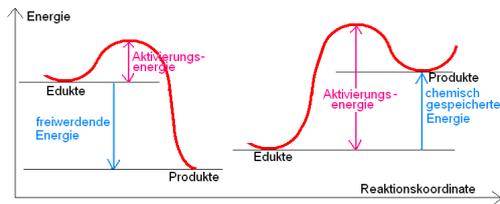


Thermodynamik

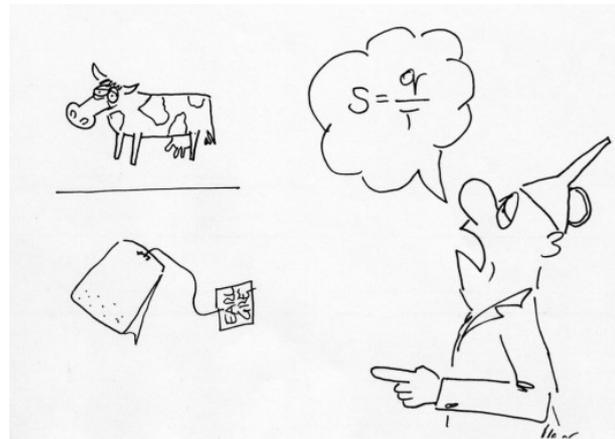
Wikipedia (21.02.09): Die Thermodynamik, die auch als Wärmelehre bezeichnet wird, ist ein Teilgebiet der klassischen Physik. Sie entstand im Verlauf des 19. Sie ist die Lehre der Energie, ihrer Erscheinungsform und Fähigkeit, Arbeit zu verrichten. Sie erweist sich als vielseitig anwendbar in der Chemie, Biologie und Technik. Mit ihrer Hilfe kann man zum Beispiel erklären, warum bestimmte chemische Reaktionen spontan ablaufen und andere nicht.



Abb. 4 Ludwig Boltzmann



1



¹ Bild: <http://www.access.rwth-aachen.de/WTL/>

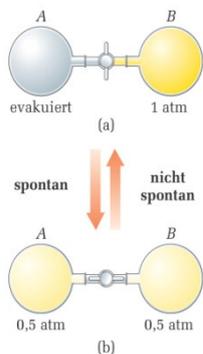
Many thanks for the download. More documents and much more on www.rainer.ch

kind regards, Dr. R. Steiger

6 Chemische Thermodynamik

6.1 Frage

Zentrale Frage: Wie kann man formell auf dem Papier erkennen, ob nach dem Vermischen von zwei Stoffen eine Reaktion abläuft oder nicht oder viel grundlegender:



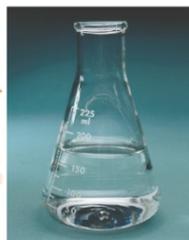
Spontane Expansion eines idealen Gases in ein Vakuum. (a) Kolben B enthält ein ideales Gas mit einem Druck von 1 atm und Kolben A ist evakuiert. (b) Der die Kolben verbindende Absperrhahn wurde geöffnet. Das ideale Gas expandiert und füllt bei einem Druck von 0.5 atm beide Kolben (A und B) aus. Der Umkehrprozess - der Rückfluss aller Gasmoleküle in den Kolben B - läuft nicht spontan ab.



Ein spontaner Prozess. Elementares Eisen in dem im oberen Bild zu sehenden glänzenden Nagel verbindet sich spontan mit H_2O und O_2 in der Aussenluft und bildet eine Rostschicht - $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ - auf der Oberfläche des Nagels.



spontan für $T > 0^\circ C$
spontan für $T < 0^\circ C$



Die Spontaneität kann von der Temperatur abhängen. Bei $T > 0^\circ C$ schmilzt Eis spontan zu flüssigem Wasser. Bei $T < 0^\circ C$ läuft der entgegengesetzte Prozess, das Gefrieren von Wasser zu Eis, spontan ab. Bei $T = 0^\circ C$ befinden sich die beiden Zustände im Gleichgewicht und keine der Umwandlungen findet spontan statt.

Weitere Prozesse:



Gewisse physikalische und chemische Ereignisse können von ganz allein stattfinden; sie können jedoch nicht in der entgegengesetzten Richtung verlaufen, solange sie dazu nicht Hilfe von aussen bekommen. Wir können beispielsweise Wasser bergauf befördern, wenn wir es hochziehen oder hinaufpumpen. Und wenn wir es wirklich wollten, könnten wir sogar den Zucker wieder aus dem Kaffee holen, indem wir das Wasser verdampfen und den Zucker dann chemisch von den Feststoffen des Kaffees abtrennen.

Entscheidend ist, dass in jedem dieser Fälle beträchtlich nachgeholfen werden muss - man muss von aussen Energie zuführen. Wenn Mutter Natur sich selbst überlassen ist, kann vieles spontan und aus sich heraus geschehen. Anderes dagegen ereignet sich niemals spontan, selbst wenn wir untätig warten.

Im Folgenden geht es darum, vorhersagen zu können, ob und wann was passiert.

6.2 Energie

Energie ist nicht direkt messbar. Sie macht sich nur in ihren Auswirkungen in der Umgebung bemerkbar. Diese Auswirkungen werden als Formen der Energie bezeichnet. Formen der Energie sind die **Wärme (Q)** und die **Arbeit (W)**.²

6.2.1 Bestimmung der Wärme

Die **Wärme Q** ist eine physikalische Grösse, die angibt, wieviel thermische Energie von einem thermodynamischen System an die Umgebung übertragen wird.

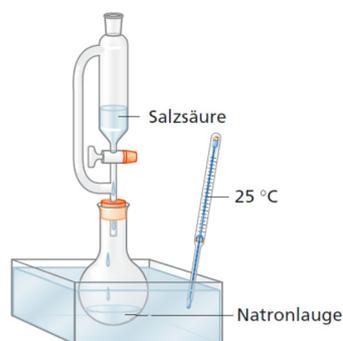


Beispiel:

Salzsäure wird in Natronlauge eingeleitet.

Reaktionsgleichung?

Was wird beobachtet?



Physik:



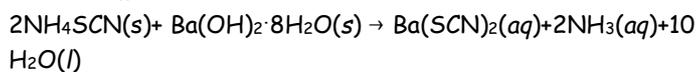
(a)



(b)

Beispiele einer **endothermen** und einer **exothermen** Reaktion.

(a) Wenn Ammoniumthiocyanat und Bariumhydroxid-octahydrat bei Zimmertemperatur vermischt werden, findet eine endotherme Reaktion statt:



Aufgrund des endothermen Charakters der Reaktion nimmt die Temperatur von etwa 20 °C auf -9 °C ab.

(b) Die Reaktion von pulverförmigem Aluminium mit Fe_2O_3 (Thermitreaktion) ist hochgradig exotherm. Die Reaktion verläuft heftig unter Bildung von Al_2O_3 und flüssigem Eisen: $2\text{Al}(s) + \text{Fe}_2\text{O}_3(s) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(s) + 2\text{Fe}(l)$

Zeichne das Energieprofil beider Reaktionen!

² DUDEN F

6.2.2 Bestimmung der Volumenarbeit

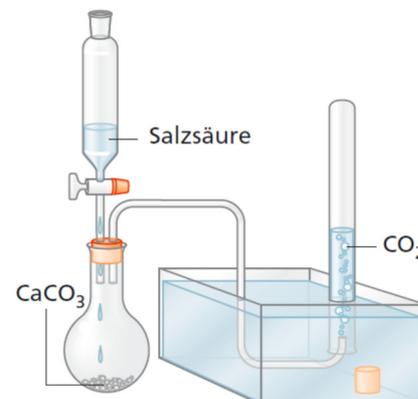
Die **Volumenarbeit W** ist die Arbeit, die ein System leistet, wenn es gegen einen äusseren Druck expandiert bzw. die das System aufnimmt, wenn es durch eine äussere Kraft komprimiert wird.



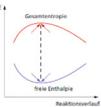
Beispiel: Kalk auflösen mit Salzsäure. Reaktionsgleichung?

Was wird beobachtet?

Physik:



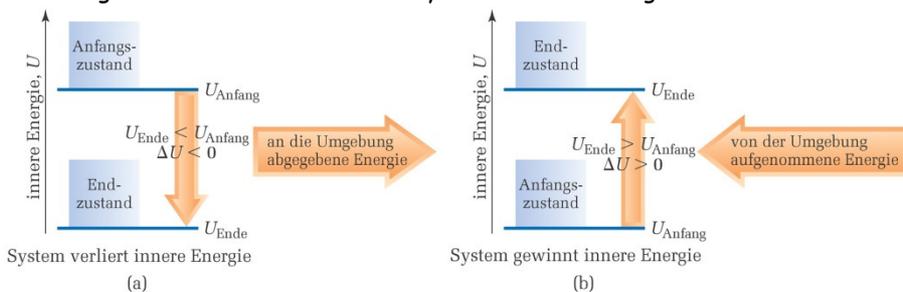
HA: Welche Volumenarbeit leistet das System beim Umsatz von 2 mol Salzsäure mit 1 mol CaCO_3 unter Normbedingungen ($p=101'300 \text{ N/m}^2$)? Entstehende Produkte sind unter anderem CaCl_2 .



6.3 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

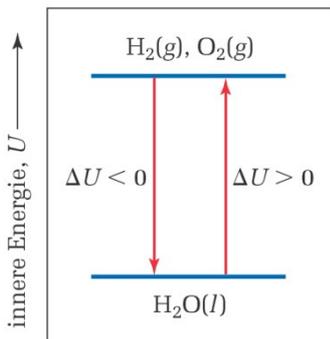
Alle Materie besitzt einen definierten Betrag an **innerer Energie (U)**. Dieser ergibt sich aus der potentiellen und kinetischen Energie aller Teilchen des Systems, zuzüglich der Energie der chemischen Bindungen bzw. intermolekularen Wechselwirkungen.

Änderungen der inneren Energie. (a) Wenn ein System Energie verliert, wird diese Energie an die Umgebung abgegeben. Die Abnahme der Energie wird durch einen Pfeil dargestellt, der zwischen dem Anfangs- und dem Endzustand des Systems nach unten gerichtet ist. In diesem Fall ist die Energieänderung des Systems



negativ. (b) Wenn ein System Energie gewinnt, wird diese Energie aus der Umgebung aufgenommen. In diesem Fall wird die

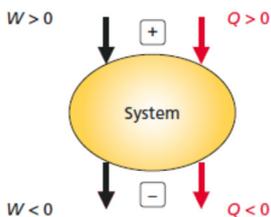
Zunahme von Energie durch einen Pfeil dargestellt, der zwischen dem Anfangs- und dem Endzustand des Systems nach oben gerichtet ist. Die Energieänderung des Systems ist positiv. Beachten Sie, dass in beiden Fällen der senkrechte Pfeil am Anfangszustand beginnt und in Richtung Endzustand zeigt.



