

Volumen, Druck und Temperatur bei Gasen

1 $T/K = \vartheta/(^{\circ}\text{C}) + 273,15$; $\vartheta = 25^{\circ}\text{C}$; $T = ((25^{\circ}\text{C})/(^{\circ}\text{C}) + 273,15)\text{K} = 298,15\text{K}$
 $\vartheta = -25^{\circ}\text{C}$, $T = 248,15\text{K}$; $\vartheta = 1000^{\circ}\text{C}$, $T = 1273,15\text{K}$; $\vartheta = -100^{\circ}\text{C}$, $T = 173,15\text{K}$

2 $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 83,145 \frac{\text{hPa} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273,15 \text{ K}}{1013,25 \text{ hPa}} = 22,414 \text{ l}$$

$$V_{\text{mn}} = 22,414 \text{ l/mol}$$

3 $\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}$

$$V_2 = \frac{p_1 \cdot V_1 \cdot T_2}{T_1 \cdot p_2} = \frac{1012 \text{ hPa} \cdot 100 \text{ ml} \cdot 273,15 \text{ K}}{295,15 \text{ K} \cdot 1013,25 \text{ hPa}} = 92,43 \text{ ml}$$

Erdgas oder Flüssiggas als Treibstoff

1

- A) Wie viel thermische Energie wird bei der Verbrennung von 1 kg Methan abgegeben!
B) Wie groß ist der Kohlenstoffdioxid-Ausstoß bezogen auf 1 kWh?

Lösungsweg für A:

Molare Standard-Bildungsenthalpien aus einer Tabelle:

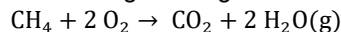
$$\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O})(\text{g}) = -242 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_m^0(\text{CO}_2) = -393 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_m^0(\text{CH}_4) = -75 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_m^0(\text{O}_2) = 0 \text{ kJ/mol}$$

Reaktionsgleichung:



$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= 1 \text{ mol} \cdot -393 \text{ kJ/mol} + 2 \text{ mol} \cdot -242 \text{ kJ/mol} \\ &\quad - (1 \text{ mol} \cdot -75 \text{ kJ/mol} + 2 \text{ mol} \cdot 0 \text{ kJ/mol}) \\ &= -393 \text{ kJ} - 484 \text{ kJ} + 75 \text{ kJ} \\ &= -802 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$n(\text{CH}_4) = \frac{m(\text{Methan})}{M(\text{CH}_4)} = \frac{1000 \text{ g}}{16 \text{ g/mol}} = 62,5 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0(1 \text{ kg Methan}) &= -802 \text{ kJ/mol} \cdot 62,5 \text{ mol} \\ &= -50125 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Lösungsweg für B:

$$n(\text{CH}_4):n(\text{CO}_2) = 1 : 1$$

$$\frac{m(\text{Kohlenstoffdioxid})}{\Delta_r H^0} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 44 \text{ g/mol}}{802 \text{ kJ}} = 0,055 \text{ g/kJ}$$

$$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned}m(\text{Kohlenstoffdioxid}) &= 0,055 \text{ g} \cdot 3600/\text{kWh} \\ &= 198 \text{ g/kWh}\end{aligned}$$

2

- A) Wie viel thermische Energie wird bei der Verbrennung von 1 kg n-Butan abgegeben!
B) Wie groß ist der Kohlenstoffdioxid-Ausstoß bezogen auf 1 kWh?

Lösungsweg für A:

Molare Standard-Bildungsenthalpien aus einer Tabelle:

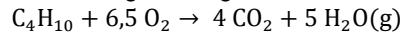
$$\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O})(\text{g}) = -242 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_m^0(\text{CO}_2) = -393 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_m^0(\text{C}_4\text{H}_{10}) = -126 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H_m^0(\text{O}_2) = 0 \text{ kJ/mol}$$

Reaktionsgleichung:



