

Philipps-Universität Marburg  
Fachbereich Chemie LA  
Übungen im Experimentalvortrag  
Leitung: Butenuth, Gerstner, Perst  
Referent: Marco Hasenauer

## **Anorganischer Experimentalvortrag**

**Thema:**  
**Grundlagen der Thermodynamik**

**WS 99/00**

## **Inhalt:**

- 1. Zur Geschichte der Thermodynamik**
- 2. Der Begriff der Energie**
  - 2.1. Formen des Energieaustausches bei chemischen Reaktionen**
    - a) Druckvolumenarbeit (Versuch 1)**
    - b) Chemolumineszenz (Versuch 2)**
    - c) Elektrische Arbeit (Versuch 3)**
    - d) Bestimmung der Reaktionswärme (Versuch 4)**
- 3. Innere Energie**
  - a) Linienspektrum von Cadmium (Versuch 5)**
- 4. Boltzmannverteilung**
  - a) Flammenfärbung von Natrium (Versuch 6)**
- 5. Entropie**
- 6. Freie Energie**
  - a) Reaktion  $2\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  (Versuch 7)**

# 1. Zur Geschichte der Thermodynamik

Thermodynamik (griech. : **thermos** = warm, heiß; **dynamis** = Kraft)

Die Anfänge der Theorie der Thermodynamik liegen in dem Versuch die Funktion der Dampfmaschine zu begründen.

**1824:** Der Physiker **Nicolaus Leonard Sadi Carnot** (1796-1832) erkennt, daß die in der Dampfmaschine ablaufenden Vorgänge einen **Kreisprozeß** darstellen.

**1834:** **Benoit Pierre Emile Clapeyron**(1799-1864) bringt die Aussagen Carnots in eine mathematische Form und führt das Diagramm des **Carnotschen Kreisprozesses** ein.

**1841 - 1845:** **Julius Robert Mayer** (1814-1878) stellt das Axiom auf, daß die Energie eine Größe ist, die bei physikalischen Prozessen erhalten bleibt. Er erklärt das **Äquivalent** von **Wärme** und **Arbeit**.

**1840:** Der Chemiker **Hermann Heinrich Hess** (1802-1850) formuliert den "**Hessschen Wärmesatz**":

*“Wenn eine Verbindung stattfindet, so ist die entwickelte Wärmemenge constant, es mag die Verbindung direct oder indirect und zu wiederholtem Male geschehen.”*

**1844:** **James Prescott Joule** (1818-1889) beschäftigte sich mit der **Umwandelbarkeit** von **Wärme** und **mechanischer Arbeit**

**1847: Hermann von Helmholtz** (1821-1894) formuliert das **Prinzip der Energieerhaltung** bei der **Elektizitätserzeugung in galvanischen Zellen**. Er postuliert, daß die bei einer chemischen Reaktion **freigesetzte Wärmeenergie** der **elektrischen Energie** bei elektrochemischer Durchführung entspricht.  
(Dies ist aus heutiger Sicht nicht mehr haltbar).  
Er hat jedoch noch Gelegenheit seine Aussage zu berichtigen.

**1854: Rudolf Clausius** (1822-1888) führt die Größe der **Entropie S** ein und formuliert den **1. und 2. Hauptsatz der Thermodynamik**.

**~ 1878: Helmholtz** führt mit Hilfe der Arbeiten von Clausius den Begriff der **freien Energie** ein. Er stellt den Zusammenhang:  $F = U - TS$  auf.  
Er erkennt, daß eine Reaktion nur dann freiwillig ablaufen kann, wenn gilt:  $\Delta F < 0$ .

**1875 -1880: Josiah Williard Gibbs** (1839-1903) kam auf das gleiche Ergebnis wie Helmholtz. Um beiden Wissenschaftlern Rechnung zu tragen spricht man heute von der **Gibbs-Helmholtz Gleichung** und formuliert sie folgendermaßen:

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S$$

const. V

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

const. P

~ 1877: **Ludwig Boltzmann** (1844-1906) macht Arbeiten zur **statistischen Thermodynamik**.

## 2. Der Begriff der Energie

Energie (griech.: *energeia* = Tatkraft)

Die chemische Thermodynamik befaßt sich mit der Umwandlung der Energie bei chemischen Reaktionen, und versucht diese quantitativ zu erfassen.

Allgemein ist Energie die **Fähigkeit eines Systems Arbeit** zu verrichten.

Die Einheiten im SI-System sind: **Joule, Wattsekunde, Newtonmeter**  
oder **Elektronenvolt**.

Energie kann weder geschaffen noch vernichtet werden. Sie kann nur in andere Energieformen umgewandelt werden.

Eine Umwandlung der Energie in verschiedene Formen findet z.B. bei chemischen Reaktionen statt.

2.1. Formen des Energieaustausches, die bei chemischen Reaktionen auftreten:

- **Wärmeenergie**
- **Mechanische Energie (Volumenarbeit)**
- **Elektrische Energie**
- **Lichtenergie**

## a) Versuch 1: Druckvolumenarbeit

### Versuchsvorschrift:

Materialien:

Saugflasche, Dreiwegehahn, Kolbenprober

Chemikalien:

- Salzsäure:  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$   $w = 27\%$ , (ätzend, C),  $V(\text{HCl}) = 50\text{ml}$

- Zinkgranula:  $\text{Zn}_{(\text{s})}$ ,  $m(\text{Zn}) = 0,35\text{g}$

Durchführung:

Ein Zinkgranulum wird in 100ml der Salzsäure gegeben und das entweichende Gas in einen Kolbenprober eingeleitet.

