

Thermodynamik II und Ideale Gase

Prof. Dr. Dr. h.c. Thomas M. Klapötke

16. Oktober 2026

Anorganische Experimentalchemie



Wiederholung

1. Hauptsatz der Thermodynamik (geschlossenes System)

$$\Delta U = W + Q$$

2. Hauptsatz der Thermodynamik (abgeschlossenes System)

Reversibel: $\Delta S = 0$

Irreversibel: $\Delta S > 0$

3. Hauptsatz der Thermodynamik

Bei 0 K wird die Entropie idealer kristalliner Substanzen gleich Null gesetzt.

Gibbs-Helmholtz-Gleichung: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -zF\Delta E$

Versuche:

- $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ →

- $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ →

- $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2 \text{NH}_4\text{SCN}$ →

- pyrophores Fe →

- Fe (+Luft, + O_2) →

- $\text{H}_2\text{O}_2 + [\text{Kat.}]$ →



Jacobus van't Hoff

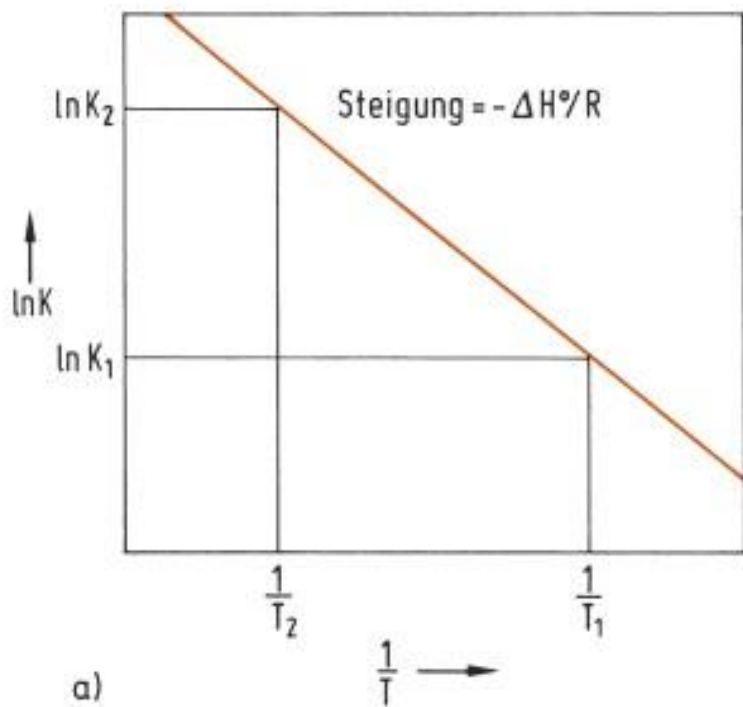
Van't Hoff:

$$-\Delta G^{\circ} = RT \ln K$$

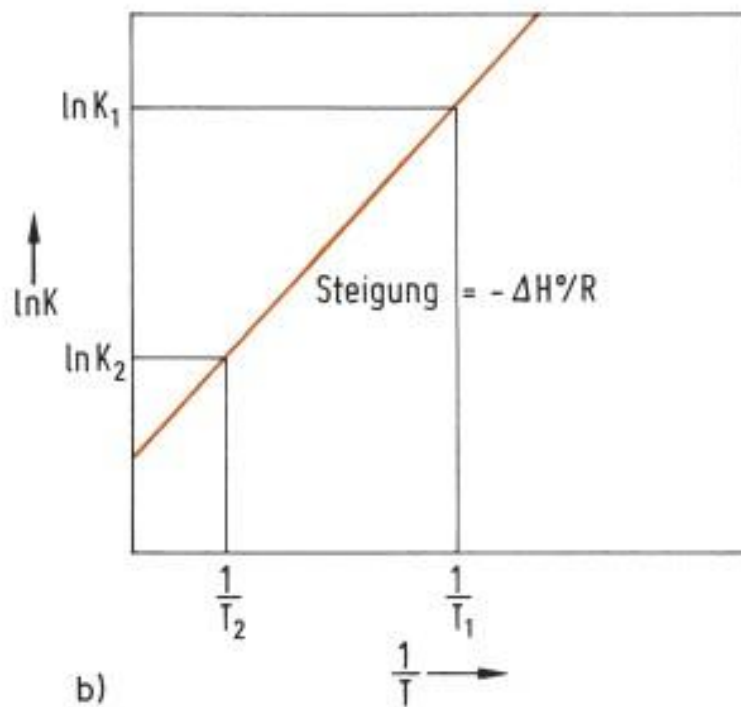
Isobare: $\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

