

Thermochemie

Definition: Energie: Tätigkeit, Wärme zu erzeugen oder Arbeit zu verrichten.

Kinetische Energie : $E_K = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$

Potentielle Energie: $E_{Pot} \Rightarrow$ gespeicherte Energie

Beispiel:

$$E_K = \frac{1}{2} 80 \text{ kg} \cdot (5 \text{ m/s})^2 = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}^2} = 1000 \text{ J}$$

Definition: Kalorie:

1 cal = 4,184 J: Energiemenge, um 1g Wasser von 14,5°C auf 15,5°C zu erwärmen.

70 Kalorien = 70 000 cal = 70 Kcal = 290 kJ (Banane)

abb. bombenkalorimeter

1. Hauptsatz der Thermodynamik: „Die Energie des Universums ist konstant“; „Die gesamte Energie eines isolierten System ist konstant“

Offenes System: $\text{CH}_4 (\text{g}) + 2 \text{O}_2 (\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

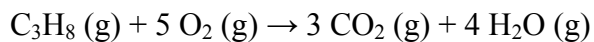
Reaktionsenergie: $\Delta_E = -890 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta_E = E_{\text{Ende}} - E_{\text{Anfang}} = E_2 - E_1$$

Innere Energie (E, U) = Zustandsfunktion

Arbeit: Physik: „Kraft x Weg“
chemische Systeme können Arbeit leisten

z.B.:



6 Moleküle

7 Moleküle

Arbeit $w = p \cdot \Delta V$: $w > 0$ System leistet Arbeit

$w < 0$ System nimmt Arbeit (Energie) auf

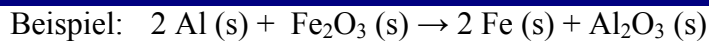
Innere Energie U ist bestimmt durch dessen Wärme beziehungsweise Arbeitsvermögen.

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$\Delta U = Q - p \cdot \Delta V; \quad \Delta U = Q - w$$

Reaktionsenthalpie ΔH : $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$

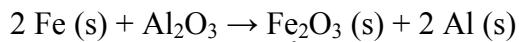
$\Delta H \rightarrow \Delta H^0$: Reaktionsenthalpie unter thermodynamischen Standardbedingung (293,15K [20°C], 1 atm Druck [101,328 kPa], 1M (bei Lösungen))



$$\Delta H^0 = -851,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$\Delta H > 0$: endotherme Reaktion (Wärme wird aufgenommen)

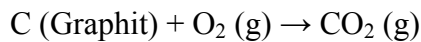
$\Delta H < 0$: exotherme Reaktion (Wärme wird abgegeben)



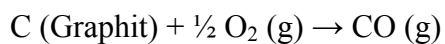
$$\Delta H^0 = 851,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Satz von Hess (Gesetz der konstanten Wärmesummen):

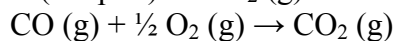
„Die Enthalpieänderung einer Gesamtreaktion ist gleich der Summe der Enthalpieänderungen der individuellen Teilreaktionen.“



$$\Delta H = -393,5 \text{ kJ/mol}$$



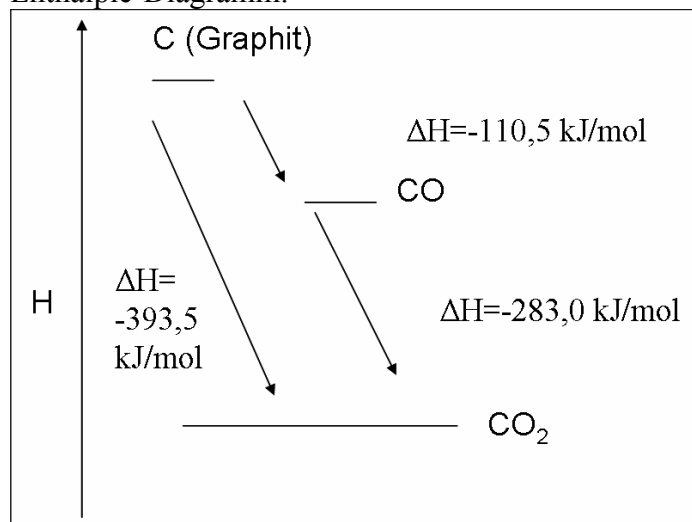
$$\Delta H = -110,5 \text{ kJ/mol}$$



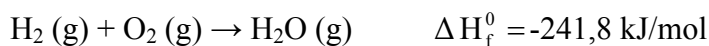
$$\Delta H = -283,0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Sigma \quad \Delta H = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

