

9 Zusammenfassung Chemie - Thermodynamik II

Nachdem wir uns damit beschäftigt haben wie die Differenz der inneren Energie definiert ist, möchten wir uns nun mit den einzelnen Komponenten (Arbeit und Wärme) genauer beschäftigen. Am Ende wollen wir wissen, wie sich diese Prozessgrößen bestimmen lassen.

Arbeit w

Wir wissen, $w = F s$ - mittels der Definition für den Druck $P = F/A$, können wir den Ausdruck für die Arbeit umschreiben, wobei wir von einem konstanten Druck ausgehen ($P = \text{konst.}$) - man spricht von *Volumenarbeit*.

$$w = F \Delta s \xrightarrow{F=PA} w = P A \Delta s \xrightarrow{\Delta V=A \Delta h} w = P \Delta V$$

Aufgrund der Vorzeichenkonvention muss die obige Gleichung mit einem Minusvorzeichen ergänzt werden. Dies lässt sich so verstehen, dass das System Arbeit an der Umgebung verrichtet, wenn es sich ausbreitet:

$$w = -P \Delta V = -P (V_{\text{Ende}} - V_{\text{Anfang}})$$

⇒ Die Volumenarbeit lässt sich also durch eine Messung der Volumenänderung bei konstantem Druck bestimmen.

Enthalpie H

Bevor wir uns mit Methoden zur Bestimmung der Wärme auseinandersetzen, müssen wir eine neue Zustandsfunktion einführen - *Enthalpie H* :

$$H = E + PV$$

wobei wir sehen, dass die Enthalpie aus den drei Zustandsgrößen

$$E \quad \text{Innere Energie} \qquad P \quad \text{Druck} \qquad V \quad \text{Volumen}$$

zusammengesetzt ist.

Betrachten wir nun die Differenz der Enthalpie ΔH

$$\Delta H = \Delta(E + PV) = \Delta E + P \Delta V + V \Delta P$$

Nutzen der eingeführten Enthalpie?

Mit der Hilfe der Enthalpie können wir uns zu nutze machen, dass viele chemische Prozesse bei einem konstanten Druck stattfinden. Denn, wenn $P = \text{konst.} \rightarrow \Delta P = 0$ und der obige Ausdruck vereinfacht sich zu:

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V$$

Die Gleichung kann weiter vereinfacht werden, indem wir uns der inneren Energie bedienen - $\Delta E = q + w$. Setzen wir dies in unseren Ausdruck für die Differenz der Enthalpie ein, erhalten wir

$$\Delta H = (q + w) + P \Delta V \xrightarrow{w = -P \Delta V} \Delta H = q|_{p=\text{konst.}}$$

Bedeutung/ Nutzen:

- Die Änderung der Enthalpie ist gleich der bei konstantem Druck aufgenommenen oder abgegebenen Wärmemenge ($q|_{p=\text{konst.}}$).
- Da ΔH eine Zustandsfunktion ist, ist auch $q|_{p=\text{konst.}}$ eine Zustandsfunktion.

$\Delta H > 0$ endothermer Prozess

$\Delta H < 0$ exothermer Prozess

Enthalpie - Satz von Hess

Da es sich bei der Enthalpie um eine Zustandsgrösse handelt können wir die Differenz der Enthalpie aus dem Unterschied des Anfangs- und Endzustands ermitteln.

$$\Delta H = H_{\text{Ende}} - H_{\text{Anfang}}$$

Satz von Hess:

Die Enthalpieänderung ΔH eines gesamten Prozesses ist die Summe der Enthalpieänderungen der einzelnen Prozessschritte

⇒ Für die Reaktionsenthalpie ΔH_{rxn} einer chemischen Reaktion folgt

$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = \sum \nu \Delta H_f^{\circ}(\text{Produkte}) - \sum \nu \Delta H_f^{\circ}(\text{Edukte})$$

wobei:

ΔH_f°	Standardbildungsenthalpie
ν	stöchiometrischer Koeffizient

Weitere Eigenschaften:

- Enthalpie ist eine extensive Grösse (das bedeutet sie ist additiv)
- Die Umkerreaktion hat den gleichen Betrag von ΔH_{rxn} , aber mit umgekehrten Vorzeichen.

