

LÖSUNG 16 1. UND 2. HAUPTSATZ

$$1. w_{\text{el}} = q_p = \Delta H = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{p, \text{H}_2\text{O}} \cdot \int_{10^\circ\text{C}}^{100^\circ\text{C}} dT = (n_{\text{H}_2\text{O}} C_{p, \text{H}_2\text{O}}) \cdot T \Big|_{10^\circ\text{C}}^{100^\circ\text{C}}$$

$$\text{a) } w_{\text{el}} = 55.6 \text{ mol} \cdot 75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 90 \text{ K} = 376.5 \cdot 10^3 \text{ J} = 376.5 \cdot 10^3 \text{ W} \cdot \text{s} = 105 \text{ W} \cdot \text{h} \approx 0.1 \text{ kW} \cdot \text{h}$$

$$\text{b) } w_{\text{el, tot}} = w_{\text{el}} (\text{a)}) + n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta_{\text{vap}} H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 0.105 + 55.6 \cdot 40.656 \text{ kW} \cdot \text{s} / 3600 \text{ s} \cdot \text{h}^{-1} = 0.73 \text{ kW} \cdot \text{h}$$

$$\text{c) } E_{\text{pot}} = w_{\text{el}} = m \cdot g \cdot h \quad \text{Mit } m = 1 \text{ kg, } g = 10 \text{ m s}^{-2} \text{ werden:}$$

$h_{\text{a}} = 37.7 \text{ km}$ und $h_{\text{b}} = 264 \text{ km}$, und dies ohne Berücksichtigung der mit der Höhe abnehmenden Erdbeschleunigung!! (resp. $h_{\text{a}} = 38.6 \text{ km}$ und $h_{\text{b}} = 279.6 \text{ km}$ mit Gravitationskorrektur)

Die Moral der Geschichte: Heisswasser herzustellen braucht *extrem* viel Energie !!

2. Die $\Delta_f H^\circ$ Angaben beziehen sich auf genau die angegebene Reaktionsgleichung, das “pro mol” bezieht sich auf *den* Stoff, der in der Gleichung mit dem stöchiometrischen Koeffizienten $\nu = \pm 1$ eingeht, hier also immer O_2 . Zur Herstellung von 1 Mol N_2O_5 (g) aus den elementaren Stoffen braucht man: 1 x die erste + $1/2$ x die zweite + 1 x die dritte Reaktionsgleichung, und entsprechend addieren sich deren Standardenthalpien:

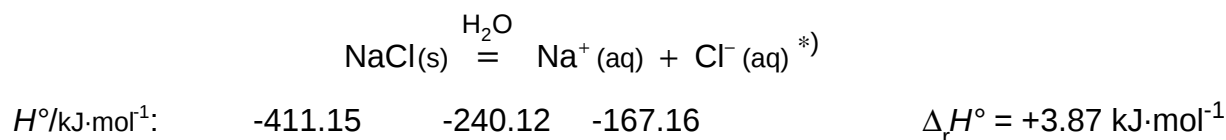
$$H^\circ_{\text{N}_2\text{O}_5, \text{g}} = [-114.1 + 1/2 \cdot (-110.2) + 180.5] \text{ kJ mol}^{-1} = 11.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. a)

Prozess bei T_R	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H / \text{kJ}$
2 Mol Eisenatome aus dem Metall sublimieren	415	830
2 Mol Eisenatome 3-fach ionisieren (1. + 2. + 3. H_i)	5277	10554
3 Mol Sauerstoffatome aus molekularem $\text{O}_2(\text{g})$ erzeugen	249	747
3 Mol Sauerstoffatome zum zweifachen Anion ionisieren (1. + 2. $-H_{\text{EA}}$)	640	1920
Aus den elementaren Stoffen $\text{Fe}(\text{m})$ und $\text{O}_2(\text{g})$ $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ erzeugen	-824	-824
1 Mol $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ zu 3 Mol $\text{O}^{2-}(\text{g})$ + 2 Mol $\text{Fe}^{3+}(\text{g})$ Ionengas sublim. $\Delta_{\text{Gitter}} H^\circ$	14875	14875

b) Figur siehe am Ende der Lösungsserie.