$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= 4 \text{ mol} \cdot -393 \text{ kJ/mol} + 5 \text{ mol} \cdot -242 \text{ kJ/mol} \\ &\quad - (1 \text{ mol} \cdot -126 \text{ kJ/mol} + 6,5 \text{ mol} \cdot 0 \text{ kJ/mol}) \\ &= -1572 \text{ kJ} - 1210 \text{ kJ} + 126 \text{ kJ} \\ &= -2656 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$n(\text{C}_4\text{H}_{10}) = \frac{m(\text{n-Butan})}{M(\text{C}_4\text{H}_{10})} = \frac{1000 \text{ g}}{58 \text{ g/mol}} = 17,24 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0(1 \text{ kg n-Butan}) &= -2656 \text{ kJ/mol} \cdot 17,24 \text{ mol} \\ &= -45789 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Lösungsweg für B:

$$n(\text{C}_4\text{H}_{10}):n(\text{CO}_2) = 1 : 4$$

$$\frac{m(\text{Kohlenstoffdioxid})}{\Delta_r H^0} = \frac{4 \text{ mol} \cdot 44 \text{ g/mol}}{2656 \text{ kJ}} = 0,066 \text{ g/kJ}$$

$$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned}m(\text{Kohlenstoffdioxid}) &= 0,066 \text{ g} \cdot 3600/\text{kWh} \\ &= 238 \text{ g/kWh}\end{aligned}$$

- 3** Beate Müller sollte sich aus Umweltschutzgründen für ein mit Erdgas betriebenes Auto entscheiden. Bei der Verbrennung von 1 kg Erdgas wird deutlich mehr Wärme abgegeben als bei der Verbrennung von 1 kg Propan oder 1 kg n-Butan. Dieses bedeutet, dass das mit Erdgas betriebene Auto weniger Gas verbraucht als ein mit Flüssiggas betriebenes Auto. Außerdem ist der Kohlenstoffdioxid-Ausstoß pro 1 kWh bei dem mit Erdgas betriebenen Auto deutlich geringer als bei dem mit Flüssiggas betriebenen Auto. Erdgas wird in den Fahrzeugtanks mit einem Druck von bis zu 200 bar gespeichert. Der maximale Druck im Tank ist begrenzt auf 200 bar bei 15 °C und die maximale Obergrenze des Druckes im Fahrzeugtank, bei der die Zapfsäule abgeschaltet wird, ist 250 bar. Bei einer Schnellbetankung erwärmt sich der Tankinhalt (auf ca. 30 °C). Deshalb müssen die Tanks für Erdgas stabiler und größer sein als für Flüssiggas.
- Die Reichweite von Erdgasfahrzeugen ist vom Fahrzeugtyp abhängig. Es gibt monovalente Fahrzeuge, die alleine im Erdgasbetrieb eine Reichweite von bis zu 620 km besitzen. Im Schnitt beträgt diese 300 bis 450 Kilometer, in den meisten Fällen ist aber, zusammen mit dem Benzintank als Reserve, eine Gesamtreichweite von mindestens 600 km möglich.
- Flüssiggas wird mit einem Druck von 6-8 bar im Fahrzeugtank in flüssiger Form gespeichert. Der Betrieb mit Flüssiggas ist erst ab einer Kühlwassertemperatur von 30 °C möglich. Zum Start des Flüssiggas-Fahrzeuges wird ca. ein halber Liter Benzin benötigt, um das Kühlwasser auf Temperatur zu bringen. Die Fahrzeuge ab Werk gibt es somit nur als bivalente Ausführung.
- Aufgrund des deutlich höheren Energiegehalts benötigt ein Erdgas-Fahrzeug viel weniger Treibstoff als ein vergleichbarer Benzinmotor. Das Fahren mit Erdgas ist auch kostengünstiger als das Fahren mit Flüssiggas. Durchschnittlich verbraucht ein Erdgas-Fahrzeug fünf Kilogramm Erdgas auf 100 Kilometer.
- Neuwagen werden meist mit Erdgas angeboten. Der nachträgliche Umbau eines Benzinmotors ist für Erdgas aufwendiger und teurer als für Flüssiggas und oft auch aufgrund der Tankgröße für Erdgas gar nicht möglich.
- Erdgas weist im Gegensatz zu Flüssiggas bereits heute eine regenerative Komponente auf, im Schnitt sind bereits 14 Prozent Biogas im Erdgas enthalten.
- Flüssiggas und Erdgas für Kraftfahrzeuge werden steuerlich begünstigt, allerdings laufen die Steuervergünstigungen für Flüssiggas 2022 und für Erdgas 2026 aus.
- Flüssiggas für Kraftfahrzeuge wird meist als Autogas oder auch als LPG (Liquified Petroleum Gas), Erdgas auch als CNG (Compressed Natural Gas) bezeichnet.

