

### 3.3. Die Enthalpie

#### 3.3.1. Die Volumenarbeit

Arbeit  $W = F \cdot \Delta s$  wird verrichtet, wenn **makroskopische Körper** der Umgebung mit der **konstanten Kraft  $F$**  um die **Strecke  $\Delta s$**  bewegt werden. Dehnt sich ein System **langsam** und bei **konstanten Druck  $p$**  um das Volumenelement  $\Delta V$  aus, so verrichtet es an der Umgebung die **Volumenarbeit  $W_{\text{vol}} = F \cdot \Delta s = p \cdot A \cdot \Delta s = p \cdot \Delta V$** . Im **p-V-Diagramm** entspricht die Volumenarbeit der **Fläche** eines Rechtecks mit der Höhe  $p$  und der Breite  $\Delta V$ . Ändert sich der Druck  $p(v)$  in Abhängigkeit vom Volumen  $V$ , so geht man zu infinitesimal kleinen Volumenelementen  $dV$  über und summiert die entsprechenden Rechteckflächen in einem **Integral**:

$$W_{\text{vol}} = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV . \text{ Das p-V-Diagramm ist eine Seitenansicht des}$$

p-V-T-Diagramms (siehe 3.2.3.) in Richtung der Temperaturachse. Man kann auch hier vier Arten von Zustandsänderungen unterscheiden:

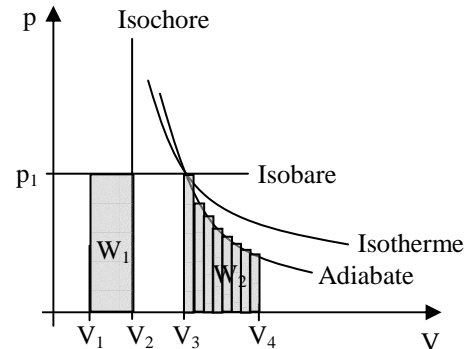
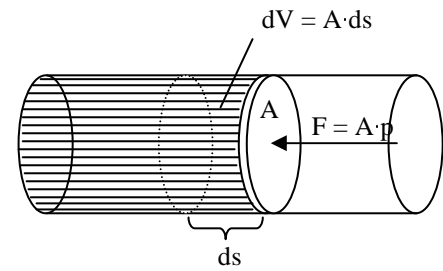
- **Isobaren** sind waagrechte Linien konstanten Drucks ( $\Delta p = 0$ )
- **Isochoren** sind senkrechte Linien konstanten Volumens ( $\Delta V = 0$ )
- **Isothermen** sind hyperbelförmige Linien konstanter Temperatur ( $\Delta T = 0$ , siehe 3.4.5.)
- **Adiabaten** sind ebenfalls hyperbelförmige, aber steilere Linien für Zustandsänderungen ohne Wärmeaustausch ( $Q = 0$ , siehe 3.8.1.)

Die Berechnung der Volumenarbeit aus den Zustandsgrößen  $p$  und  $V$  ist allerdings nur im Grenzfall der **unendlich langsamen Zustandsänderung** exakt möglich, bei der **Innendruck und Außendruck ausgeglichen** sind. Eine wirkliche Zustandsänderung kann aber nur stattfinden, wenn die Drücke innen und außen verschieden sind. Z.B. wird ein Kolben nur dann nach außen gedrückt, wenn der Innendruck  $p_i$  größer ist als der Außendruck  $p_a$ . Dann ist aber die vom System geleistete Arbeit  $p_i \cdot \Delta V$  entsprechend größer als die an der Umgebung tatsächlich verrichtete Arbeit  $p_a \cdot \Delta V$ . Die Differenz  $(p_i - p_a) \cdot \Delta V$  geht als **Wärme** verloren. (siehe 3.4.3.)