### Reaktionsgleichung:



### Auswertung:

Die **Volumenarbeit**, die das System geleistet hat, ergibt sich wie folgt:

Auf den Kolben wirkt der Druck:

$$p = \frac{F}{A}$$

Die verrichtete Arbeit beträgt:

$$W = F \cdot \Delta s$$

Es folgt:

$$\begin{aligned} W &= p \cdot A \cdot \Delta s \\ &= p \cdot A(s_2 - s_1) \\ &= p \cdot (A \cdot s_2 - A \cdot s_1) \end{aligned}$$

Da  $A \cdot s = V$  ist gilt:

$$\begin{aligned} W &= p \cdot (V_2 - V_1) \\ &= p \cdot \Delta V \end{aligned}$$

Da das System bei Volumenvergrößerung Arbeit leistet, nimmt seine Energie ab.

Daher gilt für die Energie des Systems:

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

## **b ) Versuch 2: Chemolumineszenz**

Versuchsvorschrift:

Materialien:

- Magnetrührer mit Fisch (2 cm)
- Rundkolben 100 ml NS 14
- PE Spritzen 5 ml

## Chemikalien:

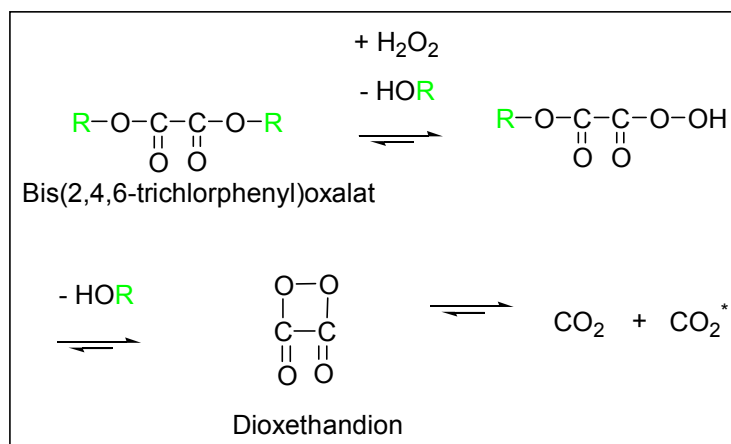
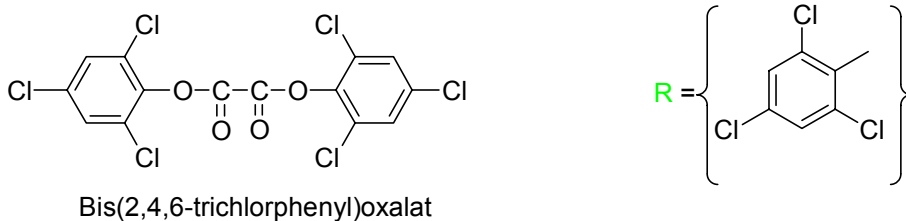
- Essigsäure-ethylester 100 ml
- TCPO eine kleine Spatelspitze ( 50 mg)
- Eosin – Lösung (Eosin-Natriumsalz)
- Wasserstoffperoxid w(0,3) 2 x 5 ml

## Durchführung:

Essigsäureethylester wird im Kolben vorgelegt. Man gibt TCPO und das Fluorophor hinzu. Es muß gut gerührt werden.

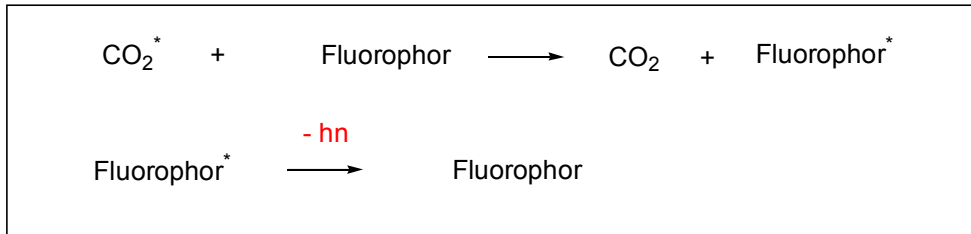
Mit einer PE Spritze wird 5 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> einspritzt. Die Leuchtreaktion setzt ein.

## Reaktionsgleichung der Leuchtreaktion

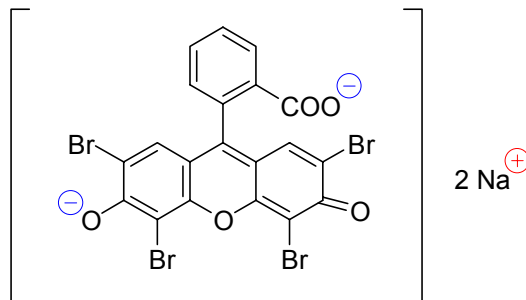




## Energieübertragung auf das Fluorophor



Eosin: Natriumsalz des 2,4,5,7-Tetrabromfluoresceins



### Auswertung:

Beziehung zwischen der **Frequenz** des abgestrahlten Lichtes und der **Energie**:

$$E = h \cdot \nu$$

$h$  = Plancksches Wirkungsquantum

## c) Versuch 3 Elektrische Arbeit

### Versuchsvorschrift:

Materialien:

- U-Rohr mit Fritte
- zwei Stromkabel lang
- Elektromotor
- zwei Klemmen
- Silberelektrode
- Zinkelektrode

Chemikalien:

- KOH (5 molar)

Durchführung:

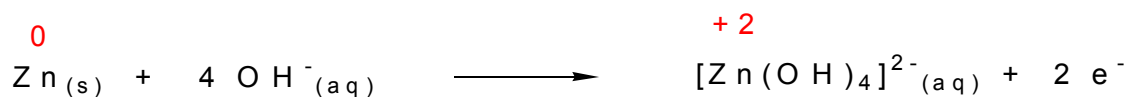
Beide Schenkel des U-Rohrs werden mit 5 molarer KOH gefüllt. Die beiden Elektroden, Silber und Kupfer, tauchen in die KOH ein. Das so entstandene galvanische Element wird zuerst geladen, indem man eine Spannung von ca. 2,3 V anlegt ( Silber + Pol, Zink – Pol). Die Silberelektrode überzieht sich dabei mit einem Silbermischoxid.