Enthalpie-Diagramm:

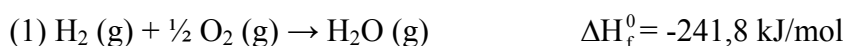


ΔH_f^0 = Standardbildungsenthalpie



Standardbildungsenthalpie ΔH_f^0 :

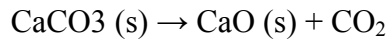
- wir sprechen von ΔH_f^0 bei der Bildung von 1 mol reiner Verbindung aus den reinen Elementen Standardbedingungen:



für jede beliebige Reaktionseenthalpie gilt:

$$\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0 \text{ (Produkte)} - \Delta H_f^0 \text{ (Edukte)}$$

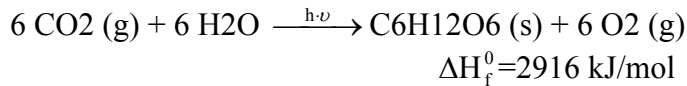
Beispiel: Kalkbrennung (Zementherstellung)



$$\Delta H_f^0 = \Delta H_f^0 (\text{CaO}) + \Delta H_f^0 (\text{CO}_2) - \Delta H_f^0 (\text{CaCO}_3)$$

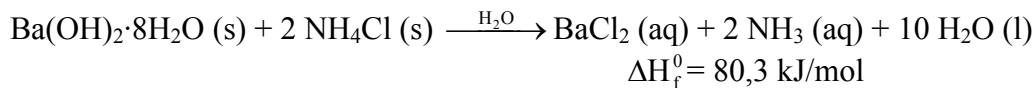
$$= -635,5 \text{ kJ/mol} + (-393,5 \text{ kJ/mol}) - (-1206,9 \text{ kJ/mol}) = 177,9 \text{ kJ/mol} \Rightarrow \text{endotherm}$$

- die vielleicht wichtigste chemische Reaktion ist folgende:



Entropie:

chemische Reaktionen verlaufen dann spontan ab, wenn das System Energie freisetzt, allerdings kühlen sich durchaus einige Reaktionen ab und verzehren Wärme von außen – ein Widerspruch?



- man kann zeigen daß diese Reaktion nur deshalb abläuft, weil die momentane Unordnung erhöht wird
- die thermodynamische Größe für die Unordnung ist die Entropie S (J/K·mol)
- Gase haben höhere Entropie als Flüssigkeiten und Feststoffe (Kristalle)

$$\Delta S = S (\text{Endzustand}) - S (\text{Anfangszustand})$$

nimmt ΔS zu, nimmt die Unordnung zu

⇒ Schmelzen von Eis braucht Wärmezufuhr, dennoch ist dies ein spontaner Prozeß zu einem energetisch tieferen Zustand unter Zunahme der Unordnung

Diese Aussage lässt sich nach Einführung der neuen Zustandsgröße G fassen:

$$\text{Gibbs'sche freie Enthalpie: } G = H - T \cdot S$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$\Delta G < 0$	spontan, Reaktion läuft ab
$\Delta G = 0$	im Gleichgewicht
$\Delta G > 0$	nicht spontan, Reaktion steht

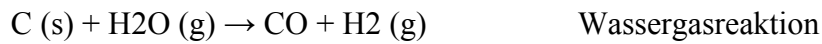
1. Beispiel:



bei 10°C (T = 283K): $\Delta G = -0,22$ spontan

bei 20°C (T = 293 K): $\Delta G = +0,44 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ nicht spontan

2. Beispiel:



$$\Delta H_0 = 131 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_0 = 134 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

$$T = 20^\circ\text{C} \text{ (} T = 293 \text{ K)} \quad \Delta G = 92 \text{ kJ/mol} \quad \text{nicht spontan}$$

$$T = 750^\circ\text{C} \text{ (} T = 1023 \text{ K)} \quad \Delta G = -6 \text{ kJ/mol} \quad \text{spontan}$$

Gase und Gasgleichungen

Zusammensetzung der Luft (trocken, NN):

N ₂	78,08%	(Volumen)	Ne	1,82·10 ⁻³ %
O ₂	20,95%		He	5,24·10 ⁻⁴ %
Ar	0,93%		CH ₄	1,7·10 ⁻⁴ %
CO ₂	0,034%		Kr	1,14·10 ⁻⁴ %

typische Eigenschaften: mischbar, komprimierbar (im Gegensatz zu Flüssigkeiten und Feststoffen)

Grund: extrem große Abstände zwischen den Atomen beziehungsweise Molekülen. Nur etwa 0,1% des Volumens rührt von den Teilchen her, das heißt 99,9% sind „leer“

