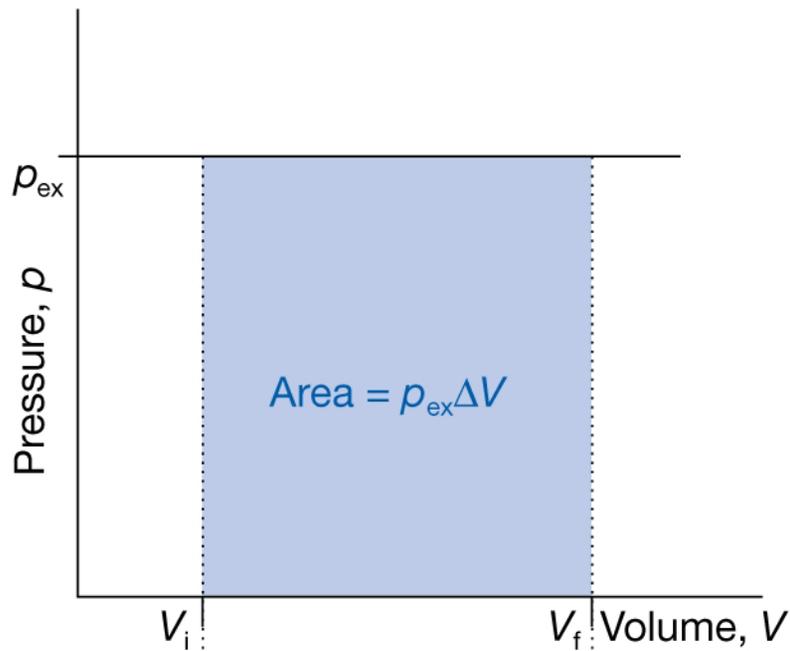
bei Kompression

$$\Delta V < 0 \rightarrow w > 0$$

bei Expansion

$$\Delta V > 0 \rightarrow w < 0$$





Volumenarbeit

gegen konstanten äußeren
(externen) Druck

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

bei Kompression

$$\rightarrow w > 0$$

bei Expansion

$$\rightarrow w < 0$$

$$w = -p_{\text{ex}} \Delta V$$

$$\Delta V < 0$$

$$\Delta V > 0$$

Vorzeichenkonvention

Die von einem System ausgetauschten Energiebeträge ...

... sind positiv,

wenn das System sie aufnimmt,

am System Arbeit verrichtet wird

($\Delta w > 0$)

... sind negativ,

wenn das System sie abgibt

das System Arbeit verrichtet

($\Delta w < 0$)

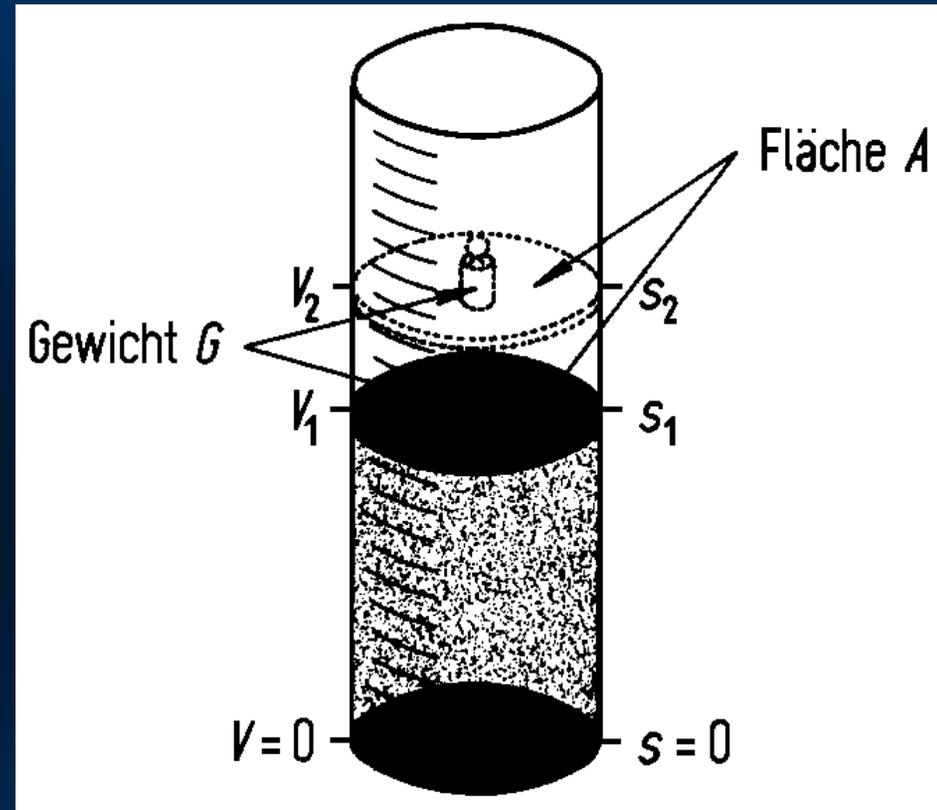
Gleichgewicht

mechanisches:

Gewicht G auf Fläche A reguliert Gleichgewichts-Volumen

thermisches:

Umgebungstemperatur bestimmt Gleichgewichts-Gastemperatur



Der Gleichgewichtszustand ist der Zustand, den ein System nach langer Zeit von selbst einnimmt.

Volumenarbeit bei reversibler Expansion

differentielle Volumenarbeit

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

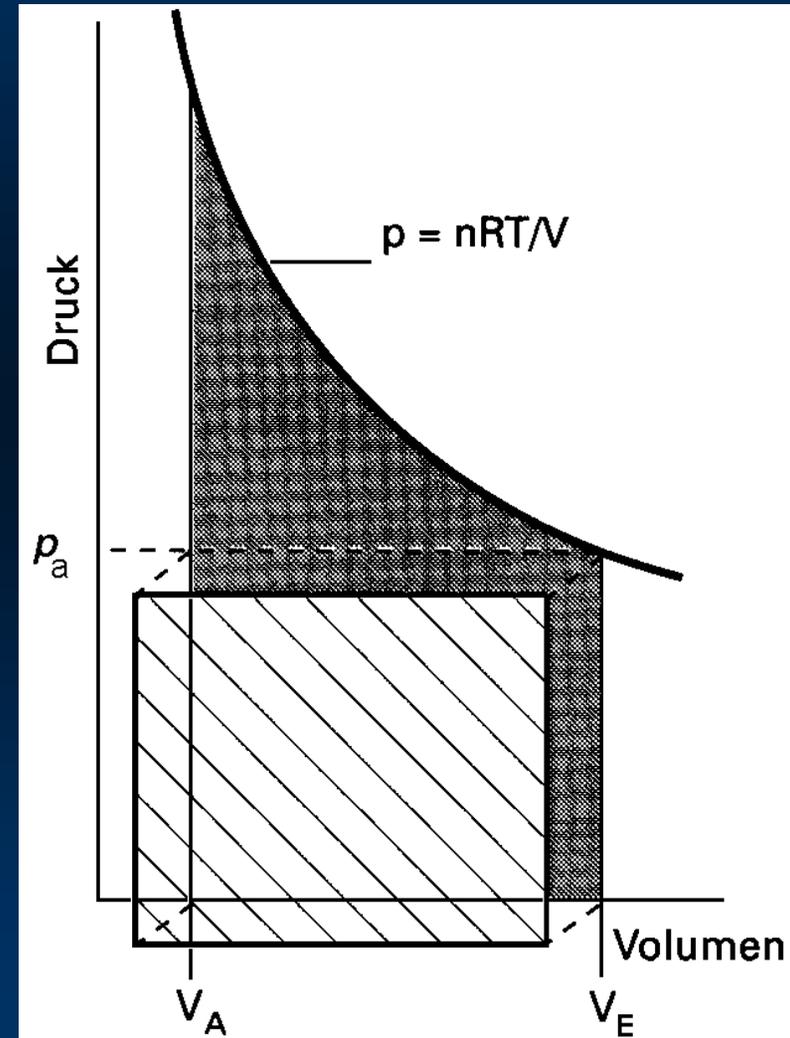
integriert

$$\Delta w = -nRT \ln(V_E/V_A)$$

Diagramm zeigt die bei verschiedener Prozessführung vom expandierenden Gas verrichtete Arbeit

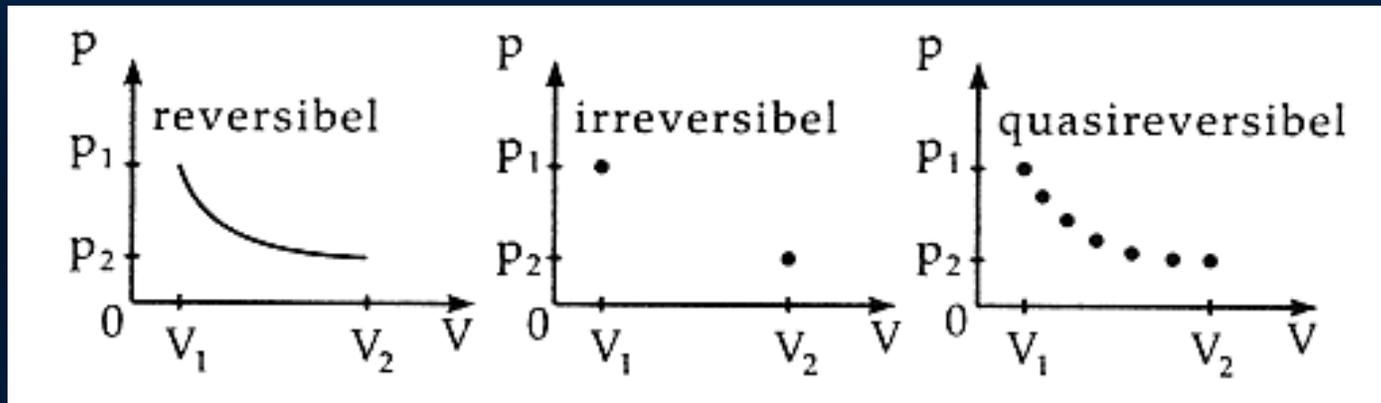
- reversibel dunkelgrau
- irreversibel gegen $p_a = \text{const}$

Im reversiblen Fall verrichtet ein System die maximale Arbeit (Expansion) oder es wird die minimale Arbeit (Kompression) an ihm verrichtet.



