

3. Thermodynamik

3.1. Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Bei einer chemischen Reaktion werden **Edukte** zu **Produkten** umgesetzt und außerdem **Energie** mit der Umgebung ausgetauscht: Edukte \rightleftharpoons Produkte + Energie. Bei den meisten chemischen Reaktionen in **Natur** und **Technik** ist aber vor allem die **nutzbare Energie** von Interesse, während die Produkte z.B. in Form von Ausscheidungen, Abgasen oder entladenen Batterien eher unerwünscht sind. Auch in der **Chemie** ist die bei einer Reaktion freigesetzte Energie eine wichtige Größe, denn sie war ja vorher in den Edukten gespeichert und erlaubt daher Rückschlüsse auf die **Struktur und Bindungsverhältnisse** der beteiligten Stoffe.

Übungen: Aufgaben zur Thermodynamik Nr. 1 – 3, Bildungsenthalpie von Eisensulfid

3.1.1. System und Umgebung

Offene, geschlossene und abgeschlossene Systeme

Will man untersuchen, welche Stoffe und Energieformen ein System mit seiner Umgebung austauscht, muss man vorher festlegen, wo die Grenze zwischen System und Umgebung liegen soll.

- Ein **System** ist begrenzter Teil des Universums, z.B. die Erde, der Mensch, offene oder geschlossene Reaktionsgefäße oder eine Zelle.
- **Offene Systeme** können Stoffe und Energie mit der Umgebung austauschen, z.B. ein Mensch oder offene Reaktionsgefäße
- **Geschlossene Systeme**, können nur Energie mit der Umgebung austauschen, z.B. die Erde oder geschlossene Reaktionsgefäße
- **Abgeschlossene oder isolierte Systeme** können weder Energie noch Stoffe mit der Umgebung austauschen. z.B. geschlossene und wärmeisolierte Reaktionsgefäße (Kalorimeter)

Übungen: Aufgaben zur Thermodynamik Nr. 4

3.1.2. Zustandsgrößen

Äußere und innere Energie

Die bei einer exothermen chemischen Reaktion an die Umgebung abgegebene Energie kommt dadurch zustande, dass die **innere Energie U** der Edukte größer ist als die der Produkte. Die innere Energie eines Systems wird durch die **Wechselwirkung seiner Teilchen untereinander** bestimmt. Die wichtigsten Anteile sind

- die **innere kinetische Energie** infolge der ungeordneten Teilchenbewegung in Bezug auf den Systemschwerpunkt.
- eine **innere potentielle Energie (Bindungsenergie)** infolge der **elektrostatischen Kraft** zwischen Protonen und Elektronen.
- eine **innere potentielle Energie (Kernenergie)** infolge der **schwachen Kernkraft** zwischen Protonen und Neutronen in den Atomkernen.

Dagegen wird die **äußere Energie E** eines Systems durch die **Wechselwirkung seiner Teilchen mit der Umgebung** bestimmt. Dazu gehören vor allem

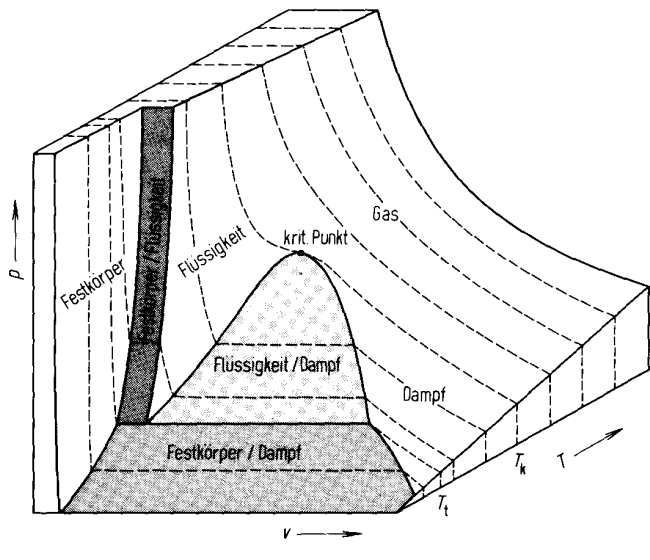
- die **äußere kinetische Energie** infolge der geordneten Teilchenbewegung bzw. der Bewegung des Systemschwerpunktes in Bezug auf das Inertialsystem der Erde
- eine **äußere potentielle Energie (Gravitationsenergie)** infolge der Lage seines Schwerpunktes im Gravitationsfeld der Erde.

Zustandsgrößen beschreiben den Zustand eines Systems im **statischen Gleichgewicht** unabhängig von seiner Vorgeschichte.