Neutralisationsenthalpie und Lösungsenthalpie

- 1 $Q_{\text{Neutr}}(0,1 \text{ mol}) = -c_w \cdot m_{\text{Lösung}} \cdot \Delta\vartheta = -4,18 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \cdot 206 \text{ g} \cdot (6,6^\circ\text{C}) = -5,7 \text{ kJ}$
 $Q_{\text{Neutr}}(1 \text{ mol}) = -57 \text{ kJ}$
 $\Delta_{\text{Neutr}}H_m = -57 \text{ kJ/mol}$
- 2 Beim Einsatz der Salpetersäure anstelle der Salzsäure und der Kalilauge anstelle der Natronlauge müsste die gleiche (oder die nahezu gleiche) Neutralisationswärme bzw. Neutralisationsenthalpie erhalten werden, da bei der Neutralisation in beiden Fällen Oxonium-Ionen mit Hydroxid-Ionen zu Wasser-Molekülen reagieren: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
- 3 $Q_{\text{Loes}}(0,1 \text{ mol}) = -c_w \cdot m_{\text{Lösung}} \cdot \Delta\vartheta = -4,18 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot 210,1 \text{ g} \cdot (-4,3^\circ\text{C}) = 3,8 \text{ kJ}$
 $Q_{\text{Loes}}(1 \text{ mol}) = 38 \text{ kJ}$
 $\Delta_{\text{Loes}}H_m = 38 \text{ kJ/mol}$
- 4 Die Lösungsenthalpie ergibt sich als Bilanz aus Gitterenthalpie und Hydratationsenthalpie.

Lösungsvorgang ohne Temperaturänderung:

$$\Delta_{\text{Loes}}H = 0$$

Hydratationsenthalpie = Gitterenthalpie

Exothermer Lösungsvorgang:

$\Delta_{\text{Loes}}H$ ist negativ.

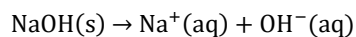
$$|\text{Hydratationsenthalpie}| > |\text{Gitterenthalpie}|$$

Endothermer Lösungsvorgang:

$\Delta_{\text{Loes}}H$ ist positiv.

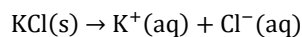
$$|\text{Hydratationsenthalpie}| < |\text{Gitterenthalpie}|$$

- 5 Natriumchlorid (vgl. B3) und Kaliumnitrat (vgl. Aufgabe 3) lösen sich endotherm.



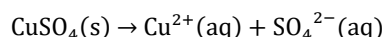
$$\begin{aligned}\Delta_{\text{Loes}}H_m^0 &= \Delta_fH_m^0(\text{Na}^+) + \Delta_fH_m^0(\text{OH}^-) - \Delta_fH_m^0(\text{NaOH}) \\ &= -240 \text{ kJ/mol} - 230 \text{ kJ/mol} + 426 \text{ kJ/mol} \\ &= -44 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Natriumhydroxid löst sich exotherm in Wasser.



$$\begin{aligned}\Delta_{\text{Loes}}H_m^0 &= \Delta_fH_m^0(\text{K}^+) + \Delta_fH_m^0(\text{Cl}^-) - \Delta_fH_m^0(\text{KCl}) \\ &= -252 \text{ kJ/mol} - 167 \text{ kJ/mol} + 437 \text{ kJ/mol} \\ &= 18 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

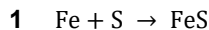
Kaliumchlorid löst sich auch endotherm in Wasser.



$$\begin{aligned}\Delta_{\text{Loes}}H_m^0 &= \Delta_fH_m^0(\text{Cu}^{2+}) + \Delta_fH_m^0(\text{SO}_4^{2-}) - \Delta_fH_m^0(\text{CuSO}_4) \\ &= +65 \text{ kJ/mol} - 909 \text{ kJ/mol} + 771 \text{ kJ/mol} \\ &= -73 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Das Salz Kupfer(II)-sulfat aus B3 löst sich am stärksten exotherm in Wasser.

Experimentelle Bestimmung einer Reaktionsenthalpie



2 $n_{\text{FeS}} = \frac{m_{\text{FeS}}}{M_{\text{FeS}}} = \frac{2,7 \text{ g}}{88 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,03 \text{ mol}$

Aus der Reaktionsgleichung folgt:

$$n_{\text{S}} = n_{\text{Fe}} = n_{\text{FeS}} = 0,03 \text{ mol}$$

$$m = n \cdot M$$

$$m_{\text{Fe}} = n_{\text{Fe}} \cdot M_{\text{Fe}} = 0,03 \text{ mol} \cdot 56 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,7 \text{ g}$$

$$m_{\text{S}} = n_{\text{S}} \cdot M_{\text{S}} = 0,03 \text{ mol} \cdot 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1 \text{ g}$$

Es mussten 1,7 g Eisen und 1 g Schwefel eingewogen werden.