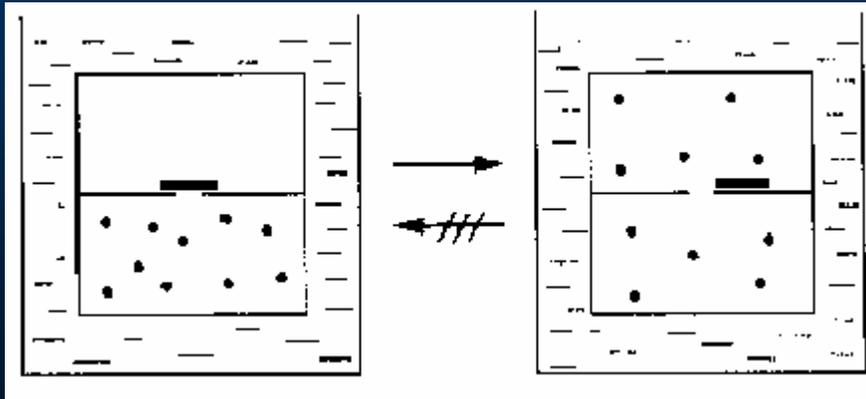
reversibler - irreversibel

Annäherung an reversible Prozesse durch idealerweise infinitesimale Änderungen von Zustandsvariablen.



Bedeutung von reversiblen Zustandsänderungen:
In jedem Teilschritt liegen definierte Werte der Zustandsgrößen vor – eine Integration ist somit möglich.

Reversibilität von Prozessen



Ein Prozess, der nicht von selbst in umgekehrter Reihenfolge stattfinden kann, ist irreversibel.

Irreversible Prozesse

- führen über Nichtgleichgewichtszustände
- erhöhen die mikroskopische Unordnung im System

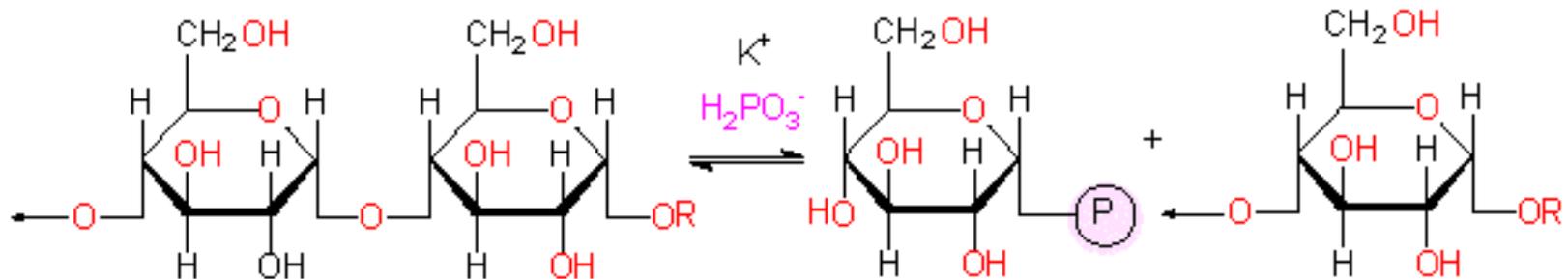
Reversible Prozesse

- führen über Gleichgewichtszustände
- sind eine **Idealisierung**, denn im Gleichgewicht sind die Zustandsgrößen zeitlich konstant, makroskopisch passiert nichts.

Reversibilität von Prozessen

Für den Stärkeabbau werden in Pflanzenzellen mindestens vier Enzyme benötigt. Es gibt zwei alternative Wege:

1. Hydrolytischer Abbau durch eine Amylase. Hierbei wird die Stärke in Disaccharideinheiten (Maltose) zerlegt. Ein Abbau in Nähe von Verzweigungspunkten ist nicht möglich. Es verbleibt daher ein Rest: das Grendextrin.
2. Phosphorylytischer Abbau durch eine Phosphorylase. Hierzu ist anorganisches Phosphat unerlässlich. Das Endprodukt ist Glucose-1-Phosphat. Die Reaktion ist im Gegensatz zur Amylasereaktion reversibel.



Polysaccharid + Phosphat \leftrightarrow Glucose-1-Phosphat + verkürzte Kette

Erhaltung der Energie: Der erste Hauptsatz

Alle Energiearten zusammen bestimmen die **innere Energie U** des Systems. Sie stellt eine Zustandsfunktion dar, deren Wert alleine durch den aktuellen Zustand gegeben ist. Für **abgeschlossene** Systeme ändert sich die innere Energie nicht:

$$dU = 0$$

Die Energie eines isolierten (abgeschlossenen) Systems ist konstant.

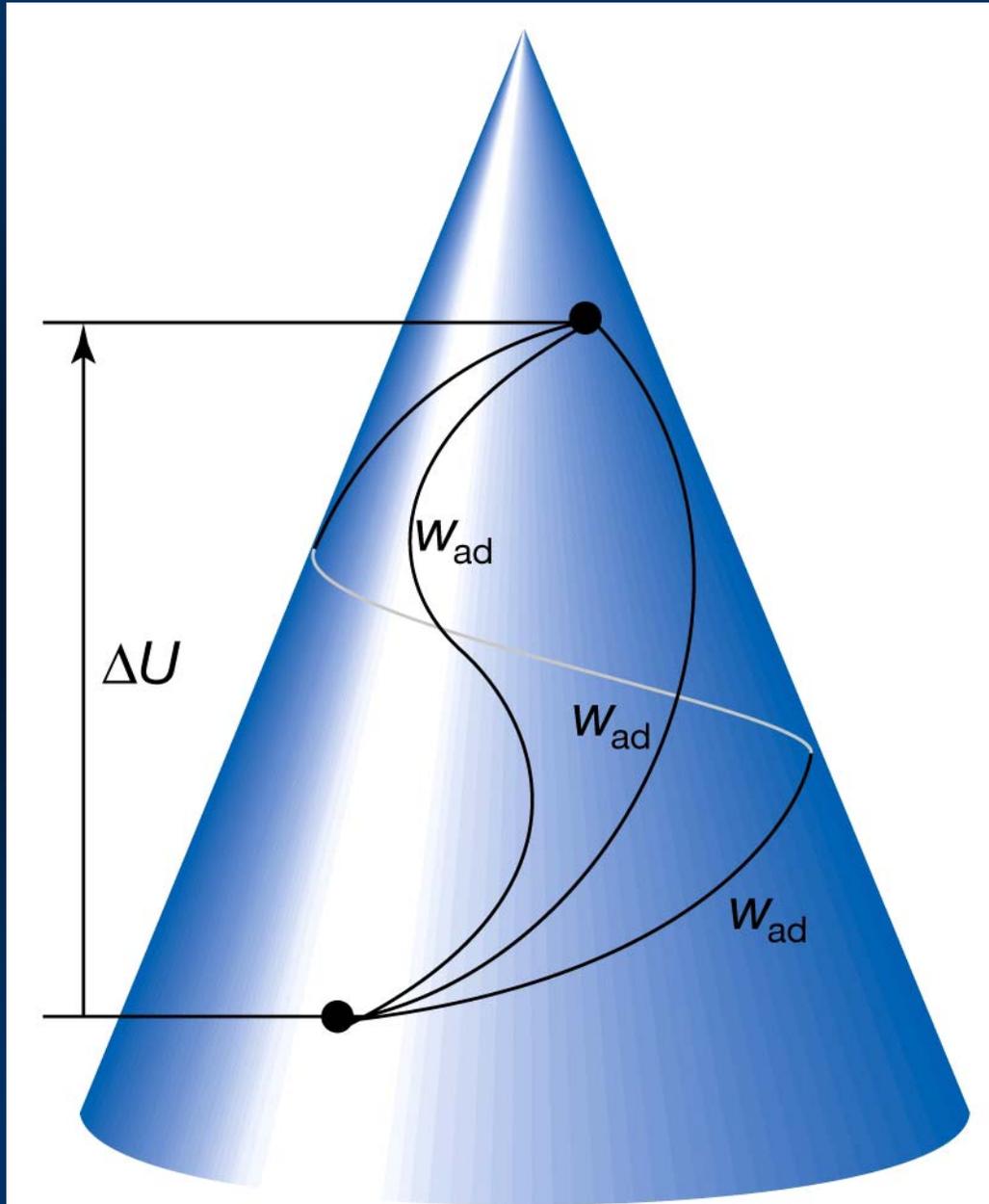
Konsequenz des Ersten Hauptsatzes:

Es ist nicht möglich, ein Perpetuum mobile zu bauen, also Energie aus dem Nichts zu gewinnen.

