

# Chemische Thermodynamik

## Kapitel 9: Thermochemie II

12. November 2019

# Gliederung

- 1 Zustandsgleichungen für die Enthalpie  $H$ 
  - Temperaturabhängigkeit
  - Temperatur- und Druckabhängigkeit
- 2 Temperatur- und Druckabhängigkeit von  $G$ 
  - Temperaturabhängigkeit
  - Druckabhängigkeit
- 3 Anwendung: Joule-Thomson-Versuch und Gasverflüssigung

Marcus Elstner  
Institut für Physikalische Chemie  
Karlsruher Institut für Technologie  
Wintersemester 2018/2019

Vorlesung Physikalische Chemie I(A)

Die Thermodynamik stellt einen sehr allgemeinen Formalismus bereit, die Hauptsätze geben im Prinzip nur an, dass Zustandsgleichungen für die thermodynamischen Größen

$$T(p, V), \quad U(V, T), \quad S(V, T) \quad (1)$$

existieren.

Diese konkret zu formulieren ist dann eine empirische Angelegenheit. Für das ideale Gas kann man sie explizit angeben,

$$pV = nRT, \quad U = \frac{3}{2}nRT, \quad \dots \quad (2)$$

jedoch sind sie in allgemeiner Form nicht bekannt.

Daher verwendet man die vollständigen Differentiale der thermodynamischen Größen, am Beispiel des Volumens ausgeführt,

$$dV(p, T) = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT.$$

Die partiellen Ableitungen führen auf Materialkonstanten und eine Änderung der Größe kann nun in Bezug auf einen Referenzzustand berechnet werden.

In diesem Kapitel wollen wir analog für die Enthalpie  $H$  und freie Enthalpie  $G$  vorgehen.

- Mit Bezug auf den Standardzustand mit den **Standardbildungsenthalpien**  $\Delta_f H^\ominus$ , kann dann die Zustandsgleichung  $H(p, T)$  bestimmt werden, die die Enthalpie als Funktion von  $T$  und  $p$  darstellt.
- Auf dieser Basis kann man danach fragen, wie sich durch Veränderung von  $p$  und  $T$  die Reaktionsausbeute beeinflussen lässt, was wir in Kap. 12 diskutieren werden.

- Die partiellen Ableitungen führen bei  $H(p, T)$  auf Materialkonstanten,
- bei  $G(p, T)$  jedoch auf thermodynamische Variable, da  $p$  und  $T$  die **natürlichen Variablen** von  $G$  sind.
- $G$  hat für diese Variablen im Gleichgewicht ein Minimum, daher die große Bedeutung für die Chemie.

$H(p, T)$  ist als Funktion von  $T$  und  $p$  dargestellt, das vollständige Differential ist daher

$$dH = \left( \frac{\partial H(p, T)}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial H(p, T)}{\partial T} \right)_p dT. \quad (3)$$

Nun müssen wir die Ableitungen berechnen. Die Ableitungen nach  $T$  haben wir schon beim ersten Hauptsatz diskutiert, wir erhalten hier die Wärmekapazität.

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\delta Q}{\partial T} \right)_p = c_p.$$

Die Ableitung nach  $p$  ist aber nicht ganz so einfach. Betrachten wir  $H(S, T,$

$$dH = TdS + Vdp, \quad (4)$$

sehen wir, dass

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

gilt. Die Ableitung betrachtet also die Enthalpieänderung bei konstanter Entropie, und nicht bei konstanter Temperatur. Nur im ersten Fall ist die Ableitung durch  $V$  gegeben.

Wir verwenden Gl. 9.4, um bei konstantem  $T$  die Ableitung nach  $p$  zu bilden,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V.$$

Mit der Maxwellrelation (Gl. 8.18)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

erhalten wir dann für  $H(p, T)$

$$dH = c_p dT + \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp = c_p dT + V(1 - T\alpha_p) dp. \quad (5)$$

Dies zeigt nochmals die Bedeutung der Variablenwahl. Wenn ein Potenzial durch seine **natürlichen Variablen** dargestellt ist, sind die partiellen Ableitungen Zustandsgrößen, für eine andere Variablenwahl erhält man Materialkonstanten. Was man wählt, hängt von der Anwendung ab. Hier wollen wir wissen, wie sich  $H$  mit Änderung von  $p$  und  $T$  verändert. Und diese Änderung kann man mit Hilfe der Materialkonstanten  $c_p$  und  $\alpha_p$  durch Integration berechnen.