- **Intensive** Größen wie z.B. **Temperatur T** und **Druck p** sind **unabhängig von der Stoffmenge**.
- **Extensive** Größen wie die **innere Energie U** und das **Volumen V** hängen von der Stoffmenge ab und werden daher in der Regel auf 1 Mol Teilchen bezogen:

Der Zustand einer Stoffportion wird durch zwei Zustandsgrößen schon eindeutig festgelegt. Sind z.B. Volumen V und Temperatur T für 1 Mol eines Stoffes bekannt, so lässt sich z.B. der Druck p mit Hilfe von **Zustandsgleichungen** oder **Zustandsdiagrammen** eindeutig bestimmen.

In der Abbildung rechts ist das **Zustandsdiagramm** eines einatomigen Stoffes dargestellt. Zu jedem durch die Kombination aus V und T festgelegten Zustand lässt sich p als Höhe über dem Punkt ($V | T$) eindeutig bestimmen. Linien gleicher Temperatur (**Isothermen**) sind gestrichelt eingezeichnet. Ein weiteres Beispiel ist die **Zustandsgleichung idealer Gase** $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ (siehe 3.1.5.), mit deren Hilfe man jede der drei Größen p , V und T aus den beiden anderen berechnen kann.



Übungen: Aufgaben zur Thermodynamik Nr. 5 und 6

3.1.3. Austauschgrößen

Austauschgrößen beschreiben den Energieaustausch zwischen System und Umgebung. Dieser Austausch kann aber nur stattfinden, wenn sich System und Umgebung **nicht im Gleichgewicht** befinden.

- **Wärme Q (Quantité chaleureuse)** = $m \cdot c \cdot \Delta T$ wird ausgetauscht, wenn ein System mit der **Masse m** und der **spezifischen Wärmekapazität c** seine **Temperatur** um ΔT ändert. Dabei werden die Teilchen des Systems in **ungeordnete** Bewegung versetzt.
- **Arbeit W (Work)** = $F \cdot \Delta s$ wird verrichtet, wenn Teile des Systems mit der **Kraft F** um die **Strecke Δs** bewegt werden. Dabei werden die Teilchen des Systems in **geordnete** Bewegung versetzt

Wärme wird nur ausgetauscht, wenn System und Umgebung **unterschiedliche Temperaturen** besitzen. **Arbeit** wird nur verrichtet, wenn System und Umgebung **unterschiedliche Kräfte bzw. Drücke** auf einen (geladenen oder ungeladenen) Körper ausüben. Wenn sich System und Umgebung im statischen Gleichgewicht befinden, findet kein Energieaustausch statt. **Wärme und Arbeit lassen sich daher im Allgemeinen nicht aus Zustandsgrößen berechnen.** Nur im hypothetischen Grenzfall von unendlich langsam ablaufenden, stets umkehrbaren (**reversiblen**, siehe 3.4.5.) **Zustandsänderungen**, bei der Druck und Temperatur in System und Umgebung ständig **zum Ausgleich** gebracht werden, sind die reversible (und damit minimale) ausgetauschte Wärme und die reversible (und damit maximale Arbeit) Zustandsgrößen. Die **reversible Wärme** dient dann zur Definition der **Entropie S** (siehe 3.5.1.) während die **reversible Arbeit** durch die **freie Enthalpie G** (siehe 3.7.1.) zum Ausdruck gebracht wird.

3.1.4. Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Aus jahrhunderte langer Erfahrung weiß man, dass die Energie ebenso wie die Masse eine **Erhaltungsgröße** ist, d.h., es ist bisher nicht gelungen, eine Maschine zu bauen, mit der Energie oder Masse aus dem Nichts erzeugt werden könnte. (**Perpetuum mobile 1. Art**) Die ist die Aussage des **Energieerhaltungssatzes (1. Hauptsatz der Thermodynamik)**. Der Energieerhaltungssatz ist ein reiner **Erfahrungssatz**, der sich nicht mathematisch herleiten lässt. Die Energie, die eine Batterie oder ein Verbrennungsmotor an die Umgebung abgeben, muss also als innere Energie U vorher im System gespeichert worden sein.

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik für geschlossene Systeme

In einem **geschlossenen System** ist die Änderung ΔU der inneren Energie des Systems gleich der mit der Umgebung ausgetauschten Wärme Q und Arbeit W : $\Delta U = Q + W$

Vorzeichenkonvention bei Austauschgrößen

Die Vorzeichen bei Austauschgrößen beziehen sich auf das System: $-$ bedeutet Abgabe, $+$ bedeutet Aufnahme.

