

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Spontan ablaufende Prozesse:	Expansion von ideale Gasen
	Diffusion
	Wärmeaustausch

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik liefert Kriterien, mit deren Hilfe sich die **Richtung** von spontan eintretenden Zustandsänderungen in einem System voraussagen lässt.

Während der 1. Hauptsatz Prozesse verbietet, bei denen Energie aus dem Nichts entsteht (**Unmöglichkeit eines perpetuum mobile 1. Art**) beinhaltet der 2. Hauptsatz als zusätzliche Einschränkung das Verbot von Prozessen, bei denen Arbeit lediglich durch die fortgesetzte Abkühlung eines Wärmereservoirs erzeugt wird (**Unmöglichkeit der perpetuum mobile 2. Art**).

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die nichts anderes bewirkt als die Erzeugung mechanischer Arbeit unter Abkühlung eines Wärmereservoirs.

Enthalpie H (Wärmeinhalt, Wärmefunktion)

$$\text{Innere Energie: } \Delta U = Q + W$$

Bei konstantem Volumen ablaufende Zustandsänderung
(**isochorer** Prozess, $dV=0$)

$$\Delta W = p \Delta V = 0 \quad \Delta U = Q_v$$

Bei Zustandsänderung unter konstantem Druck (**isobarer** Prozess)

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

Die Größe $U + pV$ ist die **Enthalpie H**

Die Enthalpie des Systems ist eine Zustandsfunktion

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

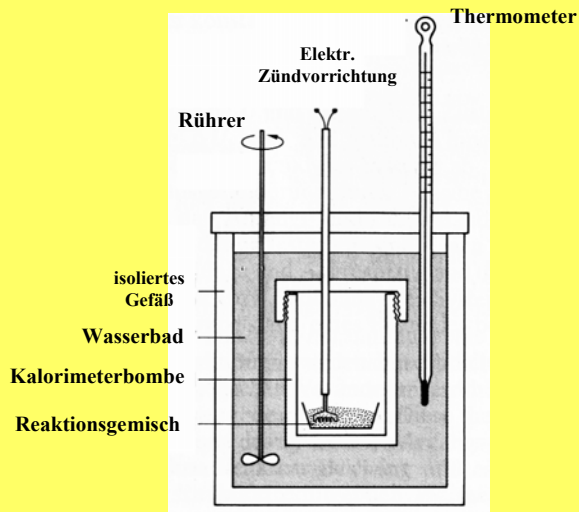
→ bei konstantem Druck ist $\Delta H = Q_p$

$$C_p = \frac{\Delta Q_p}{\Delta T}$$

Temperaturabhängigkeit der Enthalpie eines Stoffes:

$$H_2 = H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_p \Delta T \quad \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

Kalorimeter (Eiskalorimeter, Verdampfungskalorimeter)



$$Q = C_{\text{Gerät}} \cdot \Delta T$$

Reaktionswärme, Standardenthalpie

Exotherme Prozesse erfolgen unter Abgabe von Wärmeenergie an die Umgebung.

Endotherme Prozesse laufen unter Aufnahme von Wärmeenergie aus der Umgebung ab.

Thermochemische Reaktionsgleichungen beschreiben die im System erfolgenden stofflichen und energetischen Veränderungen

Reaktionswärme ist bei der Reaktion erfolgender Wärmeaustausch mit der Umgebung.

Unter isobaren Bedingungen spricht man über **Reaktionsenthalpie**

Auf die Entstehung von 1 mol Reaktionsprodukt bezogene Reaktionsenthalpie ist die **molare Reaktionsenthalpie**

Standardbildungsenthalpie:

Die Enthalpie von chemischen Elementen bei 25°C (298 K) und $1,013 \cdot 10^5$ Pa (Standardbedingungen) in der bei diesen Bedingungen stabilsten Form beträgt $H = 0$.