4. Der chemische Prozess geht von festem NaCl zu aquatisierten Natrium- und Chloridionen:

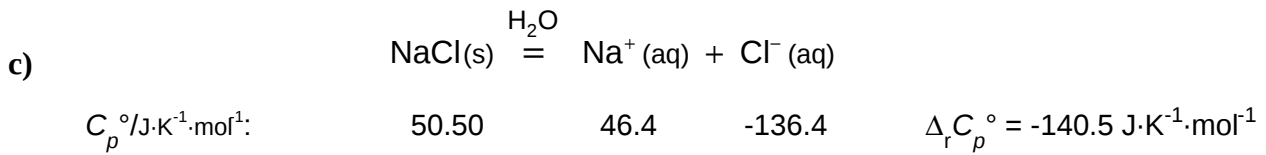


*) Die Angabe in der Tabelle ist falsch, es ist nicht gasförmiges $\text{Cl}^-(\text{g})$, sondern $\text{Cl}^-(\text{aq})$.

$$c_{\text{NaCl}} = \frac{15 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}}{58.44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 0.25 \text{ M} \quad n_{\text{NaCl}} = c \cdot V = 4 \text{ dm}^3 \cdot 0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1 \text{ mol}$$

- a) $\Delta H(25^\circ\text{C}) = n \cdot \Delta_f H^\circ = +3.87 \text{ kJ}$. Das Lösen des Salzes bei 25°C *entzieht* den 4 Litern Wasser (Umgebung von $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) Enthalpie (=Wärme bei konst. Druck).

b) $\Delta H(100\text{ °C}) = +3.87\text{ kJ}$.



$$\Delta H^\circ(T_2) = \Delta H^\circ(T_1) + n \cdot \Delta_r C_p^\circ \cdot (T_2 - T_1) = +3.87\text{ kJ} + 1\text{ mol} \cdot (-140.5\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot (75\text{ K})$$

$$\Delta H^\circ(100\text{ °C}) = (3'870 - 10'540)\text{ J} = -6.67\text{ kJ}$$

Das Lösen von Kochsalz bei 100 °C *produziert* bei genauerer Rechnung Enthalpie!

d) $\Delta H^\circ(0\text{ °C}) = 3'870\text{ J} + 1\text{ mol} \cdot (-140.5\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot (-25\text{ K}) = +7'380\text{ J}$

e) Ja. Aus: $\Delta H^\circ(T_2) = \Delta H^\circ(T_1) + \Delta C_p^\circ \cdot (T_2 - T_1) = 0$

$$T = \frac{-\Delta H^\circ(T_1) + \Delta C_p^\circ \cdot T_1}{\Delta C_p^\circ} = \frac{-3870\text{ J} - 140.5 \cdot 298\text{ J}}{-140.5\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} = 325.5\text{ K} \approx 52.5\text{ °C}$$

f) Das Wasser + gelöstes Salz sind das isolierte System, dessen Wärmeänderung 0 J ist.

$$q_S + q_U = 0: \Delta H^\circ(100\text{ °C}) + n \cdot C_{p, \text{m, H}_2\text{O}}^\circ \cdot \Delta T = 0\text{ J}$$

$$\Delta T = \frac{6670\text{ J}}{222 \cdot 75\text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} = 0.40\text{ K}$$

g) Für $T = 52.5\text{ °C}$ gilt: $\Delta H^\circ(52.5\text{ °C}) = 0\text{ J}$, damit wird $\Delta T = 0\text{ K}$

h) Im Prinzip *nein*, aber da wir keine Daten über die Abhängigkeit haben, *müssen* wir mit konstanten Wärmekapazitäten und konstanter Reaktionswärmekapazität rechnen.

5. Differenz der Entropien bei 25 °C = $442.4\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (\text{mol}_{\text{Na}_2\text{SO}_4})^{-1} = 44.24\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}})^{-1}$. $S^\circ(\text{H}_2\text{O, g } 25\text{ °C}) = 188.8\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $S^\circ(\text{H}_2\text{O, l } 25\text{ °C}) = 69.9\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (aus Tabellen) $S^\circ(\text{H}_2\text{O, s } 0\text{ °C}) = 41.36\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (aus Skript), den Wert bei 0 °C müssen wir über die T -Abhängigkeit von S° von 0 °C auf 25 °C umrechnen mit: $dS = (C_p/T) \cdot dT$, C_p ist konstant, d.h. wir kennen keine Daten zur Temperaturabhängigkeit, und die T -Differenz ist nur 25 K, und so genau muss es nicht sein. Damit können wir C_p vor's Integral nehmen:

$$\int_{S(0^\circ\text{C})}^{S(25^\circ\text{C})} dS = C_p \cdot \int_{273\text{K}}^{298\text{K}} \frac{1}{T} dT$$

oder, was äquivalent ist:

$$\int_{S(0^\circ\text{C})}^{S(25^\circ\text{C})} dS = C_p \cdot \int_{273\text{K}}^{298\text{K}} d \ln T$$

$$S(25\text{ °C}) = S(0\text{ °C}) + C_p \cdot \ln(298/273) = 41.36\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 37.78\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (0.088)$$

