



**Mathematisch-Naturwissenschaftliche  
Grundlegung  
WS 2014/15  
*Chemie I***

12.12.2014

Dr. Helge Klemmer



# Gase – Flüssigkeiten – Feststoffe

Wiederholung Teil 2 (05.12.2014)

Ideales Gasgesetz:  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$  (Zustandsgleichung)

**Reale Gase:**

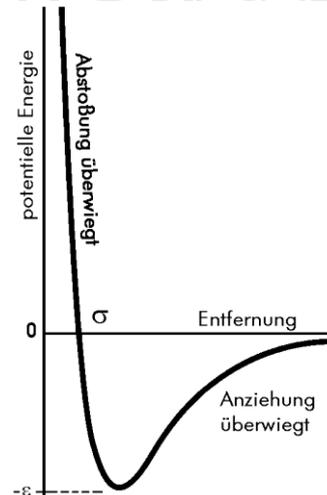
Zwischenmolekularen Wechselwirkungen

-anziehende dominieren bei mittleren Abständen

-abstoßende dominieren bei kleinen Abständen (Eigenvolumen)

**Van der Waals Gleichung:**

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V - nb} - a \cdot \left( \frac{n}{V} \right)^2$$



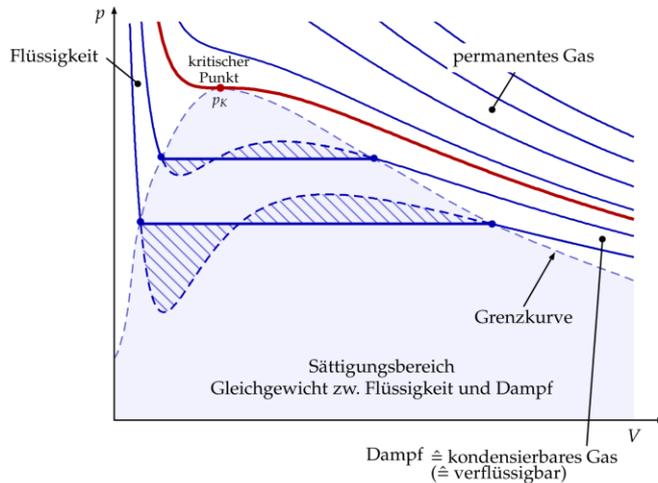
# Gase – Flüssigkeiten – Feststoffe

## Wiederholung Teil 2 (05.12.2014)

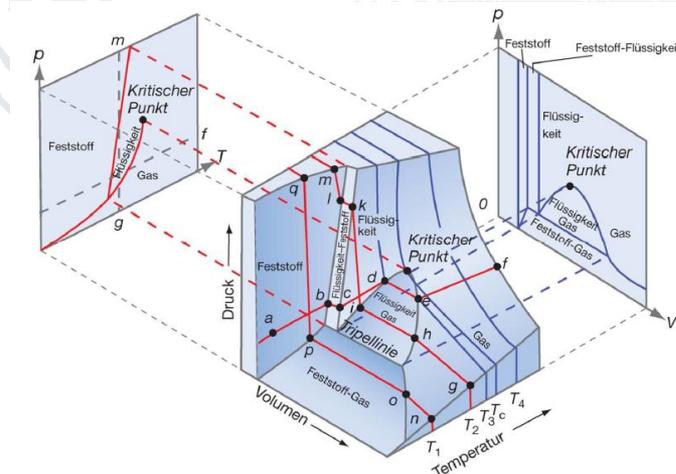


Intramolekulare Wechselwirkung → Kondensation

### Van der Waals Schleifen



### Phasendiagramm eines Reinstoffs



# Thermodynamik

Thermodynamik ist der Schlüssel zum Warum in der Chemie

- Welche Gleichgewichtszustände erreichen Reaktionen?
- Wie viel Wärme wird dabei frei und welche Arbeit kann verrichtet werden?
- Läuft die Reaktion freiwillig ab, oder muss ich nachhelfen?
- Wie gut verbrennt ein Kraftstoff?
- Welchen Energieinhalt hat mein Mittagessen?

