

Thermodynamik I

Prof. Dr. Dr. h.c. Thomas M. Klapötke

14. Oktober 2026

Anorganische Experimentalchemie



ppt – Vorlesungs-Folien

- <https://acvorl.cup.uni-muenchen.de>
- Anorganische Experimentalchemie (AC-1)
- **username: acvorl**
password: fim!rim05



Hier stehen die aktuellen Infos zur Übung und Klausur:

<https://www.cup.lmu.de/ac/stierstorfer/ubungen-zur-experimentalchemie/>



AC-1-Fragestunde

Dr. Magdalena Rusan

Dienstag 11.00 – 12.00

BUT-D0.001



<https://videoonline.edu.lmu.de/de/wintersemester-2020-2021/12087>



Unter einem bestimmten Zustand der Materie verstehen wir in der chemischen Thermodynamik ihre augenblickliche, durch makroskopische Größen, die sogenannten Zustandsgrößen (z. B. Volumen, Druck, Temperatur) beschreibbare Beschaffenheit.

Der strukturelle Aufbau der Materie ist für die chemische Thermodynamik uninteressant. Es spielt nicht einmal eine Rolle, ob sie kontinuierlich oder diskontinuierlich, d. h. aus individuellen Teilchen aufgebaut ist.



Thermochemie

Untersuchung der **Wärmemengen**, die bei chemischen Prozessen umgesetzt werden.

Energiemaße

Kraft: Masse * Beschleunigung $F = m * a$ ($1\text{N} = 1\text{kg} * \text{m}/\text{s}^2$)

Arbeit: Kraft * Weglänge $W = F * s$ ($1\text{J} = 1\text{N} * \text{m} = 1\text{kg} * \text{m}^2/\text{s}^2$)

Energie: Fähigkeit, Arbeit zu leisten (in Joule)

Ein Maß für die Energie ist die Arbeit, die mit ihr geleistet werden kann.

1. Hauptsatz der Thermodynamik

Die von einem geschlossenen System mit seiner Umwelt ausgetauschte Summe von Arbeit (W) und Wärme (Q) ist gleich der Änderung der Inneren Energie (U) des Systems.

$$\Delta U = W + Q$$

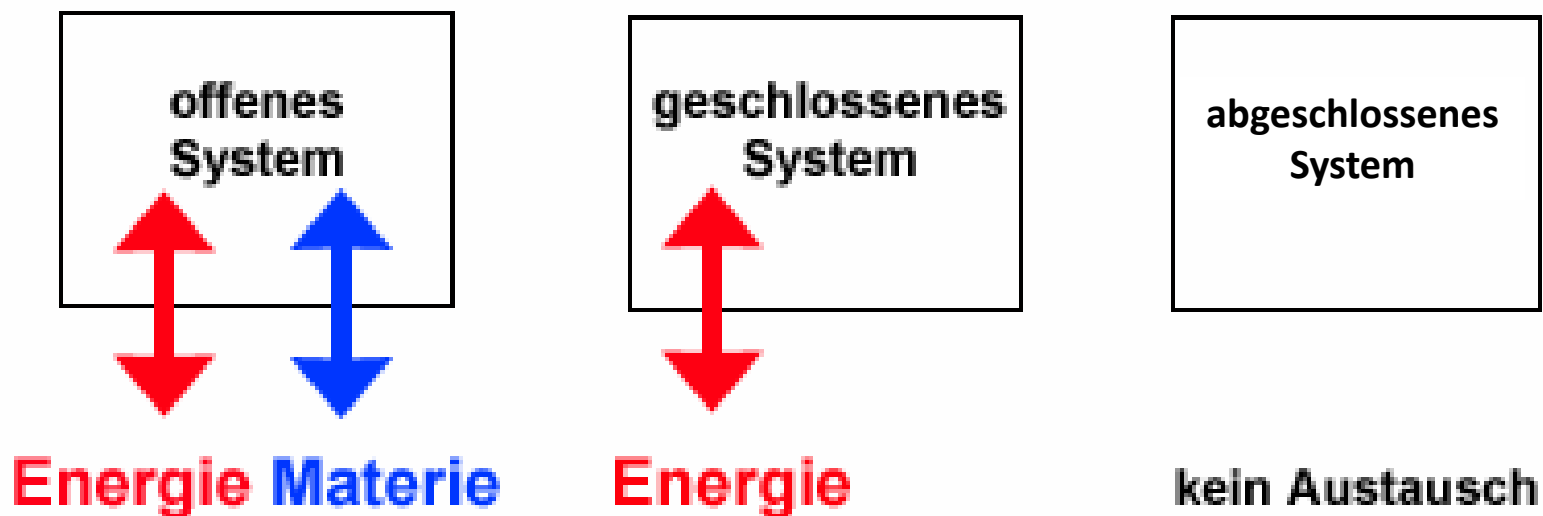
$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -p\Delta V$$

$$(i) V = \text{const.} \quad \Delta U = Q_v$$

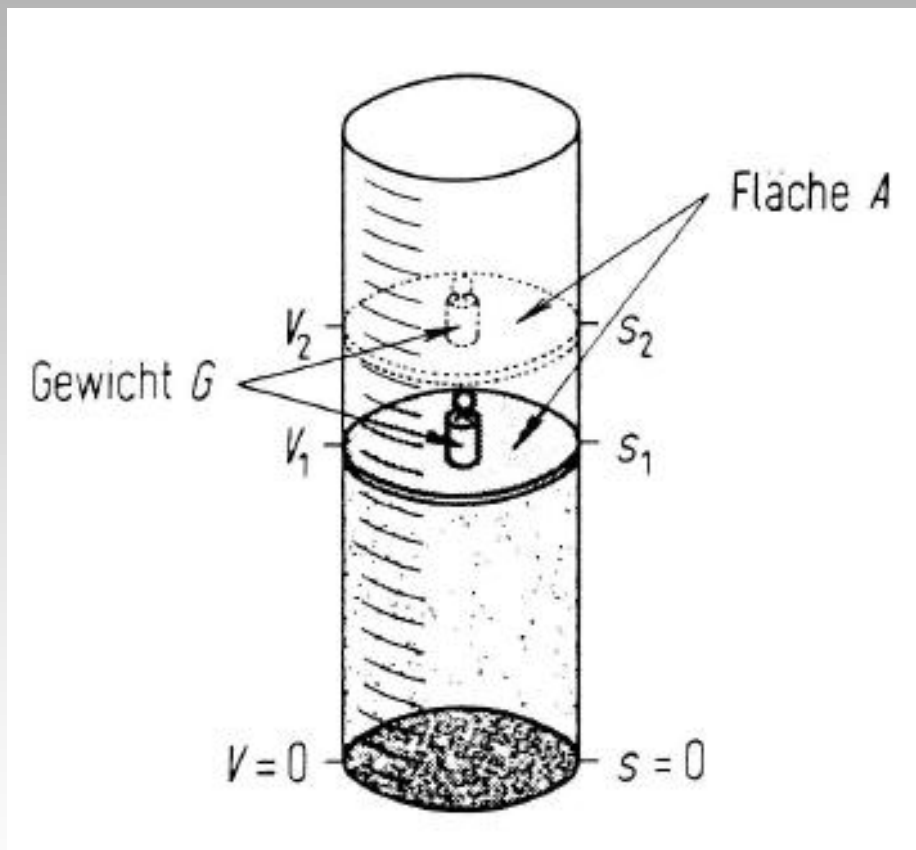
$$(ii) p = \text{const.} \quad \Delta U = Q_p - p\Delta V$$