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

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = -zF\Delta E^{\circ}$$



endotherm



exotherm

© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

Wichtige Beziehungen

Molare Masse (g/mol)

$$M_i = \frac{m_i}{n_i}$$

Konzentration (mol/L)

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

Dichte (g/cm³)

$$\rho = \frac{m_i}{V}$$

Massenbruch

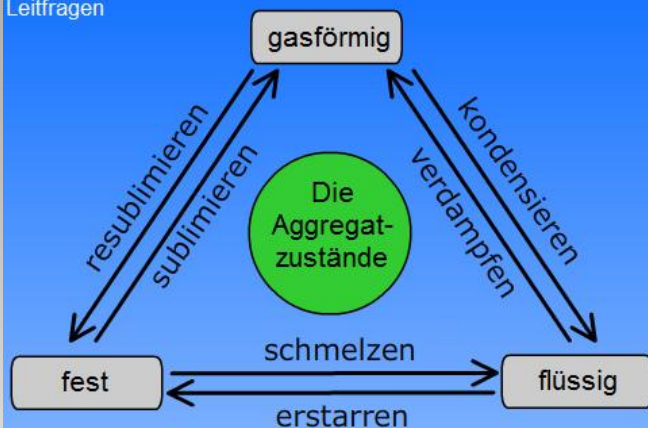
$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$$

Molenbruch

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

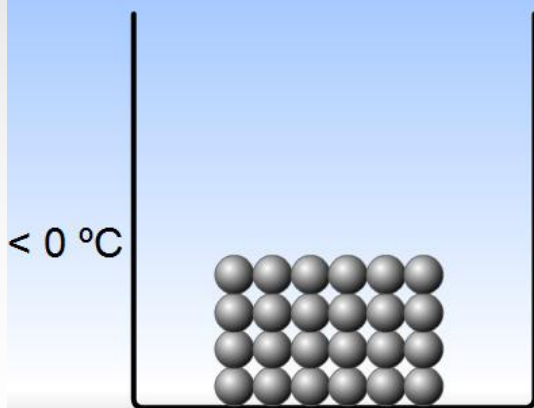
Die Aggregatzustände im Vergleich

Leitfragen

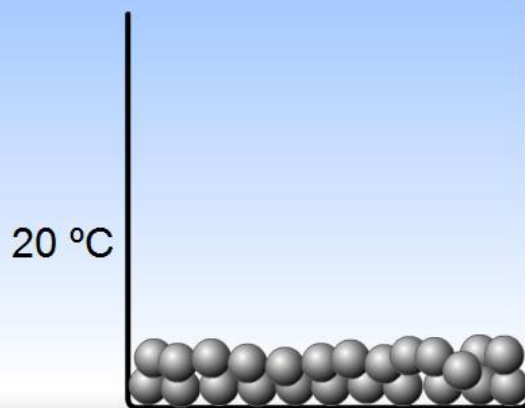


In den 3 Bechergläsern wird der Stoff Wasser in den verschiedenen Zuständen mit Teilchemodellen veranschaulicht.