## Ziel:

Beschreibung und Vorhersage von Reaktionen

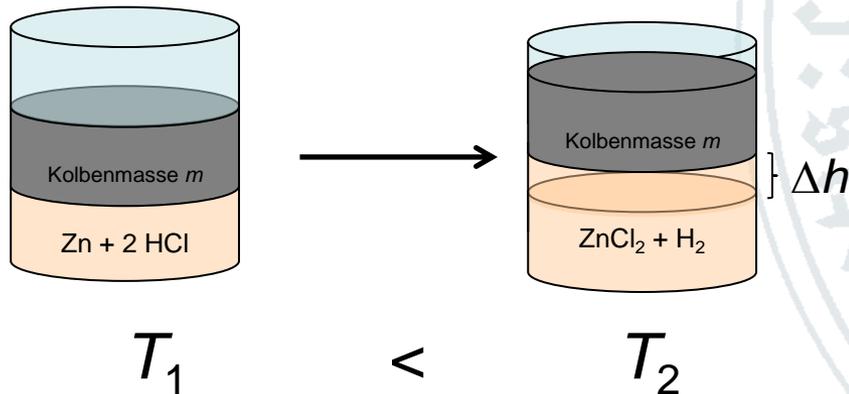
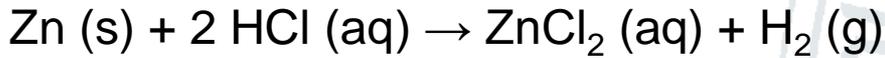
Klärung notwendiger Begriffe wie

- Innere Energie  $U$
- Wärme  $q$
- Arbeit  $w$
- Enthalpie  $H$
- Entropie  $S$
- Freie Enthalpie  $G$



# Thermodynamik – Arbeit und Wärme

## Energieübertragung bei einer Beispielreaktion:



Entstehendes Gas drückt den Kolben hoch und leistet dabei Arbeit  $\Delta w$   
Zusätzlich wird Wärme  $\Delta q$  an das System abgegeben (exotherm)

Geleistete Arbeit  $w$  [J]

Übertragene Wärme  $q$  [J]

Das System ändert seine Innere Energie  $U$ :

$$\Delta U = U_{\text{Ende}} - U_{\text{Anfang}} = w + q$$



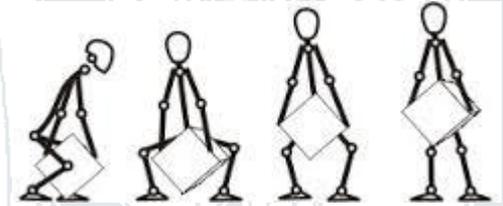
# Thermodynamik – Arbeit

## *Verschiedene Formen der Arbeit:*

(Bewegung entgegen einer Kraft)

Hubarbeit: Masse wird entgegen der Erdanziehung angehoben

$$\Delta w = - m \cdot g \cdot \Delta h \quad (g: \text{Erdbeschleunigung})$$



Elektrische Arbeit: Elektronen wandern eine Zeit  $t$  [s] durch einen Stromkreis

$$\Delta w = - I \cdot \Phi \cdot \Delta t \quad (I: \text{Stromstärke [A]} \\ \text{und } \Phi: \text{Spannung [V]})$$



Volumenarbeit: Gas in einem Behälter expandiert gegen einen äußeren Druck  $p_{\text{ex}}$

$$\Delta w = - p_{\text{ex}} \cdot \Delta V$$



# Thermodynamik – Wärme

Wärme ist die Energie die durch eine Temperaturdifferenz übertragen wird

Exotherme Reaktionen: Wärmemenge  $q$  wird an die Umgebung abgegeben

Verbrennung von z.B. Heizöl oder Kohlehydraten

Thermitreaktion (Aluminium reagiert mit Eisenoxid zu Eisen und Aluminiumoxid)

$$q_{\text{System}} < 0 \quad (\text{Erwärmung der Umgebung})$$

Endotherme Reaktionen: Wärmemenge  $q$  wird vom System aufgenommen

Physikalische Prozesse wie Schmelzen oder Verdampfen

Lösung von Salzen wie Ammoniumnitrat in Wasser (Kühlpack)

$$q_{\text{System}} > 0 \quad (\text{Abkühlung der Umgebung})$$



# Thermodynamik – Messung der Wärme

Wärmemenge  $\Delta q$  kann bestimmt werden, falls Wärmekapazität  $c$  bekannt ist!

$$c = \frac{\Delta q}{\Delta T} \left[ \frac{\text{J}}{\text{K}} \right]$$

Wärmekapazität ist eine extensive Größe, d.h. je mehr Substanz auf eine bestimmte Temperatur erwärmt werden soll, umso mehr Wärme braucht man