Schließt man nun die beiden Halbzellen an einen Elektromotor, kann man diesen betreiben.

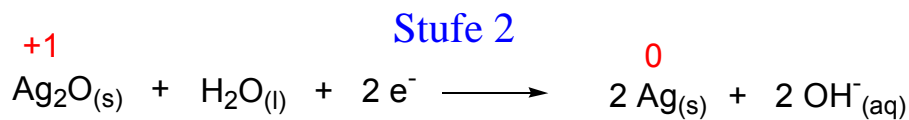
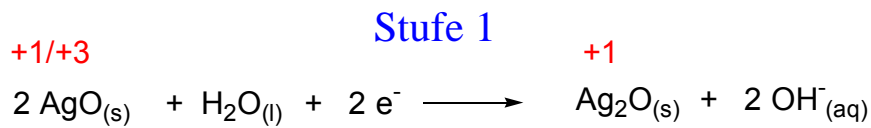
### Reaktionsgleichung:

#### **Sekundärelement: Silber-Zink**

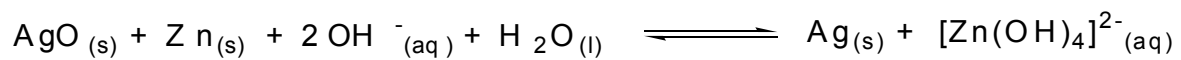
Anodenreaktion:



Kathodenreaktion:



Gesamtreaktion:



Auswertung:

Die übertragene Energie ergibt sich wie folgt:

Allgemein beträgt die **elektrische Arbeit**:

$$W_{\text{el}} = U \cdot I \cdot t$$

U=Spannung, I=Stromstärke, t = Zeit

Es gilt weiter:

$$I \cdot t = Q = N \cdot e_0$$

Q = Ladung, N=Anzahl der Elektronen,  $e_0$ =Elementarladung

Es folgt:

$$W_{\text{el}} = U \cdot N \cdot e_0$$

## d) Versuch 4: Bestimmung der Reaktionswärme

### Versuchsvorschrift:

#### Materialien:

Kalorimeter mit Thermometer, Stoppuhr, Magnetrührer mit Fisch

#### Chemikalien:

- CuSO<sub>4</sub>-Lösung, 0,5 molar, 50 ml

- Zinkstaub, 10 g

#### Durchführung:

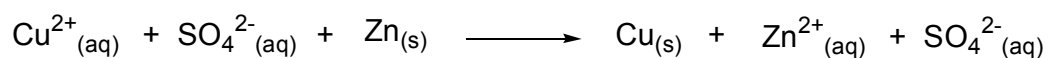
Die CuSO<sub>4</sub>-Lösung wird im Kalorimeter vorgelegt. Man wartet bis die Temperatur konstant ist.

Danach gibt man den Zinkstaub hinzu und ermittelt alle 30 sec. die Temperatur des Systems.

Man trägt die Werte in einer Abkühlkurve auf und bestimmt die maximale Temperaturdifferenz.

Mit dieser Temperaturdifferenz läßt sich die freigewordene Wärmemenge berechnen.

### Reaktionsgleichung:



### Auswertung:

Die abgegebene Energiemenge entspricht der **Wärmemenge** Q.

$$Q = -c_p \cdot m \cdot \Delta T$$

$c_p$  = Wärmekapazität bei konstantem Druck  
m = Masse

Für dieses System ergibt sich also:

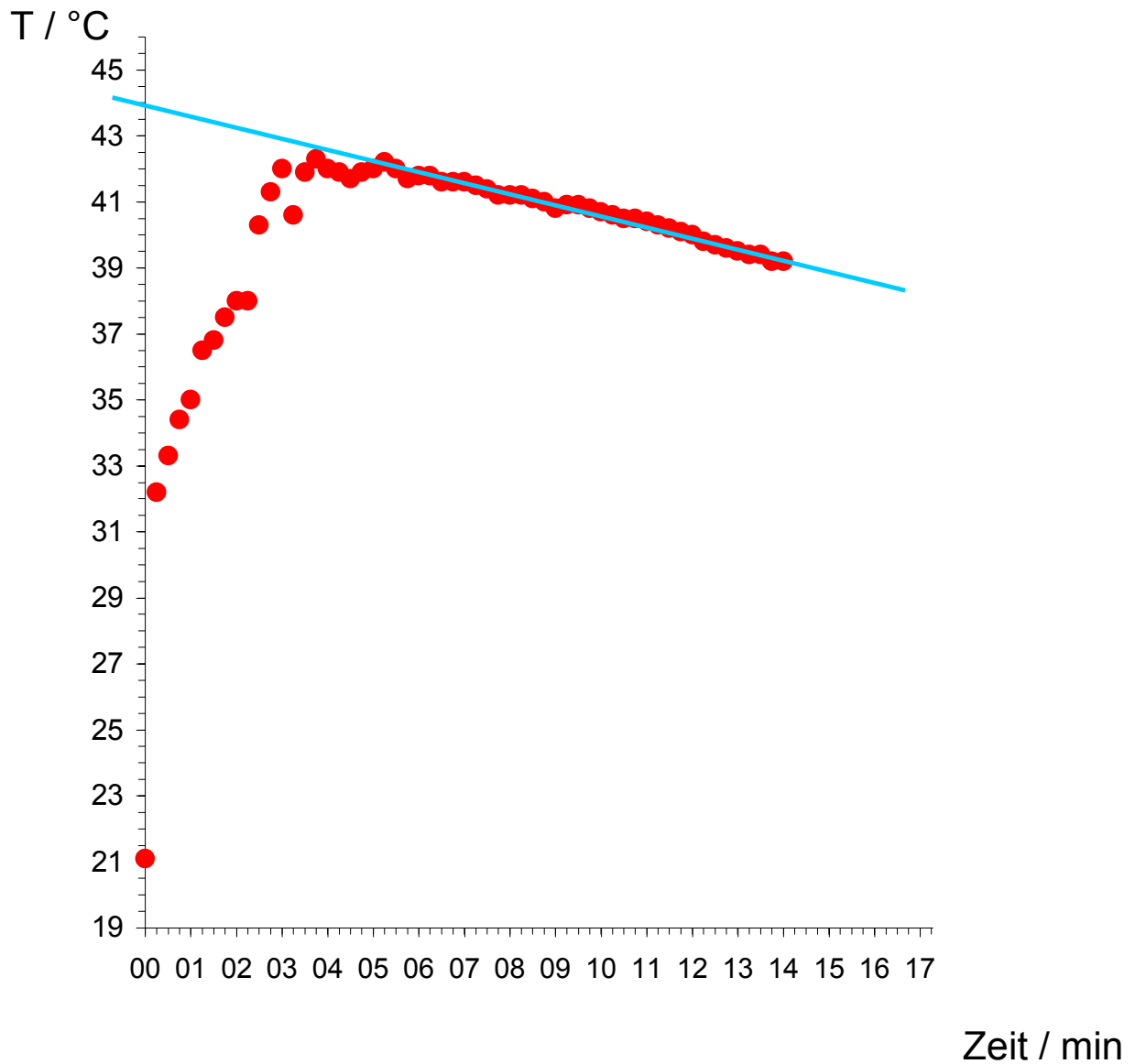
$$\begin{aligned} Q &= -\Delta T \cdot [c_p(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) + c_p(\text{Zn}) \cdot m(\text{Zn}) + c_p(\text{Cu}) \cdot m(\text{Cu}) + W] \\ &= -\Delta T \cdot [4,19 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 50 \text{ g} + 0,389 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 8,37 \text{ g} + \\ &\quad 0,385 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 1,59 \text{ g} + 28,96 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}] \\ &= -\Delta T \cdot 242,33 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= \underline{\hspace{2cm}} \text{ J} \end{aligned}$$

Und für die Reaktionsenthalpie ergibt sich dann:

$$\Delta H = \frac{\hspace{2cm}}{0,025 \text{ mol}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H(\text{Lit.}) = -221 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Beispiel für eine Abkühlkurve:



$$\Delta T = 43,9 - 21,1 = 22,8 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$Q = -5525,1 \text{ J}$$

$$\Delta H = -221,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H(\text{Lit.}) = -221 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Nun wird der Frage nachgegangen:

Wie ist die Energie in einem chemischen System "gespeichert" ?

### 3. Innere Energie

Die innere Energie ist eine **Zustandsgröße** eines Systems. Ihre Einheit im SI-System ist **Joule**.

Die innere Energie ergibt sich aus der **Summe** der Energien **aller Teilchen** des Systems.

Dabei treten folgende Energieformen der Teilchen auf:

- Translationsenergie
- Rotationsenergie
- Schwingungsenergie
- Elektronenenergie
- Kernenergie

Dies sind alle Energieformen die auftreten können und alle haben die Eigenschaft, daß sie gequantelt sind.

Der folgende Versuch zeigt die Energiequantelung am Beispiel der Elektronenenergie auf.

#### **a) Versuch 5: Linienspektrum von Cd**

##### **Versuchsvorschrift:**

Material:

Cd-Lampe, optische Bank, Linse, Spalt, optisches Gitter

Durchführung:

Das Licht der Cd-Lampe wird in Form eines Spaltes durch eine Linse auf das optische Gitter gebracht. Hier wird das Licht nach verschiedenen Wellenlängen aufgespalten. Man sieht die typische Banden für Cd.

### Auswertung:

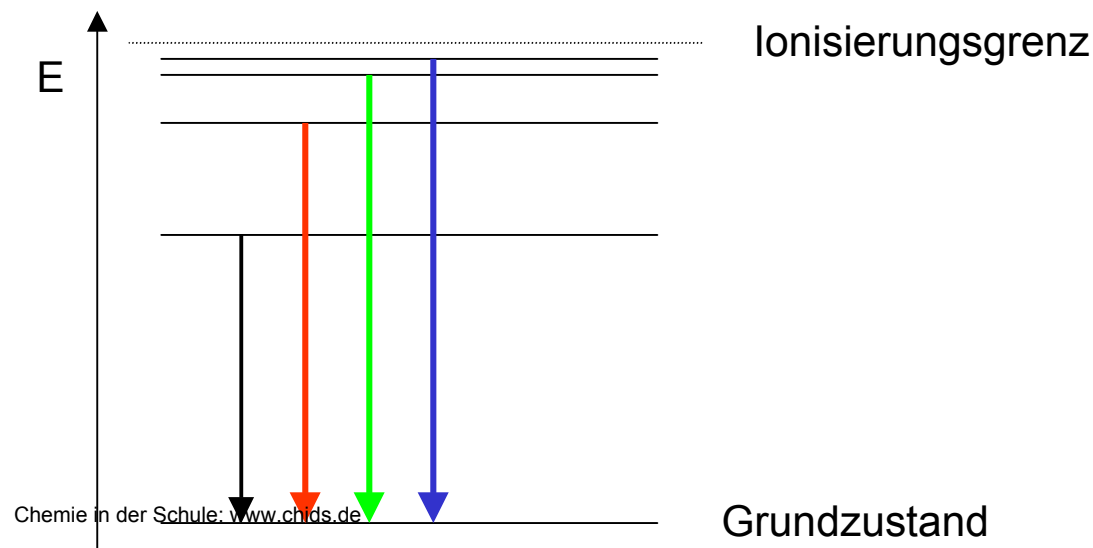
Es erscheinen Serien von Banden die für diskrete Elektronenübergänge stehen.