Für konstantes  $p$ , d. h.  $dp = 0$ , ist die Auswertung einfach:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = c_p dT,$$

d. h. wir können integrieren:

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT. \quad (6)$$

$c_p$  ist i. A. eine Funktion der Temperatur, kann aber mit Hilfe empirischer Fitparameter (z. B.  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$ ) tabelliert werden<sup>1</sup>:

$$c_p^i = A_i + B_i T + C_i T^2.$$

---

<sup>1</sup>Weitere Beispiele finden Sie in der NIST-Datenbank

Wenn wir  $c_p^i(T)$  für jeden der Reaktanten  $i$  haben, können wir sofort schreiben:

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p(T) dT. \quad (7)$$

$\Delta c_p(T)$  ist die Differenz der Wärmekapazitäten der Produkte und Reaktanden.

Mit Gl. 5 können wir  $H$  für beliebige  $p$  und  $T$  aus den Standardbildungsenthalpien berechnen,

$$H(p, T) = H^{\ominus} + \int_{T^{\ominus}}^T c_p(T) dT + \int_{p^{\ominus}}^p V(1 - T\alpha_p(p)) dp, \quad (8)$$

sofern die Materialkonstanten tabelliert vorliegen.

Mit dem 3. Hauptsatz kann man Absolutwerte für  $S$  bestimmen, etwa die Entropien der Stoffe bei Standardbedingungen  $S^\ominus$ , d.h., zusammen mit  $H^\ominus$  kann man für  $G$  freie Standardreaktionsenthalpien  $\Delta_r G^\ominus$  und freie Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f G^\ominus$  erhalten. Damit stellt sich wieder die Frage nach der Temperatur- und Druckabhängigkeit von  $G$ .

Wenn wir nach  $G(p, T)$  für andere Werte von  $p$  und  $T$  fragen, müssen wir, wie bei  $H$ , integrieren. Dazu benötigt man die partiellen Ableitungen.

$$dG = Vdp - SdT.$$

Da  $p$  und  $T$  die natürlichen Variablen sind, sind die partiellen Ableitungen thermodynamische Zustandsgrößen. Damit wird der Formalismus relativ einfach.

Für  $dp = 0$  gilt

$$dG = -SdT.$$

Für die Integration würden wir  $S(T)$  benötigen, durch eine Umformung kann man das Integral so schreiben, dass  $H(T)$  benötigt wird, was wir oben schon durch die Materialkonstanten dargestellt haben.

Diese Größe ist einfacher zu bestimmen.

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

Hieraus kann man die **Gibbs-Helmholtz-Beziehung** ableiten  
(**Beweis 20**):

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2}. \quad (9)$$

Die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_r G$  ist analog zur Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H$  (Kap. 5) definiert. Mit Gl. 9 ist eine entsprechende Beziehung für die Reaktionsenthalpie gegeben:

$$\left( \frac{\partial(\Delta_r G/T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta_r H}{T^2}. \quad (10)$$

Dieses kann man integrieren:

$$\frac{\Delta_r G(T_2)}{T_2} = \frac{\Delta_r G(T_1)}{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_r H(T)}{T^2} dT. \quad (11)$$

$T_1$  könnte nun der Standardzustand sein.

Um  $\Delta_r G(T)$  für andere Temperaturen  $T$  zu erhalten, benötigen wir das  $\Delta_r H(T)$ , welches wir mit Gl. 8 auf die Materialkonstanten zurückgeführt haben.

Beweis.

