



exotherme Reaktion  
unter

Volumenzunahme

exotherme Reaktion

unter

Volumenabnahme

endotherme

Reaktion unter

Volumenabnahme

endotherme

Reaktion unter

Volumenzunahme

# Erster Hauptsatz der Thermodynamik



9. September 2014

# Inhalt

- 1 Chemische Energie
- 2 Erster Hauptsatz der Thermodynamik
- 3 Zusammenhang zwischen  $q$ ,  $w$  und  $\Delta u$ 
  - exotherme Reaktion unter Volumenzunahme
  - exotherme Reaktion unter Volumenabnahme
  - endotherme Reaktion unter Volumenabnahme
  - endotherme Reaktion unter Volumenzunahme
- 4 Berechnung der Volumenarbeit  $w$ 
  - Übungsaufgaben zur Volumenarbeit

exotherme Reaktion  
unter

Volumenzunahme

exotherme Reaktion  
unter

Volumenabnahme

endotherme  
Reaktion unter

Volumenabnahme

endotherme  
Reaktion unter

Volumenzunahme

# Chemische Energie

- ... ist diejenige Energie, die sich durch Änderung der Elektronenverteilung und der Bindungsenergien ergibt

# Chemische Energie

- ... ist diejenige Energie, die sich durch **Änderung der Elektronenverteilung und der Bindungsenergien** ergibt
- ist nicht direkt messbar

# Chemische Energie

- ... ist diejenige Energie, die sich durch **Änderung der Elektronenverteilung und der Bindungsenergien ergibt**
- ist nicht direkt messbar
- Aussagen darüber möglich durch die Änderung der inneren Energie  $\Delta u$ , da

$$u = u_K + u_{ch} + u_{th}$$

( $u_K$  ... Kernenergie,  $u_{ch}$  ... chemische Energie,  $u_{th}$  ... thermische Energie)

# Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Die **Änderung der inneren Energie** ist gleich der  
Summe der dem System in Form von **Wärme** und  
**Arbeit** zugeführten oder entnommenen Energie.

# Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Die **Änderung der inneren Energie** ist gleich der Summe der dem System in Form von **Wärme** und **Arbeit** zugeführten oder entnommenen Energie.

Sie wird nicht vom Reaktionsweg bestimmt und ist nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems abhängig.

# Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Die **Änderung der inneren Energie** ist gleich der Summe der dem System in Form von **Wärme** und **Arbeit** zugeführten oder entnommenen Energie.

Sie wird nicht vom Reaktionsweg bestimmt und ist nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems abhängig.

$$\Delta u = u_{\text{Endzustand}} - u_{\text{Anfangszustand}} = q + w$$



# Erster Hauptsatz der Thermodynamik

- Alle Energieänderungen werden vom System aus betrachtet:

# Erster Hauptsatz der Thermodynamik

- Alle Energieänderungen werden vom System aus betrachtet:
  - Energieabgabe  $\implies$  negatives Vorzeichen

# Erster Hauptsatz der Thermodynamik

- Alle Energieänderungen werden vom System aus betrachtet:
  - Energieabgabe  $\implies$  negatives Vorzeichen
  - Energieaufnahme  $\implies$  positives Vorzeichen

# Erster Hauptsatz der Thermodynamik

- Alle Energieänderungen werden vom System aus betrachtet:
  - Energieabgabe  $\implies$  negatives Vorzeichen
  - Energieaufnahme  $\implies$  positives Vorzeichen

andere Formulierungen des 1. Hauptsatzes:

- Bei einem Prozeß kann Energie weder erschaffen noch vernichtet werden, sie kann nur aus einer Form in eine andere umgewandelt werden.
- Es gibt kein *Perpetuum mobile* erster Art (Maschine, die Energie aus dem Nichts erzeugt).