Übungen: Aufgaben zur Thermodynamik Nr. 12 - 15

#### 3.3.2. Die Wärme

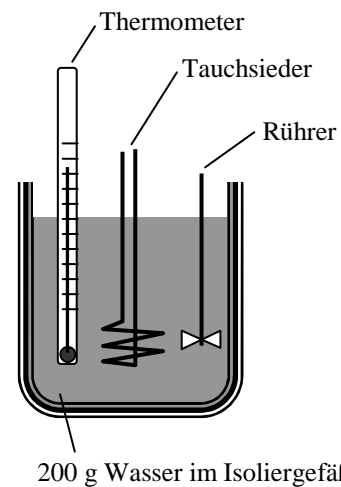
Die von einem System abgegebene oder aufgenommene Wärme lässt sich mit einem geeigneten Umgebungssystem, dem **Kalorimeter**, bestimmen. Es besteht aus einer genau bestimmten Menge **Wasser** mit **Thermometer** und **Rührer** in einem **Isoliergefäß**. Um das Wärmehaufnahmevermögen (die **Wärmekapazität**) des Kalorimeters zu bestimmen, misst man die Zeit  $t$ , die man benötigt, um mit einem elektrische Tauchsieder bei der Spannung  $U$  und der Stromstärke  $I$  eine Erwärmung von  $\Delta T = 1 \text{ K}$  zu bewirken. Die vom Tauchsieder an das Kalorimeter abgegebene Wärme ist dann (annähernd) gleich der **elektrische Arbeit  $Q = E_{\text{el}} = U \cdot I \cdot t$** . Bei größeren Kalorimetern und im Temperaturbereich von ca.  $10 - 80^\circ\text{C}$  stellt man fest, dass die aufgenommene Wärme ziemlich genau proportional zur Masse  $m$  des eingefüllten Wassers ist:  $Q = c \cdot m \cdot \Delta T$  mit der **spezifischen Wärmekapazität des Wassers  $c = 4,18 \text{ J/g} \cdot \text{K}$**



Im Diagramm oben sind die Volumenarbeit  $W_1 = p \Delta V = p_1(V_2 - V_1)$  bei einer **isobaren** Zustandsänderung und die Volumenarbeit

$$W_2 = \int_{V_3}^{V_4} p(V) dV \text{ bei einer } \mathbf{adiabatischen}$$

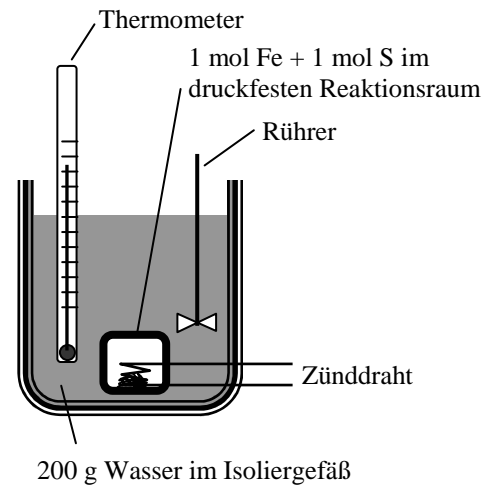
Zustandsänderung schraffiert.



Bestimmung der Wärmekapazität von 200 g Wasser mit dem Tauchsieder

### 3.3.3. Bestimmung von Reaktionswärmern

Um die bei der Reaktion von 1 Mol Formelumsatz freigesetzte **Reaktionswärme** zu bestimmen, ersetzt man den Tauchsieder durch eine **geschlossene Reaktionskammer**, füllt sie mit jeweils 1 Mol Formelumsatz Edukten und startet die Reaktion mit Hilfe eines Zünddrahtes. Man erhält aus der gemessenen Temperaturdifferenz  $\Delta T$  die **molare isochore** ( $\Delta V = 0$ ) **Reaktionswärme**  $Q_V = c \cdot m \cdot \Delta T$ . Wegen  $\Delta V = 0$  kann keine **Volumenarbeit** geleistet werden, so dass man damit auch die **molare Reaktionsenergie**  $\Delta U = Q_V$  bestimmt hat. Diese Anordnung nennt man **Kalorimeterbombe**, da sie sehr druckfest konstruiert sein muss.



