

Erster Hauptsatz der Thermodynamik

1 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 Δu , da

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

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

2 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.

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

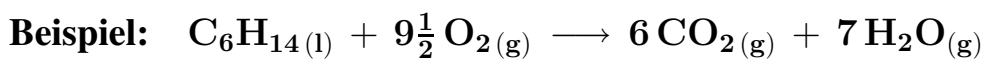
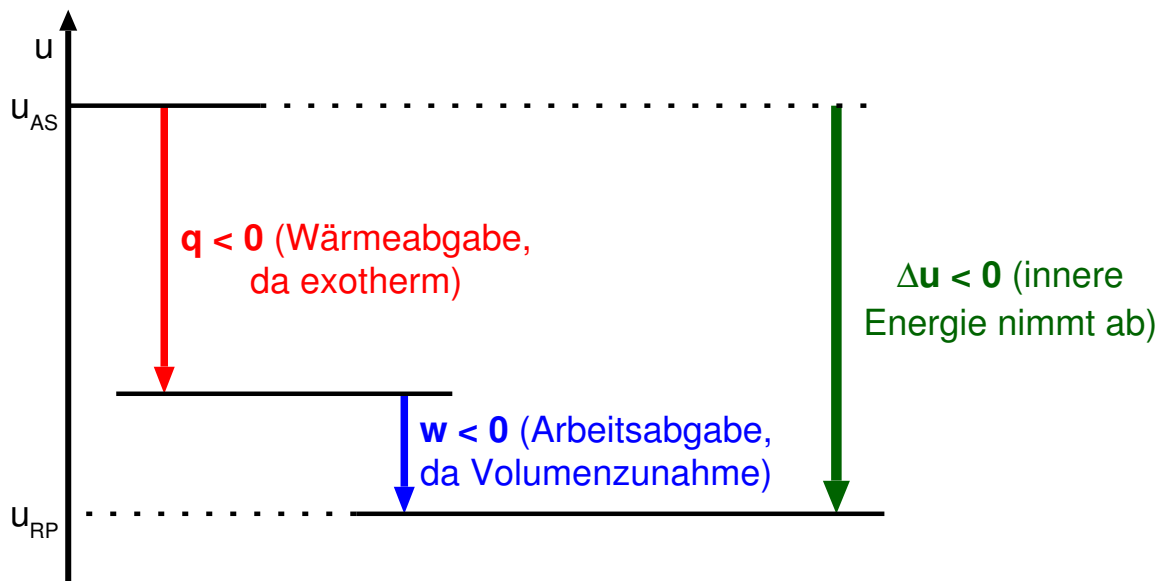
- Alle Energieänderungen werden vom System aus betrachtet:
 - Energieabgabe \implies negatives Vorzeichen
 - Energieaufnahme \implies positives Vorzeichen

andere Formulierungen des 1. Hauptsatzes:

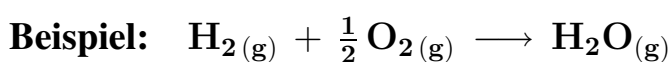
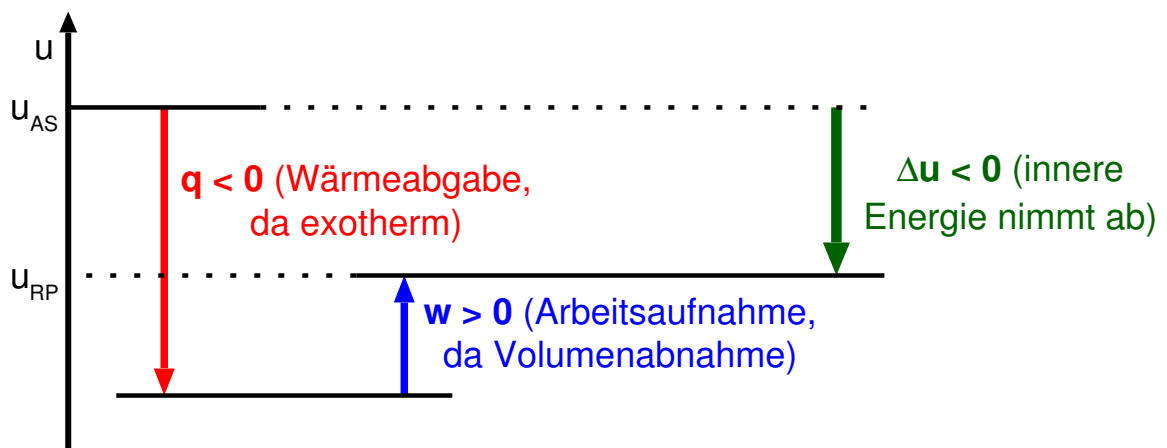
- Bei einem Prozeß kann Energie weder erschaffen noch vernichtet werden, sie kann nur aus einer Form in eine andere umgewandelt werden.
- Es gibt kein *Perpetuum mobile* erster Art (Maschine, die Energie aus dem Nichts erzeugt).

3 Zusammenhang zwischen q , w und Δu

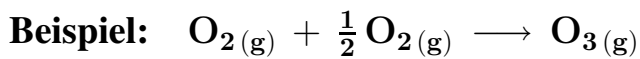
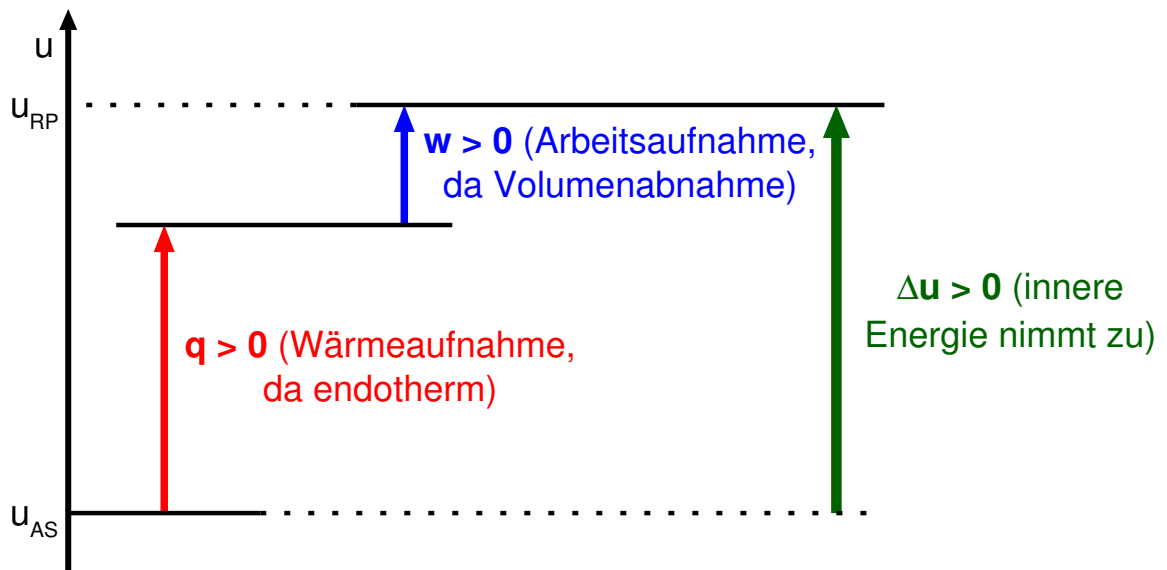
3.1 exotherme Reaktion unter Volumenzunahme