$$H = U + pV$$

Thermodynamische Systeme



Volumenarbeit



Volumenarbeit: Arbeit, die geleistet wird, wenn ein Volumen um einen Betrag ΔV bei einem Druck p verändert wird.

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

$$p = \text{const.} \quad \Delta H = Q_p !$$

$$\Delta H < 0 \quad \textit{exotherm}$$

$$\Delta H > 0 \quad \textit{endotherm}$$

$$\text{Satz von Heß: } \oint dZ = 0$$

Gesetz der konstanten Wärmesummen: Reaktionsenthalpie einer Reaktion ist konstant, unabhängig davon, ob sie in einem Schritt oder über Zwischenstufen abläuft.

Standardbildungsenthalpie:

$$\Delta H_f^\circ (298 \text{ K}, 1.013 \text{ bar})$$



Reaktionsenthalpie (ΔH)

Energie, die als Wärme bei einer chem. Reaktion aufgenommen oder abgegeben werden kann. $p = \text{const.}$

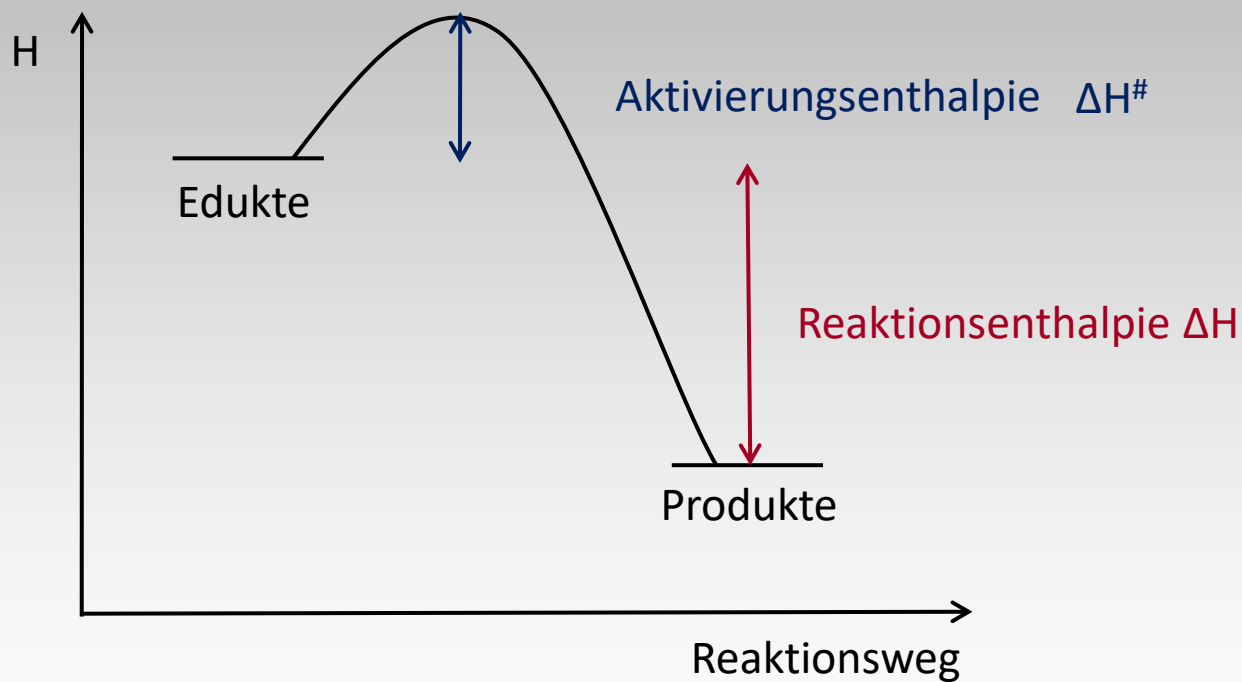
$$\Delta H = \Delta U + p * \Delta V \quad (\Delta V = \text{Volumenarbeit, } p * \Delta V = \text{Mechanische Arbeit})$$

Reaktionsenergie (ΔU)

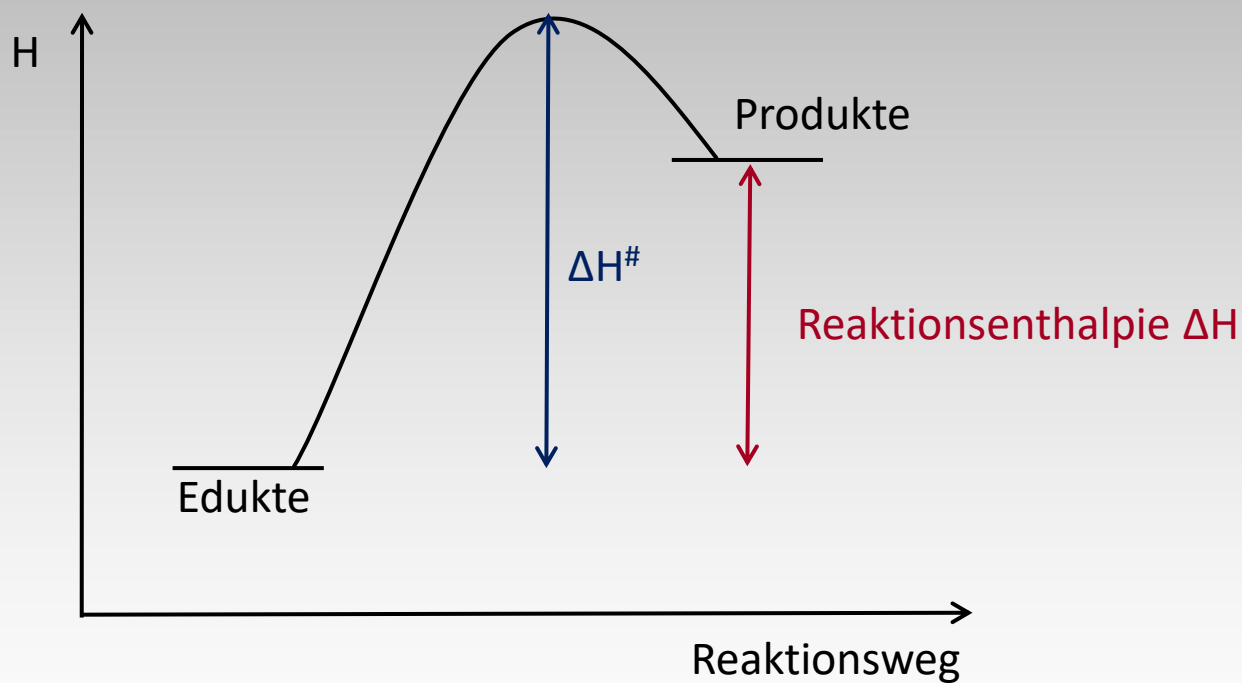
Gesamtenergie, die bei einer chem. Reaktion aufgenommen oder abgegeben wird. Entspricht der Differenz der inneren Energie von Produkten und Reaktanden ($\Delta U = U^2 - U^1$)



