

Einführung in die Thermodynamik

Innere Energie U

Jeder Stoff besitzt eine Innere Energie U. Sie setzt sich überwiegend zusammen aus der

- thermischen Energie: Bewegungsenergie der Teilchen,
- chemischen Energie: Energie der Bindungen,
- Kernenergie: Energie der Atomkerne, mit der die Nukleonen zusammenhalten.

Die Innere Energie ist eine *extensive Zustandsgröße*, die

- unabhängig von dem Weg ist, auf dem ein Zustand erreicht wurde,
- den Zustand eines Systems¹ charakterisiert,
- man auch Quantitätsgröße nennt, da sie sich proportional mit der Stoffmenge verändert.

Andere extensive Zustandsgrößen sind:

- Masse m
- Stoffmenge n
- Volumen V

Intensive Zustandsgrößen, die unabhängig von der Stoffmenge sind und daher *Qualitätsgrößen* genannt werden können, sind

- Temperatur T
- Druck p
- Dichte D oder ρ

Die allgemeine Gasgleichung $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ gibt den Zusammenhang zwischen einigen der Zustandsgrößen an, wobei die allgemeine Gaskonstante R einen Proportionalitätsfaktor darstellt.

Veränderungen des Systems

Die Innere Energie eines Systems ist nicht messbar, sondern nur ihre Veränderung, also ΔU . In einem geschlossenen System (Austausch von Wärme und Arbeit mit der Umgebung ist möglich, aber kein Stoffaustausch) ist die Änderung der Inneren Energie U bei einer Reaktion gleich der Summe aus der zwischen System und Umgebung ausgetauschten Arbeit W und Wärme Q:

$$(1) \quad \Delta U = Q + W \quad (\mathbf{1. \text{ Hauptsatz der Thermodynamik}} = \text{Energieerhaltungssatz})$$

So kann sich die Umgebung bei Abgabe von Energie aufwärmen oder das System kann sich ausdehnen und dabei Arbeit verrichten, indem sich das Volumen gegen den Außendruck vergrößert. Nimmt die innere Energie zu, so stammt diese Energiemenge immer aus der Umgebung, z.B. aus Licht oder Wärme – die Umgebung kühlt sich ab.

In einem isolierten System, in dem keinerlei Austausch mit der Umgebung möglich ist, bleibt damit die Summe von Energie und Masse gleich.

Die Änderung der Inneren Energie kann unter vier äußeren Bedingungen ablaufen

- isobar: $p = \text{konst.}$
- isochor: $V = \text{konst.}$
- isotherm: $T = \text{konst.}$
- adiabatisch: $Q = 0$ (ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung)

Meistens verlaufen die Reaktionen **isobar**, also bei gleichem (atmosphärischem) Druck. Ergibt sich dabei keine Volumenveränderung, entspricht die Änderung der inneren Energie nur der abgegebenen oder aufgenommenen Wärme Q zwischen dem Endzustand 2 und dem Anfangszustand 1: $\Delta U = U_2 - U_1 = Q$

Sollte jedoch auch eine Ausdehnung des Volumens erfolgen, also **Volumenarbeit**, kann man diese berechnen mit Hilfe der Mechanik. Hieraus ist die Arbeit bekannt als $W = F \cdot s$, also Kraft mal Strecke. Da Druck die Kraft pro Fläche ist, also $p = F / A$, und zugleich Volumen eine Strecke mal die Fläche, also $V = s \cdot A$, kann man gleichsetzen, wenn noch berücksichtigt, dass eine Volumenänderung nur in der geänderten Strecke sich niederschlägt, also Δs :

$$W_{\text{Vol}} = F \cdot s_2 - s_1 = F \cdot \Delta s = \frac{F}{A} \cdot A \cdot \Delta s = p \cdot \Delta V$$

¹ Alle Untersuchungsgegenstände werden in der Thermodynamik als *System* bezeichnet. Dies kann einfach eine Stoffportion oder ein Reaktionsgemisch sein. Wichtig ist meist nur, in welcher Verbindung das Systems mit seiner Umgebung steht, z.B. ganz offen, geschlossen oder völlig isoliert. Je nachdem kann nämlich Energie in unterschiedlicher Form mit der Umgebung ausgetauscht werden.