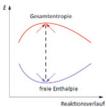
Erkläre nebenstehendes Diagramm: Wieso hat $H_2O(l)$ weniger innere Energie als $H_2(g)$ und $O_2(g)$? Erkläre diesen Befund auch mit einem Experiment.

Insgesamt ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen innerer Energie, Wärme und Arbeit:

$$\Delta U = Q + W$$



Für Q	+ bedeutet, das System nimmt Wärme auf	- bedeutet, das System gibt Wärme ab
Für W	+ bedeutet, Arbeit wird am System verrichtet	- bedeutet, Arbeit wird vom System verrichtet
Für ΔU	+ bedeutet eine Nettoenergieaufnahme des Systems	- bedeutet eine Nettoenergieabgabe des Systems



Ausgehend vom Fall, dass das System Arbeit (W) leistet gelten folgende Überlegungen:

Man erinnere sich, dass die Arbeit als Funktion zweier Variablen vorkommt: Druck und Volumen. Somit gibt es zwei Fälle:

$$\begin{array}{llll} \text{Konstantes Volumen} & \Delta V = 0 & \Delta U = Q_V & = C_V \Delta T \\ \text{Konstanter Druck} & & \Delta U = Q_P - p^* \Delta V & = C_P \Delta T - p^* \Delta V \end{array}$$

Chemische Prozesse geschehen jederzeit fast überall. Welcher Fall ist also häufiger?

Es gelte folgende Definition (für konstanten Druck):

Die bei einem **konstanten Druck** übertragene Wärmemenge ist gleich der **Enthalpieänderung ΔH** des Systems. Beachte die Abhängigkeit! Entweder nur von Q oder Summe $\Delta U + W$.

$$\Delta H = \Delta Q_P = \Delta U + p \cdot \Delta V = C_P \cdot \Delta T$$

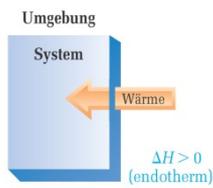
Man spricht von ...

- **Reaktionsenthalpie** ΔH_R (R: Reaction)
- **Standardreaktionsenthalpie** ΔH_R^0 (Standarddruck, 298.15 K)
- **molare Standardbildungsenthalpie** ΔH_f^0 (f: Formation)
- **Bindungsenthalpie**

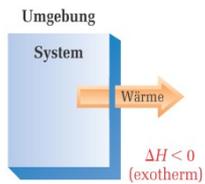
Es können keine absoluten Energiewerte der Enthalpie bestimmt werden, deshalb wird die Änderung (Δ) derselben betrachtet.

Die Enthalpie (en (gr.) = darin, thalpos (gr.) = Wärme) ist eine Form von Energie, die in der Wärme sichtbar wird. Ein System ist bestrebt ein **Energieminimum** zu erreichen.

6.3.1 Endotherme und exotherme Prozesse.



- (a) Wenn das System Wärme aufnimmt (endothermer Prozess), ist ΔH positiv ($\Delta H > 0$).



- (b) Wenn das System Wärme abgibt (exothermer Prozess), ist ΔH negativ ($\Delta H < 0$).

„Beweis“ für Korrektheit der Vorzeichen von ΔH :



Übungsaufgaben: Gib das Vorzeichen der Enthalpieänderung ΔH der folgenden bei atmosphärischem Druck ausgeführten Prozesse an:

- Schmelzen eines Eisblocks
- Vollständige Verbrennung von Butan



HA: 1g Butan wird verbrannt.

- Reaktionsgleichung aufstellen, inklusive ausgleichen, evtl. lineares Gleichungssystem anwenden.
- Angenommen, alle beteiligten Komponenten sind gasförmig und das Reaktionsgefäß sei perfekt isoliert. Wie verändert sich das Volumen?

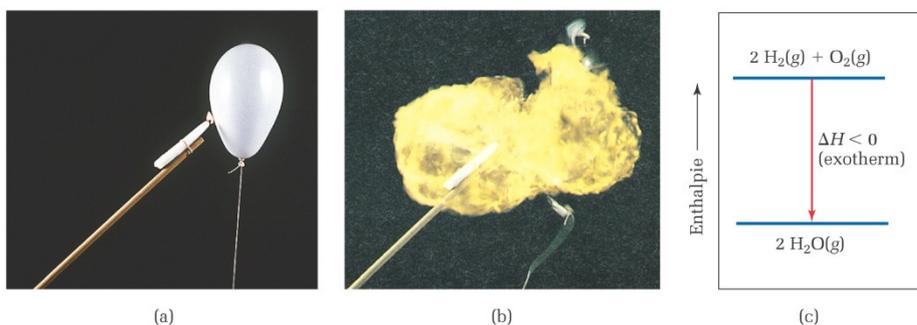
6.4 Verschiedene Enthalpien

6.4.1 Allgemeine Gedanken

Die Enthalpieänderung einer chemischen Reaktion entspricht gleich der Enthalpie der Produkte abzüglich der Enthalpie der Edukte:

$$\Delta H = H_{\text{Produkte}} - H_{\text{Edukte}}$$

Beispiel:



Hinweis 1: ΔH ist so zu lesen: Wenn die Reaktion bei konstantem Druck mit 2 mol H_2 und einem Mol O_2 zu 2 mol H_2O durchgeführt wird, so werden vom System 482.6 kJ Wärme an die Umgebung abgegeben, ΔH also negativ.

Hinweis 2: Die Enthalpieänderung ΔH einer Reaktion ist für die Umkehrreaktion betragsmäßig gleich, hat aber das umgekehrte Vorzeichen: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$, $\Delta H_{\text{R}} = +483.6 \text{ kJ/mol}$,

Hinweis 3: Die Enthalpieänderung einer Reaktion hängt vom Zustand der Edukte und Produkte ab. Beispiel: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H = +44 \text{ kJ/mol}$

Hinweise 4: Die Enthalpie ist eine **extensive** Eigenschaft, d.h. der Betrag von ΔH ist daher direkt proportional zur Menge des im Prozess verbrauchten Edukten. Also bei 2 mol H_2 und 1 Mol O_2 entstehen 483 kJ Wärme, bei der doppelten Menge, also 4 mol H_2 und 2 Mol O_2 entstehen somit $2 \cdot 483 \text{ kJ} = 966 \text{ kJ}$ Wärme.

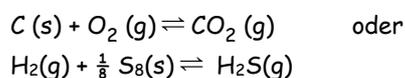
Hinweis 5: Der Tabellenwert beträgt $\Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -241.8 \text{ kJ/mol}$: $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

Welche extensiven Eigenschaften kennst Du sonst noch?

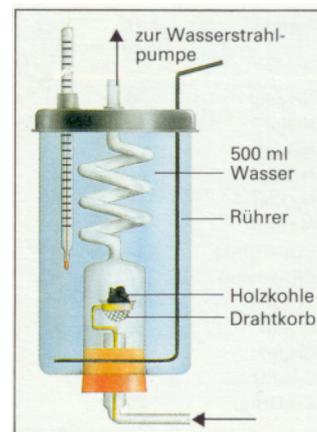
Das Gegenteil wäre eine intensive Eigenschaft, also unabhängig von der Menge. Beispiele?

6.4.2 Molare Standardbildungsenthalpie ΔH_f°

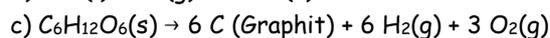
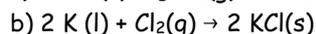
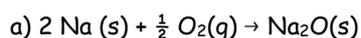
Die molare Standardbildungsenthalpie ΔH_f° ist die Energie, die bei der **Bildung** (formation) von **einem** mol einer Verbindung **aus den Elementen umgesetzt** wird. Sie besitzt die Einheit $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Standardbildungsenthalpie der Elemente ist definitionsgemäss Null. Beispiel:



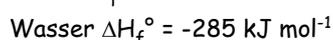
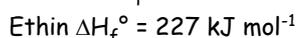
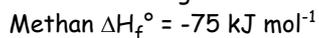
Zur Messung von Enthalpien verwendet man sog. **Kalorimeter**, eine Art Thermosflasche mit Wasser gefüllt und ausgerüstet mit Thermometer und einer Vorrichtung, in der die Reaktion ablaufen kann (im Bild rechts ein Drahtkorb für die Verbrennung von Holzkohle). Die bei der Reaktion an das Wasser abgegebene oder vom Wasser aufgenommene Wärme lässt sich durch eine Veränderung am Thermometer nachweisen.



Bei welchen der folgenden bei 25°C ablaufenden Reaktionen entspricht die Enthalpieänderung einer Standardbildungsenthalpie? Welche Änderung müsste man bei den Gleichungen vornehmen, bei denen dies nicht der Fall ist?



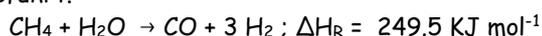
Zum Schweißen und Schneiden benötigt man ein Brenngas. Meist nimmt man dazu Ethin. Könnte man nicht auch das weit billigere Methan verwenden? Standardbildungsenthalpien:



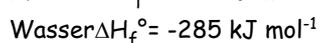
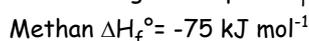
Lösungshinweis: Formuliere die Verbrennung von Methan resp. Methin.



Zur Synthesegaserzeugung wird häufig die Spaltung von Methan („Erdgas“) mittels Wasserdampf durchgeführt.



Die Standardbildungsenthalpie ΔH_f° von Kohlenstoffmonooxid soll berechnet werden!



6.4.3 Standard-Reaktionsenthalpien ΔH_R°

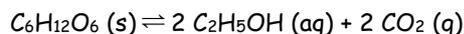
Es gilt folgender Zusammenhang:

$$\Delta H_R^\circ = \sum (\Delta H_f^\circ \text{Produkte}) - \sum (\Delta H_f^\circ \text{Edukte}), \quad \text{Angabe in kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Hier ist ΔH_f° die Standardbildungsenthalpie (siehe eines der folgenden Kapitel).