Exotherme Reaktion



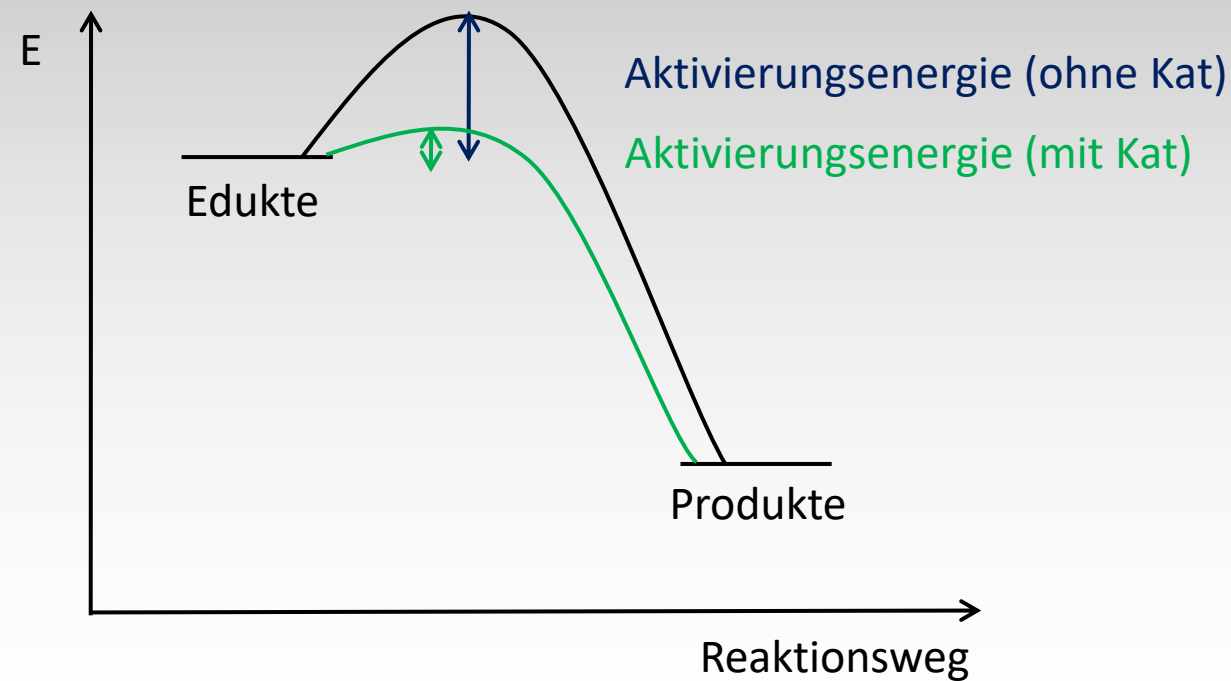
Endotherme Reaktion



Katalysatoren

H_2O_2 ist metastabil

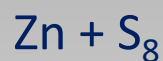
Zersetzung kann durch Katalysator (z.B. Platin) initiiert werden.



Versuch: H_2O_2 Zersetzung

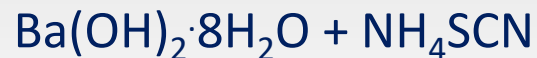
Versuche

Exotherme Reaktionen:



Ammoniumdichromatvulkan

Endotherme Reaktionen:



katalysierte Reaktionen:



2. Hauptsatz der Thermodynamik

Hat die Entropie eines abgeschlossenen Systems zu einem bestimmten Zeitpunkt einen bestimmten Wert und treten nun Zustandsänderungen auf, so bleibt die Entropie konstant, wenn es sich um **reversible** Zustandsänderungen handelt; sie nimmt aber zu, sofern auch nur ein Teilschritt der Zustandsänderung **irreversibel** ist.

Reversibel: $\Delta S = 0$

Irreversibel: $\Delta S > 0$

geschlossenes System: $\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$

$p = \text{const: } \Delta H = Q_p$

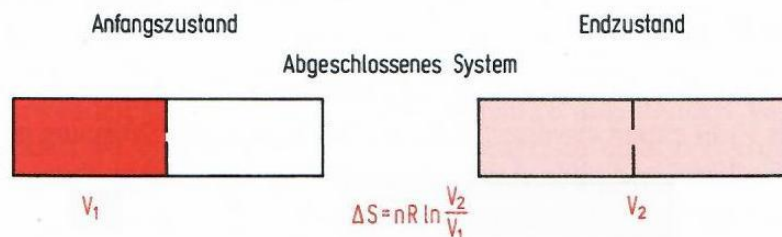
$$\Delta S = \frac{\Delta H_{umw}}{T_{umw}}$$

Finden in einem abgeschlossenen System nur reversible Prozesse statt, so bleibt die Entropie konstant.

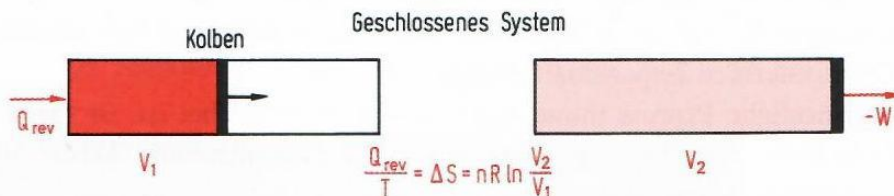
Bei isothermen reversiblen Vorgängen ist die Entropieänderung ΔS gleich dem Quotienten aus der übertragenen Wärmemenge Q_{rev} und der Temperatur T

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad (3.9)$$

Damit kann man z. B. die Entropieänderung eines idealen Gases, das isotherm von V_1 auf V_2 expandiert, berechnen (Abb. 3.23).