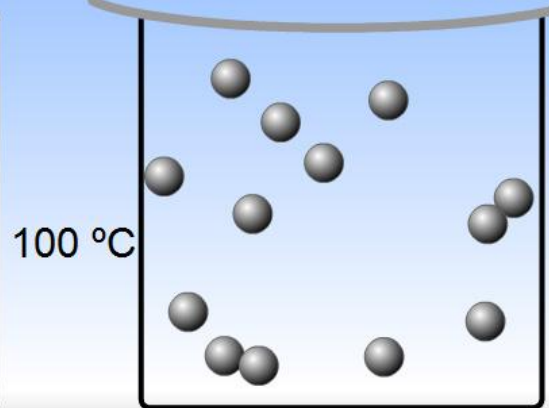
Eis: fest



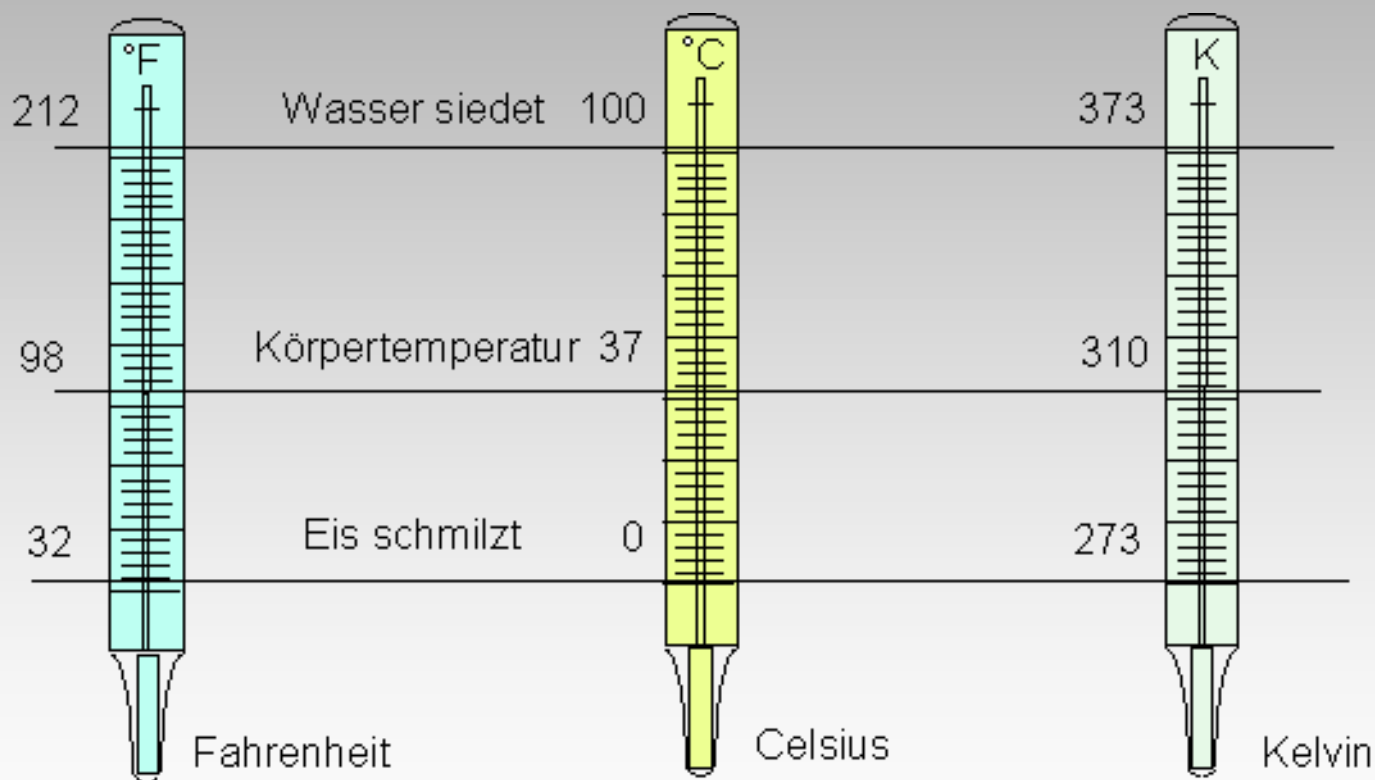
Wasser: flüssig