3 $\Delta_r H_m = - \frac{c_w \cdot m(\text{Wasser}) \cdot \Delta T}{n}$

(Berechnung von n : siehe Aufgabe 2)

$$\begin{aligned} &= - \frac{4,18 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{g}} \cdot 200 \text{ g} \cdot 3,1 \text{ K}}{0,03 \text{ mol}} \\ &= -86386,6 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \approx -86,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

- 4 Es handelt sich um eine Reaktion, bei der aus 1 mol Eisen und 1 mol Schwefel (also aus den elementaren Stoffen) 1 mol Reaktionsprodukt entsteht. Die molare Reaktionsenthalpie und die molare Bildungsenthalpie müssten in diesem Fall identisch sein. Theoretischer und ermittelter Wert sind nicht identisch, sondern differieren um ca. 15,6 kJ. Die Abweichung kann verschiedene Gründe haben:

- Zum einen kann es sich um Messungenauigkeiten handeln, die z. B. beim Ablesen des Thermometers auftreten können.
- Zum anderen sieht man in B1, dass es zwar eine Isolierung um das Kalorimetergefäß gibt. Das bedeutet aber nicht, dass nicht dennoch eine kleine Wärmemenge an die Umgebung abgegeben worden sein kann, die in der Messung nicht erfasst wurde. Man könnte die Versuchsanordnung durch Hinzufügen einer besseren Isolationsschicht um das Kalorimetergefäß verbessern. Als Folge wäre die gemessene Temperaturdifferenz höher und der errechnete Wert der Reaktionsenthalpie näher am Literaturwert von 92 kJ/mol.
- Außerdem haben die festen Bestandteile des Versuchsaufbaus bzw. des Kalorimetermaterials (Glasgefäße und der Thermofühler) eine gewisse Wärmekapazität. Auch diese Stoffe wurden um 3,1 K erwärmt.

System, innere Energie, Reaktionswärme und Enthalpie

1

System	Stoffaustausch mit der Umgebung	Energieaustausch mit der Umgebung
offen	ja	ja
geschlossen	nein	ja
isoliert	nein	nein

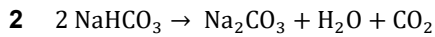
- 2 Die innere Energie eines Systems nimmt bei einer exothermen Reaktion ab, weil Energie an die Umgebung abgegeben wird.
- 3 Die Reaktionswärme einer chemischen Reaktion, bei der gasförmige Produkte entstehen, ist bei konstantem Druck kleiner als bei konstantem Volumen, weil das entstehende Gas den Kolben im Kolbenprober herausdrückt. Dafür muss Volumenarbeit (Energie) aufgewendet werden. Die Reaktionsenergie $\Delta_r U$ ist aber in beiden Fällen gleich.

Entropie

- 1 Die Entropie ist ein Maß für die Unordnung in einem System. Diese nimmt bei spontan ablaufenden Prozessen zu.
- 2 $\text{MgCl}_2(\text{s})$, $\text{Br}_2(\text{s})$, $\text{Br}_2(\text{l})$, $\text{O}_2(\text{g})$
- 3 Ein Liter destilliertes Wasser wird mit einem Liter Meerwasser vermischt. (Die Entropie nimmt zu, da sich die gelösten Ionen in einem größeren Volumen verteilen, das bedeutet ein höheres Maß an Unordnung.)
In einer gesättigten Kochsalz-Lösung bildet sich langsam ein Salzkristall. (Die Entropie nimmt ab, da die Ionen im Salzkristall geordnet vorliegen, das bedeutet ein höheres Maß an Ordnung.)
Destilliertes Wasser wird zum Sieden erhitzt. (Die Entropie nimmt zu, da das Wasser beim Erhitzen in den gasförmigen Zustand übergeht. Dabei nehmen die Wasserteilchen ein größeres Volumen ein, das bedeutet ein höheres Maß an Unordnung.)
Gasförmiges Kohlenstoffdioxid wird abgekühlt, sodass Trockeneis entsteht. (Die Entropie nimmt ab, da die Abstände der Kohlenstoffdioxid-Moleküle verringert werden und ein Feststoffgitter entsteht.)
Aus Ammoniak und Chlorwasserstoff wird Ammoniumchlorid gebildet. (Die Entropie nimmt ab, da aus zwei Gasen ein Feststoff gebildet wird. Die Teilchen nehmen deshalb ein geringeres Volumen ein und liegen geordnet in einem Ionengitter vor.)
- 4 Am absoluten Nullpunkt gibt es theoretisch keinerlei Bewegung der Teilchen, die Ordnung der Teilchen ist maximal, die Entropie nimmt den Wert 0 ein. Beim Erwärmen bis auf 0°C steigt die Entropie des festen Wassers stetig an. Die Wasser-Moleküle sind über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden und in einem Gitter angeordnet. Durch die Wärmezufuhr nimmt die Bewegung der Wasser-Moleküle zu, dies spiegelt sich im leichten Anstieg der Entropiewerte wieder.
Beim Übergang in den flüssigen Zustand werden durch weitere Energiezufuhr Wasserstoffbrücken aufgebrochen. Die Wasser-Moleküle liegen nicht mehr in einem Gitter vor, sondern können sich frei bewegen und aneinander vorbeigleiten. Dadurch nimmt die Entropie beim Wechsel des Aggregatzustandes stärker zu. Bei weiterer Erwärmung bewegen sich die Wasser-Moleküle schneller, die Entropie steigt langsam.
Erreicht die Temperatur 100°C , geht Wasser in den gasförmigen Zustand über. Die Abstände zwischen den Teilchen erhöhen sich schlagartig, die Entropie steigt sprunghaft. Bei weiterer Erwärmung steigt die Entropie wieder langsam, da sich die Teilchen schneller bewegen und sich die Abstände zwischen den Wasser-Molekülen vergrößern.