Beispiel: Bei einer exothermen Reaktion erwärmt sich die Umgebung mit der Wärmekapazität C um $\Delta T > 0$. Dann ist

- $\Delta U < 0$, weil sich die innere Energie **des Systems verringert**
- $-Q = C \cdot \Delta T > 0$ die von der **Umgebung aufgenommene** Wärme
- $Q = -C \cdot \Delta T < 0$ die vom **System abgegebene** Wärme

Übungen: Aufgaben zur Thermodynamik Nr. 7

3.1.5. Robert von Mayer

Mayer wird im Jahr 1815 in Heilbronn als Sohn eines Apothekers geboren und studiert nach dem Abitur an der **Universität Tübingen** von 1832 bis 1837 **Medizin**. Zwischen 1837 und 1838 ist er wegen der Teilnahme an einer unerlaubten unpolitischen Studentenverbindung und „unbefugten Besuchs eines Museumsballs in unschicklicher Kleidung“ ein Jahr von der Universität **suspendiert**. Nach einem Aufenthalt in Paris (1839/40) läßt er sich 1840 als **Schiffsarzt** auf einem holländischen Dreimaster mit dem Namen **Java** für eine Reise nach **Batavia** anheuern. Obwohl er sich bis zum Antritt dieser Reise kaum für physikalische Erscheinungen interessiert hat, regen ihn nun die Beobachtung, **dass sturmgepeitschte Wogen wärmer sind als die ruhige See**, zum tiefen Nachdenken über die Gesetze der Natur an, insbesondere über die **Umwandelbarkeit von mechanischer Energie und Wärme**.

1841 läßt er sich in Heilbronn nieder, wird zum Oberamtswundarzt gewählt und heiratet im Jahr darauf. Sein erster Versuch einer wissenschaftlichen Veröffentlichung mit dem Titel „Erhaltungssatz der Kraft“ (gemeint war Energie) scheitert, da er fundamentale physikalische Irrtümer enthält. 1842 hat er mit dem Aufsatz „Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur“ mehr Erfolg. **Wenn Bewegungsenergie sich in Wärmeenergie verwandelt, müsste Wasser durch Schütteln oder Rühren zu erwärmen sein**. Mayer kann nicht nur diesen Nachweis führen, sondern bestimmt auch den quantitativen Faktor der Umwandlung, das **mechanische Wärmeäquivalent** mit dem Zahlenwert $425 \text{ kpm} = 1 \text{ kcal}$. Diese Relation besagt, dass Arbeit und Wärme einander äquivalent sind und „als verschiedene Energieformen in dem oben genannten, immer gleichen Verhältnis, ineinander übergeführt werden können“. Dieser Satz wird als **erster Hauptsatz der Wärmelehre** bezeichnet und ist der Vorreiter des allgemeinen **Energieerhaltungssatzes**, den **Hermann von Helmholtz** 1847 formulierte.

Mayer ist sich der großen Bedeutung seiner Entdeckung bewusst, aber sein Unvermögen, sich wissenschaftlich auszudrücken, sein Hang zu Spekulationen und seine bekennerrhafte Religiosität bringen ihn um den gewünschten Ruf als Wissenschaftler. Zeitgenössischen Physiker wie **Hermann von Helmholtz** und **James Prescott Joule** (dieser war allerdings selbst von Beruf **Bierbrauer!**) lehnen seinen Energieerhaltungssatz zunächst ab und bezweifelten Mayers Qualifikation in physikalischen Fragen.

Nachdem 1848 zwei seiner Kinder kurz hintereinander sterben, sind Mayers Nerven vollends zerrüttet. Er macht am 18. Mai 1850 einen Selbstmordversuch und wird in ein Sanatorium, die Kennenburg in **Esslingen**, eingewiesen. Nach seiner Entlassung ist er ein gebrochener Mann und wagt sich erst 1860 zaghaft wieder an die Öffentlichkeit. Jedoch ist in der Zwischenzeit sein wissenschaftlicher Ruhm gewachsen und gipfelt im Jahr 1871 in der Verleihung der **Copley-Medaille** der Royal Society. Diese damals höchste Auszeichnung naturwissenschaftlicher Leistungen wurde im Gegensatz zum heute begehrten **Nobelpreis** jedes Jahr nur an einen **einzigsten Naturwissenschaftler** vergeben. So erhält er eine späte Würdigung seiner Leistung, wengleich er sich ihrer nicht mehr recht erfreuen kann. Sein Schaffensdrang ist dahin. Er bleibt im häuslichen Bereich, widmet seine letzten Jahre dem Arztberuf und stirbt 1878 im Alter von 63 Jahren.



Übungen: Aufgaben zur Thermodynamik Nr. 8