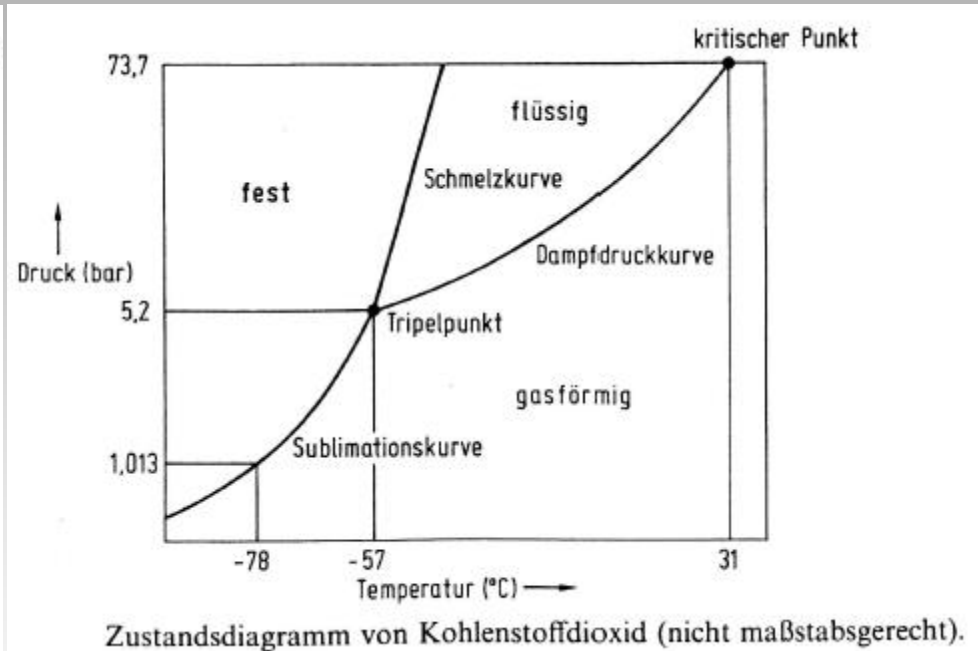
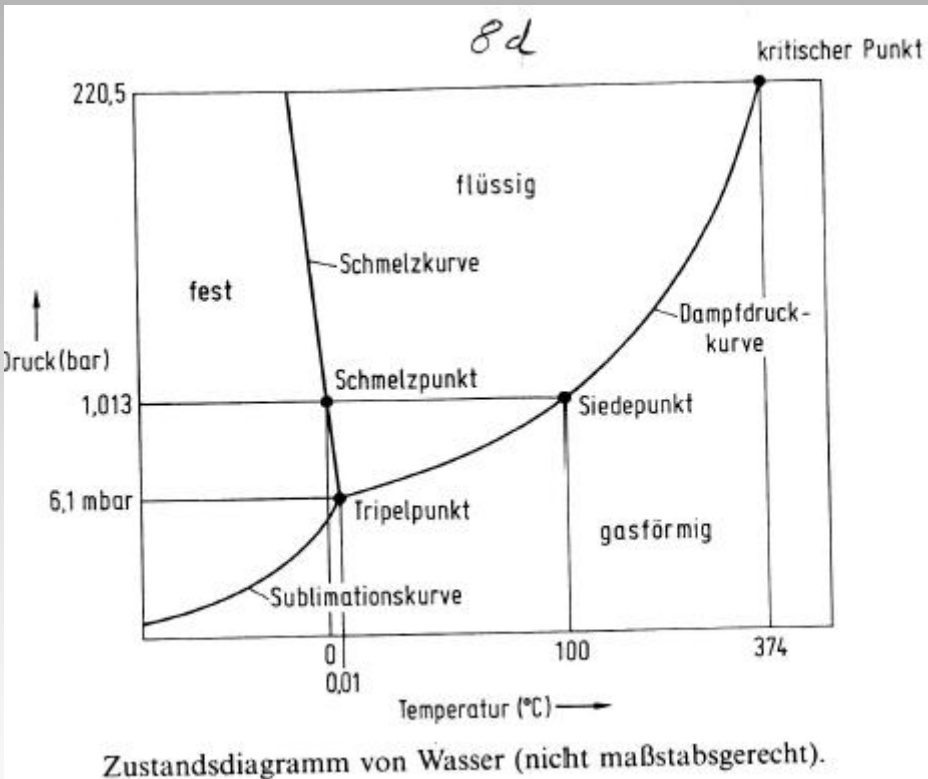
Dampf: gasförmig