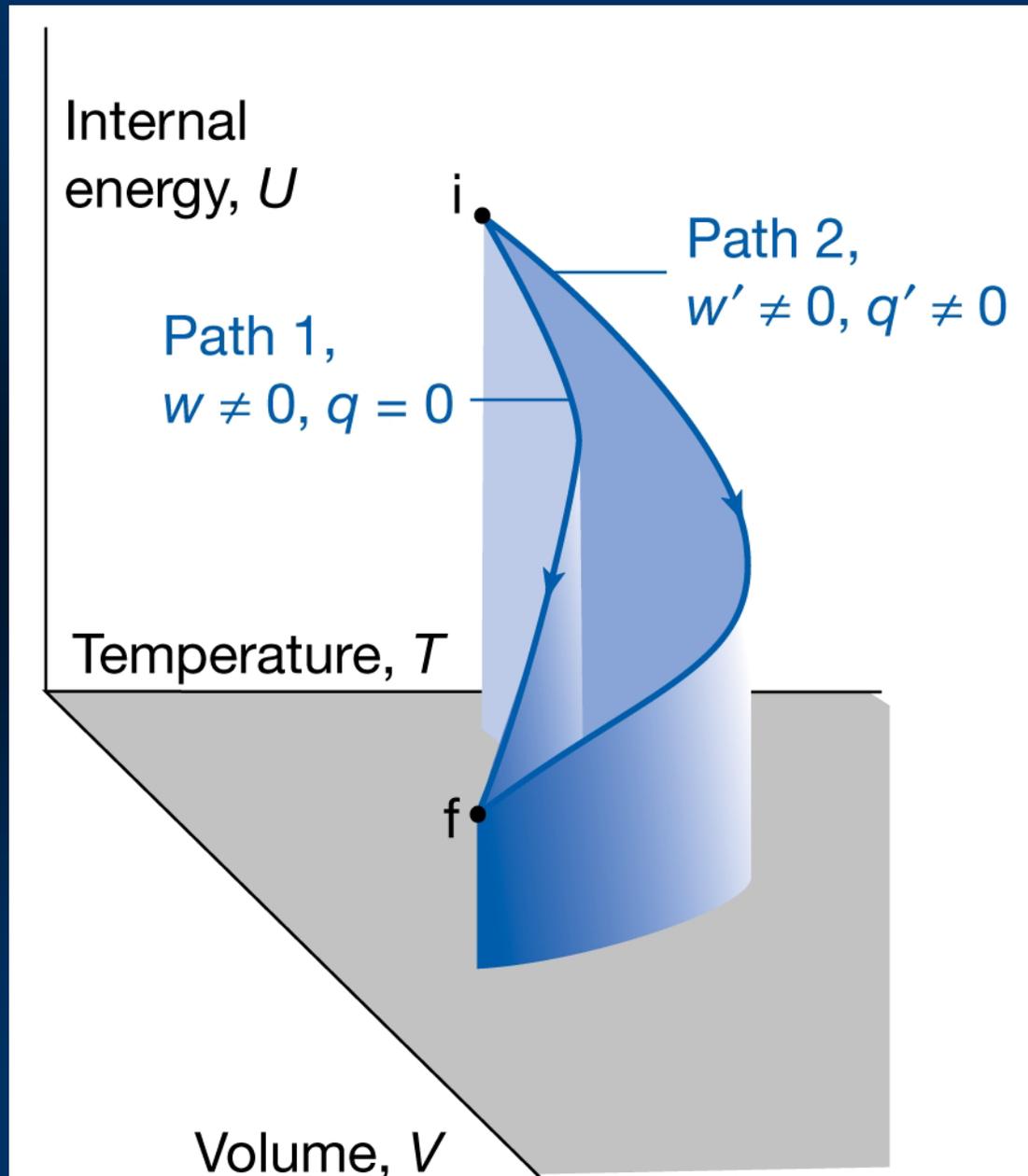
U kann nur verändert werden, wenn von außen Energie (oder Materie) zugeführt wird. Wenn nur Wärme und Arbeit betrachtet werden, dann gilt für U:

$$dU = dq + dw$$

U ist eine Zustandsfunktion !!!



U ist eine Zustandsfunktion !!!



Zustandsfunktion $U(V,T)$

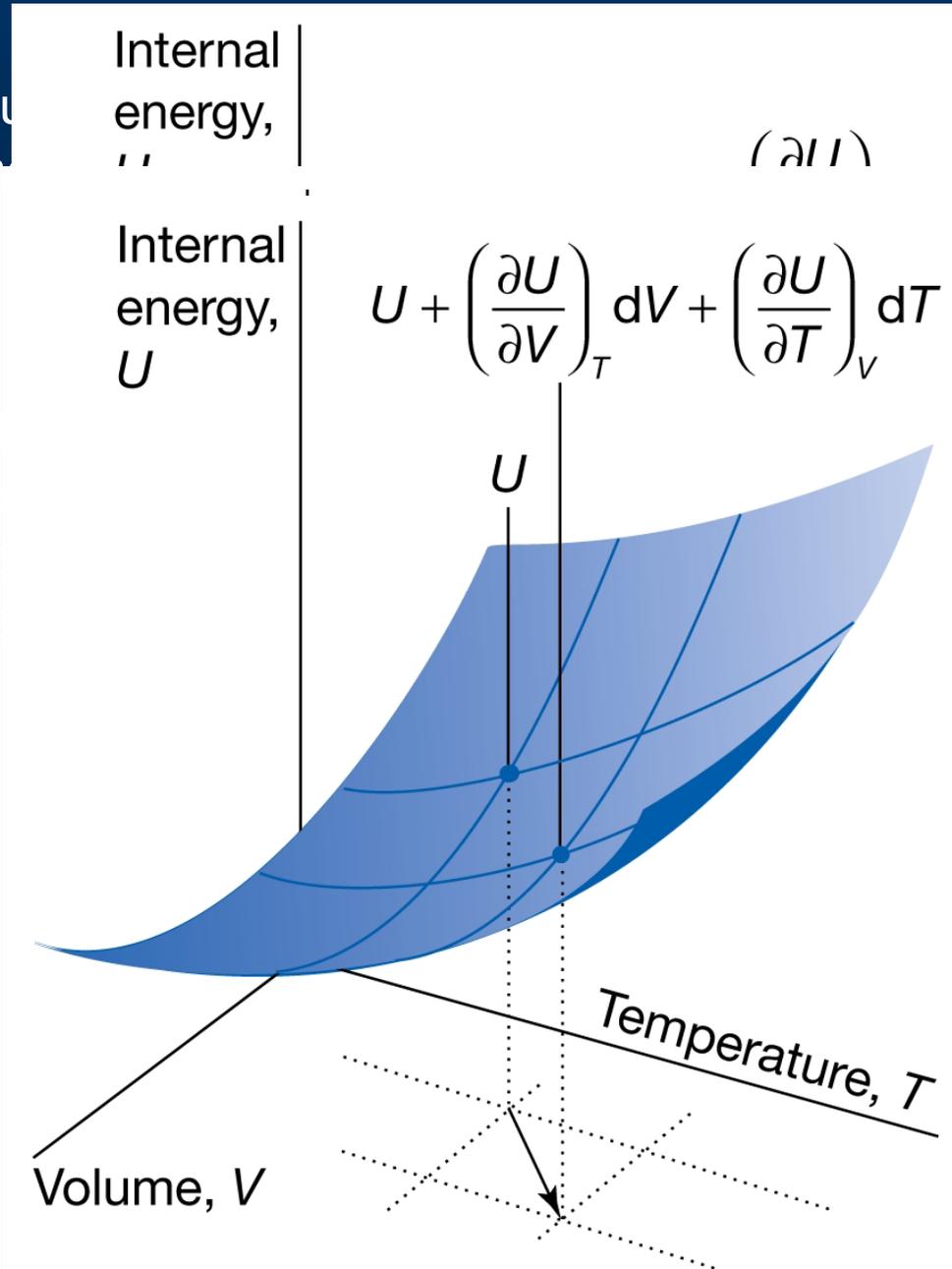
Bei infinitesimalen Änderungen der Zustandsfunktion U und Temperatur ändert sich die Innere Energie U .