Die drei intensivsten Linien im optischen Bereich für Cd sind:

blau( 480 nm)      grün (508 nm)      rot (643 nm)

Da die Elektronenenergie gequantelt ist, können die Elektronen nur bestimmte energetische Zustände annehmen. Die durch thermische Anregung aufgenommene Energie wird von den Elektronen wieder abgegeben, wenn sie von einem angeregtem Niveau in den Grundzustand zurückfallen. So wird das Licht nur mit bestimmten Energien ( bzw. Wellenlängen) abgegeben. Durch Aufspaltung des Lichts werden die einzelnen Banden so sichtbar.

Schematische Darstellung der Elektronenübergänge:

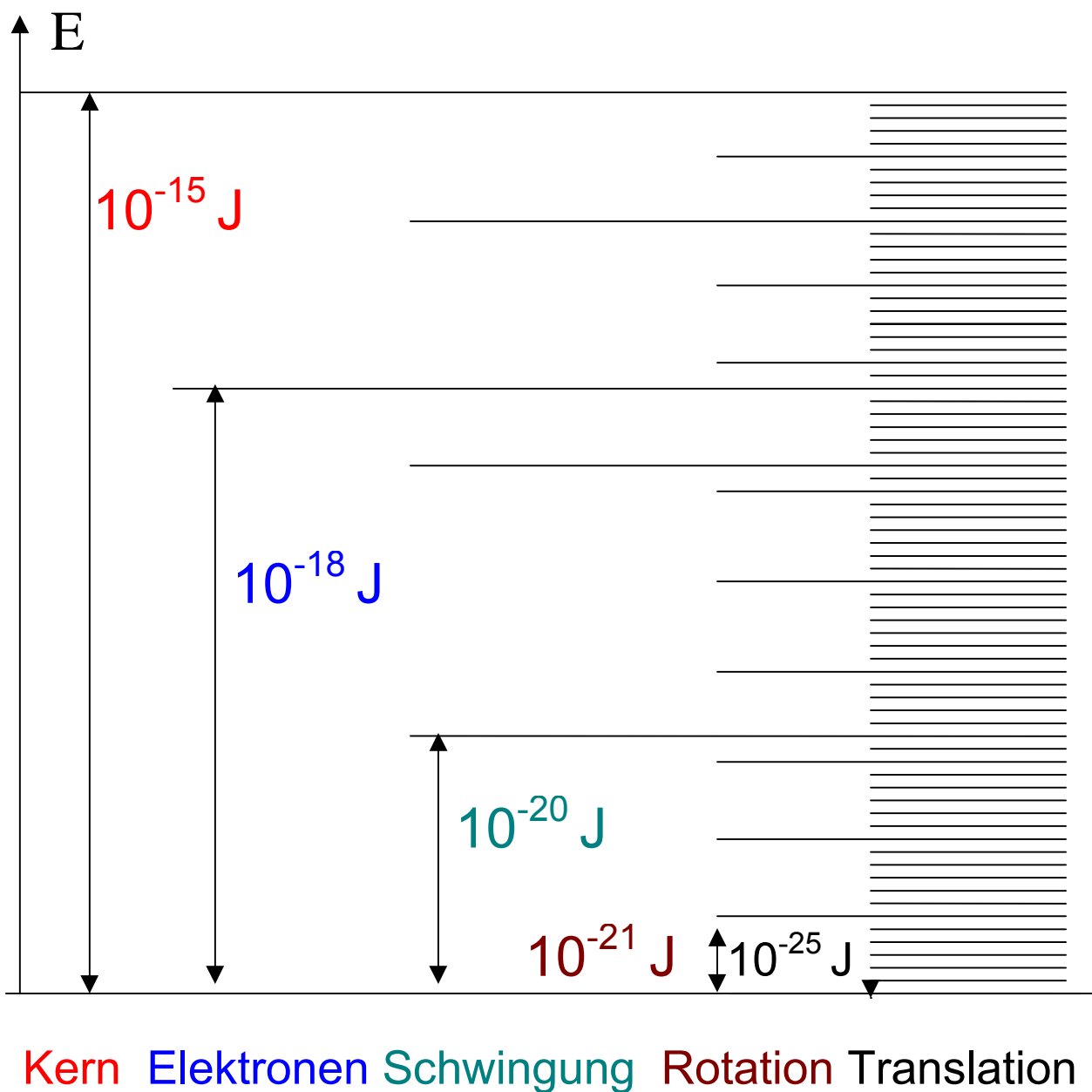




Die typischen Abstände der Energieformen, die zur inneren Energie beitragen, lassen sich folgendermaßen schematisch darstellen:

### Vereinfachtes Schema der Energieniveaus eines zweiatomigen Moleküls.

(Die Energieniveaus sind schematisch und nur teilweise eingezeichnet.)