# Zusammenhang zwischen $q$ , $w$ und $\Delta u$

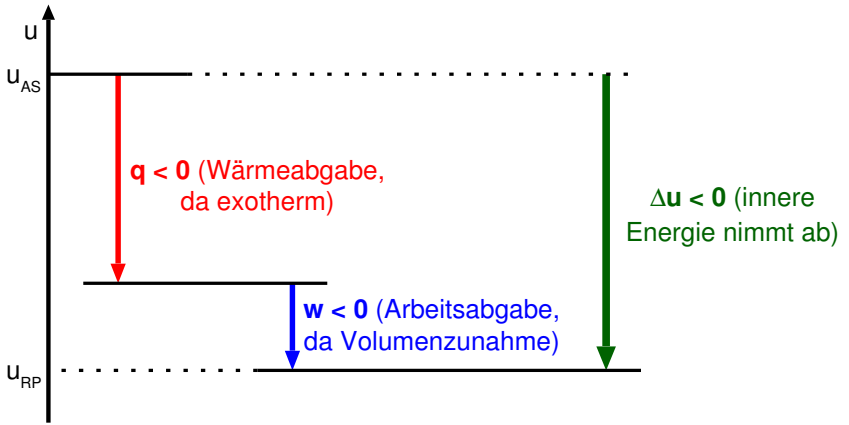
## Fall 1: exotherme Reaktion unter Volumenzunahme



- exotherme Reaktion unter Volumenzunahme
- exotherme Reaktion unter Volumenabnahme
- endotherme Reaktion unter Volumenabnahme
- endotherme Reaktion unter Volumenzunahme

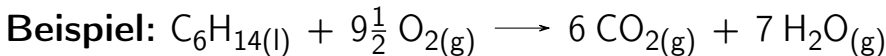
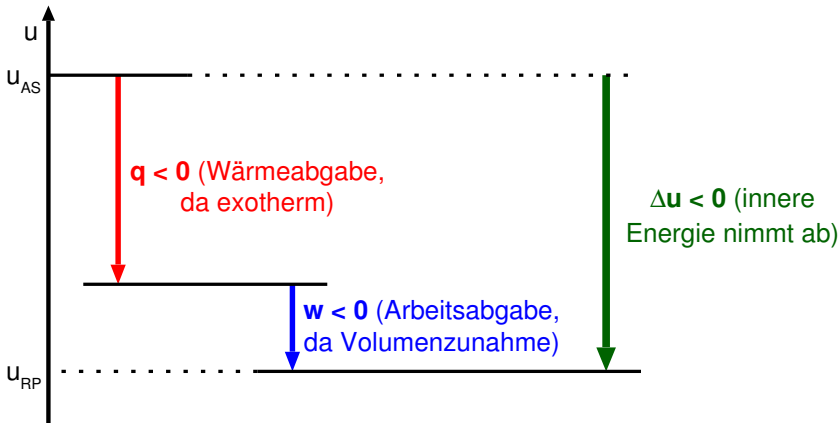
# Zusammenhang zwischen $q$ , $w$ und $\Delta u$

## Fall 1: exotherme Reaktion unter Volumenzunahme



# Zusammenhang zwischen $q$ , $w$ und $\Delta u$

## Fall 1: exotherme Reaktion unter Volumenzunahme



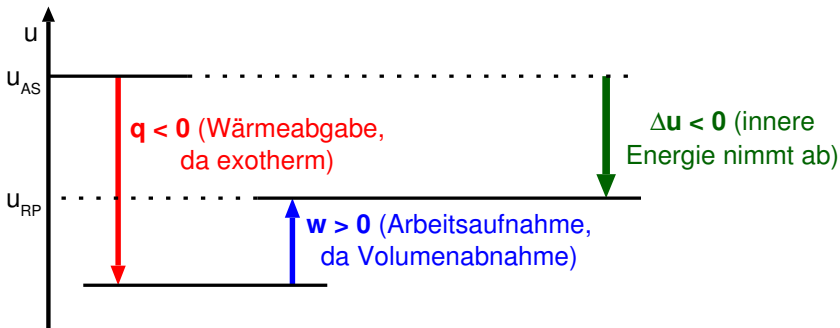
# Zusammenhang zwischen $q$ , $w$ und $\Delta u$

## Fall 2: exotherme Reaktion unter Volumenabnahme



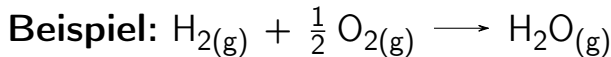
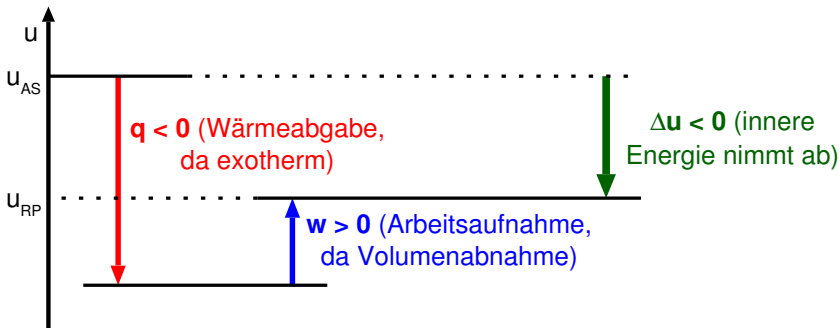
# Zusammenhang zwischen $q$ , $w$ und $\Delta u$