Die **Standardbildungsenthalpie** H_f^0 einer Verbindung ist die bei der Entstehung dieser Verbindung aus den Elementen unter Standardbedingungen mit der Umgebung ausgetauschte Wärmemenge

$$Q_p = \Delta H$$

Molare Standardbildungsenthalpien ausgewählter Verbindungen, bezogen auf den jeweils angegebenen Aggregatzustand.

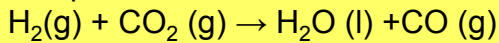
Verbindung	Aggregatzustand	H_f^0 (kJ · mol ⁻¹)
H ₂ O	gasförmig	-241,8
H ₂ O	flüssig	-285,8
HF	g	-271,1
HCl	g	-92,3
CO	g	-110,5
CO ₂	g	-393,5
CH ₄	g	-74,8
NH ₃	g	-46,1
N ₂ O	g	+85,1
NO	g	+90,3
NO ₂	g	+33,9

Für eine beliebige Reaktion lässt sich bei bekannten Standardbildungs-Enthalpien von Edukten und Produkten die Standardreaktionsenthalpie ΔH^0 nach der Gleichung:

$$\Delta H = \sum H_f^0 (\text{Produkte}) - \sum H_f^0 (\text{Edukte})$$

rechnerisch ermitteln.

Beispiel:



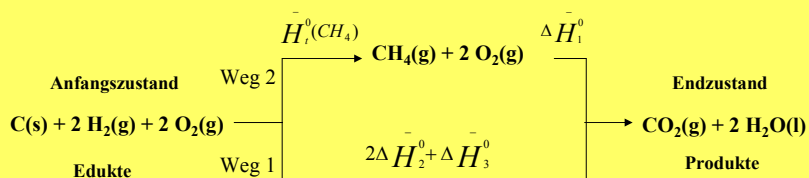
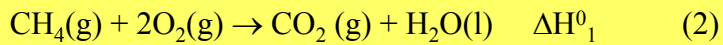
$$\Delta H^0 = (H_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^0 + H_{\text{CO}(\text{g})}^0) - (H_{\text{H}_2(\text{g})}^0 + H_{\text{CO}_2(\text{g})}^0) =$$

$$= (-285,8 - 110,5) - (0 - 393,5) = -2,8 \text{ kJ/mol}$$

Satz der Konstanten Wärmesummen (Satz von Hess)

Bei festgelegtem Anfangs- und Endzustand des Systems muss die Summe aller Wärmeumsätze für jeden beliebigen Reaktionsweg stets dem definierten Wärmeumsatz der Gesamtreaktion entsprechen.

Berechnung der Standardreaktionsenthalpie von Methan (Satz von Hess)

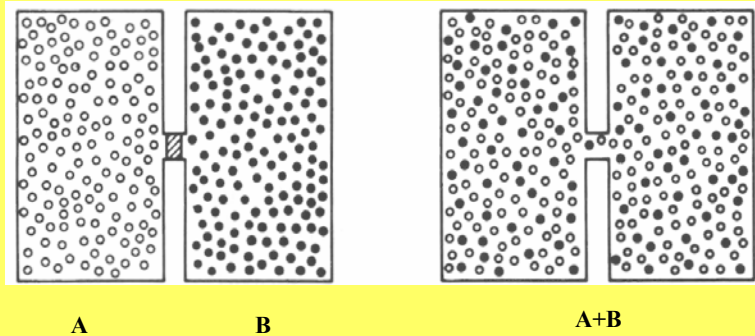


$$2 \Delta H^0_2 + \Delta H^0_3 = \Delta H^0_{(\text{CH}_4)} + \Delta H^0_1$$

$$\Delta H^0_{(\text{CH}_4)} = 2 \Delta H^0_2 + \Delta H^0_3 - \Delta H^0_1 = 2 \cdot (-285,8) - 393,5 - (-890,4) =$$

$$= -74,7 \text{ kJ/mol}$$

Entropie S



Zustand größtmöglicher Unordnung wird angestrebt

Die Zustandsfunktion Entropie in einem isolierten System kann entweder konstant bleiben (bei reversiblen Prozessen $\Delta S=0$) oder größere Werte annehmen (bei irreversiblen Prozessen mit $\Delta S>0$), **niemals aber abnehmen.**

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik kann auch wie folgt formuliert werden:

Bei spontanen Prozessen in isolierten Systemen muß die Entropie des Systems zunehmen.