Das Gas nimmt spontan das größere Volumen ein. Der Vorgang ist irreversibel. Die Entropie nimmt zu.



Dem System wird aus der Umgebung reversibel und isotherm die Wärme Q_{rev} zugeführt. Die Entropie des Systems nimmt um $\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$ zu, die der Umgebung um $\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$ ab. Die gesamte zugeführte Wärme wird vom System durch Arbeitsleistung an die Umgebung abgegeben. Nur dann bleibt T konstant.

Abbildung 3.23 Isotherme ($T = \text{const}$) Expansion eines idealen Gases.



Mit Helmholtz und Gibbs führen wir jetzt zwei neue Funktionen ein:

Die Helmholtz'sche **Freie Energie A**

$$A = U - T * S$$

Und die Gibbs'sche **Freie Enthalpie G**

$$G = H - T * S$$

3. Hauptsatz der Thermodynamik

Bei 0 K wird die Entropie idealer kristalliner Substanzen gleich Null gesetzt. Analog zur Enthalpie definiert man als Standardentropie S° die Entropie von einem Mol einer reinen Phase bei 298.15 K und 1.013 bar.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -zF\Delta E$$

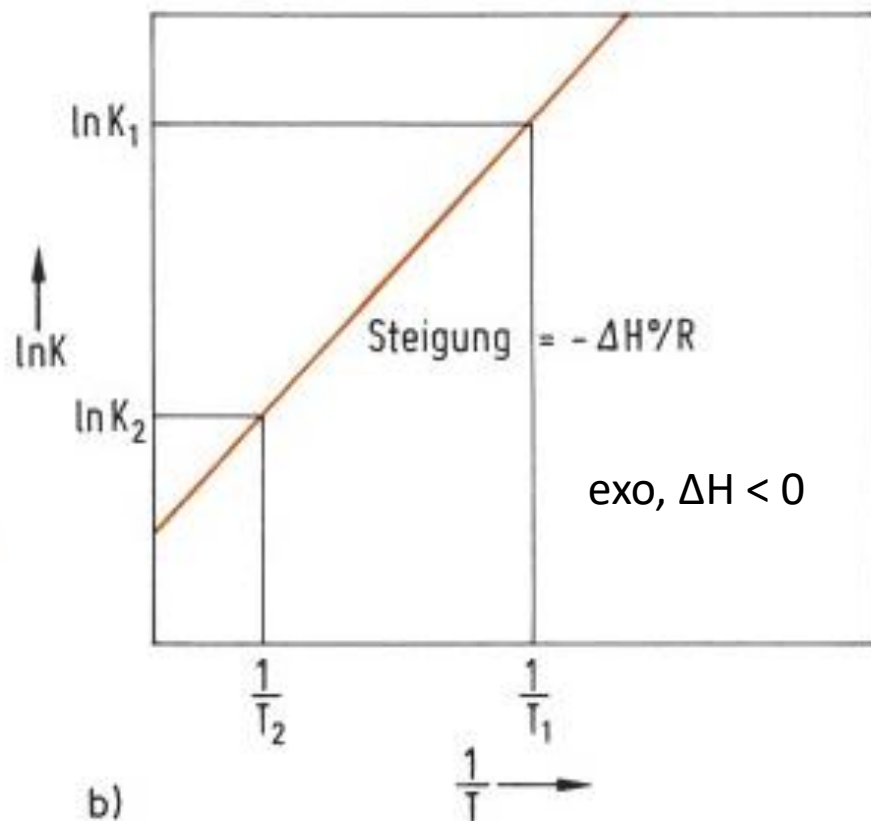
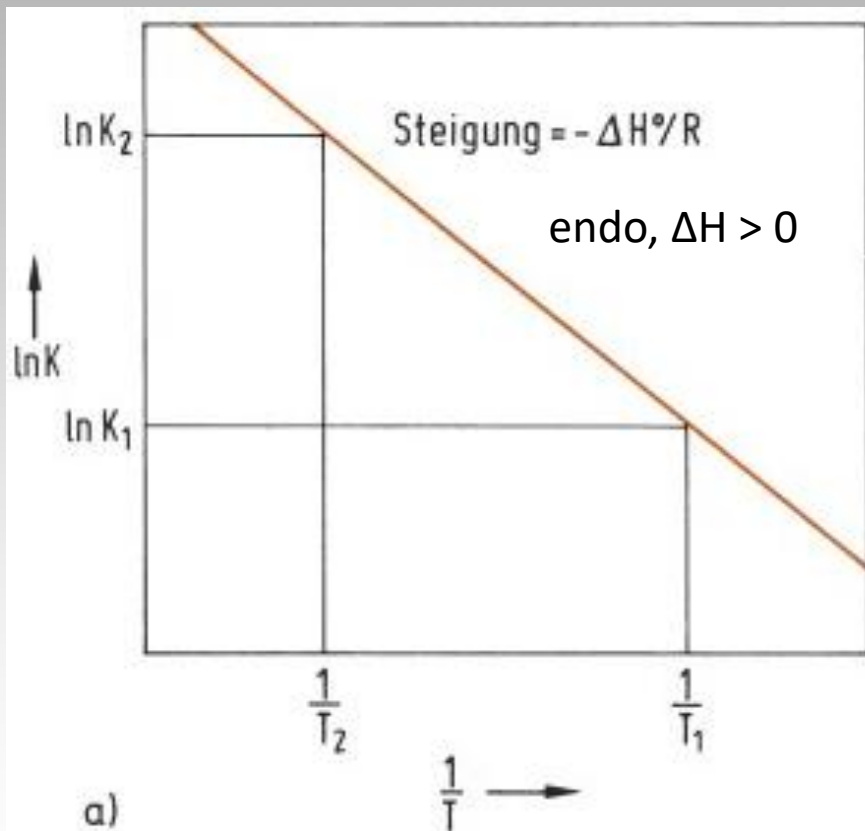
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -zF\Delta E^\circ$$

Van't Hoff:

$$-\Delta G^\circ = RT \ln K$$

$$\text{Isobare: } \ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Isobare: $\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$



Exkurs: Temperaturabhängigkeit von ΔH

Die Temperaturabhängigkeit von ΔH wird durch den **Kirchhoffschen Satz** beschrieben:

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \text{mit } \Delta C_p = \sum_{i=1}^k \nu_i C_{p,i}$$

Unter der Annahme der Temperaturunabhängigkeit der Wärmekapazität C , d. h. der Wärmemenge, die notwendig ist, um ein System um ein Grad zu erwärmen, können wir die für ideale Gase abgeleiteten molaren Wärmekapazitäten verwenden. Allgemein gilt:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

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

und

$$C_p - C_v = R$$

Das System muß bei isobaren Prozessen gegenüber isochoren also zusätzlich Volumenarbeit leisten.