$$dU(V,T) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

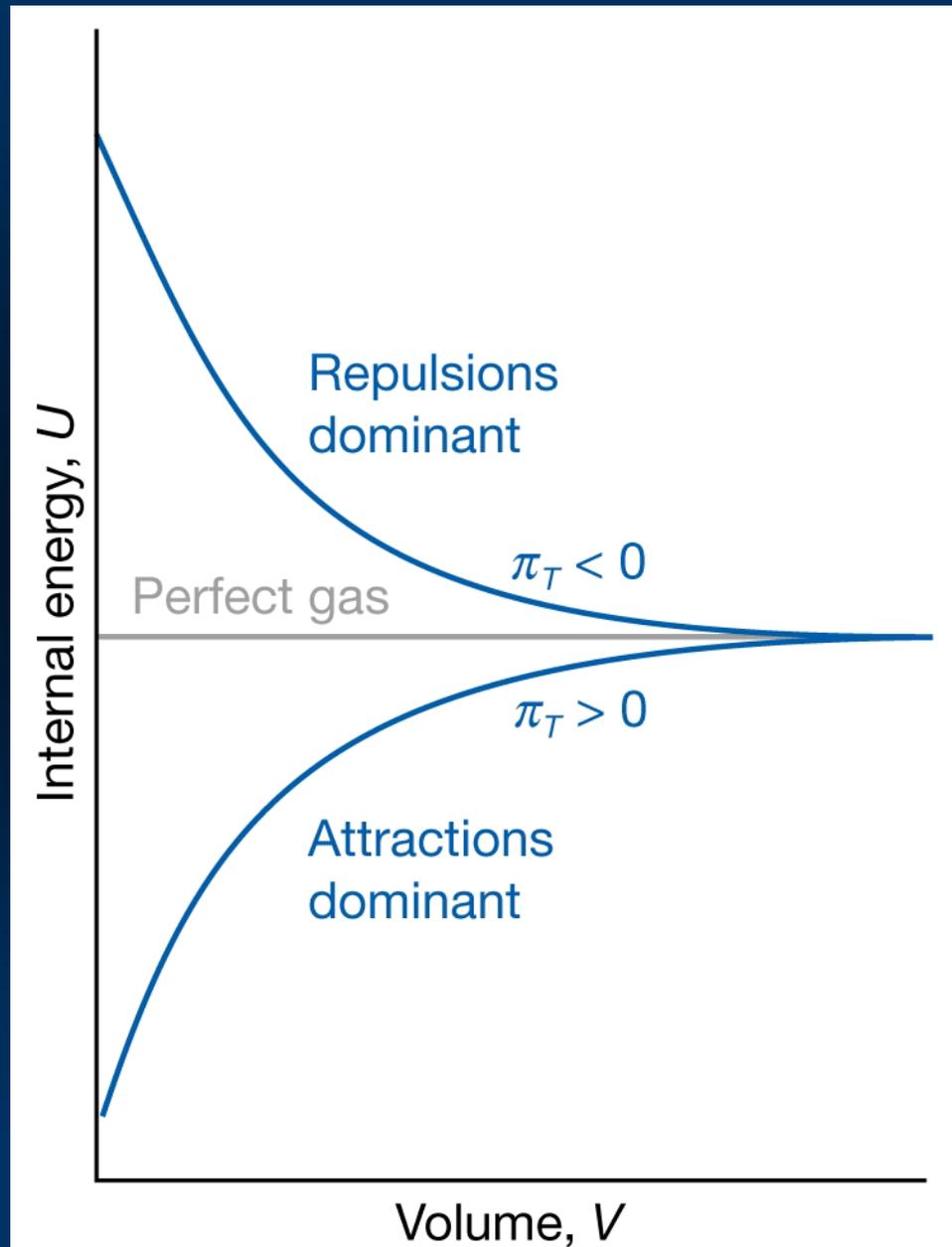
In einem geschlossenen System mit fester Masse m und fester Stoffmenge n jede infinitesimale Änderung der Innere Energie U durch infinitesimale Änderungen von Volumen und Temperatur T . Die Differentialquotienten haben anschauliche physikalische Bedeutungen:

- die Wärmekapazität $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$
- Innerer Druck $\Pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

$$\Rightarrow dU(V,T) = C_V dT + \Pi_T dV$$



Innerer Druck Π_T



Da für ein Mol idealen Gases $U = \frac{3}{2}RT$ ist, hängt die innere Energie U nicht von V ab.

Damit ist $\Pi_T = 0$ und $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$.

$$dU(V,T) = C_V dT$$

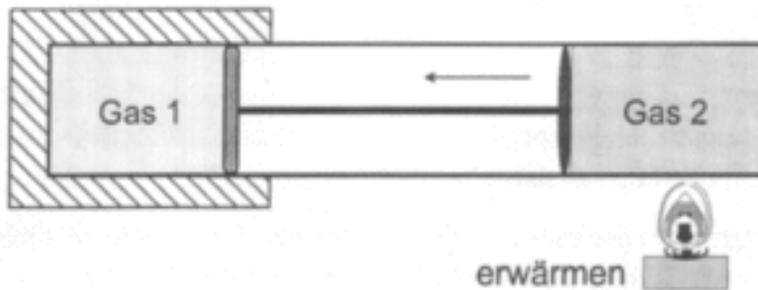
Bei einer adiabatischen Kompression / Expansion ($dq=0$) und temperaturunabhängiger Wärmekapazität folgt aus $dU=dw$ folgende Änderung der Inneren Energie bei Temperaturänderungen:

$$\Delta U = C_V \Delta T = \Delta w = \int_{T_A}^{T_E} C_V dT \cong C_V \Delta T$$

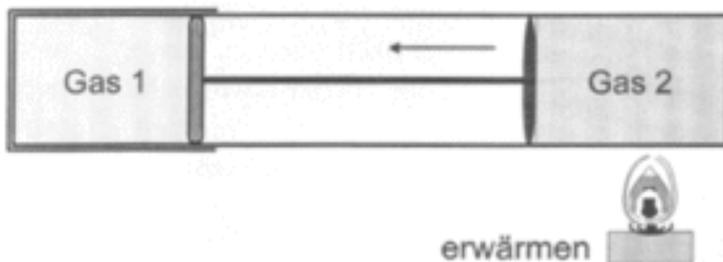
Expansion / Kompression

Volumenarbeit bei reversibler Expansion

Thermostat (isotherm, $dT = 0$)



adiabatisches Material ($dq = 0$)

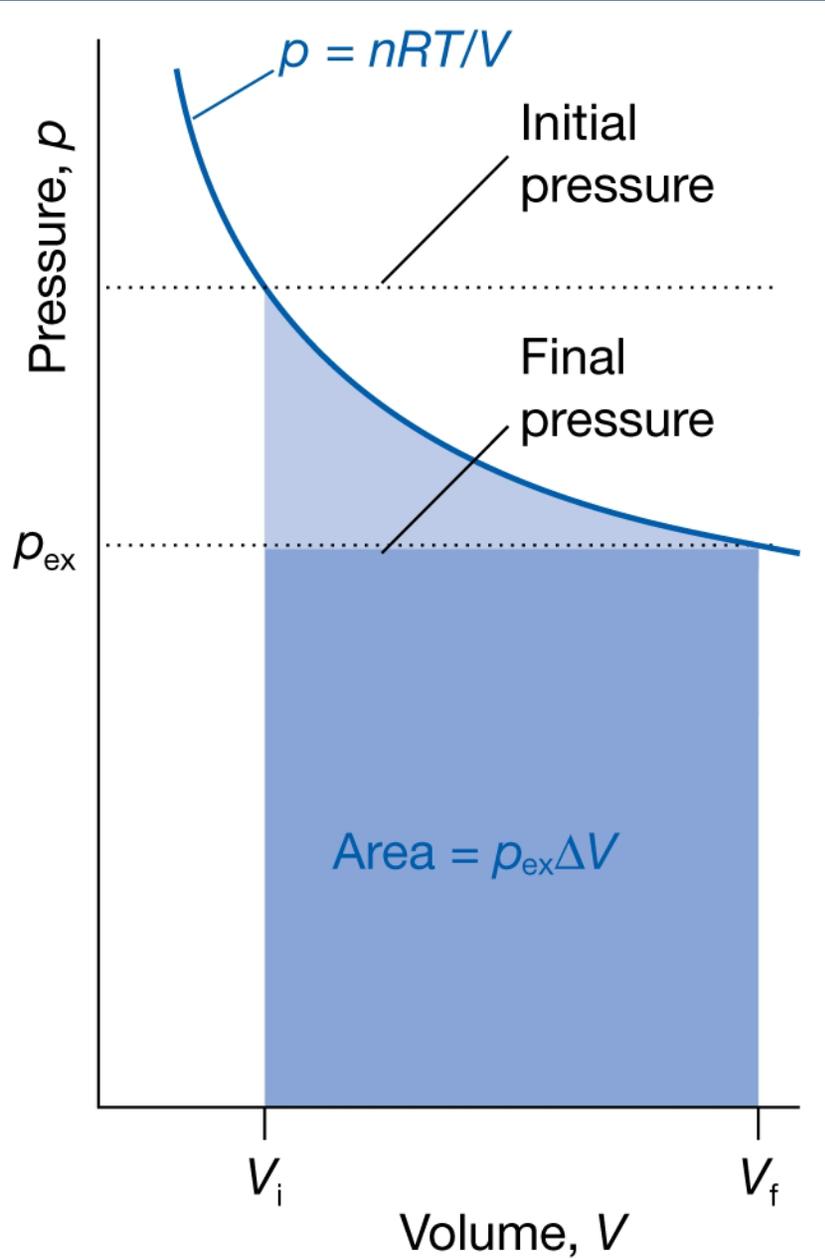


- **Isothermer Prozeß $dT=0$**

- auch bei Abgabe und Aufnahme von Wärmeenergie wird die Gastemperatur konstant gehalten (über Thermostat)

- **Adiabatischer Prozess $dq=0$**

- vollständige Isolation (keine Wärmeaufnahme); Änderung der Temperatur von Gas 1 kann eintreten.