Leistet ein System also Volumenarbeit an der Umgebung, indem sich eine Volumenzunahme einstellt, verliert das System diese Energiemenge, es wird weniger Wärme ausgetauscht. Daher ist das Vorzeichen negativ, also $W_{vol} = -p \cdot \Delta V$, sodass sich die Änderung der inneren Energie ergibt nach:

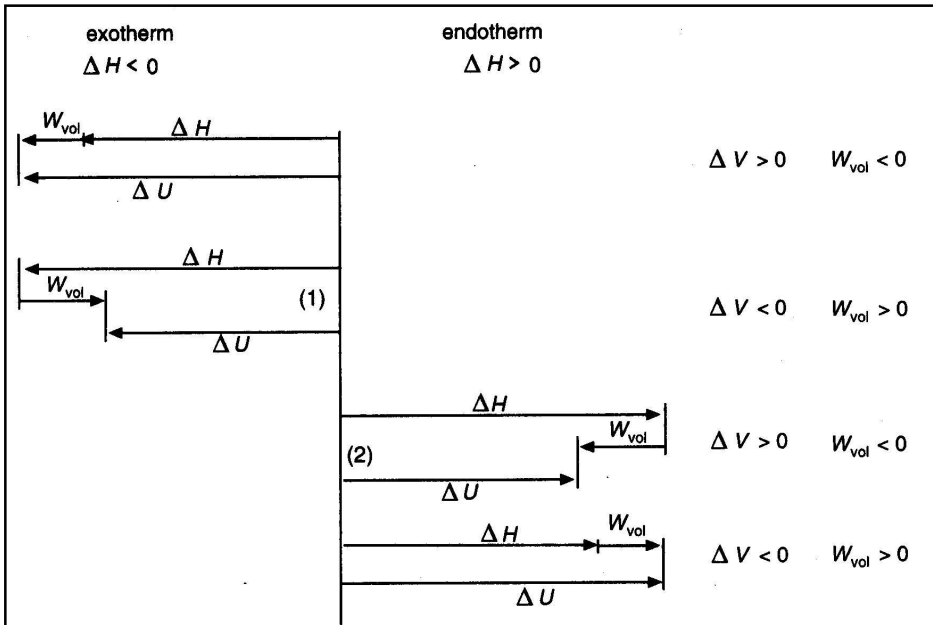
$$(2) \quad \Delta U = Q - p \cdot \Delta V$$

Die Enthalpie H

Die Wärme Q, die bei der Zustandsänderung ausgetauscht wird, bezeichnet man auch als die Änderung der Enthalpie H also ΔH . Wenn das System Wärme verliert (exotherme Reaktion), ist $\Delta H < 0$; gewinnt es Wärme (endotherme Reaktion), ist $\Delta H > 0$.

In die Gleichung (2) eingesetzt ergibt sich $\Delta U = \Delta H - p \cdot \Delta V$ bzw.

$$(3) \quad \Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$



Reaktionsbeispiele:

- (0) Zink mit Salzsäure (exotherm, Volumenzunahme)
- (1) Ammoniaksynthese (exotherm, Volumenabnahme)
- (2) Kalkbrennen (endotherm, Volumenzunahme)
- (3) Fotosynthese (endotherm, Volumenabnahme)

Nach dem Satz von HESS ist die Enthalpieänderung ΔH unabhängig von dem Reaktionsweg: Egal, wie ein Stoff hergestellt wird, die Bilanz der Enthalpieänderungen ist gleich. Dies führt dazu, dass man die Gesamtreaktion in Einzelschritte zerlegen und diese addieren oder subtrahieren kann.

Der Kreisprozess nach BORN-HABER macht dies sehr anschaulich. Hier sind die Enthalpiebeträge bei der Bildung bzw. der Solvatation von Kochsalz, NaCl, dargestellt.