→ Spezifische Wärmekapazität  $c_s$ :

$$c_s = \frac{c}{m} = \frac{\Delta q}{\Delta T \cdot m} \left[ \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{g}} \right]$$

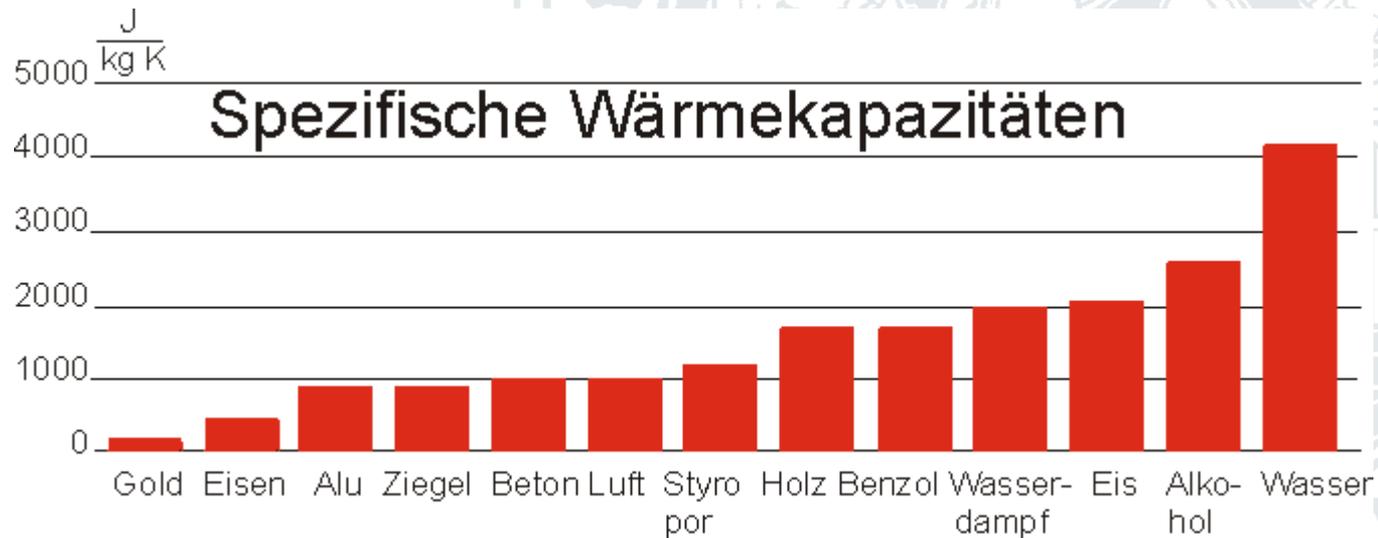
Anmerkung: alte Einheit Calorie (cal) [Energienmenge, die nötig ist, um 1g H<sub>2</sub>O um 1K zu erwärmen]

→ Molare Wärmekapazität  $c_m$ :

$$c_m = \frac{c}{n} = \frac{\Delta q}{\Delta T \cdot n} \left[ \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right]$$



# Thermodynamik – Messung der Wärme



# Thermodynamik – Messung der Wärme

Ein Kalorimeter ermöglicht die Bestimmung der Wärmemenge!

(bereits gesehen: Experiment Flüssigkeitskalorimeter)

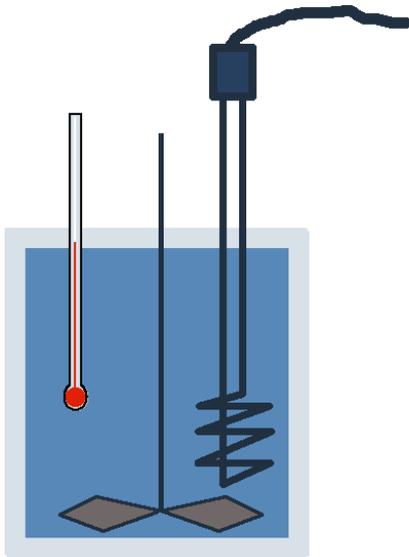
Von der Heizspirale abgegebene Arbeit:

$$\Delta w = - I \cdot \Phi \cdot \Delta t$$

Messung des durch den elektrischen Strom erzeugten Temperaturanstieg  $\Delta T$

$$\Delta q = \Delta w = I \cdot \Phi \cdot \Delta t = c_s \cdot m \cdot \Delta T$$

$$c_s = \frac{\Delta q}{\Delta T \cdot m} = \frac{I \cdot \Phi \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta T}$$