Ein einatomiges ideales Gas, welches weder Schwingungs- noch Rotationsenergie, sondern nur Translationsenergie besitzt, enthält die molare innere Energie $U = 3/2 RT$; damit nimmt C_v den Wert von $3/2 R$ an. Um die Rotations- und Schwingungsenergie mehratomiger idealer Gasmoleküle angeben zu können, muß der klassische Gleichverteilungssatz der Energie berücksichtigt werden, der besagt, daß auf jeden quadratischen Freiheitsgrad der Energie die gleiche Energie entfällt. Unter einem quadratischen Freiheitsgrad wollen wir den x -, y - oder z -Term der Translationsenergie oder den x -, y - oder z -Term der Rotationsenergie verstehen. Im Fall von Schwingungen müssen wir berücksichtigen, daß jeder Schwingung (z. B. in x -Richtung) entsprechend der Überlagerung von kinetischer und potentieller Energie *zwei* quadratische Freiheitsgrade zukommen. Wir können also schreiben:

$$E_{\text{trans}} = 1/2 m v_x^2 + 1/2 m v_y^2 + 1/2 m v_z^2$$

$$E_{\text{rot}} = 1/2 I_x \omega_x^2 + 1/2 I_y \omega_y^2 + 1/2 I_z \omega_z^2$$

$$E_{\text{vib}} = 1/2 \mu_x v_x^2 + 1/2 k x^2 \quad (\text{zwei quadratische Freiheitsgrade!})$$

Da auf einen Freiheitsgrad die molare Energie von $1/2 RT$ bzw. die molare Wärmekapazität von $1/2 R$ entfällt, lassen sich die molaren Wärmekapazitäten von idealen Gasen wie folgt angeben (Tab. 2-1).

Tabelle 2-1. Molare Wärmekapazitäten idealer Gase.

Atomzahl	Freiheitsgrade der Translation/Rotation/Schwingung	Σ quadratische Freiheitsgrade *	C_v
1	3/0/0	3	$3/2 R$
2	3/2/1	7	$7/2 R$
3, linear	3/2/4	13	$13/2 R$
3, gewinkelt	3/3/3	12	$12/2 R$
n , gewinkelt	$3/3/3n-6$	$6n-6$	$(6n-6)/2 R$

* Die Summe der quadratischen Freiheitsgrade ergibt sich wie folgt: Σ Freiheitsgrade der Translation + Σ Freiheitsgrade der Rotation + $2 \cdot (\Sigma$ Freiheitsgrade der Schwingung).

Homogene Gasgleichgewichte

$$K = \prod_i [p_i]^{v_i} \cdot \prod_i [\varphi_i]^{v_i} \cdot (p^0)^{-\sum v_i} .$$

$$K_{(p/p^0)} = \frac{\prod_i [p_i]^{v_i}}{(p^0)^{\sum v_i}} ,$$

$$K = \prod_i [\varphi_i]^{v_i} \cdot K_{(p/p^0)}$$

1. Freie Energie

Temperaturabhängigkeit $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$

Volumenabhängigkeit $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$

2. Freie Enthalpie

Temperaturabhängigkeit $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$

Druckabhängigkeit $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

3. Massieusche Funktion

Temperaturabhängigkeit $\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial \frac{A}{T}}{\partial T}\right)_V = \frac{U}{T^2}$

4. Plancksche Funktion

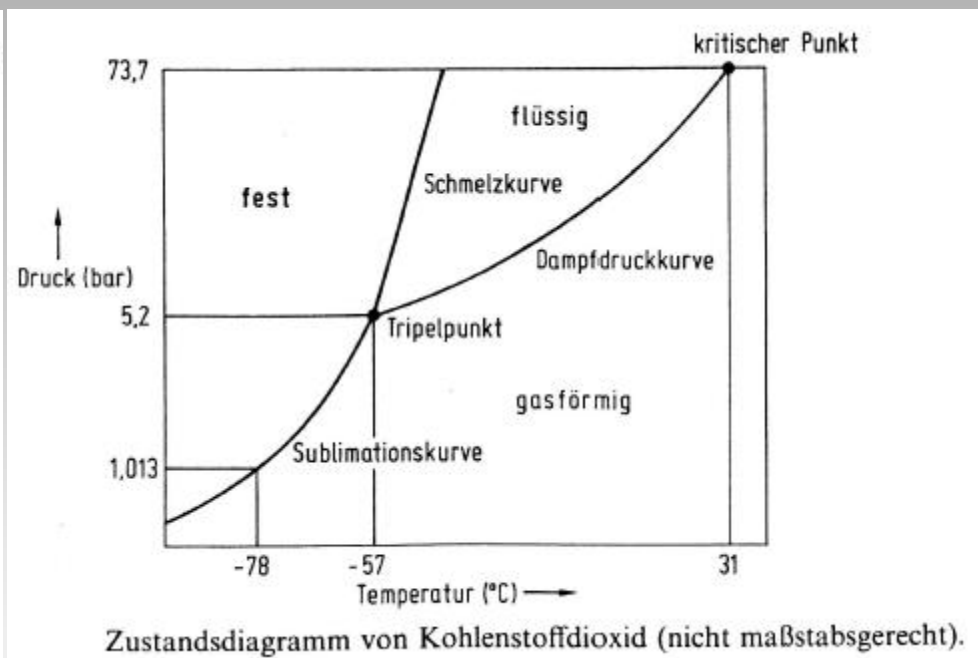
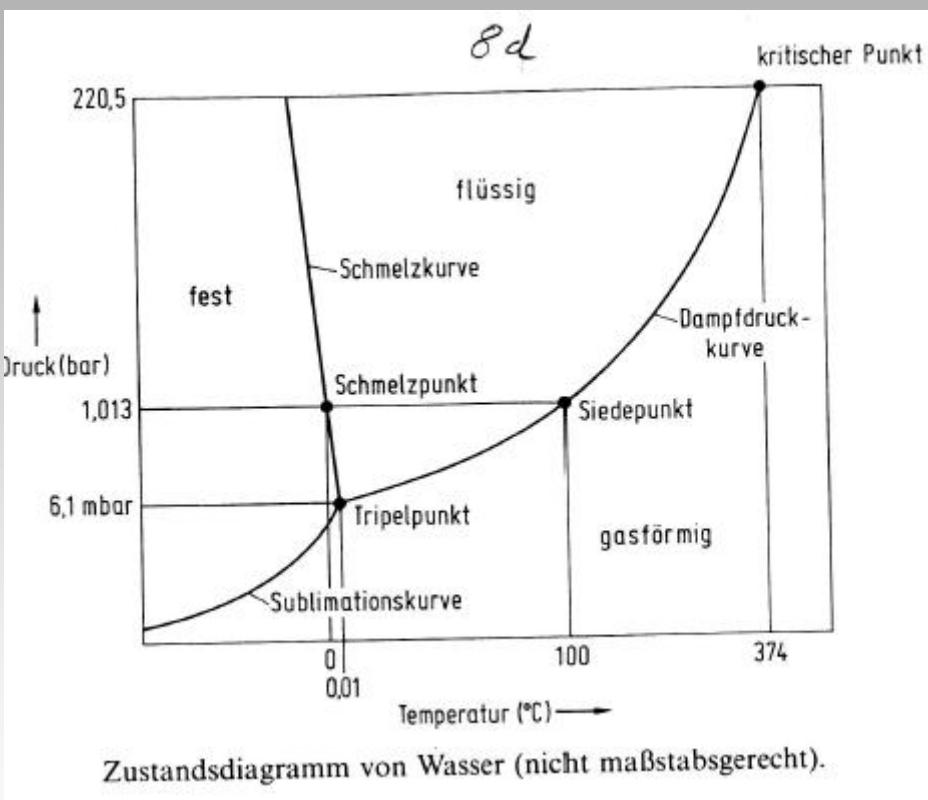
Temperaturabhängigkeit $\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T}\right)_p = \frac{H}{T^2}$