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} = \frac{G - H}{T^2} - \frac{G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}.$$



Für  $T = 0$  hat man

$$dG = Vdp,$$

was formal einfach zu integrieren ist

$$G(p_2) = G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V(p)dp \quad (12)$$

# Flüssigkeiten und Festkörper

Diese sind i. A. wenig kompressibel für einen großen Druckbereich  $p < 1$  kbar, d. h. für diesen kann man  $V(p) = \text{konst.}$  annehmen,

$$G(p_2) = G(p_1) + V(p_2 - p_1).$$

# Ideale Gase

Für das **ideale Gas** kann man das Integral mit  $V^{id}(p) = nRT/p$  einfach auswerten und erhält

$$G^{id}(p_2) = G^{id}(p_1) + nRT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (13)$$

# Reale Gase

Für das **reale Gas** ist die Sache etwas komplizierter. Wie wir in Kap. 2 diskutiert haben, weichen reale Gase unter bestimmten Bedingungen erheblich vom Verhalten idealer Gase ab. Diese Abweichung lässt sich durch einen **Realgasfaktor**  $z$  mit dem Volumen für das reale Gas

$$V^{re} = znRT/p = zV^{id}$$

beschreiben. Da wir für  $G(p)$  das Volumen über den Druck integrieren, muss die durch den Realgasfaktor  $z$  in beschriebene Abweichung berücksichtigt werden.  $G^{re}(p_2)$  wird nicht identisch mit  $G^{id}(p_2)$  aus Gl. 13 sein.

Die Korrektur kann man wie folgt berechnen,

$$\begin{aligned}G^{re}(p_2) &= G^{re}(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V^{re}(p) dp \\&= G^{re}(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V^{id}(p) dp + \int_{p_1}^{p_2} (V^{re}(p) - V^{id}(p)) dp \\&=: G^{re}(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V^{id}(p) dp + \Delta G^{ex}(p_1, p_2) \\&= G^{re}(p_1) + nR T \ln \frac{p_2}{p_1} + \Delta G^{ex}(p_1, p_2).\end{aligned}\tag{14}$$

Bei der Druckänderung werden zwei Beiträge berücksichtigt. Zum Einen der Beitrag des idealen Gases, zum Anderen die Enthalpiekorrektur zum idealen Gas,  $\Delta G^{\text{ex}}(p_1, p_2)$ , welche **Exzessenthalpie** genannt wird. Diese kann man im Prinzip berechnen, wenn man  $z(p, T)$  kennt. In Kap. 2 wurden in den Grafiken Beispiele für die Abhängigkeit von  $z$  von  $p$  und  $T$  gegeben, d.h.  $z(p, T)$  ist aus Zustandsdiagrammen prinzipiell ablesbar, und man erhält

$$\begin{aligned} \Delta G^{\text{ex}}(p_1, p_2) &= \int_{p_1}^{p_2} (z - 1) V^i(p) dp = \int_{p_1}^{p_2} (z - 1) \frac{nRT}{p} dp = \\ &= nRT \int_{p_1}^{p_2} \frac{z - 1}{p} dp = nRT I(p_1, p_2). \end{aligned}$$

Der Wert des Integrals  $I(p_1, p_2)$  hängt von den beiden Drücken  $p_1$  und  $p_2$  ab und stellt eine Enthalpikorrektur dar, die aus den Wechselwirkungen zwischen den Teilchen resultiert. Wenn man nun eine Funktion  $\gamma(p_1, p_2)$  wie folgt definiert,

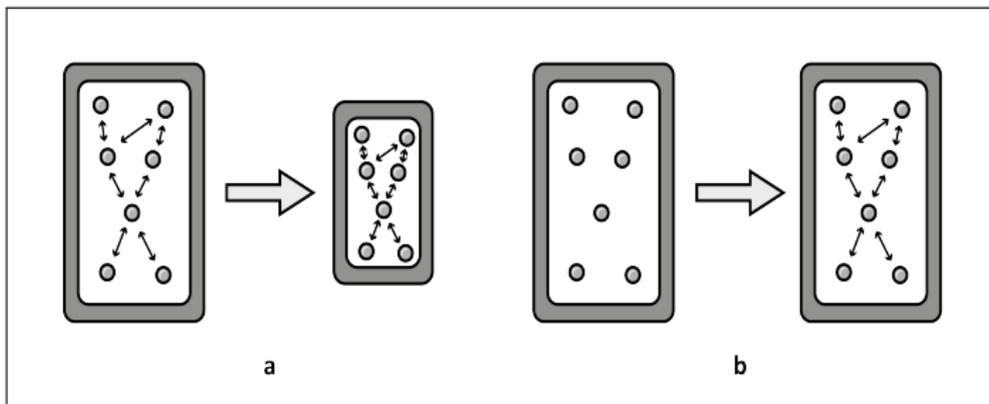
$$\ln \gamma(p_1, p_2) := I(p_1, p_2),$$