Bestimmung der molaren isochoren Reaktionswärme  $Q_V = \text{molare Reaktionsenergie } \Delta U$  für  $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$  in einer Kalorimeterbombe

### 3.3.4. Die Enthalpie

Praktisch werden aber die wenigsten Reaktionen in einem geschlossenen Raum vollständig ablaufen: Solange die Produkte nicht abgeführt werden, verschiebt sich das Gleichgewicht schnell zur Eduktseite und die Reaktion kommt zum Stillstand. Insbesondere bei **Verbrennungsreaktionen** mit gasförmigen Edukten und Produkten wird man nur dann eine vollständige Umsetzung erreichen, wenn die Edukte **kontinuierlich und im Überschuss** zugeführt und die Produkte entsprechend abgeführt werden. Die Wärme der gasförmigen Produkte muss dann mittels einer **Kühlschleife** möglichst vollständig auf das Wasser übertragen werden. Die **Volumenarbeit** der sich ausdehnenden Abgase an der umgebenden Luft kann mit diesem einfachen **Verbrennungskalorimeter** allerdings nicht direkt bestimmt werden. Man misst nur die **molare isobare** ( $\Delta p = 0$ ) **Reaktionswärme**  $Q_p = \Delta U - W_{\text{vol}} = \Delta U + p\Delta V$ .

Um diese einfach und schnell zu bestimmenden molaren isobaren Reaktionswärmern auf einzelne Edukte zurückführen und damit praktisch nutzen zu können, definiert man eine **Zustandsgröße**, deren Änderung genau dieser molaren isobaren Reaktionswärme entspricht:

Die **Enthalpie** (von griech.  $\theta\alpha\lambda\pi\omicron\zeta$  = Wärme bzw. engl. Heat content)  $H = U + p \cdot V$ .

Die Änderung der Enthalpie ist dann (siehe rechts)

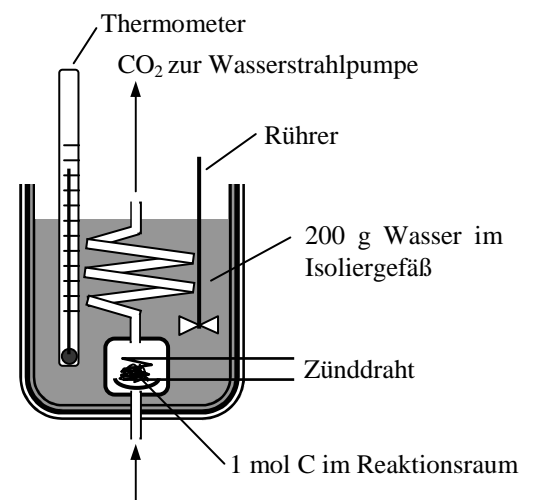
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(p \cdot V) = \Delta U + p\Delta V + V\Delta p + \Delta p\Delta V,$$

was sich für  $\Delta p = 0$  vereinfacht zu

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

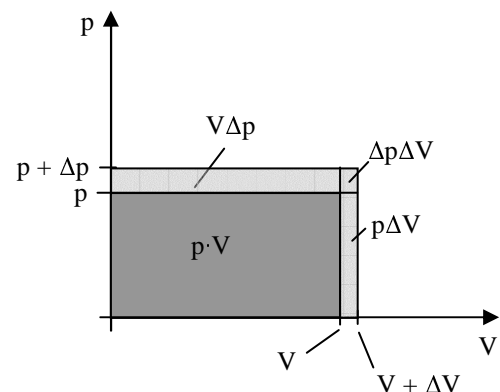
In einem einfachen Verbrennungskalorimeter misst man also **molare Reaktionsenthalpien** = **molare Reaktionsenergie** – **Volumenarbeit**.

Übungen: Aufgaben zur Thermodynamik Nr. 16



$\text{O}_2$  im Überschuss aus der Sauerstoffflasche

Bestimmung der molaren isobaren Reaktionswärme  $Q_p = \text{molare Reaktionsenthalpie } \Delta H$  für  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  in einem Verbrennungskalorimeter.



