

## Thermodynamik

Systeme: **offene Systeme, geschlossene Systeme und abgeschlossene (isolierte) Systeme**

Die **innere Energie** eines System setzt sich aus Kernenergie, chemischer Energie und thermischer Energie zusammen:  $U = E_{\text{kern}} + E_{\text{chem}} + E_{\text{therm}}$

Bei chemischen Reaktionen spielt die Kernenergie keine Rolle, d. h. man beschränkt sich bei der Betrachtung chemischer Reaktionen auf die chemische und die thermische Energie.

Es ist nicht exakt möglich die innere Energie eines Systems zu bestimmen, aber sehr gut möglich die Änderung der inneren Energie

$\Delta U = U_2 - U_1$  zu bestimmen.  $\Delta U$  wird **Reaktionsenergie** genannt.

Die innere Energie steigt, wenn einem System **Wärme Q** zugeführt wird oder an ihm **Arbeit W** verrichtet wird. Daher gilt:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

Dehnt sich ein System während einer Reaktion **isobar** (bei konstantem Druck) aus, so verrichtet das System **Volumenarbeit** an der Umgebung (z.B. muss die Luft zur Seite geschoben werden). Da dabei dem System Energie entzogen wird, erhält die Arbeit ein negatives Vorzeichen:

$$W = - p \cdot \Delta V \quad \text{wobei } \Delta V \text{ das geänderte Volumen ist.}$$

Damit erhält man für die innere Energie:  $\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p - p \cdot \Delta V$

Messung von  $\Delta U$ :

Man kann die Änderung der inneren Energie messen, indem man verhindert, dass sich das System ausdehnen kann, also Arbeit verrichten kann. Dazu wird in einer **kalorimetrischen Bombe** (einem massiven fest verschlossenen Stahlgefäß) gearbeitet. Dann vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\Delta U = Q_v \quad (\text{Der Index bedeutet, dass bei konstantem Volumen gearbeitet wird.})$$

Die Reaktion wird in dieser Bombe, die sich in einem Wasserbad befindet, durchgeführt. Man muss dann die Temperaturänderung des Wassers messen, um die abgegebene Wärmemenge zu bestimmen. Für die Wärme Q gilt:

$$Q = c_p \cdot m \cdot \Delta T \quad \text{mit } c_p \text{ spezifische Wärmekapazität und } m \text{ Masse des Wassers}$$

$\Delta T$  ist die gemessene Temperaturänderung

Normalerweise werden chemische Reaktionen aber nicht **isochor** (bei konstantem Volumen) durchgeführt, sondern **isobar** (bei konstantem Druck). Deshalb definiert man eine neue Größe:

$$H = U + p \cdot V \quad \text{H wird als Enthalpie (innere Wärme) bezeichnet.}$$

Die Größen U, p und V beschreiben den Zustand des Systems, weshalb man sie als **Zustandsgrößen** bezeichnet.

Die Enthalpie kann wieder nicht exakt bestimmt werden, aber deren Änderung  $\Delta H$ . Es gilt:

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V \quad (\text{Die Enthalpie ist die Summe von Reaktionsenergie und Volumenarbeit.})$$

Ersetzen der inneren Energie  $\Delta U = Q + W$  liefert:

$$\Delta H = W + Q + p \cdot \Delta V \quad \text{und mit } W = - p \cdot \Delta V \text{ ergibt sich dann:}$$

$$\Delta H = Q_p \quad (\text{Der Index bedeutet, dass konstanter Druck herrscht.})$$

Die Änderung der Enthalpie  $\Delta H$  eines Systems entspricht der bei konstantem Druck mit der Umgebung ausgetauschten Wärme  $Q_p$ .

Die Änderung der Enthalpie während einer Reaktion wird **Reaktionsenthalpie**  $\Delta H_R$  genannt. Diese wird dann oft noch speziell in **Verbrennungsenthalpie, Lösungsenthalpie, Neutralisationenthalpie**, ... unterschieden.

Messung von  $\Delta H$ :

Im Chemie-Unterricht können wir in der Regel nur bei Normaldruck arbeiten, sodass wir nur die Wärmemenge bestimmen müssen, die frei wird. Dazu messen wir die Temperaturänderung eines

Wasserbades und berechnen dann  $Q_p$  :

$$Q_p = c \cdot m \cdot \Delta T.$$

Die Reaktionsenthalpie hängt von der eingesetzten Stoffmenge ( Volumen, Masse) ab. Denn bei der Verbrennung von 2 m<sup>3</sup> Erdgas wird die doppelte Reaktionswärme  $Q_p$  frei, gegenüber der Verbrennung von 1 m<sup>3</sup> Erdgas. Man hätte zwei verschiedene Werte für die selbe Reaktion (sehr unpraktisch).

In Tabellen findet man deshalb häufig die **molare Reaktionsenthalpie**  $\Delta_r H_m$ . Zu ihr muss aber immer die Reaktionsgleichung mit angegeben werden. Die molare Reaktionsenthalpie ist die Reaktionsenthalpie bezogen auf ein mol Stoffumsatz.

Im technischen Bereich wird aber trotzdem lieber mit Masse (bei Feststoffen und Flüssigkeiten) oder Volumen (bei Gasen) gerechnet. Deshalb wird hier der **Heizwert**  $H_u$  verwendet:

Der Heizwert ist die Reaktionsenthalpie einer Verbrennung bezogen auf die Masse oder das Volumen des verbrannten Stoffes. Er wird als **unterer Heizwert** bezeichnet, wenn das entstehende Wasser gasförmig ist und als **oberer Heizwert** oder **Brennwert**, wenn das entstehende Wasser flüssig vorliegt.

### **Experimentelle Bestimmung des Heizwertes von Wachs-Teelichtern aus Paraffin**

Mit einem Wachs-Teelicht soll ein Wasserbad erwärmt werden. Dabei verbrennt etwas Wachs, wodurch eine Massenabnahme stattfindet. Die Massenabnahme wird mit einer Waage bestimmt.

Die entstehende Erwärmung wird mit einem Thermometer gemessen.

Berechnen Sie mit Hilfe der gemessenen Werte den Heizwert von Paraffin und vergleichen Sie ihn mit dem Literaturwert (45MJ/kg)! Diskutieren Sie die Fehlerquellen!

Würde das Teelicht ausreichen um 1 Liter Wasser zu kochen zu bringen? (Begründung)

Übungsaufgaben:

1. Berechnen Sie die Volumenarbeit eines Systems, das mit einem Luftballon verschlossen wurde, wenn sich der Ballon nach der Reaktion um 375 cm<sup>3</sup> vergrößert hat!
2. Wie groß muss die abgegebene Wärme  $Q$  bei einer Reaktion sein, damit Eiswasser (200g) auf eine Temperatur von 32°C erwärmt werden kann?
3. Berechnen Sie aus der molaren Reaktionsenthalpie von Erdgas -890 KJ/mol den Heizwert von Erdgas!
4. Auf welche Temperatur wird ein Wasserbad maximal erwärmt, wenn man 1 Liter Erdgas verbrennt und bei Raumtemperatur 20°C startet?
5. Wie groß ist die Reaktionsenthalpie bei dem Experiment mit dem angezündeten Luftballon gewesen, bei dem etwa 0,5 Liter Wasserstoffgas mit 1 Liter Sauerstoffgas vermischt waren?