Die freie Reaktionsenthalpie

- 1 Die freie Reaktionsenthalpie bei konstantem Druck ist die Differenz aus der Enthalpieänderung bei einer Reaktion und der Entropieänderung multipliziert mit der Temperatur. Durch die freie Reaktionsenthalpie kann abgeschätzt werden, ob Reaktionen spontan ablaufen oder nicht.



- 3 Berechnung der Standardreaktionsentropie:

$$\Delta_r S^0 = \sum \Delta n \cdot S_m^0 (\text{Reaktionsprodukte}) - \sum \Delta n \cdot S_m^0 (\text{Ausgangsstoffe})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^0 &= \left[1 \text{ mol} \cdot \left(135 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) + 1 \text{ mol} \cdot \left(189 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) + 1 \text{ mol} \cdot \left(214 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) \right] - \left[2 \text{ mol} \cdot \left(102 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) \right] \\ &= 334 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Die berechnete Standardreaktionsentropie hat ein positives Vorzeichen, die Entropie nimmt deshalb zu. Dies ist dadurch zu erklären, dass bei der Reaktion 2 mol gasförmige Stoffe (Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid) aus 2 mol Feststoff gebildet werden.

4
$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0 \\ &= 67,5 \text{ kJ} - 353 \text{ K} \cdot 0,167 \text{ kJ/K} \\ &= 8,549 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Da die Rechnung ein positives Vorzeichen ergibt, erfolgt die Reaktion noch nicht spontan, d. h., zum Aufgehen eines Kuchens muss eine höhere Temperatur gewählt werden.

Experimentelle Bestimmung der freien Reaktionsenthalpie

1 $\Delta_r H = 2 \cdot \left(-\frac{Q_r}{n} \right) = 2 \cdot \left(-\frac{0,355 \text{ kJ}}{5 \text{ mmol}} \right) = -142 \text{ kJ/mol}$

2 $\Delta_r G = -\Delta E \cdot z \cdot F$
 $= -0,44 \text{ V} \cdot 2 \cdot 96\,485 \text{ C/mol}$
 $= -0,44 \text{ J/C} \cdot 2 \cdot 96\,485 \text{ C/mol}$
 $= -84\,906,8 \text{ J/mol} \approx -85 \text{ kJ/mol}$

$$\begin{aligned}\Delta_r S &= -\frac{(\Delta E_1 - \Delta E_2) \cdot z \cdot F}{\Delta T} \\ &= -\frac{0,015 \text{ V} \cdot 2 \cdot 96\,485 \text{ C/mol}}{15 \text{ K}} \\ &= -\frac{0,015 \text{ J/C} \cdot 2 \cdot 96\,485 \text{ C/mol}}{15 \text{ K}} \\ &= -193 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}\end{aligned}$$

3 $\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$
 $25^\circ\text{C: } \Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S = -85 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S = -142 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot (-193 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)})$
 $= -142 \text{ kJ/mol} + 57,5 \text{ kJ/mol}$
 $= -84,5 \text{ kJ/mol}$