Nun soll der Frage nachgegangen werden: Wie ist die Energie im System verteilt?

## 4. Die Boltzmannverteilung

Die Boltzmannverteilung beantwortet folgende Frage:

Wie viele Möglichkeiten gibt es, eine **bestimmte Energie** auf eine **Anzahl von Teilchen** zu verteilen, die nur **bestimmte Energiezustände** annehmen können?

Beispiel:

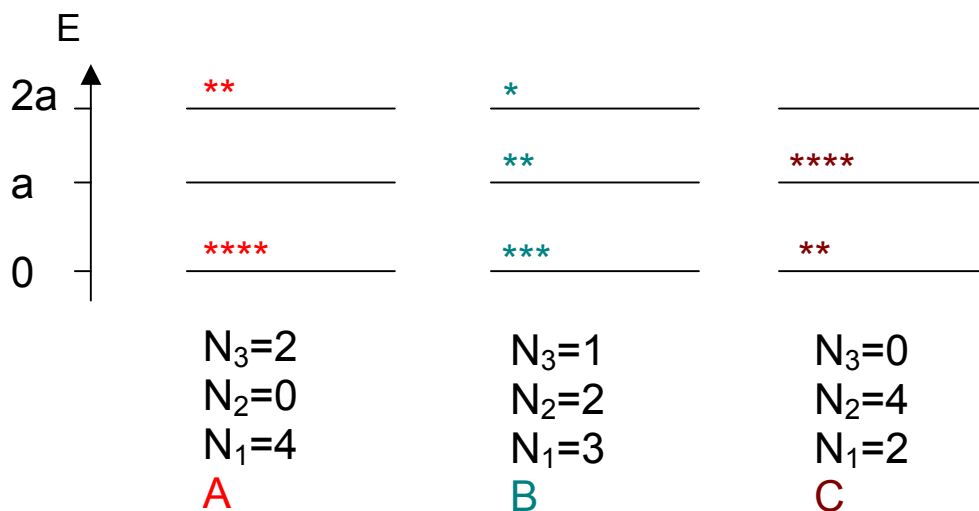
Betrachtung eines Systems mit **6 Teilchen** über **3 äquidistante Energieniveaus** mit der **Gesamtenergie 4a**.

Für dieses System gilt:

$$N_1 + N_2 + N_3 = 6$$

$$N_1 E_1 + N_2 E_2 + N_3 E_3 = 4a$$

Dieses Gleichungssystem hat drei ganzzahlige Lösungen, die in folgendem Schema aufgetragen sind:



Die Lösungen kann man in ihren Realisierungsmöglichkeiten unterscheiden:

$$\omega_A = \frac{6!}{4! \cdot 2!} = 15 \quad \omega_B = \frac{6!}{3! \cdot 2! \cdot 1!} = 60 \quad \omega_C = \frac{6!}{2! \cdot 4!} = 15$$

Man sieht, Lösung B besitzt die größte Wahrscheinlichkeit.

Die Boltzmannverteilung gibt diese **wahrscheinlichste Verteilung** der **besetzten Energieniveaus** wieder.

### **Boltzmannverteilung:**

$$N_i = C \cdot e^{-E_i/(kT)}$$

$N_i$  = Besetzungszahl des i-ten Energieniveaus

$C$  = Temperaturabhängige Konstante

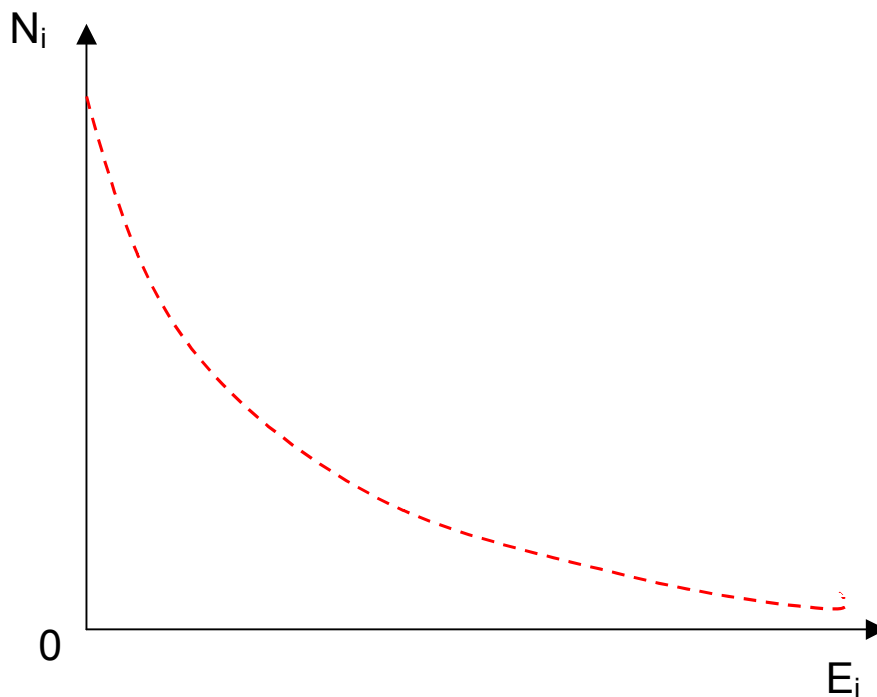
$E_i$  = Energie des i-ten Niveaus

$k$  = Boltzmannkonstante ( $1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$T$  = Temperatur

Betrachtet man die Verteilung bei einer gegebenen Temperatur ergibt sich folgendes Bild:

wahrscheinlichste Verteilung bei einer gegebenen Temperatur



Man sieht, daß mit zunehmender Energie die Besetzungszahl sinkt.