Was ist unter einer Standardbildungsenthalpie zu verstehen?

Eine Bildungsenthalpie ΔH_f gibt die Enthalpieänderung bei der Bildung einer Substanz aus ihren Elementen an. Wird ΔH_f nun von einem reinen Stoff unter folgenden Bedingungen gemessen:

Temperatur T	298 K
Druck P	1 atm
Stoffmenge n	1 mol

spricht man von einer Enthalpiemessung unter Standardbedingungen - also wird die sogenannte Standardbildungsenthalpie ΔH_f° gemessen.

Tabellierte Enthalpiewerte

Verdampfungsenthalpie	Enthalpieänderung für die Umwandlung von Flüssigkeiten zu Gasen
Schmelzenthalpie	Enthalpieänderung beim Schmelzen von Feststoffen
Verbrennungsenthalpie	Reaktionsenthalpie für die Verbrennung einer Substanz in Sauerstoff
Standardbildungsenthalpie	s. oben

Messen des Wärmeflusses

Nun möchten wir uns damit befassen, wie wir Wärme experimentell ermitteln können. Für die Messungen werden wir uns zwei unterschiedliche Kalorimeter anschauen.

Allgemein

Um den Wärmefluss während einer chemischen Reaktion experimentell bestimmen zu können, messen wir die Änderung der Systemtemperatur. Dies gibt uns Aufschluss über die Grössenordnung des Wärmeflusses. Die Temperaturänderung hängt jedoch von der *spezifischen Wärmekapazität* C_s ($[J\,kg^{-1}\,K^{-1}]$) eines Materials ab, welche wie folgt definiert ist:

Wärmemenge die benötigt wird, um ein Material um 1 K zu erwärmen. Je grösser die spezifische Wärmekapazität, desto grösser ist die benötigte Wärmemenge, um eine gewünschte Temperaturänderung zu erreichen

$$C_s = \frac{q}{m \Delta T}$$

Kennen wir nun die Temperaturänderung ΔT , die spezifische Wärmekapazität C_s und die Masse m , lässt sich der Wärmefluss wie folgt berechnen

$$q = C_s m \Delta T$$

Experimentelle Bestimmung der Temperaturänderung

Ein Kalorimeter isoliert das System von der Umgebung. Dies hat zur Folge, dass eine gemessene Temperaturänderung innerhalb des Systems nur aufgrund einer chemischen Reaktion stattfinden kann. Der Wärmefluss zu/ von der Umgebung ist also gleich dem Wärmefluss von/ zu der chemischen Reaktion, nur mit unterschiedlichen Vorzeichen $\rightarrow q_{\text{Lösung}} = -q_{\text{rxn}}$

Methode I: Konstanter - Druck

Das Kalorimeter ist offen, wodurch bei Umgebungsdruck (welcher konstant ist) gemessen wird. Es folgt, dass die Änderung der Wassertemperatur uns den Wärmeaustausch zwischen System und Wasser wiedergibt.

Methode II: Konstantes - Volumen (Bomben-Kalorimeter)

Die Probe wird in einem versiegelten Gefäss (auch Bombe genannt), welches mit Sauerstoff gefüllt ist, in einem Kalorimeter mit Wasser platziert. Nun wird eine Verbrennungsreaktion

innerhalb des Gefäßes gestartet und die Temperaturänderung des Wassers gemessen.

Bevor uns die ermittelten Daten jedoch etwas nutzen, müssen wir eine Kalibration des Kalorimeters durchführen - wir müssen die Wärmekapazität des Kalorimeters C_{cal} bestimmen. Dafür müssen wir den Wärmefluss bereits kennen. Ist dies der Fall kann mit Hilfe der Temperaturänderung die Wärmekapazität des Kalorimeters berechnet werden:

$$C_{\text{cal}} = -\frac{q_{\text{rxn}}}{\Delta T}$$