## Fall 2: exotherme Reaktion unter Volumenabnahme



# Zusammenhang zwischen $q$ , $w$ und $\Delta u$

## Fall 2: exotherme Reaktion unter Volumenabnahme

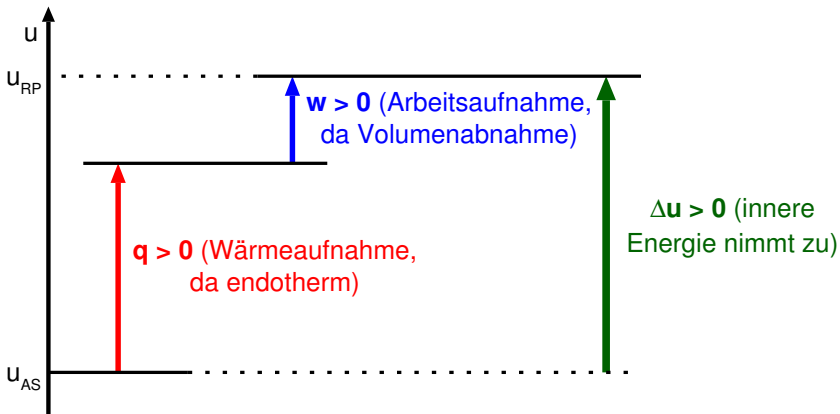


# Zusammenhang zwischen $q$ , $w$ und $\Delta u$

## Fall 3: endotherme Reaktion unter Volumenabnahme

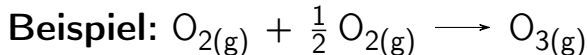
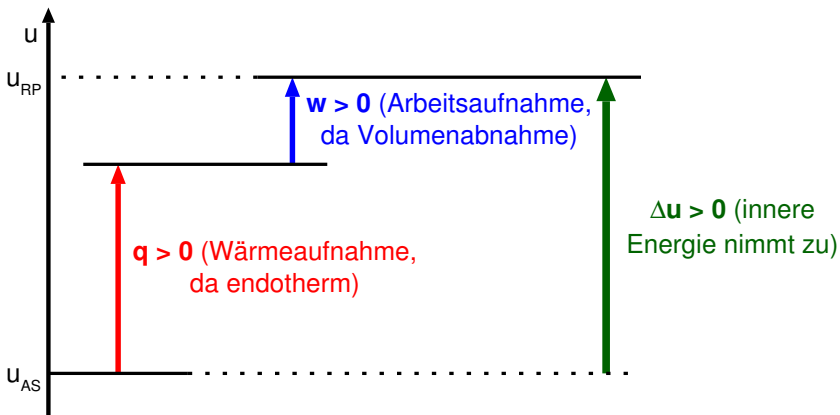
# Zusammenhang zwischen $q$ , $w$ und $\Delta u$