$S(\text{H}_2\text{O, s, } 25\text{ °C}) = 44.7\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ Das in der Kristallstruktur einer Ionenverbindung eingebaute Wasser ist bezüglich seines Ordnungsgrades *sehr* ähnlich wie im Eiskristall!

6. Niemand spinnt – der Dozent schon gar nicht! – man muss nur die Aussage des 3. HS genau lesen: er betrifft *Substanzen* resp. *Verbindungen*. Negative Entropien kommen nur bei Ionen in Lösungen vor. Einzelionen in einer Lösemittelumgebung sind keine Substanz oder Verbindung, so etwas ist a priori nicht herstellbar, also auch nicht messbar. Jedes, *ausnahmslos jedes, System*

ist *ladungsneutral*, es gehört somit zu jedem Kation oder Anion dieselbe Gegenladung, und nur vom Ensemble kann man irgendwelche Messungen vornehmen, dabei weiss man nie, welchem Ion man welchen Anteil des Messwertes zuordnen muss. Lösbar ist dieses Dilemma nur über eine Definition, und sinnvollerweise betrifft sie das wichtigste aller Ionen, das Kation H^+ :

Definition: Die partielle molare Standard-Entropie des Protons in wässriger Lösung ist bei jeder Temperatur null: $S^\circ(H^+) \equiv 0$

Diese Definition impliziert auch die Definition, dass die Wärmekapazität von $H^+(aq)$ null ist.

$$S^\circ(H^+, aq, T) \equiv 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_p^\circ(H^+, aq, T) \equiv 0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. Phasenübergänge gehen immer bei konstanter Temperatur in einer Gl'gew-Situation vor, also perfekt reversibel. Der Zusammenhang zwischen der Entropie und der Enthalpie eines Phasenüberganges ist deshalb sehr einfach (Gl. (66) im Skript):

$$\Delta_{\text{vap}} S^\circ = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{T_b}$$

- a) Damit werden die Verdampfungsentropien $\Delta_{\text{vap}} S^\circ$ von: CCl_4 : $85.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, CS_2 : $83.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, C_6H_6 : $87.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, Cl_2 : $85.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, Br_2 : $88.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- b) Die Werte liegen alle nahe bei ca. $85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, unabhängig der Substanz und ihres Siedepunktes: Der Entropiegewinn (Unordnungszunahme) vom Flüssigzustand in den Gaszustand ist für (fast) alle Substanzen ca. gleich. Wenn die intermolekularen Kräfte klein sind, es also wenig Enthalpie braucht die agglomerierten Moleküle voneinander völlig zu trennen, dann ist auch die Siedepunkttemperatur tief, Zähler und Nenner ändern sich proportional.

Regel von Trouton: Die Verdampfungsentropien fast aller Stoffe ist ca. $85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dies ist kein Gesetz, sondern eine Regel, wie das nächste Bsp. zeigt.

- c) $\Delta_{\text{vap}} S^\circ = 109.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$! Dieser Wert fällt weit aus der Regel, das muss einen Grund haben! Ist es die hohe Verdampfungsenthalpie? Kaum, denn die spiegelt sich in einem hohen Siedepunkt des Wassers; ist es eine besonders hohe Entropie des Dampfes? Nein, denn sie ist eher erstaunlich *tief* für ein 3-atomiges Molekül, selbst die meisten zweiatomigen haben eine grössere (ausser H_2); ist es die *kleine Entropie der Flüssigkeit*? Ja! Der Ordnungsgrad im Wasser ist aussergewöhnlich hoch, wegen der Wasserstoffbrücken, welche so etwas wie eine lockere Gitterstruktur erzeugen. Vergleichen Sie die Entropie von $\text{H}_2\text{O}(l)$ mit der von Br_2 , HCN , CS_2 , H_2O_2 , Hg , selbst das 1-atomige Quecksilber hat eine grössere Entropie. Wasser ist ein Ausnahmefaktor par excellence, (fast?) in jeder Hinsicht.