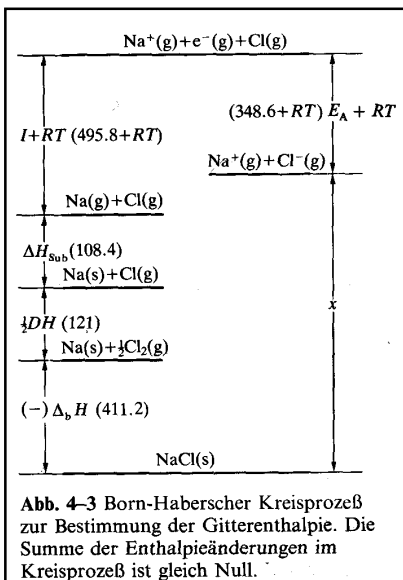


Abb. 4-3 Born-Haberscher Kreisprozeß zur Bestimmung der Gitterenthalpie. Die Summe der Enthalpieänderungen im Kreisprozeß ist gleich Null.

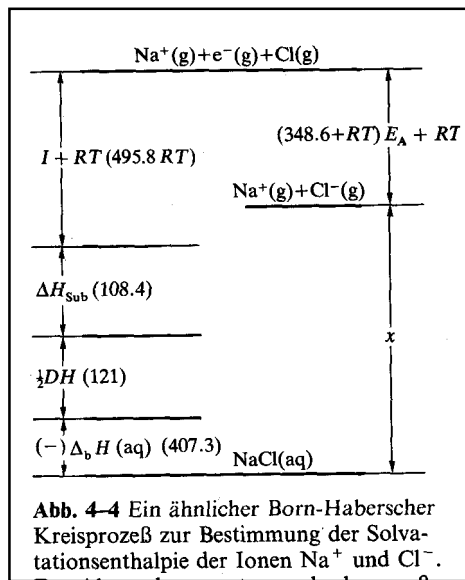


Abb. 4-4 Ein ähnlicher Born-Haberscher Kreisprozeß zur Bestimmung der Solvationsenthalpie der Ionen Na^+ und Cl^- .

Liegt ein Kreisprozess vor, also ist das Edukt am Ende gleichzeitig auch wieder das Produkt, gilt $\Delta H = 0$. Die Enthalpieänderung einer Reaktion kann man mit kalorimetrischen Bestimmungen messen.

Man ging von der Annahme aus, dass die bei einer Reaktion frei werdende Wärmemenge ein Maß für die Triebkraft der Reaktion ist: Je stärker exotherm, desto höhere Triebkraft. (BERTHELOTSCHES PRINZIP). Demnach sollten alle Systeme einem Zustand mit minimaler Enthalpie zustreben und endotherme Reaktionen nicht freiwillig ablaufen.

Die Entropie S

Da es aber durchaus freiwillige endotherme Reaktionen gibt, muss eine weitere Zustandsgröße eingeführt werden: ein Maß für den Ordnungsgrad des Systems.

Dabei gibt die Entropie an, auf wie viele verschiedene konkrete Weisen (Mikrozustände) sich ein bestimmter Makrozustand eines Systems darstellen lässt. Je geordneter ein System ist, desto weniger Mikrozustände gibt es für einen Makrozustand, je ungeordneter, umso mehr verschiedene Mikrozustände bilden alle den gleichen Makrozustand. Ein ungeordnetes System ist also viel wahrscheinlicher, weil es mehr Realisierungsmöglichkeiten bietet – seine Entropie S ist größer.

Wenn die Anzahl aller möglichen Mikrozustände als W bezeichnet wird, berechnet sich die Entropie als

$$(4) \quad S = k \cdot \ln W \quad , \text{ wobei sich die so genannte Boltzmann-Konstante } k = R / N_A \text{ ergibt.}$$

Am absoluten Nullpunkt, $T = 0 \text{ K}$ ($-273,15^\circ\text{C}$), ist die Entropie $S = 0$, da nur ein einziger geordneter Zustand möglich ist, also $W = 1$, d.h. $\ln 1 = 0$. Dieser Zustand ist jedoch nach dem 3. Hauptsatz der Thermodynamik nicht erreichbar. Die Entropie entwickelt sich also nur gegen 0 bei der Annäherung an $T = 0 \text{ K}$.