## Fall 3: endotherme Reaktion unter Volumenabnahme



# Zusammenhang zwischen $q$ , $w$ und $\Delta u$

## Fall 3: endotherme Reaktion unter Volumenabnahme

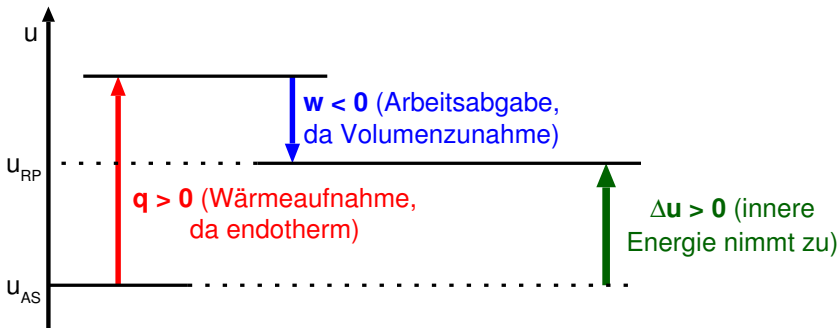


# Zusammenhang zwischen $q$ , $w$ und $\Delta u$

## Fall 4: endotherme Reaktion unter Volumenzunahme

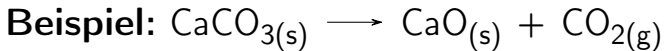
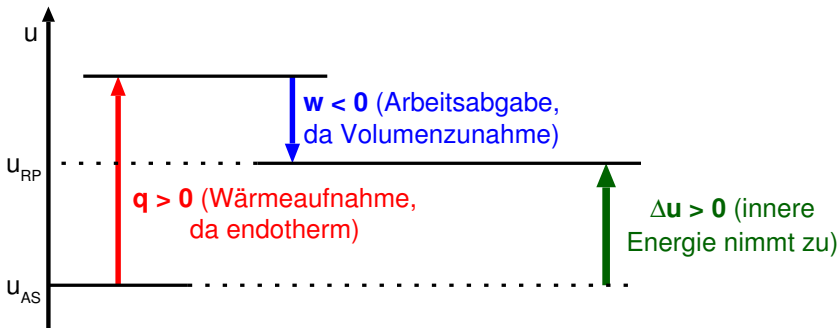
# Zusammenhang zwischen $q$ , $w$ und $\Delta u$

## Fall 4: endotherme Reaktion unter Volumenzunahme



# Zusammenhang zwischen $q$ , $w$ und $\Delta u$

## Fall 4: endotherme Reaktion unter Volumenzunahme





Erster Hauptsatz  
der  
Thermodynamik

\\/\_

Chemische Energie

Erster Hauptsatz  
der  
Thermodynamik

Zusammenhang  
zwischen  $q$ ,  $w$  und  
 $\Delta u$

exotherme Reaktion  
unter

Volumenzunahme

exotherme Reaktion  
unter

Volumenabnahme

endotherme  
Reaktion unter

Volumenabnahme

endotherme  
Reaktion unter

Volumenzunahme

Berechnung der  
Volumenarbeit  $w$

Übungsaufgaben zur  
Volumenarbeit

# Berechnung der Volumenarbeit $w$

# Berechnung der Volumenarbeit $w$

$$w = -p \cdot \Delta V$$

# Berechnung der Volumenarbeit $w$

$$w = -p \cdot \Delta V$$

mit:  $\Delta V = V_{\text{Reaktionsprodukte}} - V_{\text{Ausgangsstoffe}}$

# Berechnung der Volumenarbeit $w$

$$w = -p \cdot \Delta V$$

mit:  $\Delta V = V_{\text{Reaktionsprodukte}} - V_{\text{Ausgangsstoffe}}$

bzw. die **molare Volumenarbeit  $W$**  unter  
Verwendung der Stöchiometriezahlen  $\nu$  der Gase und  
des molaren Volumens  $V_m$ :

$$W = -p \cdot \Delta \nu_{\text{Gase}} \cdot V_m$$

# Berechnung der Volumenarbeit $w$

$$w = -p \cdot \Delta V$$

mit:  $\Delta V = V_{\text{Reaktionsprodukte}} - V_{\text{Ausgangsstoffe}}$

bzw. die **molare Volumenarbeit  $W$**  unter  
Verwendung der Stöchiometriezahlen  $\nu$  der Gase und  
des molaren Volumens  $V_m$ :

$$W = -p \cdot \Delta \nu_{\text{Gase}} \cdot V_m$$

mit:  $\Delta \nu_{\text{Gase}} = \sum \nu_{\text{gasförmige RP}} - \sum \nu_{\text{gasförmige AS}}$

# Berechnung der Volumenarbeit $w$

*Da für die Berechnung der Volumenarbeit nur Gase relevant sind werden feste und flüssige Stoffe bei der Berechnung der Volumenarbeit vernachlässigt!*

# Berechnung der Volumenarbeit $w$

*Da für die Berechnung der Volumenarbeit nur Gase relevant sind werden feste und flüssige Stoffe bei der Berechnung der Volumenarbeit vernachlässigt!*

## Hinweise zu den Einheiten:

- $\text{Pa} \equiv \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$
- $\text{Nm} \equiv \text{J}$