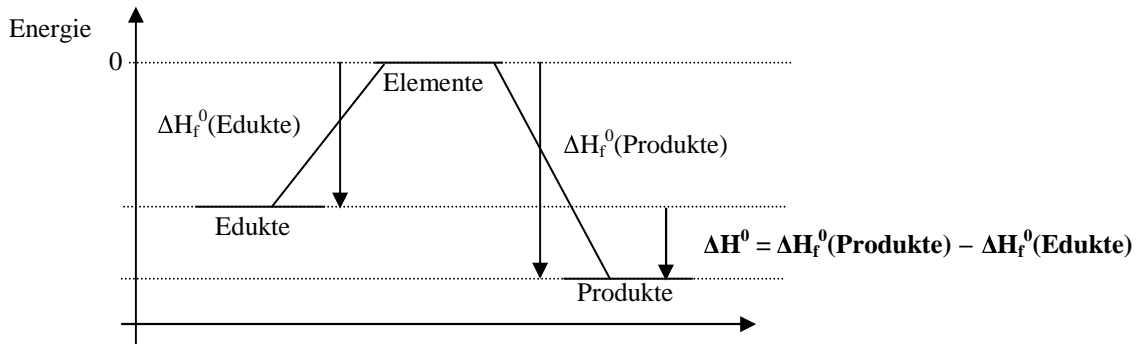
### 3.3.5. Bestimmung von molaren Reaktionsenthalpien aus Tabellenwerten

#### Definitionen für die Berechnung von Reaktionswärmern

- **molare Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H^0$**  = molare Reaktionsenthalpie  $\Delta H$ , wenn sowohl zu Beginn als auch nach Beendigung **Standardbedingungen** ( $T = 298 \text{ K}$  und  $p = 1013 \text{ mbar}$ ) herrschen
- **molare Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_f^0$**  einer Verbindung = **molare Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H^0$**  für die Herstellung von 1 mol dieser Verbindung aus den Elementen
- **Elemente** und das  **$\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion** erhalten aus praktischen Gründen die Enthalpie  $H = 0$  (vgl. Festlegung der Meereshöhe  $\text{NN} = 0$ )

#### Berechnung von Standardreaktionsenthalpien aus Standardbildungsenthalpien

Da die Enthalpie als **Zustandsgröße** unabhängig vom Reaktionsweg ist (**Satz von Hess**), lassen sich Standardreaktionsenthalpien  $\Delta H^0$  mit Hilfe der Standardbildungsenthalpien  $\Delta H_f^0$  für Edukte und Produkte, die sich in Tabellen finden.



#### Beispiel:

Berechnung der molaren Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H^0$  für die Verbrennung von Propan: Nach der Reaktionsgleichung  $\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$  ist  $\Delta H^0 = 3 \cdot \Delta H_f^0(\text{CO}_2) + 4 \cdot \Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^0(\text{C}_3\text{H}_8) - 5 \Delta H_f^0(\text{O}_2) = 3 \cdot (-393) + 4 \cdot (-286) - (-104) - 5 \cdot 0 \text{ kJ/mol} = -2323 \text{ kJ/mol}$

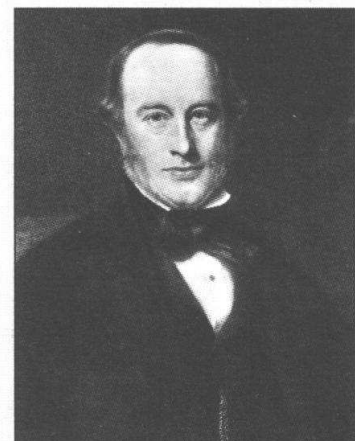
#### Standardbildungsenthalpien von Ionen

Standardbildungsreaktionen einzelner Ionen lassen sich nicht bestimmen, da bei Ionenreaktionen immer mindestens zwei (positiv und negativ geladene) Ionensorten entstehen. Man setzt daher  $\Delta H_f^0(\text{H}^+ \text{aq}) = 0$  und kann dann ausgehend von Säure-Base-Reaktionen die Standardbildungsenthalpien aller anderen Ionen ableiten.