Hinweis: Über die Regel von Trouton lassen sich bei Bedarf ziemlich präzise die Verdampfungsenthalpien beliebiger Stoffe *abschätzen* bei Kenntnis ihres Siedepunktes, der sich eher in Handbüchern, Lexika oder andern Tabellen finden lässt, als die Verdampfungsenthalpie.

8. Für die beiden Wärmereservoirs 1 und 2 gelten die Entropieänderungen, ΔS , aus einer Wärmeänderung q bei konstanter Temperatur, T :

$$\Delta S_1 = \frac{q_1}{T_1} \quad \text{und} \quad \Delta S_2 = \frac{q_2}{T_2}$$

A) Die im isolierten System bewirkte gesamte Entropieänderung, ΔS_{tot} , wird: $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_1 + \Delta S_2$

	q_1/J	T_1/K	q_2/J	T_2/K	$\Delta S_1/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta S_2/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta S_{\text{tot}}/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	Bemerkung
a)	-400	400	+400	300	-1	+ 4/3	+ 1/3	spontan
b)	+400	400	-400	300	+1	- 4/3	- 1/3	unmöglich
c)	-400	4000	+400	300	-0.1	+ 1.33...	+ 1.23...	wenig spontaner
d)	-400	400	+400	30	-1	+ 13.3...	+ 12.3...	viel spontaner
e)	-q	T	+q	T	-q / T	+q / T	0	Gleichgewicht

B) Es gilt: $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$, $\Delta S_2 = -\Delta S_1$ und $q_2 = \Delta S_2 \cdot T_2$

	q_1/J	T_1/K	$\Delta S_1/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta S_2/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	q_2/J	T_2/K	$w = q_1 + q_2/\text{J}$	$w_{\text{Umg}} = -w_{\text{Sys}}/\text{J}$	η
a)	- 400	400	- 1	+ 1	+300	300	-100	+ 100	0.25
c)	- 400	4000	- 0.1	+ 0.1	+30	300	-370	+ 370	0.92
d)	- 400	400	- 1	+ 1	+30	30	-370	+ 370	0.92
e)	-q	T	- q / T	+ q / T	+q	T	0	0	0

In einem perfekt reversibel ausgeführten Prozess kann man ΔS_{tot} gerade bei 0 halten, und mit der übrigbleibenden Wärmeenergie kann man anstellen, was man will, z. B. Arbeit verrichten, denn dieser Überschuss an Energie wird nicht benötigt, um den 2. HS zu erfüllen ($\Delta S_{\text{tot}} = 0$ ist das Limit). Eine Arbeitsverrichtung verändert die Entropie eines Systems nicht, da jene hochgeordnet ist. Die Entropie ist nur von der Wärmeänderung abhängig, da diese ungeordnet ist (oder anders gesagt, in der Definitionsgleichung der Entropie kommt die Arbeit, w , nicht vor).

Thermischer Wirkungsgrad (oder Carnotscher Wirkungsgrad): η

Der aus einer Wärmeentnahme zur Arbeitsverrichtung verwendbare Anteil der Energie heisst thermischer Wirkungsgrad (einer Wärme-Kraftmaschine).