Interessant ist nun die Änderung der Entropie bei einer Reaktion, da sie ja offenbar die Triebkraft beeinflusst. Mit der Zufuhr von Wärme Q steigt auch die Entropie in Relation zur Ausgangstemperatur

$$(5) \quad \Delta S = Q / T \quad \text{bzw.} \quad Q = T \cdot \Delta S \quad ,$$

was aber bedeutet, dass eine bestimmte Wärmezufuhr bei niedrigerer Temperatur einen höheren Entropiegewinn erzielt als bei bereits höherer Starttemperatur.

Zugleich bedeutet dies, dass die Entropiezunahme bei Erwärmung eines kalten Körpers größer ist als die Entropieabnahme bei Abkühlung des erwärmten Körpers auf die Ausgangstemperatur. Hieraus folgt, dass in einem isolierten System die Entropie nur gleich bleiben oder zunehmen kann:

$$(6) \quad \Delta S \geq 0 \quad \text{(2. Hauptsatz der Thermodynamik)}$$

= Vorzugsrichtung thermodynamisch freiwilliger Prozesse)

Exkurs: Maxwellscher Dämon

Der so genannte Maxwellsche Dämon, nach dem Physiker JAMES C. MAXWELL (1831 – 1879), war ein Konstrukt, der einen Geist vorsah, der Teilchen nach ihrer Geschwindigkeit sortieren könnte und so Ordnung in ein System brächte. Er könnte so beispielsweise im Winter nur warme (schnelle) Luftmoleküle in die Wohnung und nur kühle (langsame) herauslassen. So würde sich die Wohnung ohne Energieaufwand aufheizen: Ein Perpetuum mobile wäre geschaffen. Jedoch müsste der Dämon Arbeit verrichten, die der Wärme des Raums entzogen würde und so doch zu einem Energieverlust führte.

Diese Überlegung zeigt, dass es kein Perpetuum mobile geben kann.



Die Freie Enthalpie G

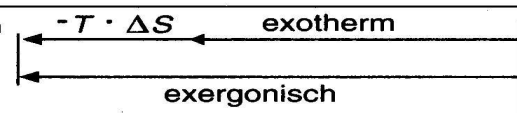
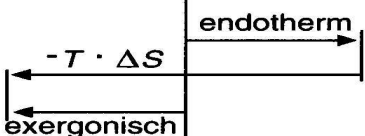
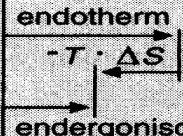
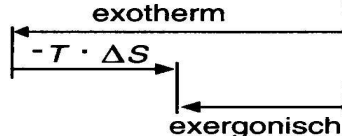
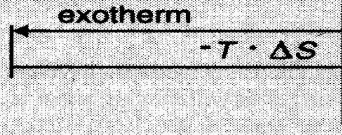
Der Amerikaner JOSIAH W. GIBBS verknüpfte 1871 Entropie S und Enthalpie H miteinander in der GIBBS-FUNKTION für die Freie Enthalpie: $G = H - T \cdot S$

Für die in Reaktionen interessante Änderung der Freien Enthalpie gilt bei isothermen ($T = \text{konst.}$) und isobaren ($p = \text{konst.}$) Bedingungen :