Bei spontanen Prozessen in nicht isolierten Systemen muß die Gesamtentropie von System und Umgebung zunehmen.

Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Die Entropie von ideal kristallinen Stoffen am absoluten Nullpunkt beträgt $S=0$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0; \quad S_{T=0\text{K}} = 0$$

Entropieänderungen bei Prozessen gehen mit Annäherung an den absoluten Nullpunkt gegen $\Delta S=0$

Erhöhung der molekularen Wahrscheinlichkeit (Unordnung) und damit Entropiezunahme bewirken:

Temperaturerhöhung

Volumenzunahme

Phasenübergänge

Vermehrung der Teilchenzahl

Mischungsvorgänge

Dritter Hauptsatz der Thermodynamik Absolut- und Standardentropien

Durch den 3. Hauptsatz der Thermodynamik ist für die Zustandsfunktion Entropie der wirkliche Nullpunkt festgelegt.

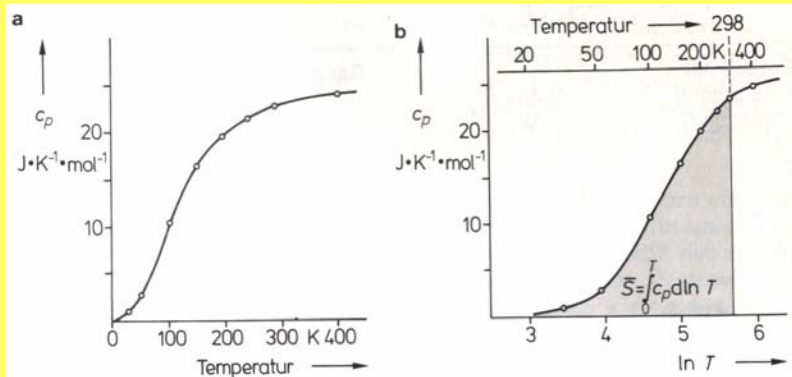
$$\Delta S = S_T - S_{T=0\text{K}} = S_T = \int_0^T \frac{\Delta Q}{T}$$

$$S_T = \int_0^T \frac{\Delta Q_{rev}}{T} = \int_0^T \frac{C_p \cdot dT}{T} = \int_0^T C_p \cdot \Delta(\ln T)$$

Zur Berechnung der Absolutentropie muss die Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität C_p für den Bereich zwischen absoluten Nullpunkt und der jeweiligen Temperatur des Stoffes bekannt sein .

Bestimmung der molaren Standardentropie nach dem 3. Hauptsatz für kristallisiertes Calciumfluorid (CaF_2)

- a Messwerte der molaren Wärmekapazität c_p für verschiedene Temperaturen
- b c_p als Funktion von $\ln T$ zur graphischen Bestimmung der Entropie



Standardentropie

Die Absolutentropie, die ein Stoff im Standardzustand bei 298 K und $1,013 \cdot 10^5$ Pa besitzt, wird als Standardentropie (S^0) bezeichnet.

Angaben der Standardentropie erfolgen üblicherweise bezogen auf 1 mol des Stoffes als molare Standardentropie (\bar{S}^0)

Entropieänderungen bei chemischen Reaktionen lassen sich als Differenz der Absolutentropien von Produkten und Edukten darstellen.

Für eine Reaktion unter Standardbedingungen wird die Standardreaktionsentropie folgenderweise berechnet:

$$\Delta S^0 = \sum n_i \cdot S_i^0(\text{Produkte}) - \sum n_i \cdot S_i^0(\text{Edukte})$$

n_i = Stoffmenge der Komponente i.