5. Entropie

Temperaturabhängigkeit $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$

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

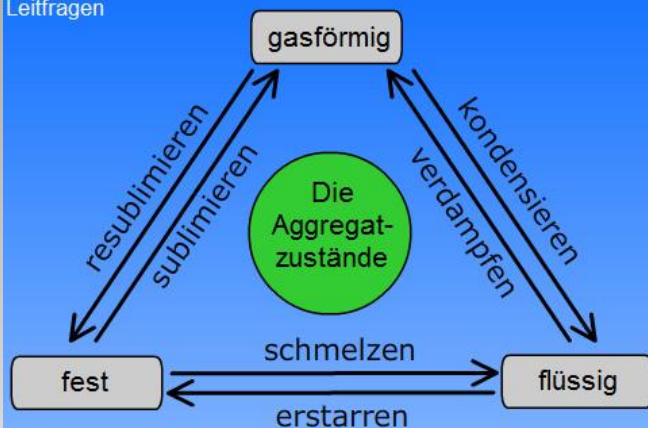
Phasendiagramme



$$P + F = K + 2$$

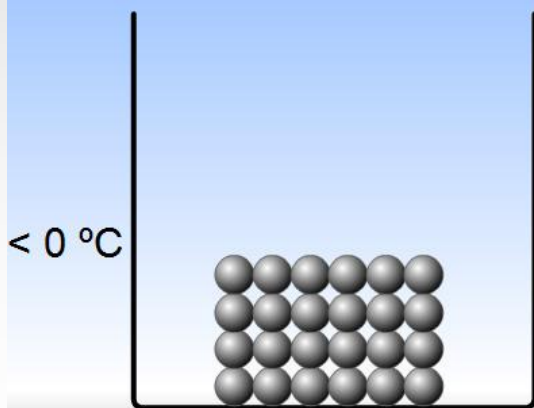
Die Aggregatzustände im Vergleich

Leitfragen

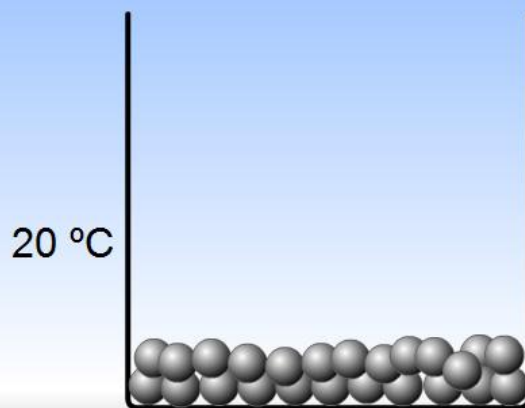


In den 3 Bechergläsern wird der Stoff Wasser in den verschiedenen Zuständen mit Teilchemodellen veranschaulicht.