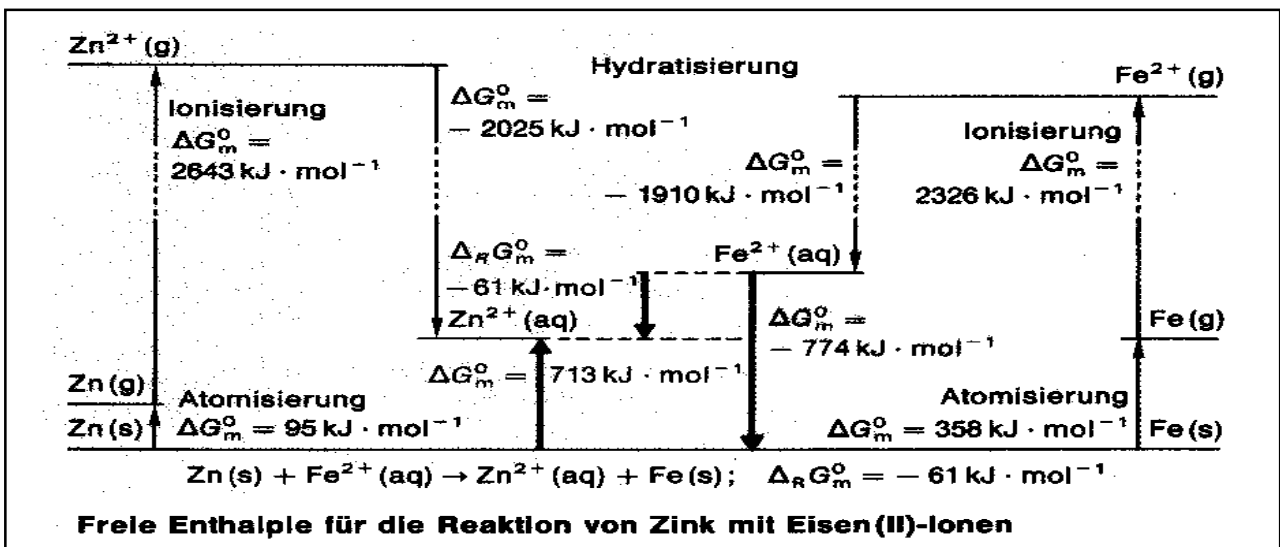
(7) $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ (GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung)

Reaktionen laufen stets freiwillig ab, wenn eine Abnahme der Freien Enthalpie vorliegt, also $\Delta G < 0$ (exergonisch). Ist die Reaktion endergonisch, $\Delta G > 0$, läuft die Reaktion nicht freiwillig ab.

Diese Übersicht stellt verschiedene denkbare Fälle nach der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung dar:

	ΔH	ΔS	T	ΔG	Reaktion
a) 	< 0	> 0	variabel	< 0	freiwillig
b) 	> 0	> 0	hoch	< 0	freiwillig
c) 	> 0	> 0	niedrig	> 0	unter Zwang
d) 	< 0	< 0	niedrig	< 0	freiwillig
e) 	< 0	< 0	hoch	> 0	unter Zwang

Auch die Freie Enthalpie lässt sich in einem Kreisschema betrachten, wobei die Differenz das Maß für die Reaktionsfähigkeit und auch die Reaktionsarbeit ist, die geleistet werden kann:



Die Entropie S die Enthalpie H und die Freie Enthalpie G sind extensive Zustandsgrößen wie die Innere Energie U.

Elektrische Arbeit W_{el} und Freie Enthalpie G

Die Änderung der Inneren Energie ΔU setzt sich aus der geleisteten Arbeit W und der Wärme Q zusammen: Die Arbeit kann man unterscheiden nach Volumenarbeit W_{vol} und elektrischer Arbeit W_{el} :

$$(1a) \quad \Delta U = Q + W_{vol} + W_{el}$$

Da die Volumenarbeit ja durch

$$W_{vol} = -p \cdot \Delta V \quad \text{ersetzt werden kann und da nach (3)}$$

$$\Delta U = \Delta H - p \cdot \Delta V \quad \text{gilt, kann man formulieren}$$

$$\Delta H - p \cdot \Delta V = Q - p \cdot \Delta V + W_{el} \quad , \text{ was sich kürzt auf}$$

$$(8) \quad \Delta H = Q + W_{el}$$

Im Idealfall verlaufen die Reaktionen reversibel² und die Wärme entspricht nach (5) der Entropieänderung

$$Q = T \cdot \Delta S \quad , \text{ wobei dies in obiger Gleichung (8) bedeutet}$$

$$\Delta H = T \cdot \Delta S + W_{el} \quad \text{im Vergleich mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (7) ergibt}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = (T \cdot \Delta S + W_{el}) - T \cdot \Delta S = W_{vol} + W_{el} - W_{vol}$$

$$(9) \quad \Delta G = W_{el}$$

Dies bedeutet, dass die Freie Reaktionsenthalpie der maximalen elektrischen Arbeit eines Systems entspricht. Dies setzt voraus, dass die Reaktion isobar und isotherm vollzogen wird und vor allem reversibel. Zugleich wird der innere Widerstand der Halbzellen ignoriert.