Expansion / Kompression bei unterschiedlichen Prozessbedingungen

$$dU = dq + dw \quad (dU = C_V dT \text{ für ideale Gase})$$

1. (irreversible) Fälle gegen konstanten äußeren (externen) Druck p_{ex}

a. isothermer Prozess $\Delta T = 0$, $dU = 0$, $dq = -dw \rightarrow$

$$\Delta q = p_a \Delta V \quad \Delta w = -p_a \Delta V$$

b. adiabatischer Prozess $dq = 0$, $dU = dw \rightarrow$

$$\Delta w = -p_a \Delta V \quad \Delta T = \frac{-p_a \Delta V}{C_V}$$

2. reversible Fälle,

a. isothermer Prozess $dT = 0$, $dU = 0$, $dq = -dw \rightarrow$

$$\Delta w = -nRT \ln(V_E/V_A)$$

b. adiabatischer Prozess $dq = 0$, $dU = dw \rightarrow$

$$dw = -pdV, \quad dU = -pdV \quad \text{mit } c = C_{v,m}/R$$

$$V_E T_E^c = V_A T_A^c$$

Zusammenfassung Expansion / Kompression

Art der Arbeit	w	q	ΔU	ΔT
Expansion gegen $p_{\text{ex}} = 0$				
isotherm	0	0	0	0
adiabatisch	0	0	0	0
Expansion gegen konstanten äußeren (externen) Druck				
isotherm	$-p_{\text{ex}}\Delta V$	$p_{\text{ex}}\Delta V$	0	0
adiabatisch	$-p_{\text{ex}}\Delta V$	0	$-p_{\text{ex}}\Delta V$	$-p_{\text{ex}}\Delta V/C_V$
reversible Expansion oder Kompression				
isotherm	$-nRT \ln(V_E/V_A)$	$nRT \ln(V_E/V_A)$	0	0
adiabatisch	$C_V\Delta T$	0	$C_V\Delta T$	$\{(V_E/V_A)^{1/c} - 1\} \cdot T_A$

$$c = C_{V,m}/R$$

Die Enthalpie

Definition der Enthalpie

$$H = U + pV$$

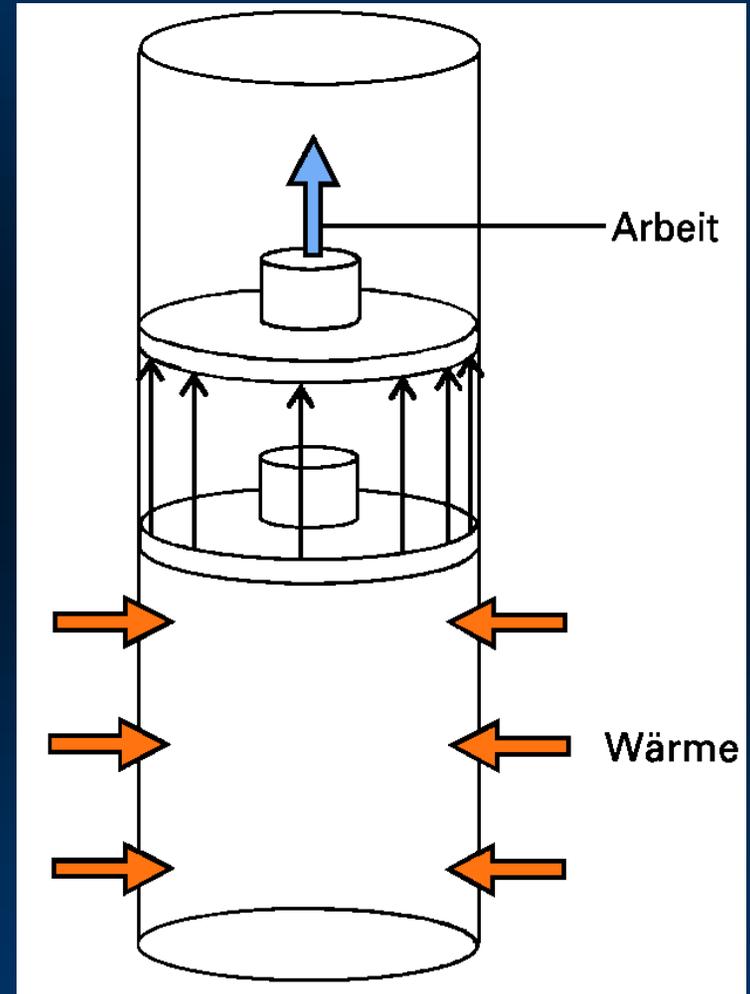
Bei infinitesimalen Zustandsänderungen ist:

$$dH = dq + Vdp$$

Für konstanten Druck $dp=0$ folgt:

$$dH = dq_p$$

Die Enthalpie ist i.A. die relevante Größe, da i.A. bei konstantem Druck Systeme betrachtet werden.



Enthalpieänderung bei Reaktionen

Enthalpieänderung bei **Reaktionen**, durch welche Gase gebildet oder verbraucht werden:

$$\Delta H \cong \Delta U + \Delta n_g RT$$



Die Abhängigkeit zwischen **Enthalpie und Temperatur** definiert die Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

Somit ist bei konstantem Druck

$$dH = C_p dT$$

Temperaturabhängigkeit von C_p

Für enge Grenzen kann die Temperaturabhängigkeit von C_p vernachlässigt werden, sonst hat sich folgende Näherung als zweckmäßig erwiesen.

$$C_p = a + bT + c/T^2$$

Beispiele für die Koeffizienten a, b und c

	a	b / ($10^{-3}K^{-1}$)	c / (10^5K^2)
C (s, Graphit)	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

Die Beziehung zwischen C_V und C_p

Die Wärmekapazität bei konstantem Druck liegt über der Wärmekapazität bei konstantem Volumen

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

für ideale Gase wird erhalten

$$C_p - C_V = nR$$

stoffunabhängig gilt

$$C_p - C_V = \alpha^2 TV / \kappa$$

mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten

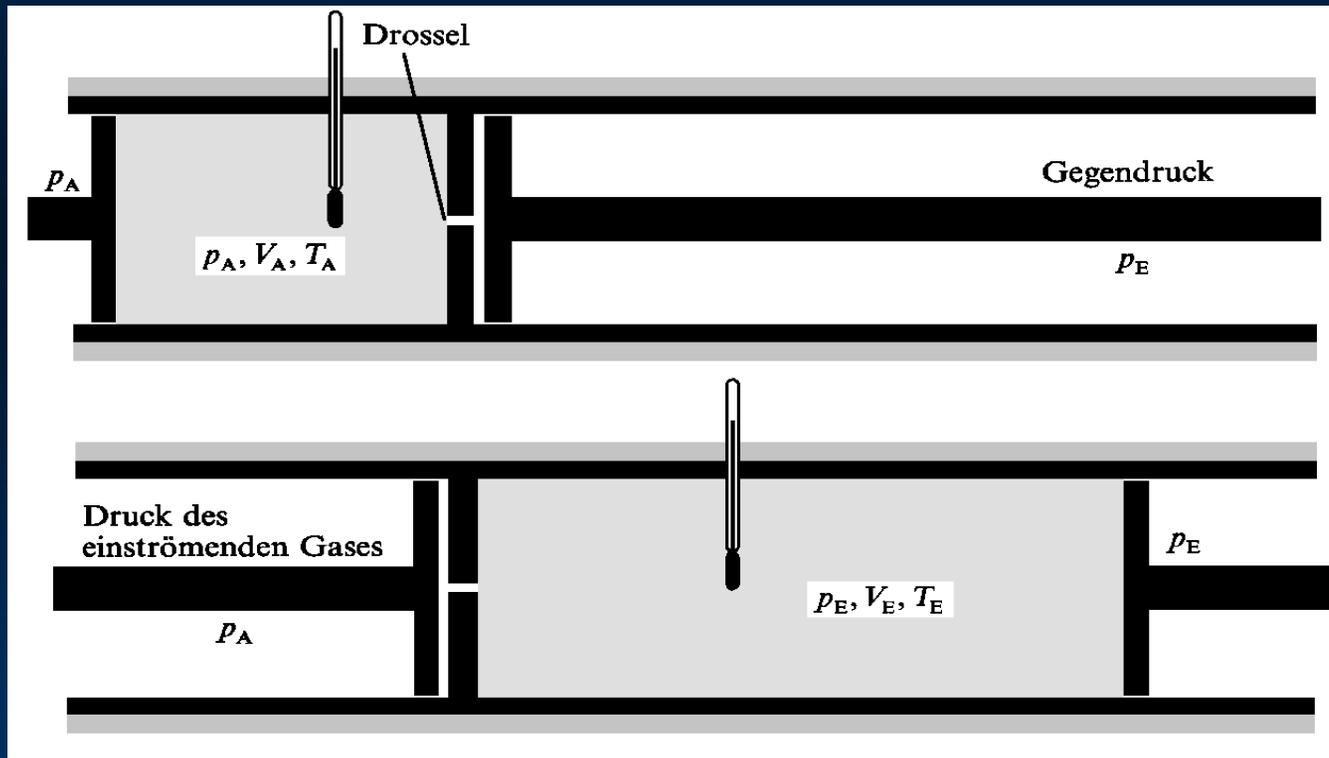
$$\alpha = 1/V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

und isothermer Kompressibilität

$$\kappa = -1/V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

Der Joule-Thomson Effekt

Fragestellung ist die infolge einer Druckänderung eintretende Temperaturänderung. James P. Joule und William Thomson realisierten die **isoenthalpische** Expansion eines Gases mit folgendem Aufbau:



linke Kammer:

$$w_l = -p_A(0 - V_A) = p_A V_A$$

rechte Kammer:

$$w_r = -p_E(V_E - 0) = -p_E V_E$$

$$w = w_l + w_r = p_A V_A - p_E V_E$$

$$w = U_E - U_A$$

$$\Rightarrow p_A V_A - p_E V_E = U_E - U_A$$

$$\Rightarrow U_A + p_A V_A = U_E + p_E V_E$$

$$H_A = H_E$$

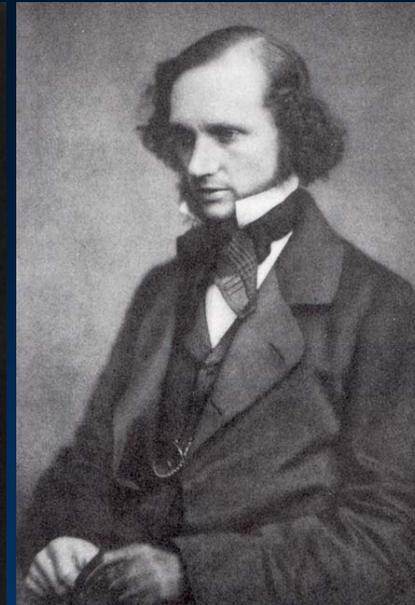
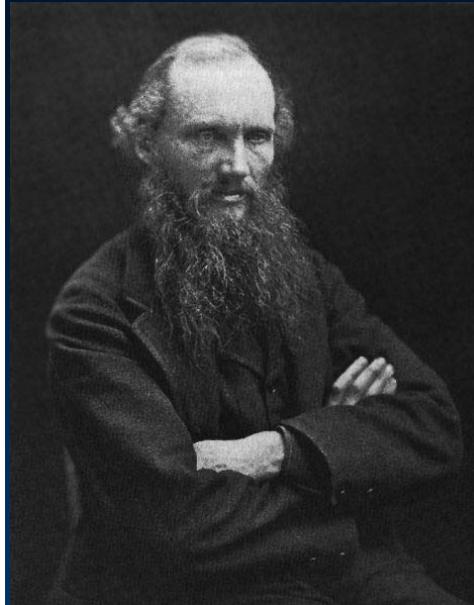
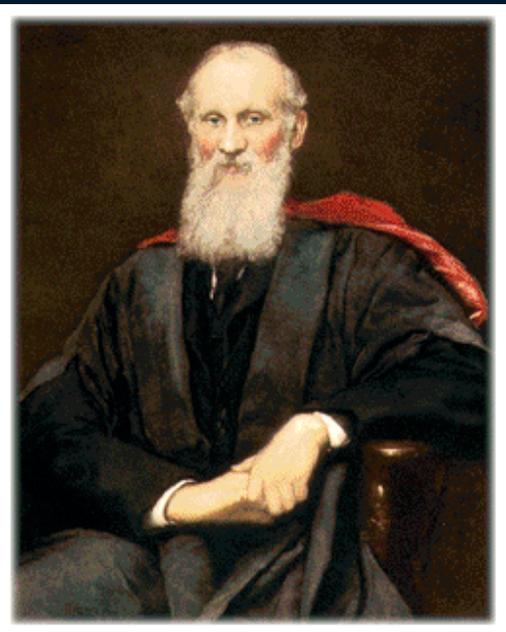
Die Kolben sorgen an jeder Seite für konstanten Druck, so dass der Durchtritt einer Gasmenge durch die Drossel ohne Enthalpieänderung erfolgt.

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

William Thomson = Lord Kelvin

William Thomson,
seit 1866 Sir William Thomson
seit 1892 1. Baron Kelvin of Largs,
meist als ***Lord Kelvin*** bezeichnet

* 26. Juni 1824 in Belfast, Irland;
+ 17. Dezember 1907 in Netherhall
bei Largs, Schottland



"Heavier-than-air flying machines are impossible."

Der Joule-Thomson Effekt

Aufgrund von Messwerten von ΔT und Δp wird der **Joule-Thomson-Koeffizient**

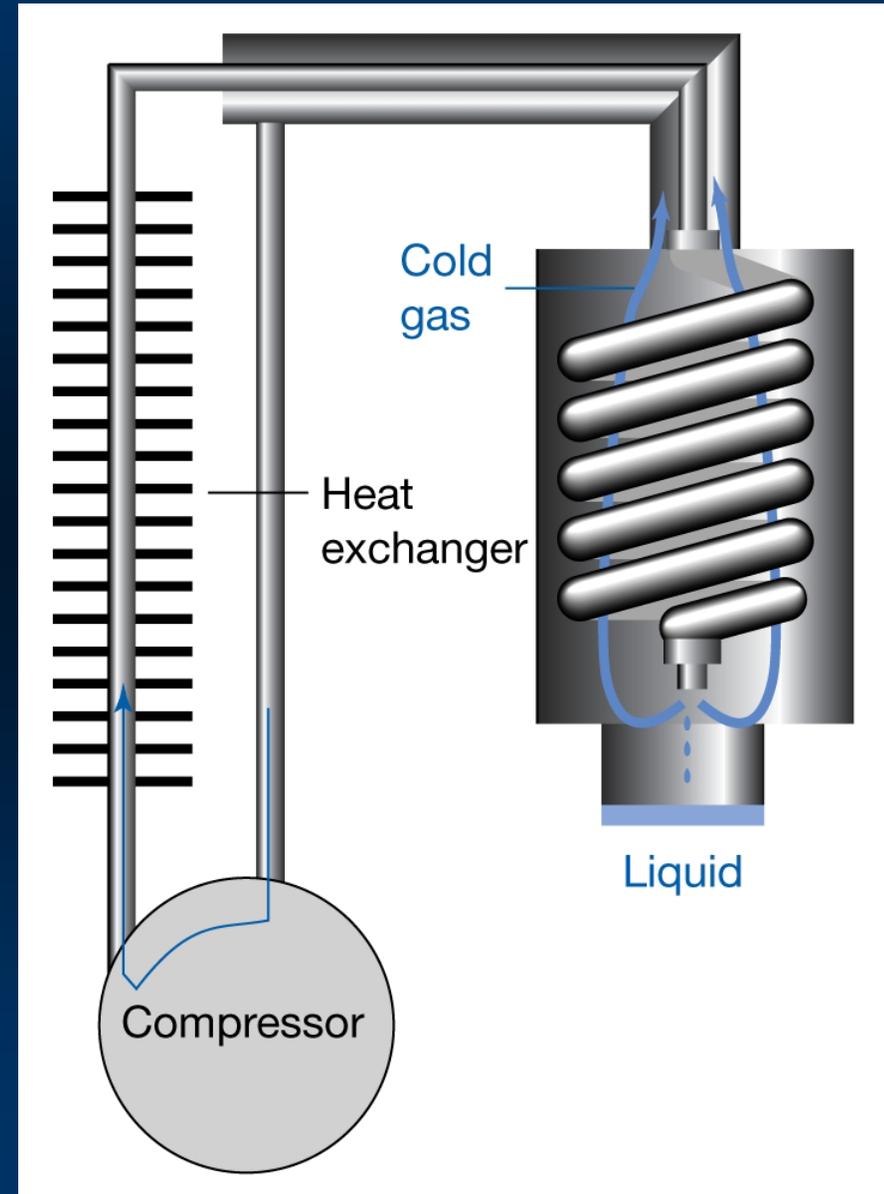
$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}(\alpha T - 1)$$

bestimmt.

Er ist technisch beim Kühlen und Verflüssigen von Gasen bedeutsam. Das Linde-Verfahren nutzt die Abkühlung eines Gases bei Expansion ($\mu_{JT} > 0$) aus.

Für ideale Gase ($\alpha = 1/T$) ist $\mu_{JT} = 0$

Joule-Thomson-Koeffizienten (10^5 Pa , 298 K)	
Gas	$\mu_{JT} / 10^{-5} \text{ K} \cdot \text{Pa}^{-1}$
He	-0,059
O ₂	+0,27
N ₂	+0,28
CO ₂	+1,10



Thermochemie

Ein Prozess, der unter Wärmefreisetzung verläuft, heißt **exotherm**: $\Delta H < 0$

Ein Prozess, dem Wärme zugeführt werden muss, heißt **endotherm**: $\Delta H > 0$

Angegeben wird die Änderung der **Standardenthalpie** $\Delta H^\circ(T)$

Der Standardzustand ist die reine Form einer Substanz bei der jeweiligen Temperatur und einem Druck von 10^5 Pa (1 bar)

Die Änderung der Standardenthalpie während einer chemischen Reaktion oder eines physikalischen Prozesses ergibt sich aus:

Enthalpie der Produkte minus Enthalpie der Ausgangsstoffe

(jeweils im Standardzustand und bei derselben festgelegten Temperatur).

Übergangsenthalpien

Übergang	ablaufender Prozeß	Symbol
Phasenübergang	Phase $\alpha \rightarrow$ Phase β	$\Delta_{\text{Trans}}H$
Schmelzen	$s \rightarrow l$	$\Delta_{\text{Sm}}H$
Verdampfung	$l \rightarrow g$	$\Delta_{\text{V}}H$
Sublimation	$s \rightarrow g$	$\Delta_{\text{Sub}}H$
Mischung von Fluiden	reiner Stoff \rightarrow Mischung	$\Delta_{\text{M}}H$
Lösung	zu lösender Stoff \rightarrow Lösung	$\Delta_{\text{l}}H$
Solvation	$X^{\pm} \rightarrow X (\text{solv})$	$\Delta_{\text{Solv}}H$
in Wasser	$X^{\pm} \rightarrow X (\text{aq})$	$\Delta_{\text{Hyd}}H$
Dissoziation	$RX \rightarrow R + X$	$\Delta_{\text{D}}H$
Atomisierung	Spezies (s,l,g) \rightarrow Atome (g)	$\Delta_{\text{A}}H$
Ionisierung	$X (g) \rightarrow X^+ (g) + e^- (g)$	$\Delta_{\text{l}}H$
Elektronenanlagerung	$X (g) + e^- (g) \rightarrow X^- (g)$	$\Delta_{\text{Fa}}H$
Reaktion	Ausgangsstoff \rightarrow Produkte	$\Delta_{\text{R}}H$
Verbrennung	Verbindung(s,l,g) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g), H_2O(l,g)$	$\Delta_{\text{C}}H$
Bildung	Elemente \rightarrow Verbindung	$\Delta_{\text{B}}H$
Aktivierung	Reaktanten \rightarrow aktivierter Komplex	$\Delta^{\ddagger}H$

Enthalpieänderung bei Phasenübergängen

- **Standardschmelzenthalpie $\Delta_{\text{sm}}H^\circ$** : Molare Differenz der Enthalpie, wenn ein Feststoff in den flüssigen Aggregatzustand bei 0,1 MPa überführt wird.