Übungen: Aufgaben zur Thermodynamik Nr. 17 - 19

### 3.3.6. James Prescott Joule

James Prescott Joule wird im Jahr 1818 als dritter Sohn eines reichen Brauereibesitzers geboren und bekommt zunächst **Privatunterricht** im Hause seiner Eltern. Ab 1834 nimmt Joule bei **John Dalton** Privatunterricht in Mathematik, bis dieser nach einem Schlaganfall die Unterrichtstätigkeit aufgeben muss. Später übernimmt und betreibt Joule die väterliche **Brauerei** zusammen mit seinem Bruder bis zum Verkauf des Betriebes im Jahr 1854. Die Naturwissenschaften sind ein **Hobby**, das er aus den Einkünften der Brauerei finanziert. Besondere Faszination übt der **elektrische Strom** auf ihn aus, dessen Wirkung, er an sich selber, seinem Bruder und den Bediensteten des Hauses praktisch erprobt. Unter Anderem plant er die Umstellung der Rühr- und Pumpwerke der Brauerei von Dampftriebe auf die gerade von **Siemens** neu entwickelten **Elektromotoren**. Ab 1840 widmet er sich Untersuchungen über die Wärmewirkungen des Stroms und formuliert das **Joulesche Gesetz**, nach dem die Wärme proportional dem Produkt aus dem Quadrat der Stromstärke und dem Widerstand des Stromkreises ist.



Ebenso wie **Robert Mayer** findet auch Joule die Anerkennung der etablierten Wissenschaftler erst infolge der Ergebnisse **äußerst exakt durchgeführter Experimente**, bei denen er Temperaturen angeblich bis auf  $1/200$  Grad (!) genau bestimmen kann. In diesen Experimenten zeigt er die Umwandlung von **elektrischer, mechanischer** (siehe Rührwerk in der Abbildung) und **Volumenarbeit in Wärme**. Den wissenschaftlichen Durchbruch erzielt er mit einem **öffentlich vorgeführten Versuch**, in dem ein Gewicht über eine Rolle das rechts gezeigte Rührwerk antreibt und so den Inhalt des Glases erwärmt.



Joule erkennt auch die Umwandlung von chemischer (innerer) Energie in elektrische Energie beim Betrieb der neu entwickelten **Batterie**.

Unter dem Einfluss der **Atomvorstellung** seines Lehrers **Dalton** entwickelt Joule eine mikroskopische Vorstellung der Wärme als **Rotation** der kleinsten Teilchen. Er löst sich damit von der bis dahin verbreiteten Vorstellung eines unsichtbaren und masselosen **Wärmestoffs**, der für die Wärmeübertragung als notwendig gesehen wird.

1852 zeigt er zusammen mit **William Thomson (Lord Kelvin)** dass sich ein Gas bei Ausdehnung im Vakuum abkühlt, obwohl es keinerlei Arbeit dabei verrichtet. Dieser **Joule-Thomson-Effekt** ist ein Beweis für die Annahme, dass die innere Energie eines realen Gases nicht nur durch die ungeordnete Teilchenbewegung, sondern auch durch die **Kräfte zwischen den Gasmolekülen** bestimmt wird. Anwendung findet der Satz bei der **Gasverflüssigung** und in der **Kältetechnik**. Im Jahr 1870 erhält er (ein Jahr vor **Robert von Mayer**) die **Copley-Medaille** der Royal Society. Von 1872 an plagten ihn gesundheitliche Probleme. Als er in späteren Jahren in finanzielle Schwierigkeiten gerät, gewährt ihm die englische **Königin Victoria** ab 1878 eine Pension von 200 Pfund pro Jahr. Er stirbt 1889 im Alter von 71 Jahren.

*Übungen: Aufgaben zur Thermodynamik Nr. 20 - 22*