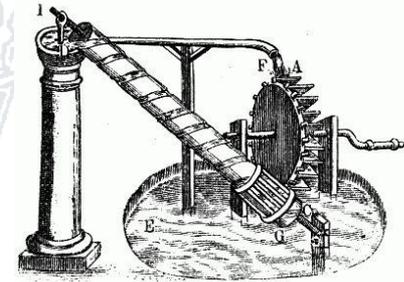
*Auswertung: Wasser brauchte etwa 4 Minuten und Öl etwa 2 Minuten für  $\Delta T = 25^\circ\text{C}$   
 $c_s(\text{H}_2\text{O}) = 4.18 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{g}) \rightarrow c_s(\text{Öl}) \approx 2.09 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{g})$  (Lit. etwa  $2 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{g})$ )*

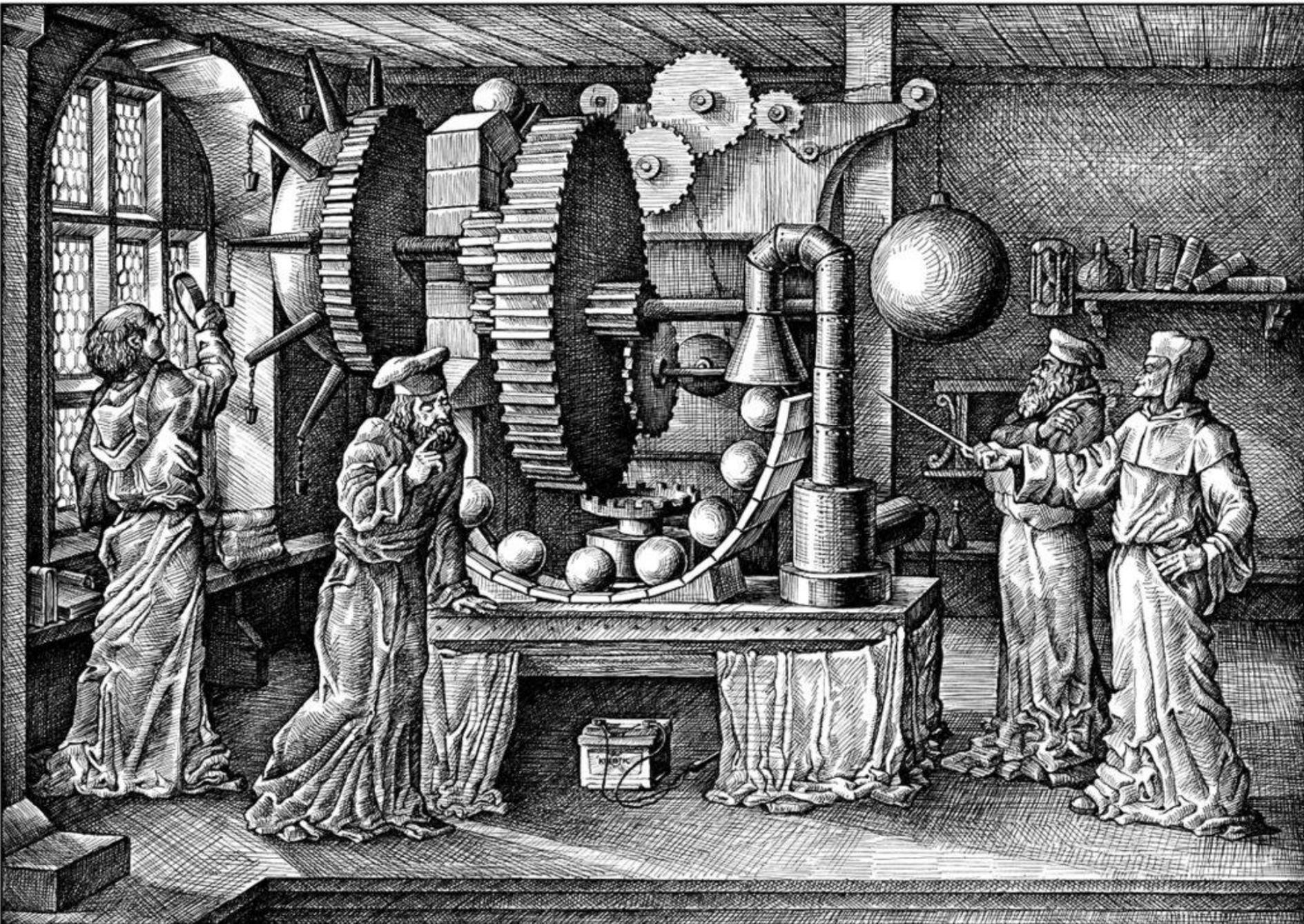
# Thermodynamik – 1. Hauptsatz

Es gibt kein Perpetuum mobile!