Hefezellen produzieren aus *Glucose* unter anaeroben Bedingungen bei 28°C Ethanol und Kohlenstoffdioxid. (Die Hefe wird hier als Katalysator angesehen.). Gesucht ist die Standard-Reaktionsenthalpie.



$$\Delta H_R^\circ = \sum (\Delta H_f^\circ \text{Produkte}) - \sum (\Delta H_f^\circ \text{Edukte}) = [2 \cdot (-278) + 2 \cdot (-393)] - [-1268] = -74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Die Reaktionsenthalpie ist negativ, die Reaktion ist also exotherm.

Aussage: Bei der Umsetzung von einem Mol *Glucose* werden 74 kJ frei.

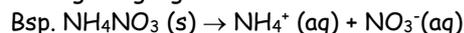


Berechne die Standard-Reaktionsenthalpie folgender Reaktion: $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{8} \text{S}_8(\text{s}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g})$



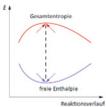
Wie funktionieren die Ice-Packs, welche bei Verletzungen etc. auch im heißen Sommer sofort eine Kühlung bringen?

Im Prinzip funktionieren alle Ice-Packs gleich: sie nutzen die endotherme Reaktion des Lösungsvorganges eines Salzes in Wasser aus:



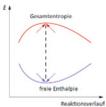
Berechnungsannahme: Ein Ice-Pack enthält 75 ml Wasser sowie 25 g NH_4NO_3 . Um wie viel Grad Celsius kühlt sich diese Kältemischung ab? (Spezifische Wärmekapazität von Wasser: $75.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)





Berechne die Standardreaktionsenthalpien folgender Reaktionen:

- a) Auflösen von Kochsalz in Wasser ($\Delta H_R^\circ = +4.18 \text{ kJ/mol}$)
b) Auflösen von Lithiumchlorid in Wasser ($\Delta H_R^\circ = -36.85 \text{ kJ/mol}$)
c) Verbrennen von 10 g Magnesium ($\Delta H_R^\circ = -246.61 \text{ kJ/mol}$)



6.4.4 Bindungsenthalpie

Unter der Bindungsenthalpie versteht man die Energie, die **frei** wird, wenn zwei Atome eine Elektronenpaarbindung eingehen (,kovalente Bindung'). Zur Spaltung der Bindung in Radikale muss wieder der gleiche Energiebetrag (auch Dissoziationsenergie genannt) aufgewendet werden.

Gegeben seien folgende Bindungsenthalpien der³⁴ homolytische Spaltung von Molekülen in der Gasphase (Angabe in kJ/mol). Angabe also der Energie, welche bei der Bindung zweier ‚Reste‘ zu einer Bindung **frei** wird.

Einfachbindungen

	H	C	N	O	S	F	Cl	Br	I
H	-436	-415	-390	-465	-370	-571	-432	-366	-298
C		-344	-292	-350	-260	-440	-330	-275	-240
N			-160	-175		-270		-200	
O				-145		-210	-200		
S					-265		-250	-210	
F						-160	-251	-250	-281
Cl							-242	-218	-183
Br								-223	-178
I									-213

Mehrfachbindungen

C=C	C≡C	C=O	C=S	O=O
-615	-810	-725	-475	-498
C=N	C≡N	N=N	O=N	N≡N
-615	-891	-420	-632	-945

Die Bindungsenthalpie ist um so grösser, je ...

Aufgabe: Beurteile aufgrund der definierten Kriterien, welche Bindungsenthalpie innerhalb der Gruppe die Grösste ist und verifiziere das Resultat mit der Tabelle!

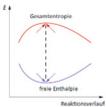
- H-O oder H-S oder H-Te
- P-H oder S-H oder Cl-H
- F-F oder Br-Br oder I-I

Mit Hilfe der Werte von Bindungsenthalpien können die (Standard-)Bildungsenthalpien ΔH_f^0 für manche Reaktionen berechnet werden, sofern es sich um Einphasenreaktionen handelt, d.h., wenn alle Stoffe im gleichen Aggregatzustand sind.

Erfolgen Aggregatzustandsänderungen, so treten bei den Phasenwechseln zusätzlich grosse Enthalpieänderungen auf.

³ <http://www-chem.unifr.ch/lectures/Bally/files/BDE.pdf>

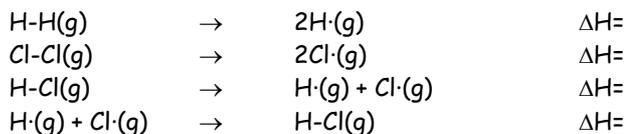
⁴ http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC1/Kap_II/Bild_u_Dissenthalpien.htm



AUFGABEN



Gib die Energiewerte in Kilojoule pro Mol Bindungen an.

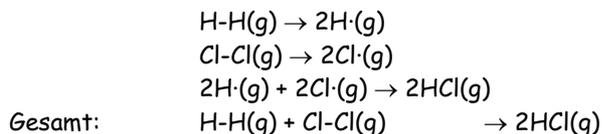


Das Aufbrechen der Bindungen erfordert die Zufuhr von Energie, die ΔH-Werte sind also positiv. Mit Hilfe der Werte von Dissoziationsenergien können die Reaktionsenthalpien für manche Reaktionen berechnet werden.



Berechnung der Standardreaktionsenthalpie ΔH_f^0 für die Reaktion $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$ aus den Dissoziationsenergien der beteiligten Moleküle:

Hinweis: Man betrachtet die aufzuwendenden Energiebeträge, um alle Bindungen aufzubrechen und stellt sie den Beträgen gegenüber, die bei der Knüpfung der neuen Bindungen frei werden.

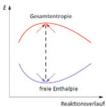


Vgl. Tabelle Standardbildungsenthalpie und Standardentropie: -92 kJ/mol.

(Angabe also für folgende Reaktion: $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow HCl(g)$)



Welche ist die Standardreaktionsenthalpie für die Reaktion: $2NH_3 + 3 Cl_2 \rightarrow N_2 + 6 HCl$



6.5 Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Worum geht's? Die Richtung freiwilliger Prozesse!

Freiwillige Prozesse verlaufen in einem (abgeschlossenen) System stets in die Richtung, in der die Ordnung des Systems abnimmt (oder die Unordnung zunimmt).

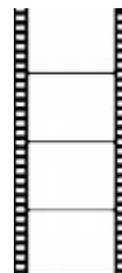
Zum zweiten Hauptsatz kommt man, wenn man berücksichtigt, dass zwar mechanische Arbeit oder Energie sich immer zu **100 %** in Wärme umsetzen lässt, Wärmeenergie aber **nie** zu **100 %** in mechanische Arbeit. Grund:

Der zweite Hauptsatz berücksichtigt damit, dass viele Prozesse im Universum **irreversibel** sind; sie können nicht umgekehrt werden.

Hier steckt ein tiefes Rätsel der Natur: Rückwärtslaufende Filme der menschliche Welt sind sofort als mit der Erfahrung unvereinbar zu erkennen, während in der Zeit rückwärtslaufende "Filme" aller Vorgänge auf der Ebene der Elementarteilchen nicht von den in der Zeit vorwärtslaufenden zu unterscheiden sind.

Woher kommt diese offenbar vorgegebene **Richtung der Zeit** von der **Vergangenheit** in die **Zukunft** in makroskopischen Dimensionen? Denn in mikroskopischen Dimensionen gibt es **keine** Richtung der Zeit! In allen Formeln kann t durch $-t$ ersetzt werden, ohne dass etwas falsch wird.

Der **2. Hauptsatz** postuliert als **einziges** physikalisches Grundgesetz eine Richtung der Zeit. Er hat damit etwas Geheimnisvolles, denn eine Richtung der Zeit ist aus den anderen physikalischen Grundgesetzen nicht zu erkennen.



6.5.1 Entropie

Die Entropie (entrepein (gr.) = umkehren) ist eine Form von Energie, die in der Unordnung sichtbar wird. Ein System ist bestrebt ein Maximum an Unordnung zu erreichen.

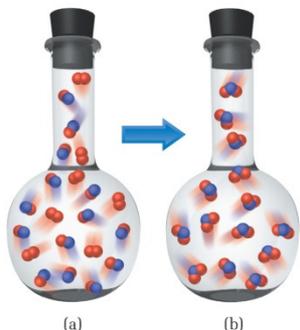
Die **Entropie S** ist ein Maß für die Unordnung eines Systems. Sie ist ein Maß für die Plätze und Stellungen, die ein System einnehmen kann. Die Zunahme der Entropie begünstigt den Ablauf einer freiwillig ablaufenden Reaktion.



Entropieänderungen bei chemischen und physikalischen Prozessen

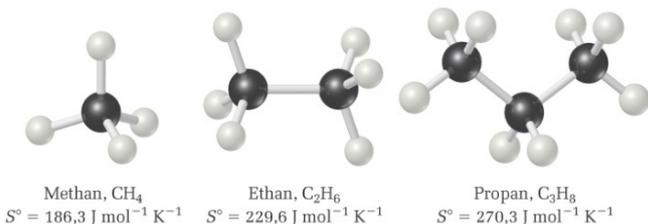
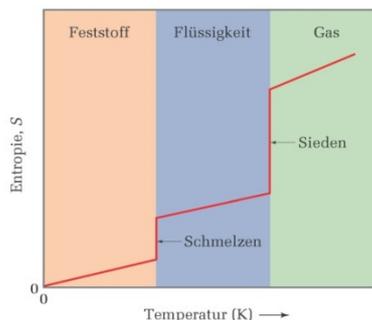
Auch wenn das Konzept der ‚Unordnung‘ resp. der Entropie auf den ersten Blick einfach und einleuchtend ist, so gibt es doch einige Hürden.

Folgende Reaktion sei betrachtet: $2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$



Entropieänderung während einer Reaktion. Die Verringerung der Anzahl gasförmiger Moleküle führt zu einer Abnahme der Entropie des Systems. Bei der Reaktion von $\text{NO}(\text{g})$ und $\text{O}_2(\text{g})$ in (a) zur Bildung von $\text{NO}_2(\text{g})$ in (b) verringert sich die Anzahl gasförmiger Moleküle. Die Atome verfügen über weniger Freiheitsgrade, da neue N–O-Bindungen entstehen und die Entropie abnimmt.

Die Entropie als Funktion der Temperatur. Bei Erhöhung der Temperatur eines kristallinen Feststoffes, ausgehend vom absoluten Nullpunkt, nimmt die Entropie zu. Die plötzlichen, senkrechten Anstiege der Entropie entsprechen Phasenumwandlungen.