dann hat  $\Delta G^{\text{ex}}(p_1, p_2)$  eine Form, die der Enthalpieänderung des idealen Gases identisch ist,

$$\Delta G^{\text{ex}}(p_1, p_2) = nR T \ln \gamma(p_1, p_2)$$

und man kann Gl. 14 kompakt schreiben als:

$$\begin{aligned}G^{re}(p_2) - G^{re}(p_1) &= \Delta G^{re} = \Delta G^{id} + \Delta G^{ex} \\&= nRT \ln \frac{p_2}{p_1} + nRT \ln \gamma(p_1, p_2) \\&= nRT \ln \frac{\gamma p_2}{p_1}\end{aligned}\quad (15)$$



**Abbildung:** (a) Kompression des realen Gases, (b) ideales vs. reales Gas. Die Pfeile symbolisieren die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen im realen Gas.

Die thermodynamischen Größen sind i. A. auf Referenzen bezogen. Dies gilt insbesondere auch für  $\gamma(p_1, p_2)$ , das die Änderung der Enthalpie zwischen zwei Zuständen angibt. Anhand der obigen Definition kann man zwei Fälle unterscheiden:

(1) Beim Druck  $p_1$  gilt  $z \neq 1$ . Dann beschreibt  $\Delta G^{\text{ex}}(p_1, p_2)$  die Änderung der Wechselwirkungen durch den Druckunterschied. Der Referenzzustand ist das reale Gas bei Druck  $p_1$ .  $\Delta G^{\text{ex}}(p_1, p_2)$  beinhaltet die Änderung von  $G$  aufgrund der Änderung der Teilchenwechselwirkungen zwischen  $p_1$  und  $p_2$ . Bei höheren Drücken werden die Teilchen im Mittel geringere Abstände haben, was zu einer Veränderung der Wechselwirkungsenergie führt wie in Abb. 1(a) dargestellt.

(2) Der Druck des Referenzzustandes ist so niedrig, dass in guter Näherung  $z = 1$  gilt, das Gas sich also ideal verhält. Die **Referenz** ist das **ideale Gas** bei Druck  $p_1$ ,

$$G^{re}(p_1) = G^{id}(p_1)$$

und der Exzessterm  $\Delta G^{ex}(p_1, p_2)$  kann als Energieterm angesehen werden, der effektiv auf die Wechselwirkungen des realen Gases zurückgeführt werden kann. Damit gibt  $\Delta G^{ex}(p_1, p_2)$  die Wechselwirkungsenergie des realen Gases bei einem Druck  $p_2$  an (Abb. 1(b)).

Mit der sogenannten **Fugazität**

$$f = \gamma p$$

kann man Gl. 14 auch wie folgt schreiben

$$G^{re}(p_2) = G^{re}(p_1) + nR T \ln \frac{f_2}{p_1}. \quad (16)$$

Diese Gleichung hat den Vorteil, dass sie so aussieht wie die des idealen Gases Gl. 13. Man kann mit dem Formalismus des idealen Gases fortfahren und korrigiert nur den Druck  $p_2$  durch  $f_2$ . Damit kann man die freie Enthalpie für das reale Gas folgendermaßen schreiben ( $\ominus$ : Standardbedingungen):

$$G(p) = G^{\ominus} + nRT \ln \frac{f}{p^{\ominus}}. \quad (17)$$

Wenn bei  $p^{\ominus}$   $z = 1$  gälte, wäre die Referenz das ideale Gas, ansonsten ist sie das reale. Der theoretische Unterschied ist der, dass  $\gamma$  eine jeweils andere Bedeutung hat.