\\/\_

exotherme Reaktion  
unter

Volumenzunahme

exotherme Reaktion  
unter

Volumenabnahme

endotherme  
Reaktion unter

Volumenabnahme

endotherme  
Reaktion unter

Volumenzunahme

# Berechnung der Volumenarbeit $w$

## Vereinfachungen



# Berechnung der Volumenarbeit $w$

## Vereinfachungen

Nach idealer Gasgleichung  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$   
gilt:  $-p \cdot \Delta V = -\Delta n \cdot R \cdot T$

# Berechnung der Volumenarbeit $w$

## Vereinfachungen

Nach idealer Gasgleichung  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

gilt:  $-p \cdot \Delta V = -\Delta n \cdot R \cdot T$

Unter Standardbedingungen ( $p = 101,325 \text{ kPa}$  und  
 $T = 298,15 \text{ K}$ ) gilt:

- $w = -1 \text{ mol} \cdot 8,315 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \cdot 298,15 \text{ K}$

# Berechnung der Volumenarbeit $w$

## Vereinfachungen

Nach idealer Gasgleichung  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$   
gilt:  $-p \cdot \Delta V = -\Delta n \cdot R \cdot T$

Unter Standardbedingungen ( $p = 101,325 \text{ kPa}$  und  
 $T = 298,15 \text{ K}$ ) gilt:

- $w = -1 \text{ mol} \cdot 8,315 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \cdot 298,15 \text{ K}$
- ⇒  $w = -2,48 \text{ kJ}$       bzw.       $W = -2,48 \text{ kJ/mol}$

# Berechnung der Volumenarbeit $w$

## Vereinfachungen

Nach idealer Gasgleichung  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$   
gilt:  $-p \cdot \Delta V = -\Delta n \cdot R \cdot T$

Unter Standardbedingungen ( $p = 101,325 \text{ kPa}$  und  
 $T = 298,15 \text{ K}$ ) gilt:

- $w = -1 \text{ mol} \cdot 8,315 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \cdot 298,15 \text{ K}$   
⇒  $w = -2,48 \text{ kJ}$       bzw.       $W = -2,48 \text{ kJ/mol}$

⇒ Für jedes Mol entstandenen oder verbrauchten Gases ist der Wert der Volumenarbeit bei Standardbedingungen rund  $2,5 \text{ kJ}$ .

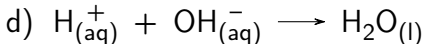
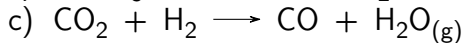
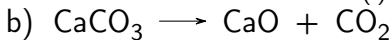
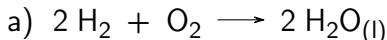
# Berechnung der Volumenarbeit $w$

Vereinfacht kann man demzufolge die molare Volumenarbeit unter Standardbedingungen berechnen mit:

$$W \approx -\Delta v_{\text{Gase}} \cdot 2,5 \text{ kJ/mol}$$

# Übungsaufgaben zur Volumenarbeit (1)

1. Überprüfen Sie folgende Reaktionen auf das Auftreten von Volumenarbeit! Kennzeichnen Sie dazu die Reaktionen mit  $w = \pm n \text{ kJ}$  und ermitteln Sie  $\Delta v_{\text{Gase}}$ .



# Übungsaufgaben zur Volumenarbeit (2)

2. Berechnen Sie die molare Volumenarbeit  $W$  für folgende Reaktionen!
- Reaktion von Calciumcarbid mit Wasser bei  $p = 101,325 \text{ kPa}$  und  $T = 0^\circ\text{C}$  ( $\rightarrow$  Normbedingungen mit  $V_m = 22,4 \text{ l/mol}$ )
  - Oxidation von Schwefeldioxid mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxid (fest) bei  $p = 101,325 \text{ kPa}$  und  $T = 0^\circ\text{C}$
  - Reduktion von Eisen(II)-oxid mittels Wasserstoff zu Eisen (entstehendes Wasser ist flüssig) unter Standardbedingungen
  - Reaktion von Wasserstoff mit Ioddampf zu gasförmigem Iodwasserstoff unter Standardbedingungen
  - Verbrennung von Butan unter Standardbedingungen (alle RP gasförmig)
  - Verbrennung von Ethanol bei  $p = 101,325 \text{ kPa}$  und  $T = 0^\circ\text{C}$  (alle RP gasförmig)