- Gase üben einen Druck auf die Gefäßwand aus:

Druckgleichung:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{m \cdot a}{A} = \frac{\text{Masse} \cdot \text{Beschleunigung}}{\text{Fläche}}$$

Beispiel: 1kg auf 10x10cm² bei a = 9,81 m/s²

$$p = \frac{1\text{kg} \cdot 9,81\text{m} \cdot \text{s}^{-2}}{(0,1\text{m})^2} = 981\text{Pa}$$

Andere Einheiten:

1 torr (Evangelista Torricelli) oder mmHg und das atm

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 101323 \text{ Pa} = 101\text{kPa}$$

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$$

$$10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1013\text{mbar}$$

Gesetze:

Gesetz nach Boyle (o.a. Boyle-Marriotte-Gesetz)

$$V \sim \frac{1}{p} \quad (T = \text{const.})$$

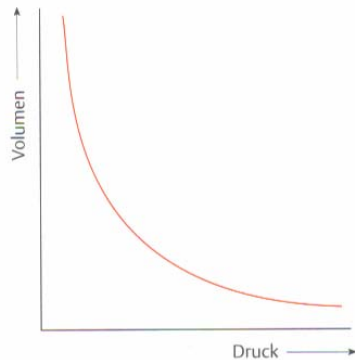
$$p \cdot V = \text{const.}$$

Boyle-Mariotte-Gesetz

$$p \cdot V = \text{const.}$$

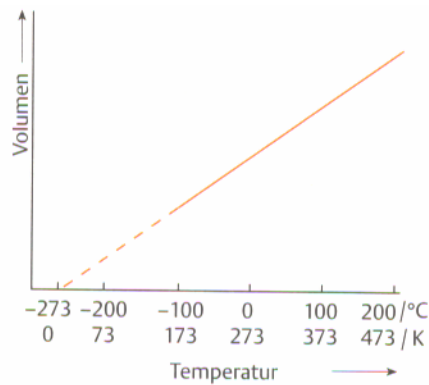
oder

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad (\text{wenn } n, T = \text{const.})$$



10.3 Druck-Volumen-Abhängigkeit eines idealen Gases (Boyle-Mariotte)

Gesetz nach Charles:



10.4 Temperatur-Volumen-Abhängigkeit eines idealen Gases (Gay-Lussac)

$$V \sim T \quad (p = \text{const.})$$

$$\frac{V}{T} = \text{const.}$$

- der Wert des absoluten Nullpunktes der Temperatur wurde so erstmals gefunden

Gesetz nach Avogadro:

$$V \sim n \quad T, p = \text{const.}$$

$$\frac{V}{n} = \text{const.}$$

⇒ gleiche Teilchenmengen verschiedener Gase nehmen bei gleichen Druck und gleicher Temperatur das gleiche Volumen ein

1 mol, 1 atm, 0°C (⇒ 22,4l) = Molvolumen

ideales Gasgesetz:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

R = allgemeine Gaskonstante

$$R = 0,08206 \text{ l}\cdot\text{atm}/\text{K}\cdot\text{mol} = 8,314 \text{ J}/\text{k}\cdot\text{mol}$$

⇒ Standardbedingungen (20°C = 293 K, 1 atm)

Beispiel: Gasrechnung: Auslösen eines Airbags



135g NaN₃; wie viel Gasvolumen bei p = 1,15 atm, T = 30°C

$$M(\text{NaN}_3) = 65 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{NaN}_3) = 130\text{g} : 65 \text{ g/mol} = 2,08 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n(\text{N}_2) = 2,08 \text{ mol} \cdot \frac{3}{2} = 3,12 \text{ mol}$$

$$V = n \cdot R \cdot T / p = \frac{303\text{K} \cdot 3,12\text{mol} \cdot 0,08206\text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{1,15\text{atm}} = 67,5\text{L}$$

Partialdruck = Druck, den eine Komponente ausüben würde, wenn sie als einziges Gas in gleicher Menge im gleichen Volumen anwesend wäre

Dalton: alle Partialdrücke summieren sich zum Gasdruck

$$p_{\text{ges}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_n) R \cdot T / V$$

führen wir den Molbruch ein: x_i

$$x_i = \frac{\text{Stoffmenge - Komponente}_i}{\text{Stoffmenge - aller - Komponenten}} = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_n} = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$$

$$\Rightarrow p_i = x_i \cdot p_{\text{gesamt}}$$

Luft: Partialdruck N₂ ca 78%

O₂ ca 21% usw