- **Standardverdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{v}}H^\circ$** : Molare Differenz der Enthalpie, wenn eine Flüssigkeit bei 0,1 MPa in einen Dampf (ebenfalls 0,1 MPa) überführt wird.



- **Standardsublimationsenthalpie $\Delta_{\text{sub}}H^\circ$** : Übergang eines Feststoffes in den gasförmigen Aggregatzustand:

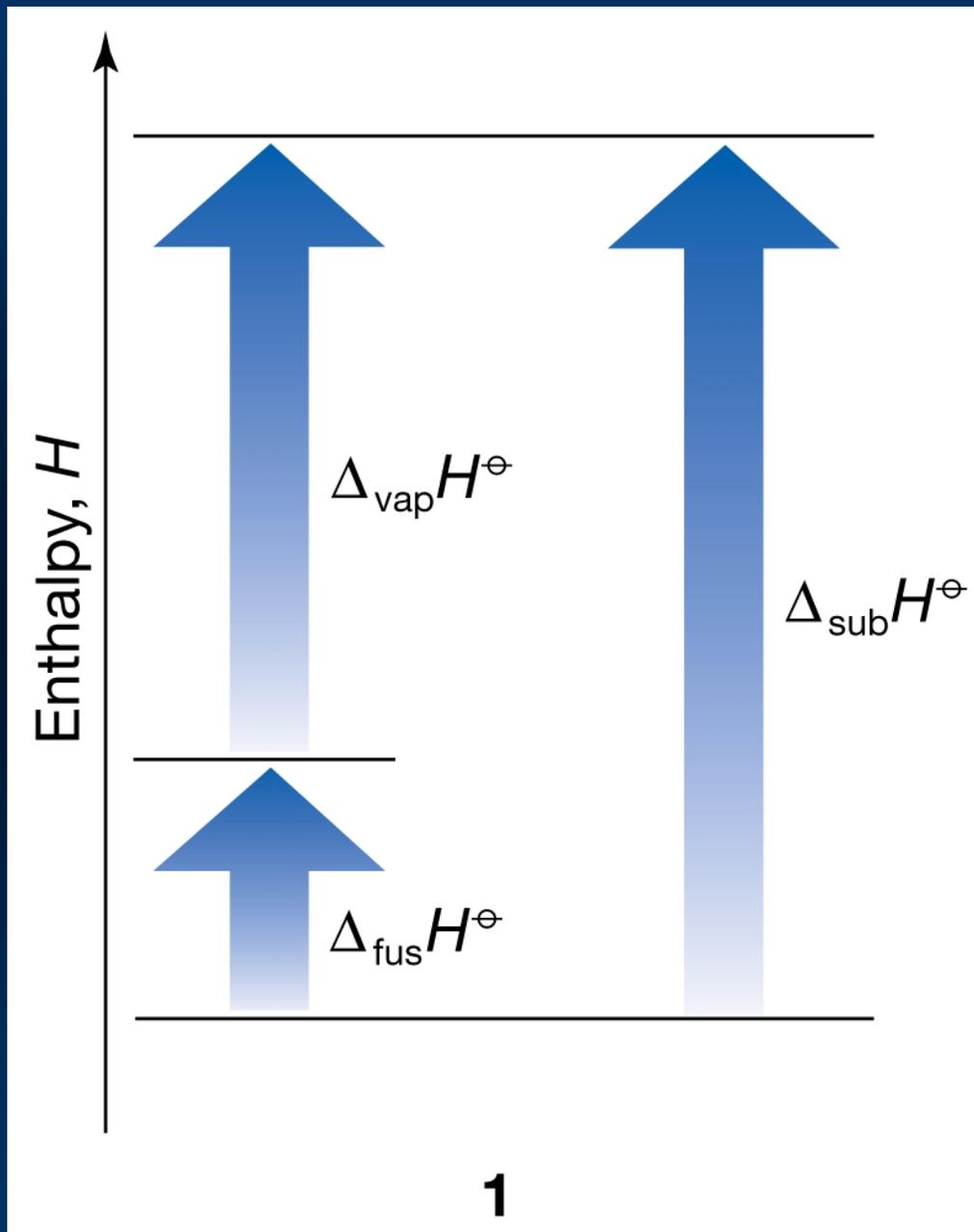


- $\Delta_{\text{sub}}H^\circ = \Delta_{\text{sm}}H^\circ + \Delta_{\text{v}}H^\circ$ (wenn beide Prozesse bei gleicher Temperatur ablaufen)

- **Standardlösungsenthalpie $\Delta_{\text{L}}H^\circ$** ist die Änderung der Standardenthalpie bei der Auflösung einer Substanz (typischerweise idealisiert bei unendlicher Verdünnung).



Eisherstellung!



Dissoziationsenthalpien chemischer Bindungen

Dissoziationsenthalpie $\Delta H^\circ(\text{A-B})$: Standardreaktionsenthalpie für den Bruch der Bindung A-B (A und B können Atome oder Atomgruppen sein): $\text{A-B}(\text{g}) \rightarrow \text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g})$.

Z.B.: $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3(\text{g}) + \text{OH}(\text{g})$, $\Delta H^\circ(\text{CH}_3\text{-OH}) = +380 \text{ kJ mol}^{-1}$

Dissoziationsenthalpien,
 $\Delta H^\circ(\text{A-B}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T=298 \text{ K}$

H-CH ₃	435
H-Cl	431
H-H	436
HO-H	492
H-O	428
H ₃ C-CH ₃	368

Mittlere Bindungsenthalpien,
 $\Delta H_b(\text{A-B}) / \text{kJ mol}^{-1}$

	H	C	N	O
H	436			
C	412	348 612 838		
N	388	305 613	163 409 944	
O	463	360	157	146 497

Die Werte für Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen sind in dieser Reihenfolge untereinander aufgeführt.

Dissoziationsenthalpien chemischer Bindungen

Atomisierungsenthalpie $\Delta_A H^\circ$: Standardenthalpie für den Zerfall eines Stoffes in seine Atome.

Beispielsweise ergibt sich die Atomisierungsenthalpie gasförmigen Wassers als Summe aus den Bindungsenthalpien von HO-H (492 kJ/mol) und H-O (428 kJ/mol):



Enthalpien chemischer Reaktionen

Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^\circ$: Enthalpie der Umwandlung von Ausgangsstoffen im Standardzustand in Produkte im Standardzustand.

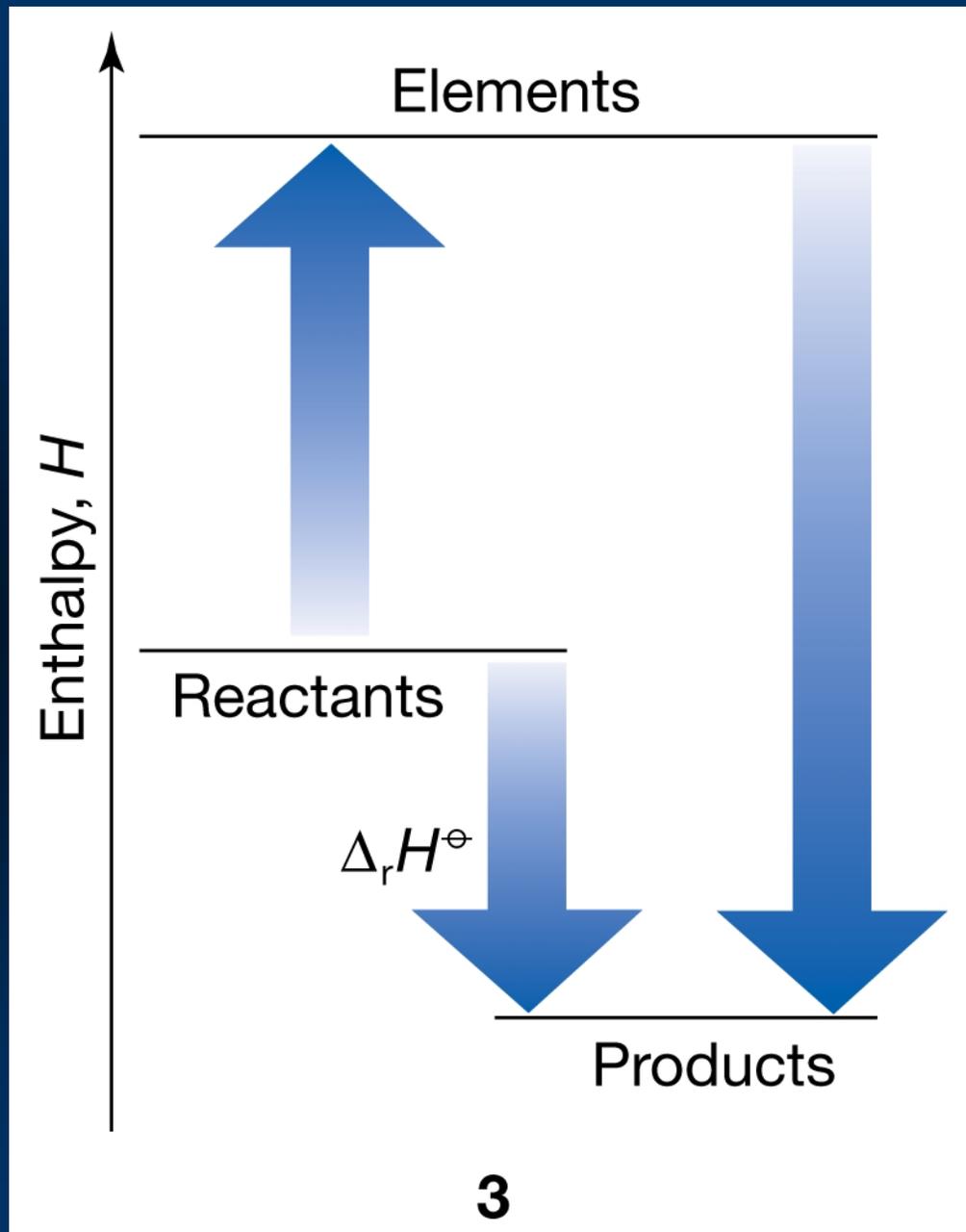
Z.B.: $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$, $\Delta_R H^\circ(298 \text{ K}) = - 890 \text{ kJ/mol}$