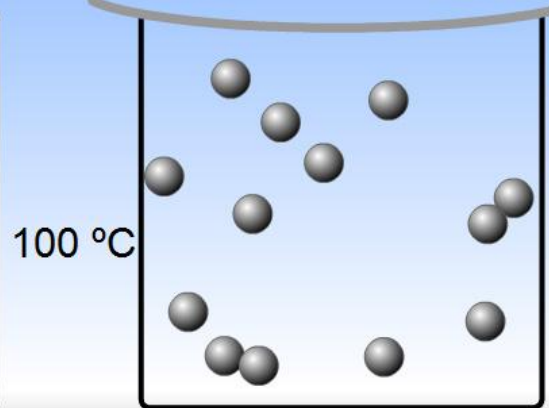
Eis: fest

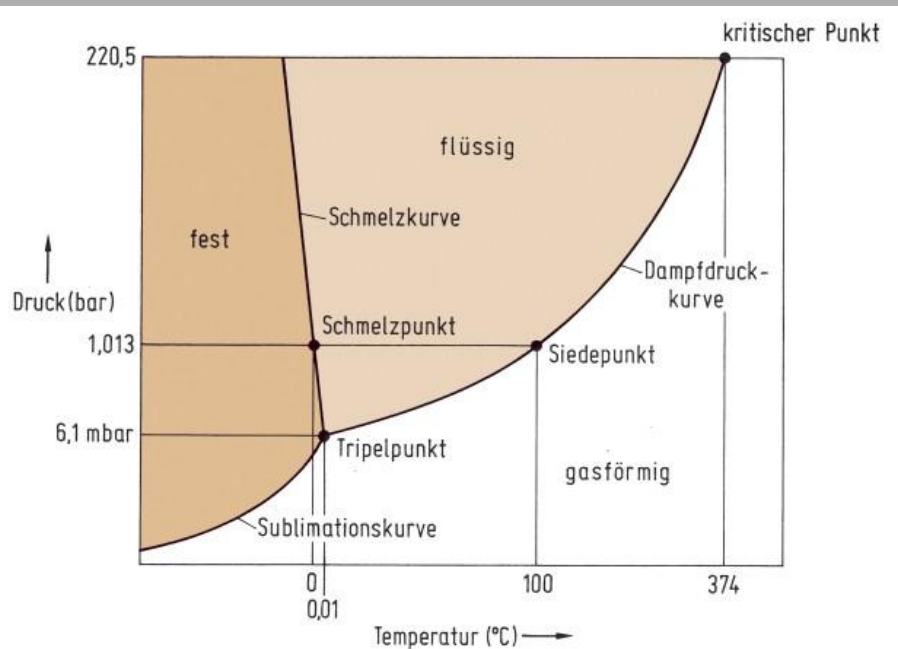


Wasser: flüssig

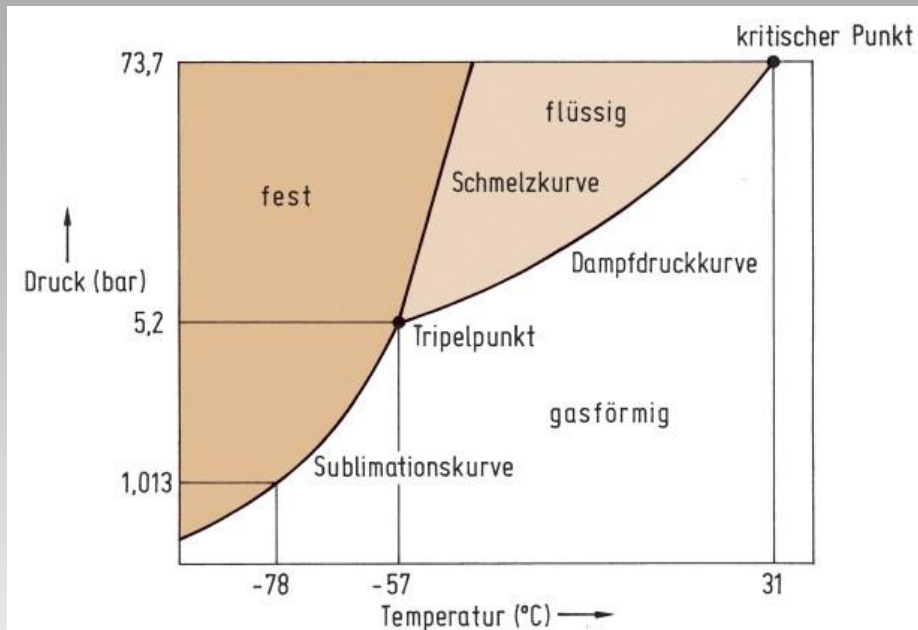


Dampf: gasförmig





© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

$$P + F = K + 2$$

Anzahl der Phasen P + Anzahl der Freiheitsgrade F = Anzahl der Komponenten K + 2



Stoffmenge

Die SI-Einheit der Stoffmenge $n(X)$ ist das **Mol** (*Einheitszeichen: mol*).

Ein Mol ist die Stoffmenge einer Substanz, in der so viele Teilchen enthalten sind wie Atome in 12 g des Kohlenstoffnuklids ^{12}C . Die Teilchen können Atome, Moleküle, Ionen oder Elektronen sein. Die Teilchenzahl, die ein Mol eines jeden Stoffes enthält, beträgt

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Avogadrosche Konstante

Atommasse m_A

Die Atommasse ist die Masse eines Atoms.

Beispiel: $m_A(^{12}\text{C}) = 1.993 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$

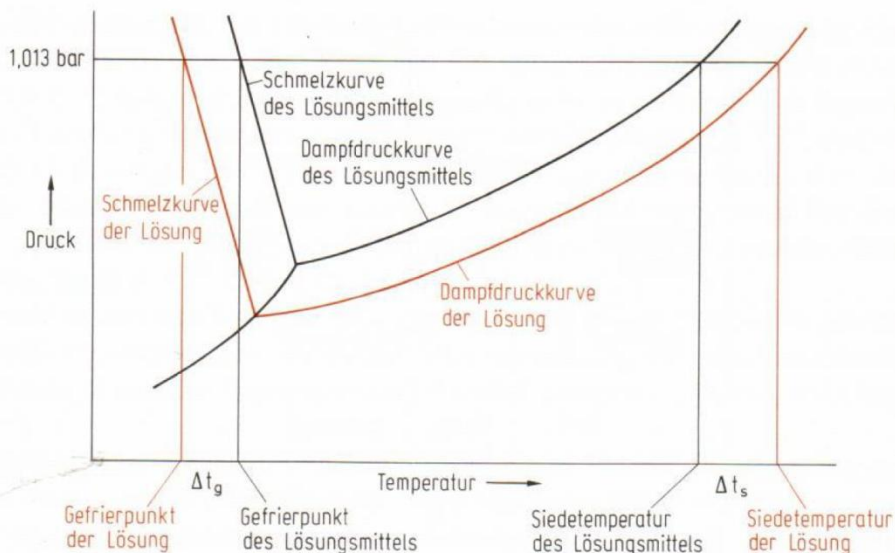


Abbildung 3.11 Bei einer Lösung ist der Sättigungsdampfdruck des Lösungsmittels niedriger als bei einem reinen Lösungsmittel. Dies hat eine Siedepunktserhöhung Δt_s und eine Gefrierpunktserniedrigung Δt_g der Lösung zur Folge.

Gefrierpunktserniedrigung $\Delta t_g = E_g b$

Siedepunktserhöhung $\Delta t_s = E_s b$

Bei einer Lösung ist der Sättigungsdampfdruck des Lösungsmittels niedriger als bei einem reinen Lösungsmittel. Dies hat eine Siedepunktserhöhung Δt_s , und eine Gefrierpunktserniedrigung Δt_g der Lösung zur Folge.

	E_s in K kg mol^{-1}	E_g in K kg mol^{-1}
Wasser	0,51	− 1,86
Ethanol	1,21	− 1,99
Essigsäure	3,07	− 3,90
Ammoniak	0,34	− 1,32



Stöchiometrische Gesetze

1785, Lavoisier: Gesetz der Erhaltung der Masse.

Bei allen chemischen Vorgängen bleibt die Gesamtmasse der an der Reaktion beteiligten Stoffe konstant.

1799, Proust: Gesetz der konstanten Proportionen

Eine chemische Verbindung bildet sich immer aus konstanten Massenverhältnissen der Elemente.

1803, Dalton: Gesetz der multiplen Proportionen

Bilden zwei Elemente mehrere Verbindungen miteinander, dann stehen die Massen desselben Elements zueinander im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen.