Molare Standardentropien. Allgemein gilt, je komplexer ein Molekül (d.h. je grösser die Anzahl vorhandener Atome), desto grösser ist die molare Standardentropie des Stoffes. Dies wird hier anhand der molaren Standardentropien dreier einfacher Kohlenwasserstoffe veranschaulicht.

Die Entropie ist ein Mass für Unwissenheit. Als Mass für Unordnung muss man genau auf die Begrifflichkeit achten. So ist im Bildbeispiel die Flüssigkeit im rechten Glas zwar „ordentlicher“ verrührt, aber durch die grosse Durchmischung von Wasser- und Farbteilchen herrscht dort eine grössere Unordnung. Mithin ist dort die Entropie höher als im linken Glas. Von der Farbe wissen wir, dass sie im rechten Glas überall im Wasser verteilt ist. Das linke Bild sagt uns mehr. Wir können Bereiche ausmachen, in denen Farbe in hoher Konzentration anzutreffen ist oder Bereiche, die frei sind von Farbe.



Die Zahl der Anordnungen der Farbmoleküle am Anfang ist deutlich geringer als die, wenn sich die Farbe im gesamten Volumen verteilen kann. Denn die Farbmoleküle sind nur auf wenige Bereiche konzentriert. Im rechten Bild können sie sich im gesamten Glas aufhalten. Die Entropie ist hier grösser, weshalb das System im Lauf der Zeit dieser Gleichverteilung zustrebt.

Genauere Überlegungen der Physik zeigten folgenden Zusammenhang

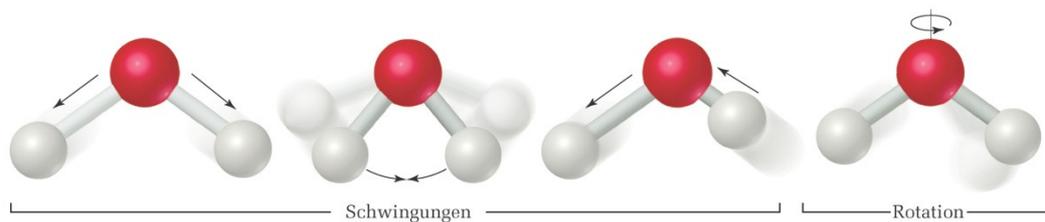
$\Delta S = Q/T$

sowie $S = f(\text{Freiheitsgrade})$

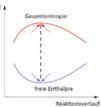
bei $T=0 \text{ K} \rightarrow S = 0$



Ergänzung Entropie



Schwingungs- und Rotationsbewegungen in einem Wassermolekül. Schwingungsbewegungen im Molekül gehen mit periodischen Verlagerungen der Atome zueinander einher. Rotationsbewegungen bedingen die Drehung eines Moleküls um eine Achse.



Aufgaben



Überleg Dir für die folgenden Vorgänge, ob jeweils eine Zunahme oder eine Abnahme der Entropie(S) sowie der Enthalpie (H) des chemischen Systems zu erwarten ist:

- | | | |
|---|------------|------------|
| a) $\text{CO}_2(\text{s})$ sublimiert zu $\text{CO}_2(\text{g})$ | ΔS | ΔH |
| b) Erwärmung von $\text{CaCO}_3(\text{s})$ | ΔS | ΔH |
| c) $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$ | ΔS | ΔH |
| d) $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 0.5 \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ | ΔS | ΔH |
| e) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2 \text{NH}_4\text{SCN} \rightarrow \text{Ba}(\text{SCN})_2 + 2 \text{NH}_3(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ | ΔS | ΔH |
| f) $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ | ΔS | ΔH |



Berechne die Änderungen $\Delta_R S^0$ der folgenden Reaktionen.

Beim Erwärmen von Natriumcarbonat entsteht Natriumoxid und Kohlendioxid:

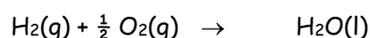
[Lösung: $\Delta_R S^0 = + 150.54 \text{ J/K mol}$]

Übergiesst man Kalk mit Salzsäure ($\text{HCl}(\text{aq})$) entsteht Kohlendioxid, Wasser und die entsprechenden in Wasser gelösten Ionen: [Lösung: $\Delta_R S^0 = + 138.15 \text{ J/K mol}$]



Wie gross ist die Standardbildungsentropie $\Delta_f S^0$ von Wasser bei 298 K?

Bei 298 K liegen Wasserstoff und Sauerstoff als Gase, Wasser dagegen flüssig vor. Die Standardbildungsentropie kann aus den tabellierten absoluten Standardentropien berechnet werden.



Ergebnis:

Die Bildungsentropie für Wasser bei Raumtemperatur (298 K) beträgt -163.3 J/Kmol . Dieser Wert ist negativ, da 1.5 mol Gas (1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ sowie $\frac{1}{2}$ mol $\text{O}_2(\text{g})$) in 1 mol Flüssigkeit übergehen, also von einem niedrigeren (gasförmig) in einen höher geordneten (flüssigen) Zustand.

Zur Erinnerung: Freiwillige Prozesse verlaufen in einem (abgeschlossenen) System stets in die Richtung, in der die Ordnung des Systems abnimmt (oder die Unordnung zunimmt).

Die Tatsache, dass die Reaktionsentropie negativ ist, steht scheinbar im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Chemische Reaktionssysteme sind jedoch offene oder geschlossene Systeme, sodass die durch die Reaktion freigesetzte Wärme immer auch zu einer Entropieänderung der Umgebung führt.

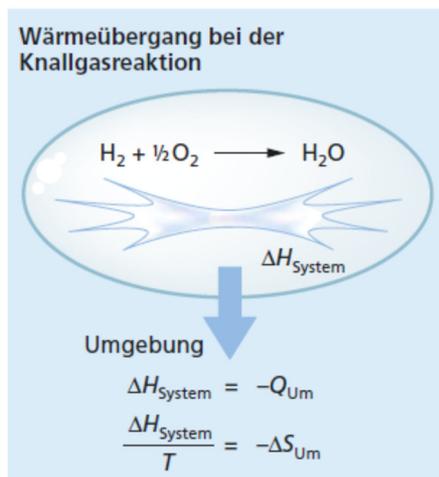
Wie kann dieser Widerspruch gelöst werden, dazu folgende Überlegungen:

Entropie und Freiwilligkeit chemischer Reaktionen⁵

Zur Beantwortung der Frage, ob eine chemische Reaktion freiwillig abläuft, muss man sowohl die Entropieänderung des Systems als auch die Entropieänderung der Umgebung ermitteln. Dabei betrachtet man System und Umgebung zusammen als ein *abgeschlossenes System*, dessen *Gesamtentropie* in Übereinstimmung mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik bei einer freiwilligen Reaktion zunehmen muss:

Die Bildung von Wasser aus den Elementen, die Knallgasreaktion, ist als freiwilliger Prozess bekannt, bei dem Wärme freigesetzt wird:

Im grösseren Zusammenhang betrachtet (und man beachte die Vorzeichen ...):



Defs: $\Delta S = \Delta Q/T$ zudem gilt ja $\Delta H = \Delta Q_p$

Umgebung kann nur ΔH_{System} aufnehmen! Angenommen, Q_{System} wird frei, dann muss Q_{Um} als negativ betrachtet werden, da die Summe Q_{System} und Q_{Um} **Null** sein muss („nichts geht verloren“).

$$\Delta S_{\text{gesamt}} = \Delta S_{\text{System}} + \Delta S_{\text{Umgebung}} \geq 0$$

$$= \Delta Q_{\text{System}}/T + -\Delta Q_{\text{Umgebung}}/T = \Delta Q_{\text{System}}/T + -\Delta H_{\text{System}}/T$$

Gesamthaft gilt also:

Quintessenz:

Chemische Reaktionen laufen freiwillig ab, wenn die *Gesamtentropie* von System und Umgebung zunimmt:

$$\Delta R S_{\text{gesamt}} > 0$$

⁵ DUDEN, PAETEC, S. 142



6.6 Die freie Enthalpie ΔG (.Gibbs-Enthalpie')

Ob eine chemische Reaktion freiwillig abläuft, hängt also von der Enthalpie- und der Entropieänderung des betrachteten *Reaktionssystems* ab.

Vergleicht man die Gesamtänderung der Entropie von System und Umgebung mit der Änderung der freien Enthalpie des geschlossenen Systems, findet man, dass die beiden Größen sehr eng miteinander zusammenhängen.

$$\Delta S_{\text{gesamt}} = \Delta S_{\text{Um}} + \Delta S_{\text{Sys}}$$

$$\Delta S_{\text{gesamt}} = -\frac{\Delta H_{\text{Sys}}}{T} + \Delta S_{\text{Sys}}$$

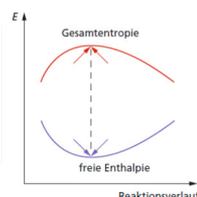
$$-T \cdot \Delta S_{\text{gesamt}} = \Delta H_{\text{Sys}} - T \cdot \Delta S_{\text{Sys}}$$

$$-T \cdot \Delta S_{\text{gesamt}} = \Delta G_{\text{Sys}}$$

Aus den letzten beiden Zeilen liest sich die Definition der **freien Enthalpie ΔG** nach GIBBS-HELMHOLTZ.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{Gibbs-Helmholtz})$$

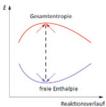
Nach einem Hauptsatz der Thermodynamik laufen also alle Prozesse freiwillig ab, bei denen die Änderung der freien Enthalpie ΔG negativ ist.



Solche freiwilligen Prozesse, also wenn $\Delta G < 0$, nennt man **exergonisch**. Wenn $\Delta G > 0$ ist, spricht man von **endergonischen** Prozessen. Endergonische Prozesse müssen durch Zufuhr von Arbeit, z. B. elektrischer Arbeit wie bei der Elektrolyse von Wasser erzwungen werden.

Folgende Größen wurden bisher definiert:

Abkürzung	Bezeichnung	Bedeutung	Auswirkung
$\Delta_R G$	freie Reaktionsenthalpie	Änderung der freien Enthalpie im System	
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie	Änderung der Enthalpie im System	
$\Delta_R S$	Reaktionsentropie	Änderung der Entropie im System	



Folgende Kombinationen sind nun also möglich:

$\Delta H_R < 0, \Delta S_R > 0$	exotherme Reaktion, die Unordnung produziert
$\Delta H_R < 0, \Delta S_R < 0$	exotherme Reaktion, die Ordnung produziert
$\Delta H_R > 0, \Delta S_R > 0$	endotherme Reaktion, die Unordnung produziert
$\Delta H_R > 0, \Delta S_R < 0$	endotherme Reaktion, die Ordnung produziert

Aus der Gibbs-Helmholtz-Beziehung ergibt sich somit automatisch (zur Erinnerung: alle Prozesse laufen freiwillig ab, bei denen die Änderung der freien Enthalpie ΔG negativ ist).