aber was ist hier ein mol, bitte schön???

Die Standardenthalpie für eine formulierte Reaktion ist die *Differenz zwischen* den molaren Standardbildungsenthalpien der *Produkte* und der *Ausgangsstoffe*, jeweils *gewichtet* mit den Stöchiometriezahlen ν_j :

$$\Delta_R H^\circ = \sum_J \nu_J \Delta_B H^\circ(\text{J})$$

hierbei sind J die Stoffe in der Reaktionsgleichung und man verwendet die Konventionen, dass die stöchiometrischen Koeffizienten der Ausgangsstoffe negativ und die der Produkte positiv sind.



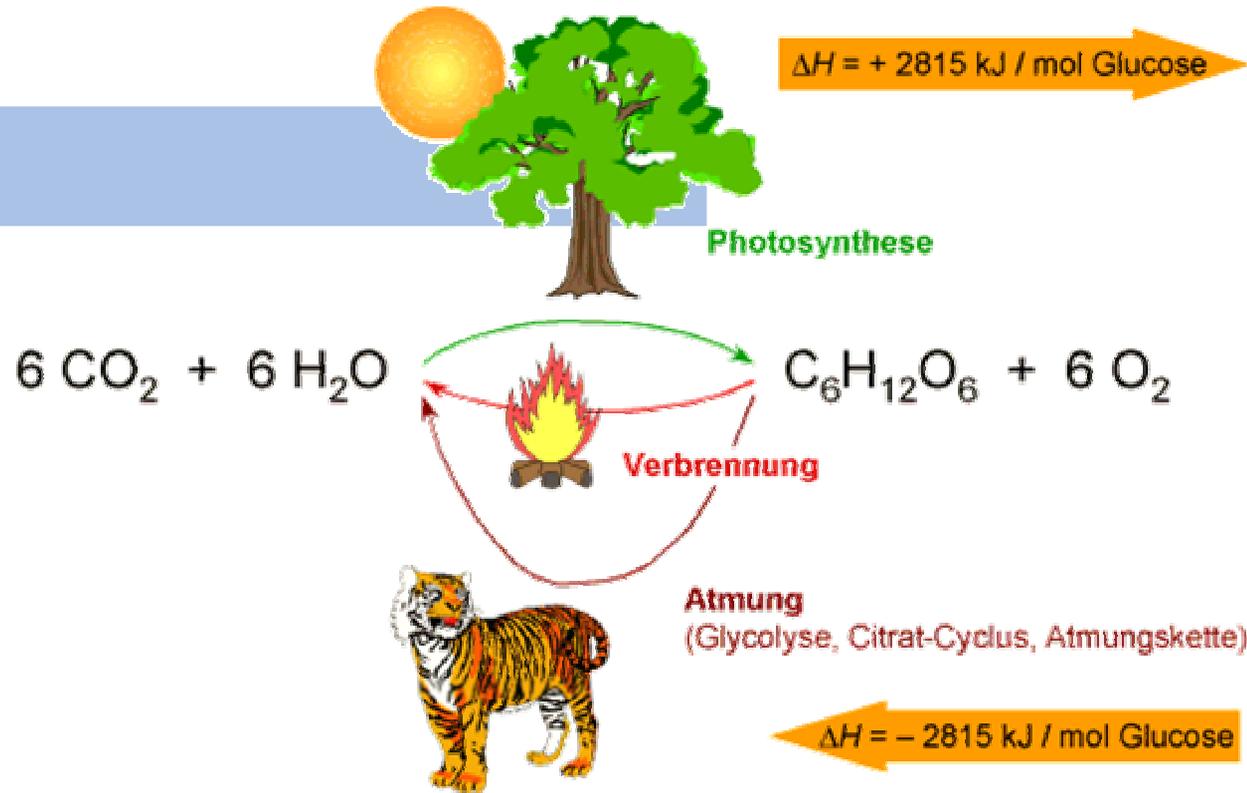
Satz von Hess

Die Standardenthalpien komplexer Reaktionen kann man durch geeignete Kombinationen der Enthalpien einfacher Teilreaktionen bestimmen.

Diese Einzelschritte müssen praktisch nicht unbedingt realisierbar sein; die Zerlegung kann in rein hypothetische Teilreaktionen erfolgen, einzig unter der Bedingung, dass die Stoffbilanz erfüllt ist.

Der Satz von Hess ist eine spezielle Anwendung des Ersten Hauptsatzes der Thermodynamik. Die Enthalpie ist eine Zustandsfunktion und ihr Wert damit wegunabhängig.

Satz von Heß



Der Satz von Heß kann auch auf biologische Vorgänge angewandt werden. Der Energieumsatz bei der Bildung von Glucose aus Kohlendioxid und Wasser ist genau so groß wie der Umsatz bei der Verbrennung von Glucose, nur das Vorzeichen ändert sich. Für den Energieumsatz spielt es auch keine Rolle, ob die Verbrennung im Feuer durchgeführt wird oder über enzymatische Prozesse in einem Lebewesen über viele Stufen abläuft.

Bildungsenthalpien

Die **Bildungsenthalpie** $\Delta_{\text{B}}H^{\circ}$ eines Stoffes ist die Reaktionsenthalpie seiner Bildung aus den Elementen in ihrem jeweiligen Referenzzustand.

Der **Referenzzustand** eines Elementes ist dessen stabilste Form bei der gegebenen Temperatur und einem Druck von 0,1 MPa.

Referenzzustand von Stickstoff ist das zweiatomige Gas N_2 , von Quecksilber ist es $\text{Hg} (\ell)$, von Kohlenstoff Graphit und von Zinn die weiße (metallische) Modifikation. Einzige Ausnahme: Referenzzustand von Phosphor ist das weiße Allotrop, da sie am einfachsten zu reproduzieren ist; obwohl diese Modifikation nicht die stabilste ist.

Die Standardbildungsenthalpie im Referenzzustand ist bei jeder Temperatur gleich null. z.B. $\Delta_{\text{B}}H^{\circ}(\text{N}_2) = 0$, $\Delta_{\text{B}}H^{\circ}(\text{C, Graphit}) = 0$

Standardbildungsenthalpien

Standardbildungsenthalpien $\Delta_B H^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei 298 K			
$\text{H}_2\text{O (l)}$	- 285,8	$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (l)}$	- 187,8
$\text{NH}_3 \text{ (g)}$	- 46,1	$\text{N}_2\text{H}_4 \text{ (l)}$	+ 50,6
$\text{HN}_3 \text{ (l)}$	+ 264	NO (g)	+ 90,3
$\text{NO}_2 \text{ (g)}$	+ 33,2	$\text{N}_2\text{O}_4 \text{ (g)}$	+ 9,2
NaCl (s)	- 411,2	KCl (s)	- 436,8

Bildungsenthalpie \Leftrightarrow Reaktionsenthalpie

Die Kenntnis der *Bildungsenthalpien* aller an einer Reaktion beteiligten Stoffe aus, um die *Reaktionsenthalpie* jeder beliebigen Reaktion zu berechnen!

Der Zusammenhang zwischen Bildungsenthalpie und Reaktionsenthalpie ist:

$$\Delta_{\text{R}}H^{\circ} = \sum_{\text{J}} \nu_{\text{J}} \Delta_{\text{B}}H^{\circ}(\text{J})$$

Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpien

- Kirchhoffsches Gesetz -

Wenn ein Stoff von der Temperatur T_1 auf T_2 erwärmt wird, ändert sich seine

Enthalpie von $H(T_1)$ auf $H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT$

(unter der Voraussetzung, dass im betrachteten Temperaturbereich kein Phasenübergang stattfindet).

Diese Gleichung gilt für alle an der Reaktion beteiligten Stoffe J:

$$\Delta_R H^\circ(T_2) = \Delta_R H^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R C_p \, dT$$

mit

$$\Delta_R C_p = \sum_J \nu_J C_{p,m}(J)$$

In guter Näherung ist $\Delta_R C_p$ nicht von der Temperatur abhängig

(zumindest in einem vernünftig kleinen Temperaturbereichen).