Reversible und irreversible Prozesse

Reversible Prozesse sind jederzeit umkehrbar und laufen somit unendlich langsam ab.

$$\Delta S = 0$$

Durch einen solchen Prozess wird das System in einem endlichen Beobachtungszeitraum nicht verändert, es befindet sich also im **Gleichgewichtszustand**.

Irreversible Prozesse sind zwar im Prinzip umkehrbar, jedoch bleibt dabei eine Veränderung der Umgebung des Systems zurück.

$$\Delta S > 0$$

Freie Enthalpie (Gibbs-Energie)

Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik ist das Kriterium für eine im **isolierten System** eintretende freiwillige Veränderung die Entropiezunahme.

Das Streben nach einem Entropiemaximum bildet auch die Treibkraft für die spontanen Prozesse in **nicht isolierten Systemen**, jedoch ist dann die Gesamtentropie von System und Umgebung zu betrachten.

Gibbs definierte die **freie Enthalpie (G)**, die auch als **Gibbs-Energie** bezeichnet wird:

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

G ist eine kombinierte Funktion, welche erlaubt, die Richtung für spontan ablaufende Prozesse bei einem **isobar und isotherm** ablaufenden Prozess zu bestimmen.

Freie Energie (Helmholtz-Energie)

Für **isotherme** und **isochore**, bei konstantem Volumen ablaufende Prozesse in geschlossenen Systemen kombiniert man die innere Energie (U) mit der Entropie des Systems zur freien Energie oder Helmholtz-Energie (A)

$$A = U - T \cdot S$$

$$\Delta A = A_E - A_A = U_E - U_A - T \cdot (S_E - S_A) = \Delta U - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = A + p \cdot V$$

Exergonische und endergonische Prozesse

Exergonische Prozesse verlaufen unter Abnahme der freien Enthalpie und können daher spontan erfolgen.

$$\Delta G < 0$$

Endergonische Prozesse finden in der Natur niemals freiwillig statt, da ohne äußere Einwirkung auf das System dessen freie Enthalpie nicht zunehmen kann.

$$\Delta G > 0$$

Richtung von spontanem Prozeßablauf und Veränderung der ΔG in Abhängigkeit vom Vorzeichen der Enthalpie und der Entropie

	ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$	Prozeß
1.	(-) (exotherm)	(+)	(-)	immer exergonisch , erfolgt spontan bei allen Temperaturen
2.	(-) (exotherm)	(-)	(-), falls $ \Delta H > T \cdot \Delta S $	exergonisch nur unterhalb einer bestimmten Grenztemperatur
3.	(+) (endotherm)	(+)	(-), falls $ \Delta H < T \cdot \Delta S $	exergonisch nur oberhalb einer bestimmten Grenztemperatur
4.	(+) (endotherm)	(-)	(+)	endergonisch bei allen Temperaturen, kann niemals freiwillig ablaufen

Freie Standardenthalpien

Freie Reaktionsenthalpie ΔG :

$$\Delta G = G_{\text{End}} - G_{\text{Anfang}} = \sum G(\text{Produkte}) - \sum G(\text{Edukte})$$

Die freie Reaktionsenthalpie für die Entstehung einer Verbindung aus den Elementen unter Standardbedingungen wird als freie Standard-(bildungs-)enthalpie (G_f^0) bezeichnet.

Das Symbol für die entsprechende molare Größe ist G_i^0

$$\Delta G^0 = \sum n_i \bar{G}_i^0(\text{Produkte}) - \sum n_i \bar{G}_i^0(\text{Edukte})$$

G_i^0 molare freie Standardenthalpie

n_i Stoffmenge der Komponente i

$$G_{p,T} = G^0 + \Delta G \quad (298\text{K}, 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \rightarrow p, T)$$