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	
-	+	-	Reaktion läuft stets freiwillig ab
+	-	+	Reaktion läuft nicht freiwillig ab
-	-	- bei niedrigem T + bei hohem T	Reaktion läuft bei niedrigen Temperatur freiwillig ab, bei hohen Temperaturen nicht
+	+	+ bei niedrigem T - bei hohem T	Reaktion läuft bei hohen Temperaturen freiwillig ab, bei niedrigen Temperaturen nicht.

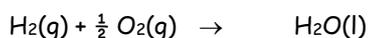
Zur Erinnerung: Berechnung von $\Delta_R H^\circ$ und $\Delta_R S^\circ$ und $\Delta_R G$

$\Delta_R H^\circ$	=	$\sum \Delta H_f^\circ \text{Produkte}$	-	$\sum \Delta H_f^\circ \text{Edukte}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta_R S^\circ$	=	$\sum S^\circ \text{Produkte}$	-	$\sum S^\circ \text{Edukte}$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\Delta_R G^\circ$	=	$\Delta_R H^\circ$	-	$T \cdot \Delta_R S^\circ$	
$\Delta_R G$	=	$\Delta_R H$	-	$T \cdot \Delta_R S$	

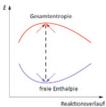


Wie gross ist die freie Standardbildungsenthalpie: $\Delta_f G^\circ$ für die Bildung von Wasser aus den Elementen bei 298 K?

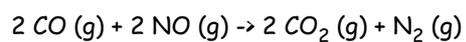
Bei 298 K liegen Wasserstoff und Sauerstoff als Gase, Wasser dagegen flüssig vor. Die Standardbildungsentropie kann aus den tabellierten absoluten Standardentropien berechnet werden.



Die freie Standardbildungsenthalpie für die Bildung von Wasser ist negativ, d. h., die Reaktion erfolgt freiwillig und läuft bei Raumtemperatur ohne Aufwand von Arbeit ab.



Abgasentgiftung von Autoabgasen bei 25 °C. Berechne die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$.



..

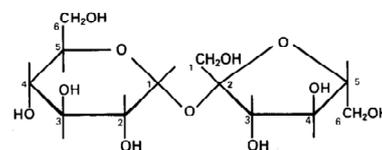


Wie viele Kalorien halten sich in 5 g Zucker (1 Würfelzucker) versteckt?

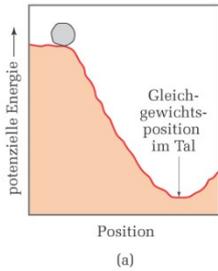
(Zucker = Saccharose = $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, $\Delta H_f^\circ = -2222 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S^\circ = 360 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

Umrechnung: 1 "Kalorie" = 1 kcal = 4.18 kJ)

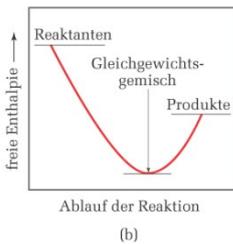
Annahme: Saccharose wird im Körper komplett 'veratmet' (Reaktion mit O_2) zu Wasser und Kohlendioxid.



6.7 Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonstante und freier Standardreaktionsenthalpie



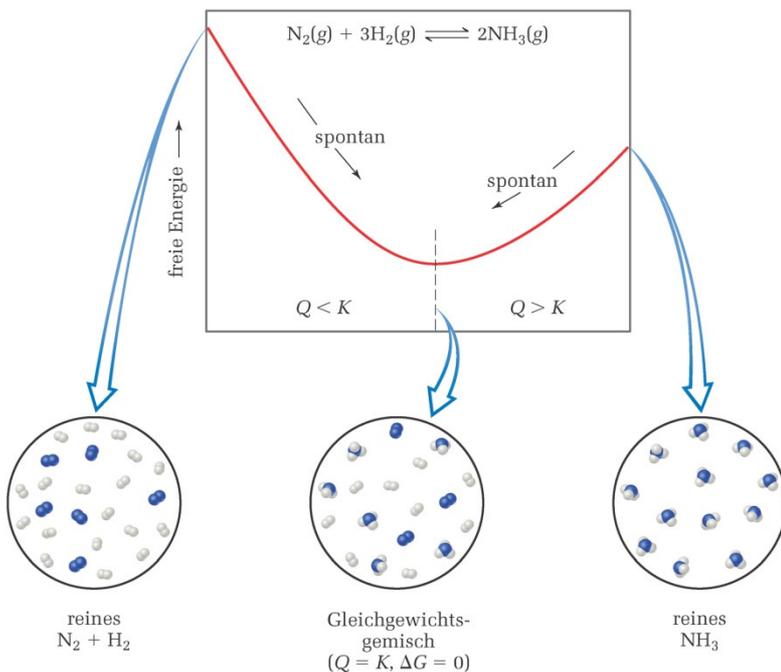
Potenzielle Energie und freie Enthalpie. Es wird ein Vergleich zwischen der Änderung der potenziellen Gravitationsenergie beim Hinabrollen eines Felsblocks über einen Berg (a) und der Änderung der freien Enthalpie während einer spontanen Reaktion (b) angestellt. Die Gleichgewichtsposition in (a) wird durch die dem System minimal zur Verfügung stehende, potenzielle Gravitationsenergie gegeben. Die Gleichgewichtsposition in (b) wird durch die dem System minimal zur Verfügung stehende, freie Enthalpie gegeben.



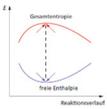
Zwischen der freien Standardreaktionsenthalpie und der Gleichgewichtskonstante besteht folgender quantitative Zusammenhang:



Anhand des Betrages von $\Delta_r G^0$ kann man relativ einfach voraussagen, auf welcher Seite das chemische Gleichgewicht liegt:



Freie Enthalpie und Gleichgewicht. Wenn das Reaktionsgemisch bei der Reaktion $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ zu viel N_2 und H_2 aufweist (links), liegt die Reaktion zu weit links, ($Q < K$), und es kommt zu einer spontanen Bildung von NH_3 . Wenn das Gemisch zu viel NH_3 enthält (rechts), liegt die Reaktion zu weit rechts, ($Q > K$), und NH_3 zersetzt sich spontan zu N_2 und H_2 . Bei beiden dieser spontanen Prozesse geht es mit der freien Enthalpie „bergab“. Im Gleichgewichtszustand (Mitte) gilt $Q = K$ und die freie Enthalpie erreicht ihr Minimum ($\Delta G = 0$).

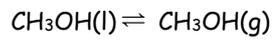


Gib die Werte für $\Delta_R G$ und K an.

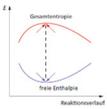
Lage des GG	Wert für K	Wert für $\Delta_R G$
Links		
Mitte		
Rechts		



Für die Verdampfung von Methanol



gilt, dass das System im Gleichgewicht, $\Delta G^0=0$ vorliegt. Berechne die zu diesem Gleichgewicht zugehörigen Siedepunkt von Methanol.



6.7.1 Temperaturabhängigkeit von K

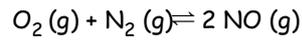
$$\Delta_R G = -RT \ln K$$

$$\Delta_R H - T \Delta_R S = -RT \ln K$$

$$\ln K = -\Delta_R H / RT + \Delta_R S / R$$

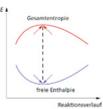
$$K = e^{-\frac{\Delta_R H}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta_R S}{R}}$$

Autoabgase Der Zusammenhang zwischen $\Delta_R G$ und K soll anhand des Stickstoffmonoxid-Gleichgewichts verdeutlicht werden.



Temperatur (K)	$\Delta_R H$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_R S$ J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$\Delta_R G$ kJ·mol ⁻¹	K	Gleichgewichtslage
298 (Umwelt)					
900 (Auspuff)					
2300 (Verbrennungsraum)					

Aussage



6.8 Zusammenfassung aus Chemie heute, Sekundarbereich II

Energetik

1. Enthalpie H

Die **Reaktionsenthalpie** $\Delta_R H$ ist die Reaktionswärme bei konstantem Druck. Ihr Wert erhält bei exothermen Reaktionen ein negatives Vorzeichen ($\Delta H < 0$): Das System verliert Wärme Q an die Umgebung.

Für die Bestimmung geht man von kalorimetrischen Messungen aus:

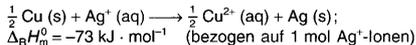
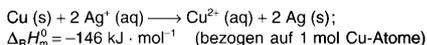
$$\Delta_R H = -Q = -c_p \cdot m \cdot \Delta T$$

Enthalpieänderungen von Reaktionen können mit tabellierten Werten der molaren Standard-Bildungsenthalpien $\Delta_f H_m^0$ berechnet werden:

$$\Delta_R H_m^0 = \sum \Delta_f H_m^0 (\text{Produkte}) - \sum \Delta_f H_m^0 (\text{Edukte})$$

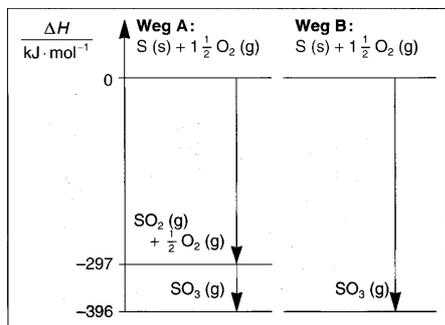
Für die **molare Standard-Bildungsenthalpie** eines elementaren Stoffes gilt $\Delta_f H_m^0 = 0$. Die Bildungsenthalpie einer Verbindung ist daher die Reaktionsenthalpie für die Bildung des Stoffes aus den Elementen.

Die **molare Reaktionsenthalpie** $\Delta_R H_m^0$ bezieht sich immer auf eine bestimmte Reaktionsgleichung:



2. Satz von HESS

Die Reaktionsenthalpie ist unabhängig vom Reaktionsweg, sie hängt nur vom Ausgangs- und Endzustand des Systems ab.