Nernst-Gleichung und das Massenwirkungsgesetz (MWG)

In einer Galvanischen Konzentrations-Zelle, also der Kombination zwei identischer Halbzellen, die sich nur in der Konzentration der Metallsalz-Lösung unterscheiden, streben die unterschiedlichen Konzentrationen einen Ausgleich an, den sie über die enge Elektrolyt-Brücke kaum durch osmotische Diffusion, sondern überwiegend nur über Redox-Reaktionen an den Elektroden, also elektrische Arbeit erreichen können. Fehlte die Trennung der Lösungen, würden sie sich einfach mischen und es entstünde keine elektrische Arbeit.

Dabei entspricht die elektrische Arbeit W_{el} exakt der osmotischen Arbeit W_{osm} bei der Wanderung der Ionen von der hohen zur niedrigeren Konzentrationshalbzelle.

$$(10) \quad W_{osm} = W_{el}$$

Die elektrische Arbeit lässt sich aus $W_{el} = U \cdot I \cdot t$, wobei $I \cdot t$ einer elektrischen Ladung Q_{el} entspricht. 1 Mol eines Ions mit der Ladung z benötigt gerade 96487 Coulomb, der Einheit der Ladung. Diese feste Größe ist die Faraday-Konstante $F = 96487 \text{ C/mol}$.

Mit der Faraday-Konstante und der Konvention, dass die Spannung als Potenzialdifferenz ΔE bezeichnet wird, lässt sich die elektrische Arbeit für eine bestimmte Stoffmenge n beschreiben als:

$$(11) \quad W_{el} = - \Delta E \cdot F \cdot z \cdot n$$

Das negative Vorzeichen zeigt an, dass diese Arbeit dem System verloren geht, weil es sie leistet.

Die osmotische Arbeit entspricht ganz der Volumenarbeit eines isobaren, isothermen Systems ($W_{vol} = -p \Delta V$).

$$(12) \quad W_{osm} = - \int_{V_1}^{V_2} p \, dV$$

² *Reversibel* bedeutet, dass das System ohne Energieverluste vom Ausgangszustand 1 in den Endzustand 2 und wieder zurück in den Ausgangszustand 1 gelangt, sodass also die geleistete Arbeit gerade ausreicht, den Ausgangszustand 1 wieder herzustellen. Die reversible Arbeit ist daher die maximal mögliche von einem System zu leistende Arbeit, denn es entstehen keine Verluste.

Nach der allgemeinen Gasgleichung $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ lässt sich p ersetzen durch $n \cdot R \cdot T \cdot 1/V$, wobei ΔV eine exponentielle Abnahme zwischen V_1 und V_2 bedeutet

$$(13) \quad W_{osm} = -R \cdot T \cdot n \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = -R \cdot T \cdot n \cdot [\ln V_2 - \ln V_1] = -R \cdot T \cdot n \cdot \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Das Verhältnis der Volumina ist umgekehrt proportional zum Verhältnis der Konzentrationen

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{\frac{n}{n}}{\frac{V_1}{n}} = \frac{c_2}{c_1} = \frac{c_1}{c_2} \quad \text{sodass in (13) Volumina durch Konzentration ersetzt werden können zu}$$

$$(14) \quad W_{osm} = -R \cdot T \cdot n \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}$$

Setzt man nach (10) osmotische und elektrische Arbeit gleich,

$$-\Delta E \cdot F \cdot z \cdot n = -R \cdot T \cdot n \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}$$

entsteht (15), wobei sich die Stoffmengenabhängigkeit aufhebt:

$$(15) \quad \Delta E = \frac{R \cdot T}{F \cdot z} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}$$

wobei c_1 mit der höheren Konzentration die Akzeptor- und c_2 mit der geringeren Konzentration die Donator-Halbzelle bildet.