In allen natürlichen Prozessen ist die Änderung der Inneren Energie mit einer Arbeitsleistung und einer Wärmeübertragung verbunden.

$$\Delta U = U_{\text{Ende}} - U_{\text{Anfang}} = q + w$$



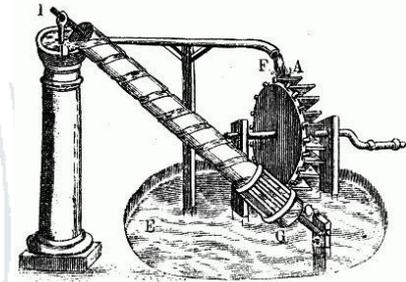


# Thermodynamik – 1. Hauptsatz

Es gibt kein Perpetuum mobile!

In allen natürlichen Prozessen ist die Änderung der Inneren Energie mit einer Arbeitsleistung und einer Wärmeübertragung verbunden.

$$\Delta U = U_{\text{Ende}} - U_{\text{Anfang}} = \Delta q + \Delta w$$



Kann die Änderung der Inneren Energie experimentell bestimmt werden?

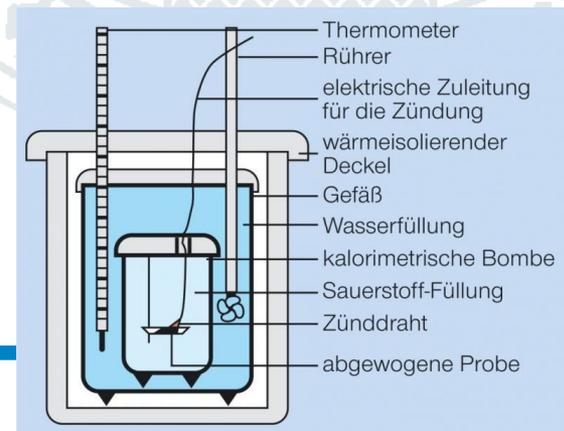
Die Reaktion läuft in einem verschlossenen Behälter mit starren Wänden ab.

→  $V = \text{konstant}$  → keine Volumenarbeit!

Falls keine andere Arbeit stattfindet:

→  $\Delta w = 0$

$$\rightarrow \Delta U = \Delta q$$

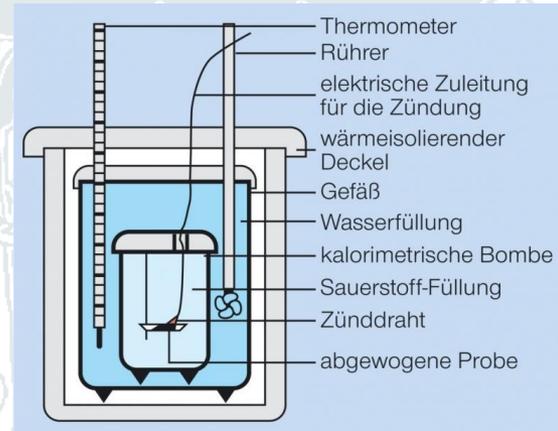


# Thermodynamik – Messung von $\Delta U$

## Beispiel:

Bestimmung der Änderung der Inneren Energie bei der Verbrennung eines Gummibärchens.

Gummibär wird in der Bombe in einer Sauerstoff-Atmosphäre verbrannt. Die Temperatur steigt hierbei um  $\Delta T = 3.22 \text{ K}$  an. Die Wärmekapazität des Kalorimeters wurde in einer Kallibrierreaktion zu  $c = 406 \text{ J/K}$  bestimmt.



$$c = \frac{\Delta q}{\Delta T} \Rightarrow \Delta q = c \cdot \Delta T = 406 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 3.22 \text{ K} = 1307 \text{ J} = 312 \text{ cal}$$

$$\Delta U = \Delta q = 312 \text{ cal}$$

# Thermodynamik – Enthalpie

In der Praxis laufen Reaktionen meisten bei konstantem Druck ab!