Enthalpiediagramm der Reaktion von Schwefel mit Sauerstoff (Anwendung des Satzes von HESS)

3. Entropie S

Zur Beschreibung des Ordnungszustandes eines Systems wird der Begriff **Entropie** verwendet. Die Entropie ist eine Größe, die mit steigender Unordnung der Teilchen zunimmt. Je größer die Entropie ist, desto größer ist auch die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes. Entropieänderungen von Reaktionen können mit den tabellierten Werten der molaren Standard-Entropie berechnet werden:

$$\Delta_R S_m^0 = \sum S_m^0 (\text{Produkte}) - \sum S_m^0 (\text{Edukte})$$

Ist der Wert für ΔS positiv, so nimmt die Entropie bei einer Reaktion zu, die Unordnung wird größer.

4. Freie Enthalpie G

GIBBS verknüpfte Enthalpie und Entropie zu einer neuen Energiegröße G , der **freien Reaktionsenthalpie**. Der Zusammenhang wird durch die **GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung** beschrieben:

$$\Delta_R G_m = \Delta_R H_m - T \cdot \Delta_R S_m$$

Die molare freie Standard-Reaktionsenthalpie kann auch direkt mit den tabellierten Werten der molaren freien Standard-Bildungsenthalpien berechnet werden:

$$\Delta_R G_m^0 = \sum \Delta_f G_m^0 (\text{Produkte}) - \sum \Delta_f G_m^0 (\text{Edukte})$$

Eine Reaktion läuft freiwillig ab, wenn die Änderung der freien Enthalpie ΔG negativ ist.

5. Enthalpie und Entropie im Wechselspiel

Günstig für den Ablauf einer Reaktion ist es, wenn nach dem Prinzip des Energieminimums $\Delta H < 0$ und wenn nach dem Prinzip des Entropiemaximums $\Delta S > 0$ ist. Reaktionen mit $\Delta G < 0$ bezeichnet man als *exergonisch*; für *endergonische* Reaktionen ist $\Delta G > 0$.

Der Einfluss der *Temperatur* führt dazu, dass manche Reaktionen nur unterhalb oder oberhalb einer bestimmten Grenztemperatur T ablaufen:

$$T = \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|}$$

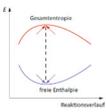
Typen von Reaktionen:

$\Delta H < 0$ und $\Delta S > 0$
 Reaktion läuft immer freiwillig ab.

$\Delta H > 0$ und $\Delta S < 0$
 Reaktion läuft nie freiwillig ab.

$\Delta H > 0$ und $\Delta S > 0$
 Endotherme Reaktionen laufen nur oberhalb einer Grenztemperatur T ab, sodass $T \cdot \Delta S > \Delta H$ wird.

$\Delta H < 0$ und $\Delta S < 0$
 Exotherme Reaktionen laufen nur unterhalb einer Grenztemperatur T ab, sodass $|T \cdot \Delta S| < |\Delta H|$ wird.



Print bis hierhin



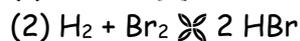
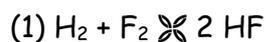
From http://www.chemie.uni-hamburg.de/studium/module/c80/6.Tag_ChemischesGleichgewicht.pdf

Die Thermodynamik ist die Lehre von den Energieänderungen im Verlaufe von physikalischen und chemischen Vorgängen. Sie behandelt stets Gleichgewichtszustände von chemischen Reaktionen und ermöglicht damit die Voraussage, ob eine bestimmte chemische Reaktion unter gegebenen Bedingungen abläuft oder nicht. So ist beispielsweise das Massenwirkungsgesetz ein Ergebnis thermodynamischer Betrachtungsweise.

Die Kinetik hingegen ist die Lehre von der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. Sie erlaubt die Voraussage, wie schnell eine Reaktion abläuft. Im Gegensatz zur Thermodynamik betrachten wir bei der Kinetik also die Zeit. In diesen Bereich sind beispielsweise die Begriffe Aktivierungsenergie oder Katalysator einzuordnen.

Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

Chemische Reaktionen verlaufen mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit. Je nach Reaktionsgeschwindigkeit wird daher die Gleichgewichtslage bei verschiedenen chemischen Reaktionen in sehr unterschiedlichen Zeiten erreicht. Beispiele hierfür sind die Reaktionen:



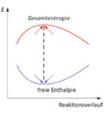
Bei beiden Reaktionen liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte. Bei der Reaktion (1) stellt sich das Gleichgewicht jedoch sehr schnell ein, während bei Reaktion (2) die Reaktion unter Normalbedingungen praktisch nicht abläuft. Bei der zweiten Reaktion ist die Reaktionsgeschwindigkeit somit sehr klein. Erst nach sehr langer Zeit würde sich das (thermodynamische) Gleichgewicht einstellen. Man sagt, die Reaktion (2) hat eine höhere Aktivierungsenergie E_A als die Reaktion (1).

Für die praktische Durchführung chemischer Reaktionen muss aber nicht nur die Lage des Gleichgewichts günstig sein, sondern auch die Reaktionsgeschwindigkeit ausreichend schnell sein. Zwischen den Energieniveaus der Edukte und der Produkte befindet sich ein Energieberg, der von den reagierenden Teilchen überwunden werden muss, um die Reaktion ablaufen zu lassen. Dieser Berg wird als Aktivierungsenergie E_A der Reaktion bezeichnet. Je höher der Berg, desto niedriger die Reaktionsgeschwindigkeit.

Wovon hängt die Reaktionsgeschwindigkeit ab?

Wodurch kann man die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion in gewünschter Weise beeinflussen? Die Erfahrung zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von den folgenden Faktoren abhängt:

- Konzentration der Reaktionsteilnehmer - (z.B. erfolgt in reinem Sauerstoff schnellere Oxidation als in Luft.)
- Temperatur - (Nach einer Faustregel wächst die Geschwindigkeit einer Reaktion um das 2-4 fache, wenn die Temperatur um 10 °C erhöht wird. Wer es besonders genau machen will, beschreibt die Temperaturabhängigkeit einer chemischen Reaktion durch die sog. Arrheniusgleichung.)



· Katalysatoren - (Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion kann auch durch die Zugabe von Katalysatoren erhöht werden.)

Katalysatoren

Katalysatoren sind Stoffe, die in den Reaktionsmechanismus eingreifen, aber selbst durch die Reaktion nicht verbraucht werden. Die Lage des Gleichgewichts wird durch einen Katalysator nicht beeinflusst.

Die Wirkungsweise eines Katalysators besteht darin, dass er den Mechanismus der Reaktion verändert. Die katalysierte Reaktion besitzt eine kleinere Aktivierungsenergie als die nichtkatalysierte, dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht.

6.9 Energie und Energieerhaltung

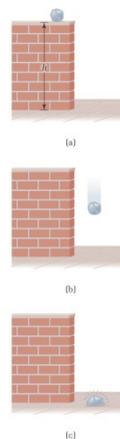
Es gibt zwei grundlegende Definitionen:

Energie ist nicht direkt messbar. Sie macht sich nur in ihren Auswirkungen in der Umgebung bemerkbar. Diese Auswirkungen werden als Formen der Energie bezeichnet. Formen der Energie sind die **Wärme (Q)** und die **Arbeit (W)**.⁶

Der **Energieerhaltungssatz** besagt, dass Energie weder geschaffen noch zerstört werden kann. Sie kann nur von der einen in die andere Form umgewandelt werden.⁷

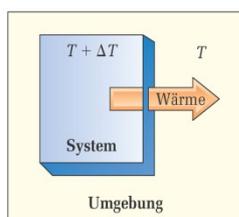
Veranschaulichung von Energieumwandlungen anhand einer Lehmkugel.

- (a) Oben auf der Mauer hat die Kugel was für eine Energie?
- (b) Wenn die Kugel herunterfällt, wird die Energie von a) umgewandelt zu ...,
- (c) Beim Auftreffen auf die Erde wird die Energie zu was?



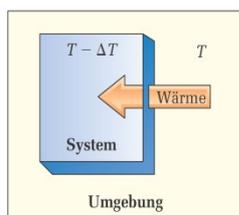
Es existieren zwei Möglichkeiten, die Energie eines geschlossenen Systems zu ändern:

Wärme kann reversibel zwischen einem System und dessen Umgebung fließen, wenn zwischen den beiden nur ein unendlich geringer Temperaturunterschied, ΔT , besteht. Die Richtung des Wärmeflusses kann durch Erhöhung oder Absenkung der Temperatur des Systems um ΔT geändert werden.



(a)

(a) Die Erhöhung der Temperatur des Systems um ΔT führt zu einem Wärmefluss vom System zur Umgebung.



(b)

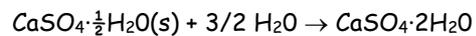
(b) Die Absenkung der Temperatur des Systems um ΔT führt zu einem Wärmefluss von der Umgebung in das System

⁶ DUDEN PAETEC, S. 130

⁷ DUDEN PAETEC, S. 130

Nach einem Knochenbruch etc. wird dieser oftmals mit einem Gips fixiert. Wieso erwärmt sich der Gips beim härten?

Gips ist nicht anders als $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Beim Aushärten entsteht dann $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



Wie verhält es sich nun mit der beobachteten Erwärmung? Folgende Annahmen: kein Wärmeverlust an die Umgebung.

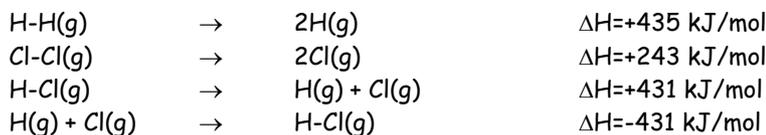
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} &= \Delta H^{\circ} \text{ (heating cast)} \\ n \cdot 17.2 \text{ kJ mol}^{-1} &= n C_p \Delta T = n (186.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \Delta T \\ \Delta T &= 92.4 \text{ K} \\ T_{\text{final}} &= 25^{\circ}\text{C} + 92^{\circ}\text{C} = 117^{\circ}\text{C} \quad \text{Ouch!!} \end{aligned}$$

Wie ersichtlich muss die Annahme revidiert werden. So wird bei der Gipszubereitung ein Überschuss an Wasser verwendet (Absorbiert entstehende Wärme). Die entstehende Wärme bezieht sich nicht nur auf einen Punkt. Der Wärmeverlust während der Gipszubereitung sowie während des Auftragens ist somit ziemlich wichtig!