Druckabhängigkeit der freien Enthalpie

Für eine isotherm erfolgende Druckänderung um dp

$$\bar{G} = \bar{G}^0 + RT \cdot \ln \cdot \frac{p}{p^0}$$

in Lösung:

$$\bar{G} = \bar{G}^0 + RT \cdot \ln \cdot \frac{c}{c_0}$$

Freie Enthalpie und chemisches Gleichgewicht



*

$$\Delta G = 0 = x(\bar{G}_X^0 + RT \cdot \ln c_X) + y(\bar{G}_Y^0 + RT \cdot \ln c_Y) - a(\bar{G}_A^0 + RT \cdot \ln c_A) - b(\bar{G}_B^0 + RT \cdot \ln c_B)$$

$$\Delta G = x \cdot \bar{G}_X^0 + y \cdot \bar{G}_Y^0 + a \cdot \bar{G}_A^0 + b \cdot \bar{G}_B^0 + RT \cdot \ln \frac{c_X^x \cdot c_Y^y}{c_A^a \cdot c_B^b}$$

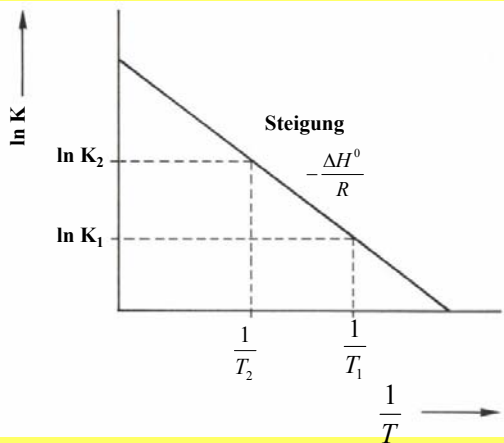
$$\Delta G^0 = x \cdot \bar{G}_X^0 + y \cdot \bar{G}_Y^0 + a \cdot \bar{G}_A^0 + b \cdot \bar{G}_B^0$$

$$* \Delta G = 0 = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{c_X^x \cdot c_Y^y}{c_A^a \cdot c_B^b}$$

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln \frac{c_X^x \cdot c_Y^y}{c_A^a \cdot c_B^b} = -RT \cdot \ln K_c$$

$$K_c = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante van't Hoff-Gleichung



$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

$$-RT \ln K = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

van't Hoff-Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln K = \frac{\Delta H^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

Freie Enthalpie und elektrochemisches Potential

Nernst'sche Gleichung:
$$E = E_0 + \frac{0,059}{z} \cdot \log \frac{c_{Ox}}{c_{Red}}$$

$$\overline{\Delta G} = -z \cdot F \cdot \Delta E$$

z = Zahl der umgesetzten Elektroden

F = Faraday-Konstante 96487 As/mol

Aufgaben:

535. Welche Aussage über einen isobaren Prozess trifft zu ?

- (A) ΔH ist stets größer Null
- (B) ΔU ist stets kleiner Null
- (C) $\Delta H = \Delta U$
- (D) $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$
- (E) ΔH ist stets kleiner als ΔU

1435. Welche Aussage trifft **nicht** zu ?
Eine spontane, freiwillig ablaufende Reaktion

- (A) ist beispielsweise die Umsetzung eines unedlen Metalls mit Säure
- (B) ist stets irreversibel
- (C) tritt unter der Bedingung $\Delta G < 0$ ein
- (D) ist stets exotherm
- (E) kann Arbeit leisten

570. Welche Aussage für ein geschlossenes System trifft **nicht** zu ?

- (A) Bei endergonischen Reaktionen ist ΔG positiv.
- (B) Bei reversiblen Prozessen ist ΔS positiv
- (C) Die Gleichgewichtskonstante K und ΔG sind durch die Gleichung $\Delta G = -RT \ln K$ verknüpft
- (D) Bei gekoppelten Reaktionen addieren sich die ΔG -Werte
- (E) Für ein im Gleichgewicht befindliches System ist $\Delta G = 0$

577. Die Bildungsenthalpie einer Verbindung aus ihren Elementen ist vom durchlaufenden Reaktionsweg abhängig,

weil

der Aufbau einer Verbindung aus ihren Elementen auf unterschiedlichen Reaktionswegen verschiedene Reaktionsenthalpien der Teilschritte erfordert.