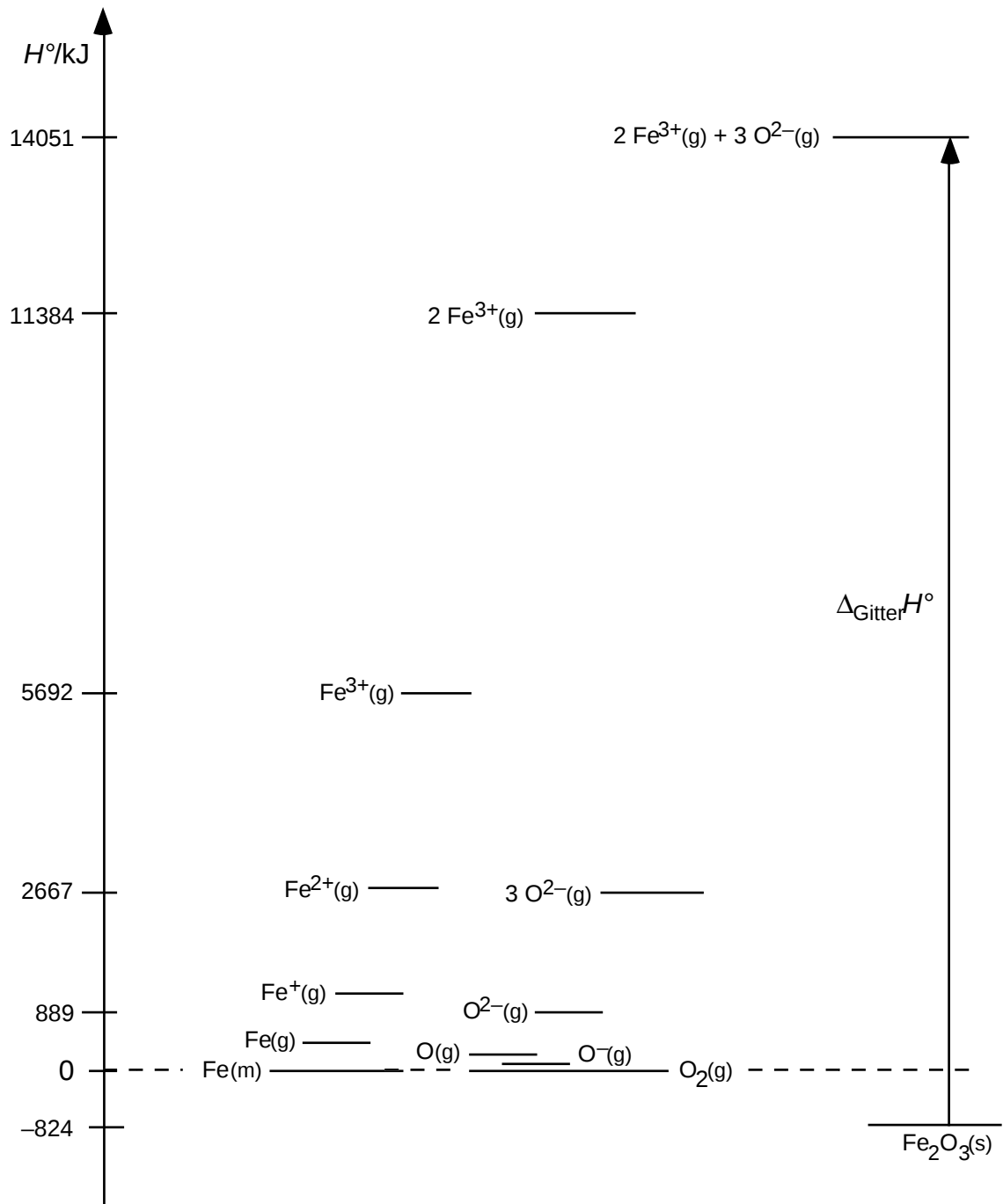
$$\eta = \frac{|w|}{|q|} = \frac{\Delta T}{T_k} \quad \text{mit:} \quad \Delta T = T_h - T_k$$

$ w $	Betrag der maximal erzielbaren Arbeit: $w < 0$ im System, $w > 0$ in Umgebung
$ q $	Betrag der Wärmemenge die dem heissen Reservoir entnommen wird
ΔT	Temperaturdifferenz zwischen heissem und kaltem Wärmereservoir, $\Delta T > 0$
T_h	absolute Temperatur des heisseren Wärmereservoirs
T_k	absolute Temperatur des kälteren Wärmereservoirs

Der thermische Wirkungsgrad, η , wird nur vergrössert, wenn:

- Die Temperaturdifferenz zwischen heissem und kaltem Reservoir zunimmt bei gleicher Temperatur des kälteren Reservoirs.
- Die Temperatur des kälteren Reservoirs abgesenkt wird (bei gleicher Temperaturdifferenz).

3. b) Der Born-Habersche Kreisprozess zur Berechnung der nicht direkt messbaren Gitterenthalpie, $\Delta_{\text{Gitter}} H^\circ$ von Salzen aus anderen Messwerten in graphischer und massstabgerechter Darstellung.



Figur L16.7 Born-Haberscher Kreisprozess von Hämatit ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}$) zur Berechnung der Gitterenergie des Eisen(III)-oxides. Mit Ausnahme der Gitterenergie sind alle Standard-Enthalpien messbar. M: $1 \text{ cm} = 10^3 \text{ kJ}$