6.9.1 Bindungsenergien

Die Atome in Molekülen werden durch chemische Bindungen zusammengehalten. Die Energie, die zum Aufbrechen der Bindung eines zweiatomigen Moleküls benötigt wird, ist die **Dissoziationsenergie**

Die Energieangaben werden in Kilojoule pro Mol Bindungen. Bsp.:



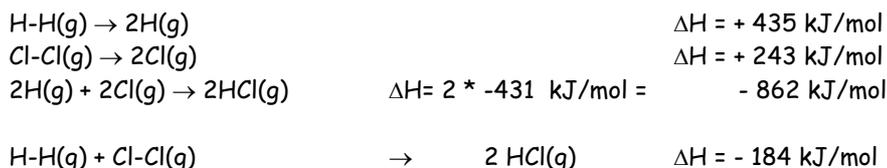
Das Aufbrechen der Bindungen erfordert die Zufuhr von Energie, die ΔH -Werte sind also positiv.

Mit Hilfe der Werte von Dissoziationsenergien können die Reaktionsenthalpien für manche Reaktionen berechnet werden.



Aufgabe:

Berechnung der Reaktionsenthalpie für die Reaktion $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$ aus den Dissoziationsenergien der beteiligten Moleküle:



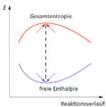
Vgl. Tabelle Standardbildungsenthalpie und Standardentropie: -92 kJ/mol

Tabelle: Dissoziationsenergie von zweiatomigen Molekülen und mittlere Bindungsenergie für mehratomige Moleküle im gasförmigen Zustand

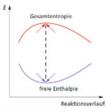
Bindung respektive mittlere Bindungsenergie (kJ/mol)					
Br-Br	193	Cl-Cl	243	O-Cl	205
C-C	347	F-F	155	O-F	184
C=C	619	H-Br	364	O-H	463
C≡C	812	H-Cl	431	O-O	138
C-Cl	326	H-F	565	O=O	494
C-F	485	H-H	435	P-Cl	326
C-H	414	H-I	297	P-H	318
C-N	293	I-I	151	S-Cl	276
C=N	616	N-Cl	201	S-H	339
C≡N	879	N-H	389	S-S	213
C-O	335	N-N	159		
C=O	707	N=N	418		
		N≡N	941		

Die Stärke einer Bindung in einem Molekül hängt von der Struktur des Gesamtmoleküls ab. Die Bindungsenergie eines bestimmten Bindungstyps in verschiedenen Molekülen, die diese Bindung enthalten, ist nicht die gleiche. Zum Beispiel ist die Bindungsenergie einer H-O-Bindung in H-O-H Molekül nicht die gleiche wie in einem H-O-Cl Molekül.

In manchen Molekülen sind Atome durch Mehrfachbindungen miteinander verknüpft. Je nach Molekül können zwei Stickstoffatome zum Beispiel durch eine einfache (N-N), eine doppelte (N=N) oder eine



dreifache ($N\equiv N$) Bindung verbunden sein. Wie ändert sich die Bindungsenergie, wenn die Reihenfolge Einfachbindung, Doppelbindung sowie Dreifachbindung betrachtet wird?



Welche ist die Reaktionsenthalpie für die Reaktion: $2\text{NH}_3 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{HCl}$

Hinweis: Man betrachtet die aufzuwendenden Energiebeträge, um alle Bindungen aufzubrechen und stellt sie den Beträgen gegenüber, die bei der Knüpfung der neuen Bindungen frei werden.



1) Es sind folgende gerundete Bildungsenthalpien gegeben:

$$\text{Essigsäure } \Delta H_f = -0,45 \text{ MJ mol}^{-1}$$

$$\text{Kohlenstoffdioxid } \Delta H_f = -0,40 \text{ MJ mol}^{-1}$$

$$\text{Wasser } \Delta H_f = -0,30 \text{ MJ mol}^{-1}$$

Die Verbrennungswärme der Essigsäure soll berechnet werden.

2) Zum Schweißen und Schneiden benötigt man ein Brenngas. Meist nimmt man dazu Ethin. Könnte man nicht auch das weit billigere Methan verwenden? Bildungsenthalpien:

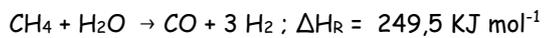
$$\text{Methan } \Delta H_f = -75 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Ethin } \Delta H_f = 227 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Wasser } \Delta H_f = -285 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Kohlenstoffdioxid } \Delta H_f = -393 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3) Zur Synthesegaserzeugung wird häufig die Spaltung von Methan (Erdgas!) mittels Wasserdampf durchgeführt.



Die Standardbildungsenthalpie von Kohlenstoffmonooxid soll berechnet werden!

$$\text{Methan } \Delta H_f = -75 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Wasser } \Delta H_f = -285 \text{ kJ mol}^{-1}$$



6.9.2 Der Satz von Hess

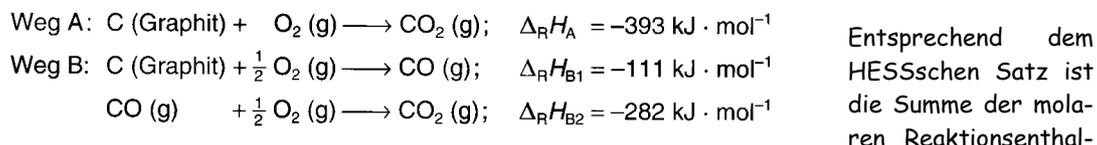
In vielen Fällen können die gleichen Produkte auf verschiedenen Wegen hergestellt werden. Der Reaktionsweg hat dabei keinen Einfluss auf den *Energieumsatz*, denn auch für chemische Reaktionen gilt der Energieerhaltungssatz. Bereits 1840 wurde der Satz von Hess formuliert:

Die Reaktionsenthalpie ist unabhängig vom Reaktionsweg, sie hängt nur vom Ausgangs- und Endzustand des Systems ab.

oder

Die Reaktionsenthalpie einer Reaktion ist die Summe aller Reaktionsenthalpien der Teilschritte, in welche die Reaktion zerlegt werden kann.

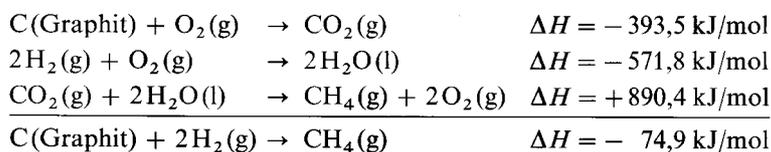
Beispiel: Graphit kann direkt zu Kohlendioxid verbrannt werden (Weg A) oder indirekt über Kohlenstoffmonoxid (Weg B).

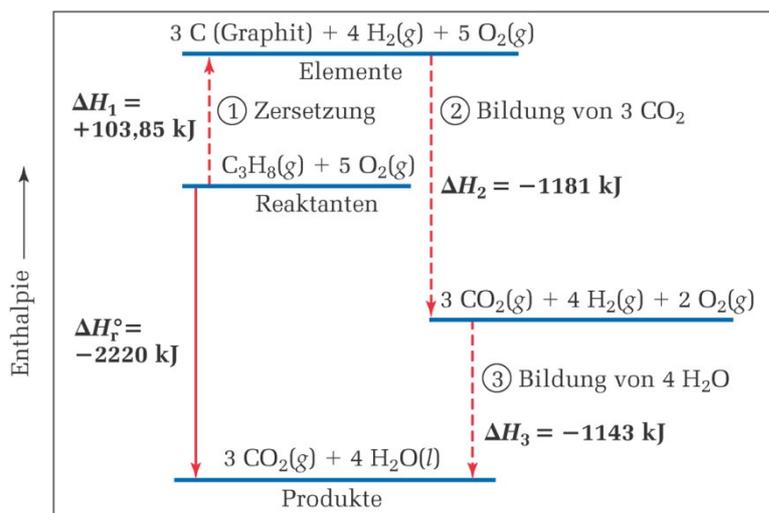


$$\begin{aligned}\Delta_{\text{R}}H_{\text{A}} &= \Delta_{\text{R}}H_{\text{B1}} + \Delta_{\text{R}}H_{\text{B2}} \\ &= -111 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-282 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -393 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

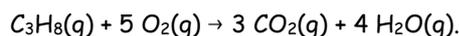
Angenommen, die Reaktion über den Weg A liefere mehr Energie als die Reaktion über den Weg B. Welche Konsequenz hätte dies?

Durch die Möglichkeit, Reaktionsenthalpien additiv zu behandeln, können die Werte für bestimmte Reaktionen aus den Werten anderer Reaktionen berechnet werden. Zum Beispiel kann Methan, CH_4 , nicht direkt aus Graphit und Wasserstoff hergestellt werden. Die Reaktionsenthalpie für diesen Vorgang kann man aber mit Hilfe folgender Gleichungen berechnen:





Enthalpiediagramm, das die Beziehung zwischen der Enthalpieänderung einer Reaktion und den Bildungsenthalpien der Reaktanten und Produkte zeigt. Enthalpiediagramm der Verbrennung von 1 mol Propangas [$C_3H_8(g)$]. Die Gesamtreaktion ist



Wir stellen uns vor, dass diese Reaktion in drei Schritten verläuft.

Zunächst wird $C_3H_8(g)$ in seine Elemente zersetzt, d. h. $\Delta H_1 = -\Delta H_f^\circ [C_3H_8(g)]$.

Im zweiten Schritt werden 3 mol $CO_2(g)$ gebildet, d. h. $\Delta H_2 = 3\Delta H_f^\circ [CO_2(g)]$.

Zum Schluss werden 4 mol $H_2O(l)$ gebildet, d. h. $\Delta H_3 = 4\Delta H_f^\circ [H_2O(l)]$.

Der Hess'sche Satz besagt, dass $\Delta H_r^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$.

$$\begin{aligned} \text{Somit erhalt man} \quad \Delta H_r^\circ &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= 103,85 \text{ kJ} - 1181 \text{ kJ} - 1143 \text{ kJ} = -2220 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Dies entspricht dem Ergebnis aus

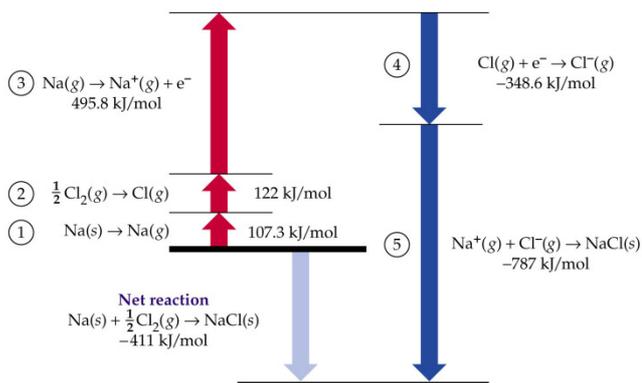
► Gleichung 5.30, weil $\Delta H_f^\circ [O_2(g)] = 0$.