Oft ändert sich das Volumen, da bei der Reaktion Gas entsteht.  
Es wird somit Volumenarbeit geleistet, um die Atmosphäre zu verdrängen!

$$\Delta w = - p_{\text{ex}} \cdot \Delta V \neq 0$$
$$\rightarrow \Delta U \neq \Delta q$$

Einführung der Enthalpie

$$H = U + pV$$

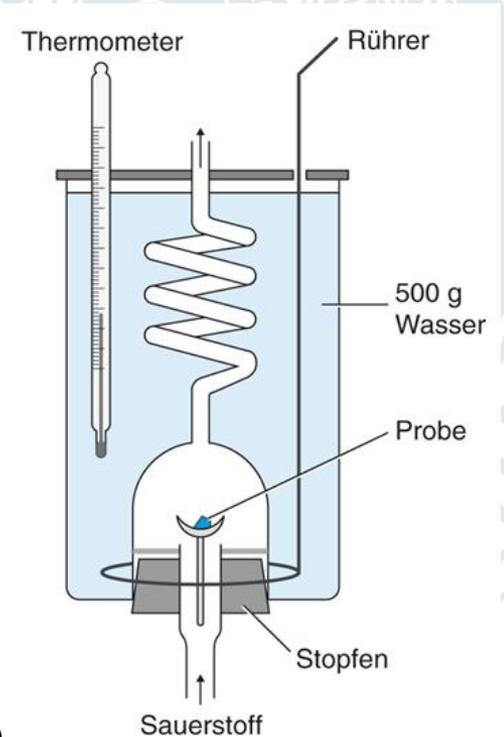


# Thermodynamik – Änderung der Enthalpie $\Delta H$

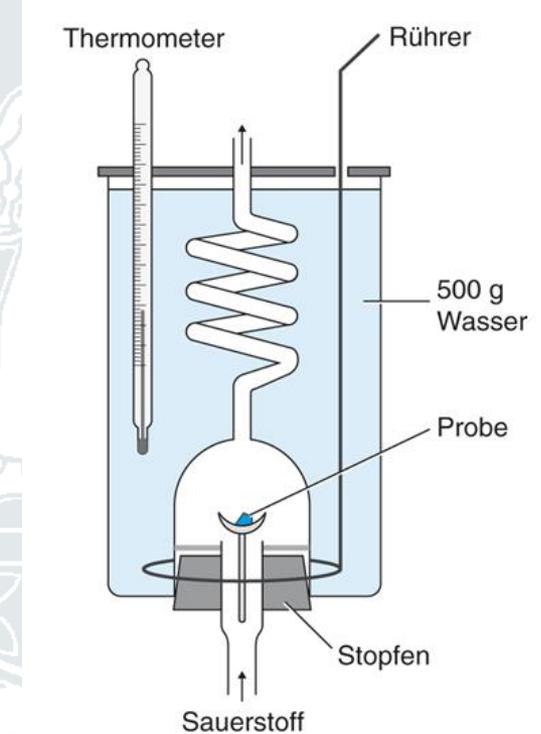
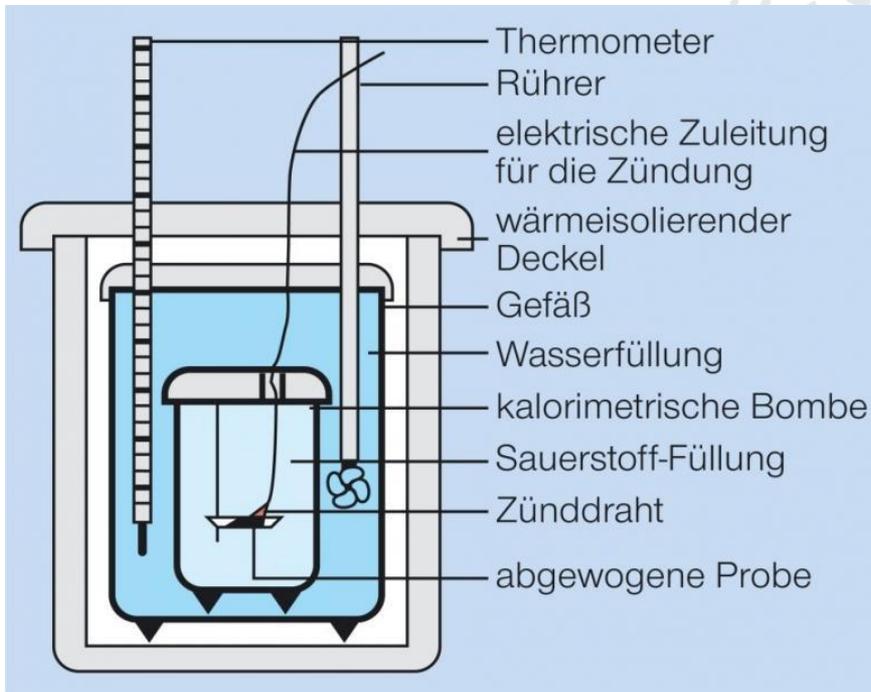
Enthalpieänderung einer Reaktion bei konstantem Druck ( $p = \text{konst.}$ )