Fragentyp: Kausale Verknüpfung

Antwort Aussage 1

Aussage 2

Verknüpfung

A richtig

richtig

richtig

B richtig

richtig

falsch

C richtig

falsch

D falsch

richtig

E falsch

falsch

561. Führt man einem Gefäß mit Eis Wärmeenergie zu (bis ein Teil des Eises schmilzt), so nimmt dabei die Entropie zu

weil

die Entropie eines Systems bei Zufuhr einer Wärmeenergie ΔQ mindestens um $\Delta S = \Delta Q/T$ abnimmt.

Fragentyp: Kausale Verknüpfung

Antwort Aussage 1

Aussage 2

Verknüpfung

A richtig

richtig

richtig

B richtig

richtig

falsch

C richtig

falsch

D falsch

richtig

E falsch

falsch

1699. Welche Aussage trifft zu ?

Die Reaktion von Kohlenstoff mit Sauerstoff zu CO_2 kann direkt oder über CO als Zwischenstufe verlaufen.

1. Reaktionsweg : $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$; $H^\circ = -393\text{kJ}$

2. Reaktionsweg: 1. Schritt $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$; $H^\circ = ?$

2. Schritt $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$; $H^\circ = -283\text{kJ}$

Wie groß ist die unbekannte Reaktionswärme bei der Reaktion von C zu CO ?

- (A) -220 kJ
- (B) -110 kJ
- (C) -55 kJ
- (D) +55 kJ
- (E) +110 kJ

1571. Welche Aussage trifft nicht zu ?

- (A) Beim Lösen von Kochsalz in Wasser nimmt die Entropie zu.
- (B) Beim Gefrieren von Wasser nimmt die Entropie ab.
- (C) Beim Übergang vom flüssigen Zustand in den dampfförmigen Zustand nimmt die Entropie zu.
- (D) Die Entropieänderung ist mitbestimmend für die Triebkraft einer chemischen Reaktion.
- (E) Bei einem reversiblen Prozess in einem isolierten System kann die Änderung der Entropie größer oder kleiner Null sein.

565. Welche der folgenden Aussagen treffen zu ?

Folgende Prozesse sind irreversible Prozesse:

- (1) Einströmen von Luft beim Öffnen eines evakuierten Gefäßes
- (2) Auflösen von NaCl in Wasser
- (3) Wärmeaustausch zwischen zwei Körpern unterschiedlicher Temperatur

- (A) nur 1 ist richtig
- (B) nur 1 und 2 sind richtig
- (C) nur 1 und 3 sind richtig
- (D) nur 2 und 3 sind richtig
- (E) 1-3 = alle sind richtig

584. Welche Aussage trifft zu ?

Die freie Standard-Reaktionsenthalpie für ΔG für die Dissoziation von Essigsäure in Wasser beträgt etwa
 $T = 298 \text{ K}$, $pK_a = 4,75$, $R = 8,3 \cdot 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,
 $\ln 10 = 2,303$

- (A) 0
- (B) 4,75
- (C) 27
- (D) 47,5
- (E) 110,3

1876. Welche der folgenden Aussagen treffen zu ?

Die Gleichgewichtskonstante einer Redoxreaktion kann berechnet werden aus der (dem) entsprechenden

- (1) freie Standardenthalpie (ΔQ)
- (2) Freie Aktivierungsenthalpie
- (3) Normalpotential
- (4) Reaktionsgeschwindigkeit

- (A) nur 1 ist richtig
- (B) nur 3 ist richtig
- (C) nur 1 und 2 sind richtig
- (D) nur 1 und 3 sind richtig
- (E) nur 2 und 4 sind richtig

1756. Welche Aussage trifft zu ?

Aus dem Redoxpotential E eines Redoxpaares errechnet sich die freie Reaktionsenthalpie nach

- (A) $\Delta G = n^2 F E$
- (B) $\Delta G = -n F E$
- (C) $\Delta G = E/n F$
- (D) $\Delta G = - E/nF$
- (E) $\Delta G = -n F I_g E$