Born und Haber haben den HESSschen Satz angewandt, um die **Gitterenergie** für Ionenkristalle zu bestimmen. Diese Grösse ist experimentell nicht direkt zugänglich, sie ist aber von grosser Bedeutung für das Verständnis von Kristallbildung und Lösungsvorgängen.

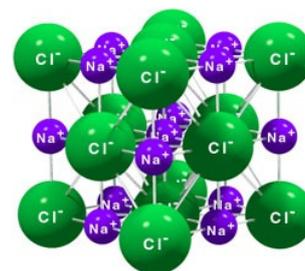
Im *Born-Haber-Kreisprozess* wird dargestellt, welche Reaktionsschritte entscheidend sind für die Energiebilanz einer Reaktion sind. Ein typisches Beispiel ist die Bildung von Kochsalz aus den Elementen:

Diese Standard-Bildungsenthalpie setzt sich aus verschiedenen Energiebeträgen zusammen. Energie muss aufgewendet werden, um Natrium zu verdampfen und zu ionisieren sowie m Chlor-Moleküle in Atome zu spalten. Energie wird frei, wenn die Chlor-Atome Elektronen einfangen und Cl⁻-Ionen bilden. Den grössten Energiebetrag liefert schliesslich die Bildung von Salzkristallen aus gasförmigen Na⁺-Ionen und Cl⁻-Ionen. Diese Gitterenergie ist ein Mass für die Festigkeit der Ionenbindung.



Die einzelnen Energiebeträge

- 1: Sublimationsenthalpie $\Delta H_{\text{Subl}} \text{Na(s)} \rightarrow \text{Na(g)}$ +107,3kJ/mol
- 2: Dissoziationsenthalpie $\frac{1}{2} \Delta H_{\text{Diss}} \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cl(g)}$ +122kJ/mol
- 3: Ionisierungsenthalpie $\Delta H_{\text{IE}} \text{Na(g)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$ +495,8kJ/mol+RT
- 4: Elektronenaffinität $\Delta H_{\text{EA}} \text{Cl(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$ -348,6kJ/mol-RT
- 5: Gitterenthalpie $\Delta H_{\text{G}} \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{NaCl(s)}$ -787kJ/mol
- Bildungsenthalpie $\Delta H_{\text{F}} \text{Na(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(s)}$ -411kJ/mol



Einige Gitterenergien:

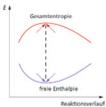
Verbindung	Ionen	Summe der Ionenradien/pm	Gitterenergie/kJ · mol ⁻¹
NaCl	Na ⁺ , Cl ⁻	95 + 181 = 276	- 788
CsCl	Cs ⁺ , Cl ⁻	169 + 181 = 350	- 669
Na ₂ O	2Na ⁺ , O ²⁻	95 + 140 = 235	- 2570
Cs ₂ O	2Cs ⁺ , O ²⁻	169 + 140 = 309	- 2090
MgCl ₂	Mg ²⁺ , 2Cl ⁻	65 + 181 = 246	- 2525
MgO	Mg ²⁺ , O ²⁻	65 + 140 = 205	- 3890



Kohlenstoff kommt in zwei Formen vor, als Graphit und als Diamant. Die Verbrennungsenthalpie von Graphit beträgt -393.5 kJ/mol, die von Diamant -395.4 kJ/mol.

- a) Stelle die entsprechenden Gleichungen auf.
- b) Berechne den Wert von ΔH für den Übergang von Graphit zu Diamant.





6.10 Zusammenhang K und $\Delta_R G$

Ein chemisches Gleichgewicht liegt immer auf der Seite der Substanzen mit der geringeren freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ (negativer Wert). Einen ähnlichen Umstand drückt die GG-Konstante K aus ($K > 1$, GG rechts). $\Delta_R G$ und K sind demnach nicht unabhängig voneinander. (R: Universelle Gaskonstante $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

$$\Delta_R G = -R \cdot T \cdot \ln K$$

Rückblickend sollten folgende Begriffe sauber voneinander verwendet werden sein:

	Definition	Abhängigkeit
Reaktivität	Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung	abhängig von der Aktivierungsenergie d.h. auch vom Katalysator, unabhängig von der Lage des Gleichgewichts
Stabilität	Lage des Gleichgewichts auf einen bestimmten Stoff (oder Mischung) bezogen: stabil: GG auf Seite des Stoffes instabil: auf der anderen Seite	abhängig von der Gleichgewichtskonstanten K (Lage des GG), unabhängig von der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung
Freiwilligkeit	Wenn eine Reaktion nach der Kombination von 2 Stoffen "von selbst" ablaufen <u>kann</u> , wird sie als freiwillig ablaufend bezeichnet. Das GG liegt dann "auf der anderen Seite".	abhängig von K (Lage des GG), unabhängig von der Geschwindigkeit der GG-Einstellung unabhängig vom Startpunkt der Reaktion <i>Holz brennt, Wasser nicht</i>
Im Allgemeinen besteht kein Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung und der Lage des Gleichgewichts.		

Definitionen von Reaktivität, Stabilität und Freiwilligkeit



Knallgasreaktion

Beschreibe die Reaktion genau und machen Sie eine Aussage zur Reaktivität, Stabilität und Freiwilligkeit dieser Reaktion.

6.11 Enthalpie

Mit Enthalpie wird die Energie einer Reaktion bezeichnet, die als Wärme an die Umgebung abgegeben (exotherm) oder von der Umgebung aufgenommen (endotherm) wird. Unter welchen energetischen Umständen (endotherm oder exotherm) läuft eine chemische Reaktion freiwillig ab?

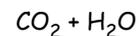


Endotherme Reaktion

Die Enthalpie (en (gr.) = darin, thalpos (gr.) = Wärme) ist eine Form von Energie, die in der Wärme sichtbar wird. Ein System ist bestrebt ein Energieminimum zu erreichen.

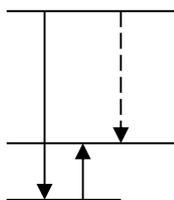
Die Entropie (entrepein (gr.) = umkehren) ist eine Form von Energie, die in der Unordnung sichtbar wird. Ein System ist bestrebt ein Maximum an Unordnung zu erreichen.

Formale Betrachtung der energetischen Verhältnisse

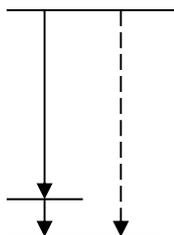


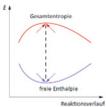
Nach $\Delta_R G = \Delta_R H - T\Delta_R S$ spielen Enthalpie und Entropie entweder mit- oder gegeneinander.

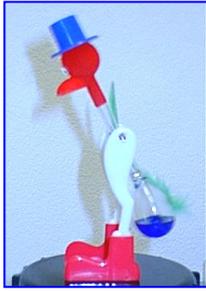
Abgasentgiftung Teil III



Kalorienbombe

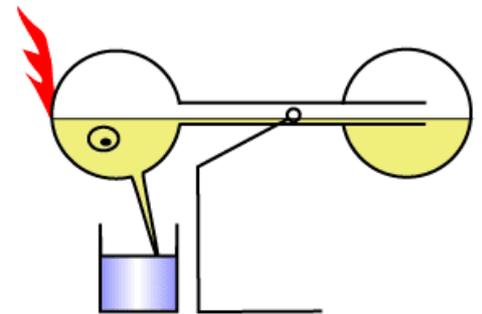
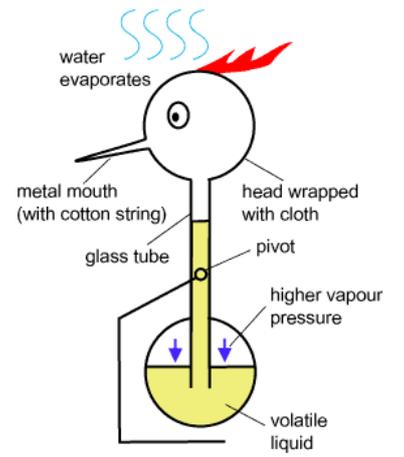






Trinkender Vogel

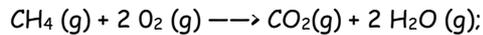
Beschreibe die Beobachtung, wie funktioniert's?



Erdgas oder Heizöl - welches ist der günstigere Energieträger?

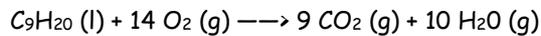


Bezogen auf den Heizwert haben Erdgas und Heizöl praktisch den gleichen Preis, denn der Erdgaspreis wird nach dem durchschnittlichen Heizölpreis festgesetzt. Grundlage für die Berechnung des Heizwertes ist die molare Enthalpie der Verbrennungsreaktion. Für reine Stoffe ergibt sie sich direkt aus den Standard-Bildungsenthalpien. Das bei der Verbrennung gebildete Wasser soll dabei als Wasserdampf vorliegen. Für Methan, den Hauptbestandteil des Erdgases, erhält man:



Bei Normbedingungen entspricht 1 m³ reines Methan 44,6 mol; die Verbrennung liefert 35,8 MJ Wärme. Der Heizwert des üblichen Erdgases beträgt etwa 34 MJm³. Ursache für den Unterschied ist vor allem der Gehalt an Stickstoff und Kohlenstoffdioxid im Erdgas.

Heizöl ist ein komplexes Stoffgemisch, dessen Eigenschaften denen des Nonans ähnlich sind. Für seine Verbrennung gilt:



1kg Nonan entspricht 7,8 mol; die Verbrennung liefert 44,3 MJ Wärme. Der reale Heizwert von Heizöl liegt bei 42,7 MJkg⁻¹ oder rund 30 MJl⁻¹. Unter ökologischen Gesichtspunkten ist Erdgas aus folgenden Gründen der günstigere Energieträger im Vergleich zu Heizöl:

Bei gleicher Heizleistung ist der Ausstoß von Kohlenstoffdioxid wesentlich geringer.

Durch Einsatz der neuen Brennwert-Technik lässt sich auch die bei der Kondensation von Wasserdampf frei werdende Energie nutzen. Aufgrund des hohen Wasserstoffgehalts von Methan lohnt sich das bei Erdgas besonders.

Weiteres: stärkster Sprengstoff

<http://www.buetzer.info/fileadmin/pb/Flash%20Dateien/Octanitrocuban.swf>