Im ersten Fall repräsentiert es sozusagen die gesamten Wechselwirkungen des realen Gases, im zweiten nur die Differenz in Bezug auf die Druckänderung. In praktischer Hinsicht hat man dies aber durch den Formalismus unter einen Hut gebracht. Man bestimmt die freie Enthalpie des Gases im Referenzzustand, und der Korrekturterm gibt die Änderung mit dem Druck an.

Alternativ zu Gl. 5 kann man  $dH$  auch durch den **Joule-Thomson-Koeffizienten**

$$\mu = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right) \quad (18)$$

darstellen, man erhält

$$dH = -\mu c_p dp + c_p dT, \quad (19)$$

## Beweis.

Unter Verwendung von Gl. 2.25

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1,$$

Mit  $z = H$ ,  $x = p$  und  $y = T$  erhalten wir nach Umformen

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -c_p \mu.$$



## Bemerkungen:

- Für das ideale Gas gilt  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$  und  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$ . Man findet keine Abhängigkeit der inneren Energie vom Volumen oder entsprechend der Enthalpie vom Druck. Die Druckabhängigkeit von  $H$  bedeutet bei realen Gasen, dass durch beispielsweise Expansion die Enthalpie kleiner oder größer werden kann, je nach Vorzeichen dieser Ableitung. Dieser Effekt entsteht offensichtlich durch die Wechselwirkungen im Gas, wie bei der Diskussion des Überströmversuchs diskutiert. Im Gegensatz zum idealen Gas ändert sich beim realen Gas bei einer adiabatischen Expansion ohne Arbeitsleistung (z. B. Joule'scher Überströmversuch) die Temperatur des Gases.
- Der **Joule-Thomson-Koeffizient**  $\mu$  wird bei konstanter Enthalpie ( $H = \text{konst.}$ ) bestimmt. Wie man  $p$ ,  $T$  und  $V$  kontrolliert ist klar, aber wie hält man  $H$  fest?

Dazu der Versuchsaufbau (Abb. 2) zur Messung des Joule-Thomson-Effekts:

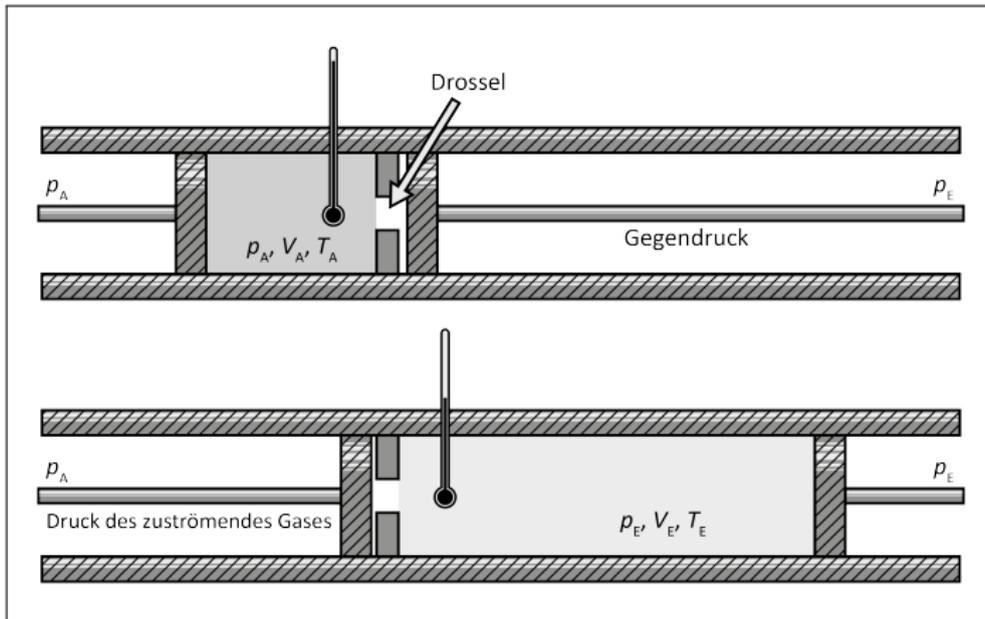


Abbildung: Joule-Thomson-Versuch.