Die Besetzungszahlen über den Temperaturbereich werden am Beispiel der Elektronenenergie im Natriumdampf diskutiert.

## **Versuch 6:                   Flammenfärbung von Natrium**

### **Versuchsvorschrift:**

Material:

Bunsenbrenner, Magnesiastäbchen

Chemikalien:

- NaCl
- HCl verd.

Durchführung:

Das Magnesiastäbchen wird gut durchgeglüht. Nach dem Abkühlen wird mit dem Stäbchen etwas in verd. Salzsäure angelöstes NaCl aufgenommen. Dies wird in die Bunsenbrennerflamme geführt. Man sieht eine gelbe Flammenfärbung.

### Auswertung:

Anwendung der Boltzmannverteilung auf Na-Dampf:

- Annahme:
- Natrium liegt im **gasförmigen Zustand** vor
  - Die Natriumatome können im elektronischen **Grundzustand  $E_1$**  oder im elektronisch **angeregten Zustand  $E_2$**  existieren
  - Liegen insgesamt N Atome im Natriumdampf vor, dann können sich  $N_1$  Atome im Quantenzustand 1 und  $N_2$  Atome im Quantenzustand 2 befinden

Für die Na-Atome gilt also:

$$N_1 = C e^{-E_1/(kT)}$$

und

$$N_2 = C e^{-E_2/(kT)}$$

und mit  $\Delta E = E_2 - E_1$

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\Delta E / (kT)}$$

andererseits ist  $N_1 + N_2 = N$

daraus ergibt sich:

$$N_1 = N \frac{1}{1 + e^{-\Delta E / (kT)}}$$

und

$$N_2 = N \frac{1}{1 + e^{\Delta E / (kT)}}$$

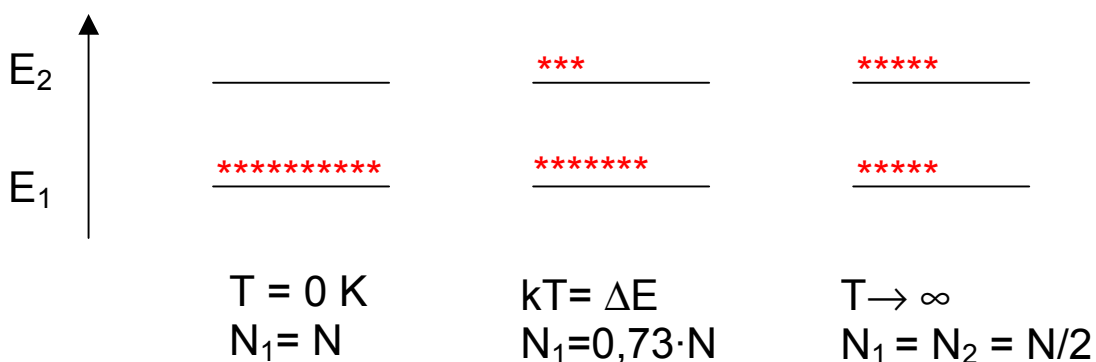
Betrachtet man nun mit diesen Gleichungen die Besetzungszahlen über den Temperaturbereich ergibt sich folgendes.

Am absoluten Nullpunkt  $T \rightarrow 0 \text{ K}$  ist  $N_1 = N$  und  $N_2 = 0$ .

Ist  $kT = \Delta E$  dann wird  $N_1 = 0,73 \cdot N$  und  $N_2 = 0,27 \cdot N$ .

Für  $T \rightarrow \infty$  wird  $N_1 = N_2 = N/2$ .

### Schematische Darstellung:



Der Energieniveauübergang der Natrium D-Linie beträgt:  $\Delta E = 3,37 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

Damit erhält man für den Bruchteil der angeregten Atome:

T/K	$N_2/N$
300	$3 \cdot 10^{-36}$
1000	$3 \cdot 10^{-11}$
2000	$3 \cdot 10^{-6}$
20000	0,23

Betrachtet man die Besetzungszahlen aller Energieformen der inneren Energie, so ergibt sich folgendes Bild:

**Besetzungsverhältnis  $n_1/n_0$  des ersten angeregten Niveaus in Bezug auf das nullte Niveau:**

Energieform	$\Delta E/\text{J}$	T: 77 K	300 K	$10^4 \text{ K}$	$10^8 \text{ K}$
Translation	$10^{-25}$	1	1	1	1
Rotation	$10^{-21}$	0,4	0,8	1	1
Schwingung	$10^{-20}$	$10^{-4}$	0,09	0,9	1
Elektronen	$10^{-18}$	$10^{-409}$	$10^{-105}$	$10^{-3}$	1
Kern	$10^{-15}$	$10^{-4 \cdot 10}$	$10^{-10}$	$10^{-3 \cdot 10}$	0,5

## 5. Entropie

Die Entropie ist eine **Zustandsgröße**. Ihre Einheit im SI-System ist  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

Eine Definition der **Entropie** ist durch die **Boltzmann-Gleichung** gegeben:

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

$S$  = Entropie

$k$  = Boltzmannkonstante

$\Omega$  = Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten bei der  
wahrscheinlichsten Verteilung über die  
Energieniveaus

Für die Realisierungsmöglichkeiten gilt:

$$\Omega = \frac{n!}{n_0! n_1! n_2! \dots n_k!}$$

$n$  = Anzahl aller Teilchen

$n_i$  = Anzahl der Teilchen auf dem  
 $i$ -ten Energieniveau

Die Besetzungszahlen werden durch die Boltzmannverteilung bestimmt.