$$\begin{aligned}\Delta H &= H_{\text{Ende}} - H_{\text{Anfang}} \\ &= U_{\text{Ende}} - U_{\text{Anfang}} + (p \cdot V)_{\text{Ende}} - (p \cdot V)_{\text{Anfang}} \\ &= \Delta U + \Delta(p \cdot V) \\ &= q + w + V \cdot \Delta p + p \cdot \Delta V \\ &= q + w + p \cdot \Delta V \\ &= q - p \cdot \Delta V + p \cdot \Delta V \\ \Delta H &= \Delta q\end{aligned}$$

⇒ Änderung der Enthalpie als Änderung der Wärmemenge bei konstantem Druck messbar.



# Thermodynamik – Kalorimetrie



Bombenkalorimeter ( $V = \text{konst.}$ )  
misst die Änderung der Inneren Energie

Verbrennungskalorimeter ( $p = \text{konst.}$ )  
misst die Änderung der Enthalpie

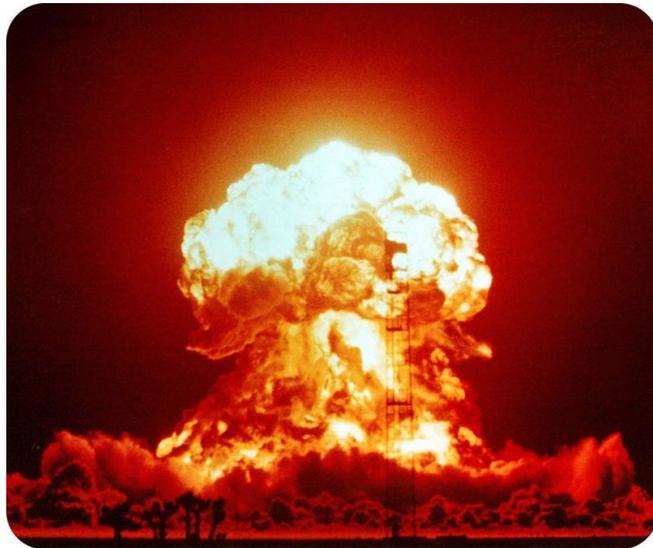
# Thermodynamik – Das Vorzeichen von $\Delta H$

Exotherme Prozesse

Bsp.: Bildung von  $\text{ZnI}_2$  aus den Elementen

Wärme wird an die Umgebung abgegeben

$$\Delta H = -208 \text{ kJ} < 0$$



Endotherme Prozesse

Bsp.: Lösung von  $\text{NH}_3\text{NO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$

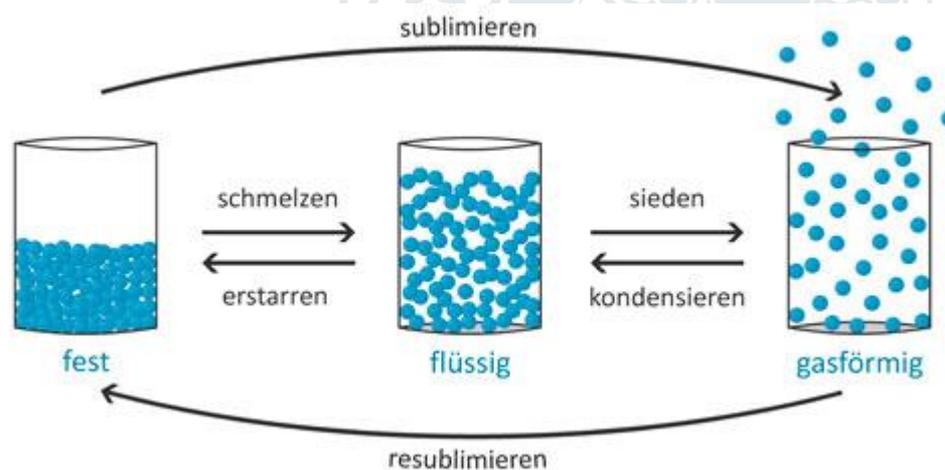
Wärme wird der Umgebung entzogen

$$\Delta H = +26 \text{ kJ} > 0$$



# Thermodynamik – Thermochemie

Enthalpie von Phasenübergängen: Oder warum haben wir Ozeane?