1808, Dalton: Dalton'sche Atomhypothese

Chemische Elemente bestehen aus kleinsten, nicht weiter zerlegbaren Teilchen, den Atomen. Alle Atome eines Elements sind einander gleich, besitzen also die gleiche Masse und gleiche Gestalt. Atome verschiedener Elemente haben unterschiedliche Eigenschaften. Jedes Element besteht also aus nur einer für das Element typischen Atomsorte.

Ideale Gase

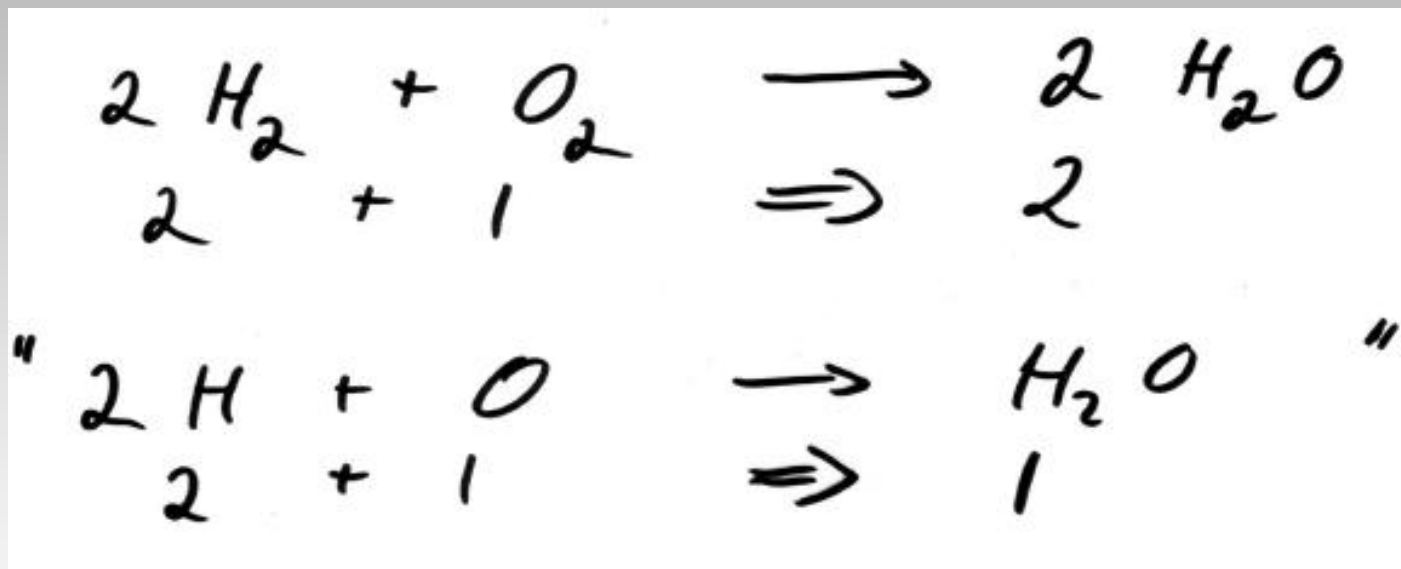
Zustandsgleichung des idealen Gases

$$pV = nRT \quad p = \sum_i p_i$$
$$V = \frac{nRT}{p} \quad V_0 = \frac{RT_0}{p_0}$$

1808, Gay-Lussac: Chemisches Volumengesetz

Die Volumina gasförmiger Stoffe, die miteinander zu chemischen Verbindungen reagieren, stehen im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen zueinander.

Avogadro Molekülhypothese





Stoffmenge

Die SI-Einheit der Stoffmenge $n(X)$ ist das **Mol** (*Einheitszeichen: mol*).

Ein Mol ist die Stoffmenge einer Substanz, in der so viele Teilchen enthalten sind wie Atome in 12 g des Kohlenstoffnuklids ^{12}C . Die Teilchen können Atome, Moleküle, Ionen oder Elektronen sein. Die Teilchenzahl, die ein Mol eines jeden Stoffes enthält, beträgt

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Avogadrosche Konstante

Tabelle 1.1 Eigenschaften von Elementarteilchen

Elementarteilchen	Elektron	Proton	Neutron
Symbol	e	p	n
Masse	$0,9109 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$ $5,4859 \cdot 10^{-4} \text{ u}$ leicht	$1,6725 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ $1,007277 \text{ u}$ schwer, nahezu gleiche Masse	$1,6748 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ $1,008665 \text{ u}$
Ladung	$-e$ negative Elementarladung	$+e$ positive Elementarladung	keine Ladung neutral

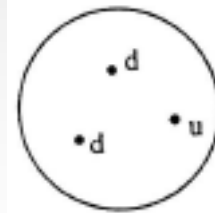
Tab. 5 Atombausteine, -kerne und -hüllen

(Z = Kernladung, m = Massenzahl, A_r = relative Atommasse, N_A = Avogadro'sche Konstante^{a)})

Teilchen	Masse		Ladung		Radius ^{b)}	Dichte
	relativ ($^{12}\text{C} = 12$)	absolut [kg]	[in Coulomb]	[in e]	[ca.. in m]	[ca.. in g/cm ³]
Elektron	0.000548580	9.109534×10^{-31}	$-1.602189 \times 10^{-19}$	-1	$< 10^{-19}$	$\gg 10^{14}$
u-Quark	0.322	0.535×10^{-27}	$+1.068126 \times 10^{-19}$	$+2/3$	$< 10^{-19}$	$\gg 10^{14}$
d-Quark	0.322	0.535×10^{-27}	$-0.534063 \times 10^{-19}$	$-1/3$	$< 10^{-19}$	$\gg 10^{14}$
Proton	1.007276 ^{c)}	1.672649×10^{-27}	$+1.602189 \times 10^{-19}$	+1	1.3×10^{-15}	2×10^{14}
Neutron	1.008665 ^{c)}	1.674954×10^{-27}	± 0	± 0	1.3×10^{-15}	2×10^{14}
Atomkern	$A_r - Z/1836$	$(A_r - Z/1836) : N_A$	$+1.6 \times 10^{-19} \times Z$	+Z	$1.3 \times 10^{-15} \times \sqrt[3]{m}$	2×10^{14}
Atomhülle	$Z/1836$	$(Z/1836) : N_A$	$-1.6 \times 10^{-19} \times Z$	-Z	um 2×10^{-10}	$2 \times 10^{-4} \times Z$



Proton



Neutron

a) $N_A = 6.022045 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. b) Plancksche Elementarlänge = $1.617 \times 10^{-35} \text{ m}$. c) Ein Proton ist 1836.151mal, ein Neutron 1838.683mal schwerer als ein Elektron.