Die Entropie eines **Einkristalls** bei **0 K** ergibt sich somit folgendermaßen:

$$S = k \cdot \ln 1 = 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Um die Entropie eines Systems halbquantitativ abzuschätzen, kann man folgende Regeln benutzen:



1. Die Entropie wächst mit dem **Anstieg der Temperatur**, d.h. mit zunehmender Zahl der besetzten Niveaus.
2. In zwei Systemen mit derselben Anzahl von Molekülen und bei derselben Temperatur, hat das System mit **dichter gelegenen Energieniveaus** die größere Entropie.

An einem Beispiel sollen die Standardwerte der molaren Entropie zweier Systeme diskutiert werden.

Standardwerte der molaren Entropie:

Helium:  $S^0_{298} = 126,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$       Argon:  $S^0_{298} = 154,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Die Entropie des Argon-Systems ist größer als die von Helium.

Erklärung:

Masse von Ar > He. Für den Abstand der Energieniveaus der Translationsenergie gilt:

$$\Delta E_{\text{Transl.}} \sim \frac{h^2}{8m \cdot a^2}$$

m = Masse    h = Plancksches Wirkungsquantum  
a = mittlere freie Weglänge

Da der Abstand der Energieniveaus indirekt proportional zur Masse ist, liegen die Niveaus beim Argon dichter als beim Helium. Daraus folgt eine höhere Entropie.

## 6. Freie Energie

Die freie Energie ist durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung definiert:

$$F = U - TS$$

F (freie Energie), U (Innere Energie), S (Entropie),

Die freie Energie ist eine **Zustandsgröße** eines System. Ihre Einheit ist **Joule**.

Mit Hilfe der freien Energie kann man die Richtung einer Reaktion vorhersagen. In geschlossenen Systemen laufen Reaktionen freiwillig ab, wenn die **freie Energie** des Systems abnimmt.

Dies geschieht durch die Abnahme der **inneren Energie** oder die Zunahme der **Entropie**.

Betrachtet man die energetische **Zustandsänderung** eines geschlossenen Systems ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\begin{array}{ll} \Delta F = \Delta U - T \Delta S & \text{bzw.} \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S \\ \text{const. V} & \text{const. P} \end{array}$$

Am Beispiel der Reaktion -  $2\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  soll diese Gleichung diskutiert werden.

### **Versuch 7:      Reaktion - $2\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$**

Versuchsvorschrift:

Material:

zwei Kristallisierschalen, Magnetrührer, Thermometer, zwei NO<sub>2</sub>- Ampullen  
(Die NO<sub>2</sub>-Ampullen wurden mit Hilfe der thermischen Zersetzung von getrocknetem Bleinitrat gewonnen.)

Chemikalien:

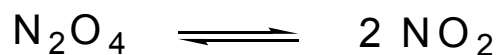
- 2 NO<sub>2</sub>-Ampullen
- Eis
- Kochsalz

Durchführung:

Eine mit NO<sub>2</sub> gefüllte Ampulle wird in einem Wärmebad auf ca. 40 °C erwärmt, die andere Ampulle wird in einer Eis-Kochsalz Kältemischung gekühlt. In kurzer Zeit sieht man einen deutlichen Farbunterschied zwischen den Ampullen.

Die erwärmte Ampulle ist tief braun, die abgekühlte Ampulle schwach bräunlich.

Reaktionsgleichung:



Distickstofftetraoxid

Stickstoffdioxid

(endotherm)

farblos

braun

Auswertung:

Allgemein gilt :

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S$$

Für die Reaktion gilt:

$$\Delta U = 46,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ = 176 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Bei **steigender Temperatur** wird der Term  $T \cdot \Delta S$  größer. Für die zwei unterschiedlichen Temperaturen ergeben sich somit zwei unterschiedliche Zustände. Betrachtet man die Änderung der freien Energie, erklärt dies die unterschiedliche Affinität der Reaktion bei verschiedenen Temperaturen.

Zustand 1, T = 268 K

$$\begin{aligned} \Delta F &= 46,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 268 \text{ K} \cdot 0,176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -1,06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Zustand 2, T = 313 K

$$\begin{aligned} \Delta F &= 46,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 313 \text{ K} \cdot 0,176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -8,99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Man sieht, daß durch die höhere Temperatur die Reaktion zum  $\text{NO}_2$  hin begünstigt wird.

## Literatur:

- Försterling/Kuhn: Moleküle und Molekülanhäufungen, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 1983
- Försterling/Kuhn: Praxis der Physikalischen Chemie, VCH, Weinheim 1991
- Gerstner: Skriptum zum Anorganisch – Chemischen Praktikum, Marburg 1993
- Hadfield: Entropie, PdN-CH. 2/43. Jg. 1994
- Kecki: Entropie einmal anders, , PdN-CH. 2/42. Jg. 1993
- Kober: Vorschlag zur Einführung der Entropie in der Schule, MNU 44 1991
- Market: Chemische Affinität, Chemie, Otto Salle Verlag, Frankfurt 1978
- Melle/Flintjer/Jansen: Chemische Energetik, PdN-CH. 2/42. Jg. 1993
- Melle/Flintjer/Jansen: Der Satz von Hess, PdN-CH. 2/43. Jg. 1994
- Melle/Flintjer/Jansen: Die Bestimmung energetischer Größen, PdN-CH. 2/43. Jg. 1994
- Melle/Flintjer/Jansen: Zur Geschichte der Triebkraft chemischer Reaktionen, PdN-CH. 2/42. Jg. 1993
- Riedel: Anorganische Chemie, de Gruyter, Berlin /New York 1994
- Sernal: Thermodynamische Grundprobleme chemischer Reaktionen, PdN-CH. 2/43. Jg. 1994