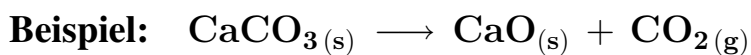
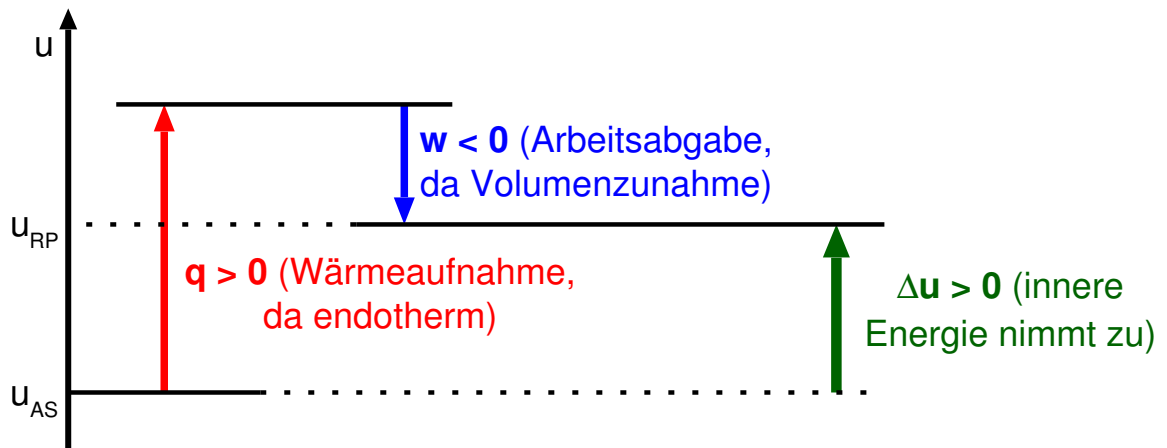
3.2 exotherme Reaktion unter Volumenabnahme



3.3 endotherme Reaktion unter Volumenabnahme



3.4 endotherme Reaktion unter Volumenzunahme



4 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 ν der Gase und des molaren Volumens V_m :

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

mit:

$$\Delta \nu_{\text{Gase}} = \sum \nu_{\text{gasf. RP}} - \sum \nu_{\text{gasf. AS}}$$

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:

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

$$\text{Nm} \equiv \text{J}$$

Vereinfachung:

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:

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

$$w = -2,48 \text{ kJ} \quad \text{bzw.:} \quad W = -2,48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

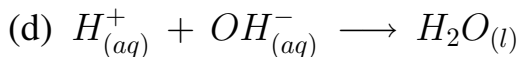
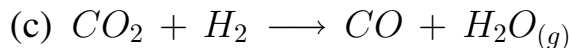
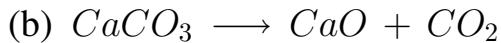
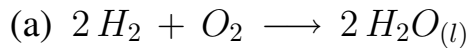
Für jedes Mol entstanden oder verbrauchten Gases ist der Wert der Volumenarbeit bei Standardbedingungen rund **2,5 kJ**.

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

$$W \approx -\Delta \nu_{\text{Gase}} \cdot 2,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

5 Übungsaufgaben zur Volumenarbeit

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



2. Berechnen Sie die molare Volumenarbeit W für folgende Reaktionen!

(a) Reaktion von Calciumcarbid mit Wasser bei $p = 101,325 \text{ kPa}$ und $T = 0^\circ C$ ($V_m = 22,4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$)

(b) Oxidation von Schwefeldioxid mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxid (fest) bei $p = 101,325 \text{ kPa}$ und $T = 0^\circ C$

(c) Reduktion von Eisen(II)-oxid mittels Wasserstoff zu Eisen (entstehendes Wasser ist flüssig) unter Standardbedingungen

(d) Reaktion von Wasserstoff mit Ioddampf zu gasförmigem Iodwasserstoff unter Standardbedingungen

(e) Verbrennung von Butan unter Standardbedingungen (alle RP gasförmig)

(f) Verbrennung von Ethanol bei $p = 101,325 \text{ kPa}$ und $T = 0^\circ C$ (alle RP gasförmig)