Nach Vereinfachung ergibt sich für die konzentrationsabhängige Spannung des Galvanischen Elements:

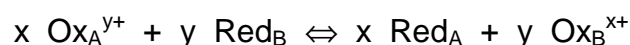
$$(16) \quad \Delta E = \frac{0,059 V}{z} \cdot \lg \frac{c_{Akzeptor}}{c_{Donator}}$$

Diese Formel berechnet nur die Potenzialdifferenz einer Konzentrations-Kette. Über die Standard-Redoxpotenziale E^0 kann man das konzentrationsabhängige Potenzial jeder Halbzelle einzeln berechnen:

$$(17) \quad \boxed{E = E^0 + \frac{0,059 V}{z} \cdot \lg \frac{c_{oxidierteForm}}{c_{reduzierteForm}}} \quad \text{„Nernst-Gleichung“}$$

Das Massenwirkungsgesetz und die Freie Enthalpie

Ausgehend von der Gleichgewichtsreaktion



können die beiden folgenden Nernstgleichungen aufgestellt werden:

$$E_{Akzeptor} (\text{Red}_A / \text{Ox}_A^{y+}) = E^0 (\text{Red}_A / \text{Ox}_A^{y+}) + \frac{R \cdot T}{F \cdot x \cdot y} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}_A^{y+}]^x}{[\text{Red}_A]^x}$$

$$E_{Donator} (\text{Red}_B / \text{Ox}_B^{x+}) = E^0 (\text{Red}_B / \text{Ox}_B^{x+}) + \frac{R \cdot T}{F \cdot x \cdot y} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}_B^{x+}]^y}{[\text{Red}_B]^y}$$

Im Gleichgewicht gilt $\Delta E = 0$, d.h. zwischen Edukten und Produkten gibt es keinen feststellbaren Stoffumsatz mehr. Das bedeutet

$$E_{\text{Akzeptor}} = E_{\text{Donator}}$$

$$E_{\text{Akzeptor}}(\text{Red}_A / \text{Ox}_A^{y+}) = E^0(\text{Red}_A / \text{Ox}_A^{y+}) + \frac{R * T}{F * x * y} * \ln \frac{[\text{Ox}_A^{y+}]^x}{[\text{Red}_A]^x} =$$

$$E_{\text{Donator}}(\text{Red}_B / \text{Ox}_B^{x+}) = E^0(\text{Red}_B / \text{Ox}_B^{x+}) + \frac{R * T}{F * x * y} * \ln \frac{[\text{Ox}_B^{x+}]^y}{[\text{Red}_B]^y}$$

vereinfacht man diese Gleichung, so gelangt man zu:

$$E_{\text{Akzeptor}}^0 - E_{\text{Donator}}^0 = \Delta E^0 = \frac{R * T}{F * x * y} * \ln \frac{[\text{Ox}_B^{x+}]^y * [\text{Red}_A]^x}{[\text{Red}_B]^y * [\text{Ox}_A^{y+}]^x}, \text{ wobei der Quotient der}$$

Konzentrationen genau dem Gleichgewichtsquotienten K entspricht, also vereinfacht werden kann auf

$$(18) \quad \Delta E^0 = \frac{R * T}{F * x * y} * \ln K, \text{ wobei } x * y = z, \text{ also die Ladungsaustauschzahl ergibt}$$

Für die Freie Enthalpie einer Reaktion gilt eine ganz ähnliche quantitative Beziehung wie für das Nernst-Potential:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R * T * \ln \frac{[\text{Ox}_B^{x+}]^y * [\text{Red}_A]^x}{[\text{Red}_B]^y * [\text{Ox}_A^{y+}]^x}$$

Betrachtet man nun dieses System in seinem Gleichgewicht, so wird der Quotient zur Gleichgewichtskonstanten K. Zugleich findet trotz molekularer Umsätze kein messbarer Stoffumsatz und damit auch keine Reaktionsarbeit mehr statt, womit $\Delta G = 0$ sein muss. Damit vereinfacht sich die Gleichung im Gleichgewicht auf:

$$(19) \quad \Delta G^0 = -R * T * \ln K$$

Zusammen mit (18) lässt sich dann folgende Beziehung zwischen Normalpotential, Gleichgewicht und Freier Enthalpie herstellen:

$$(15) \quad \boxed{\Delta G^0 = -R * T * \ln K = -x * y * F * \Delta E^0}$$

Nach (9) und (10) entspricht dies der elektrischen Arbeit, die ein Galvanisches Element leisten kann.