Verdampfen:  $\text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g})$  ist ein endothermer Prozess

Die Wärmemenge die zugeführt werden muss, um ein mol einer Substanz zu verdampfen, heißt Verdampfungsenthalpie

Wasser:

$$q = \Delta_{\text{Verd}} H(\text{H}_2\text{O}) = 40.7 \text{ kJ/mol}$$

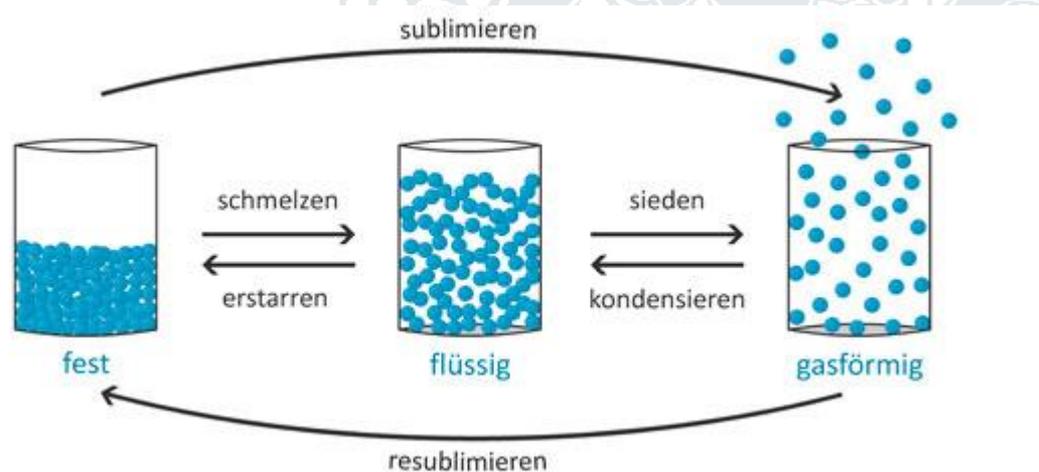
Methan:

$$q = \Delta_{\text{Verd}} H(\text{Methan}) = 8.2 \text{ kJ/mol}$$

Wäre die Wärmemenge geringer, um das Wasser zu verdampfen, so wäre die Atmosphäre mit Wasserdampf gesättigt

# Thermodynamik – Thermochemie

Enthalpie von Phasenübergängen: Oder warum schmilzt Schokolade im Mund, aber nicht in der Hand?



Schmelzen:  $\text{H}_2\text{O} (\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{l})$  ist ein endothermer Prozess

Die Wärmemenge die zugeführt werden muss, um ein mol einer Substanz zu schmelzen, heißt Schmelzenthalpie

Wasser:

$$q = \Delta_{\text{Schm}} H(\text{H}_2\text{O}) = 6.0 \text{ kJ/mol}$$

Methan:

$$q = \Delta_{\text{Schm}} H(\text{Methan}) = 0.94 \text{ kJ/mol}$$

Warum ist nun die Schmelzenthalpie kleiner als die Verdampfungsenthalpie?

# Thermodynamik – Thermochemie

Die Umkehrung der Prozesse geht immer mit der Umkehr der Vorzeichen der Prozessenthalpie einher!

z.B. Kondensation vs. Verdampfen oder Erstarren vs. Schmelzen

$$\Delta_{\text{Schm}} H(\text{H}_2\text{O}) = -\Delta_{\text{Erst}} H(\text{H}_2\text{O}) \text{ oder } \Delta_{\text{Verd}} H(\text{H}_2\text{O}) = -\Delta_{\text{Kond}} H(\text{H}_2\text{O})$$

Wenn ein Prozess also primär endotherm ist, dann ist der Umkehrprozess exotherm und umgekehrt!



# Thermodynamik – Thermochemie

Andere Formen der Enthalpie:

- Ionisierungsenthalpie (immer endotherm, da Elektronen entfernt werden)
- Reaktionsenthalpie
- Verbrennungsenthalpie
- Hydratationsenthalpie
- u. v. m.