Hierbei lässt man ein Gas durch eine Drossel (kann auch ein poröses Medium sein) expandieren, der Druck auf beiden Seiten wird kontrolliert, die Temperatur wird gemessen. Der Versuch insgesamt ist thermisch isoliert, d. h. der Prozess ist adiabatisch ( $\delta Q = 0$ ). Damit gilt nach dem 1. HS:

$$\Delta U = -\Delta W.$$

Das eine Volumen wird von  $V_A$  nach  $,0'$  komprimiert, das andere expandiert von  $,0'$  nach  $V_E$  (Abb. 2), d. h. die gesamte Arbeit ist:

$$\Delta W = p_A V_A - p_E V_E$$

d. h.

$$0 = U_E - U_A + p_A V_A - p_E V_E = H_E - H_A$$

d. h., mit  $H_E - H_A = 0$  ist das ein isenthalpischer Prozess. Die Änderung der Temperatur mit dem Druck,  $\frac{\Delta T}{\Delta p}$ , d. h. der Joule-Thomson-Koeffizient  $\mu$ , kann damit einfach gemessen werden.

$\mu$  ist abhängig von  $p$  und  $T$  und kann sowohl negative wie auch positive Werte annehmen, wie in Abb. 3 gezeigt. Gase haben bei gleichem  $p$  typischerweise zwei sogenannte **Inversionstemperaturen**, bei denen sich das Vorzeichen von  $\mu$  sich ändert (Abb. 3). Wenn  $\mu$  positiv ist, kühlt das Gas bei Expansion ab, wenn  $\mu$  negativ ist erwärmt es sich. Dies wird z. B. im Lindeverfahren zur Gasverflüssigung genutzt. Dabei wird ein Gas im Bereich  $\mu > 0$  durch eine Drossel, wie im Überströmversuch, entspannt, wodurch es sich abkühlt. Dabei kondensiert ein Teil, der nichtkondensierte Rest wird genutzt um neues Gas vorzukühlen. In einem Kreislaufverfahren kann es wieder komprimiert werden und danach erneut expandieren.

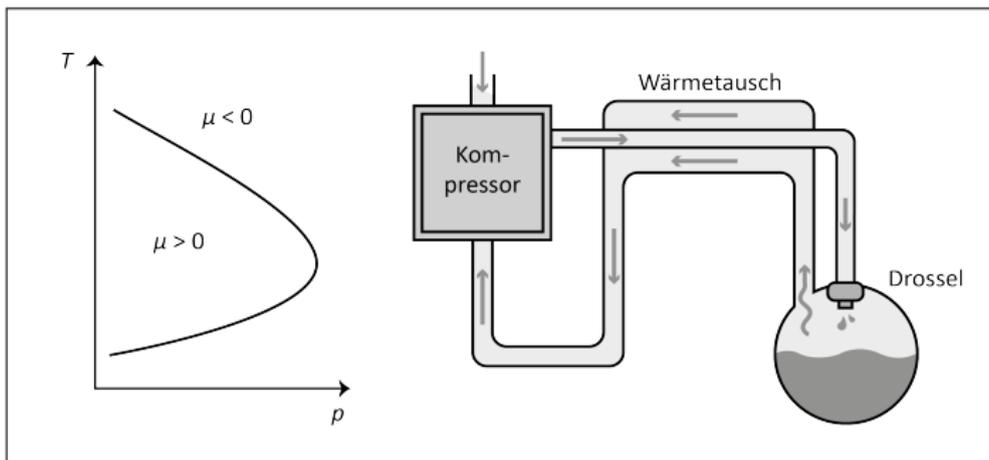


Abbildung:  $\mu$  in Abhängigkeit von  $p$  und  $T$  und Lindeverfahren zur Gasverflüssigung.