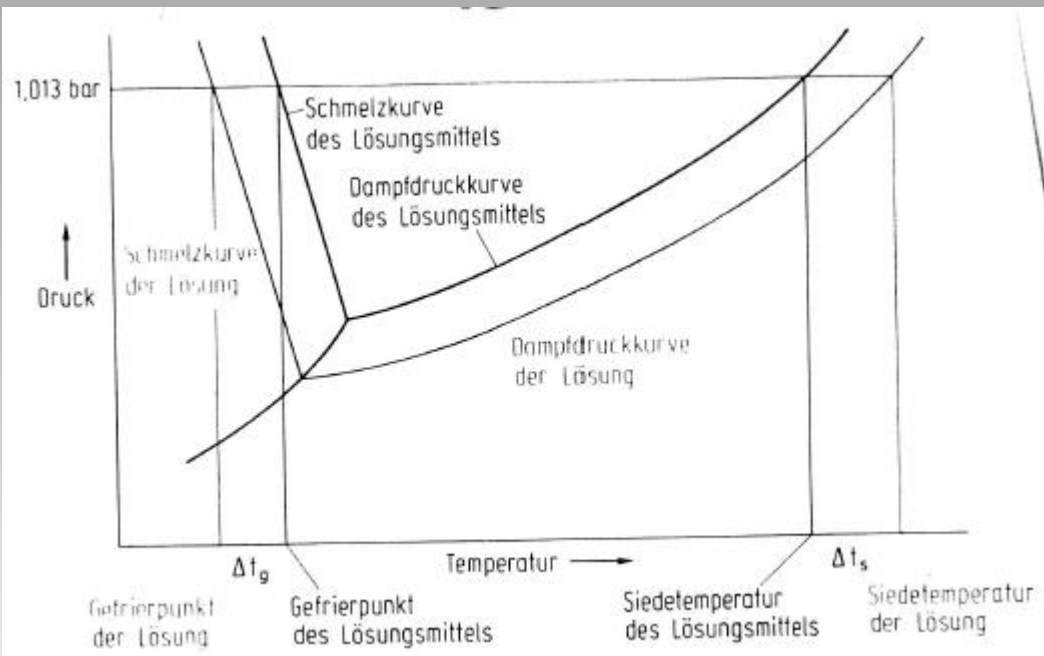
Temperaturskalen



Phasendiagramme



$$P + F = K + 2$$



Gefrierpunktserniedrigung $\Delta t_g = E_g b$

Siedepunktserhöhung $\Delta t_s = E_s b$

Bei einer Lösung ist der Sättigungsdampfdruck des Lösungsmittels niedriger als bei einem reinen Lösungsmittel. Dies hat eine Siedepunktserhöhung Δt_s , und eine Gefrierpunktserniedrigung Δt_g der Lösung zur Folge.

	E_s in K kg mol ⁻¹	E_g in K kg mol ⁻¹
Wasser	0,51	-1,86
Ethanol	1,21	-1,99
Essigsäure	3,07	-3,90
Ammoniak	0,34	-1,32

Begriff: **kolligative Eigenschaften** (nur von der Anzahl abhängig)

Boyle-Mariotte

Schon im 17. Jahrhundert haben der Ire Robert Boyle (1662) und der Franzosen Edme Mariotte (1676) das Verhalten einer eingeschlossenen Menge Luft unter veränderlichem Druck untersucht. Sie haben herausgefunden, dass das Produkt aus absolutem Druck und Volumen einer bestimmten Menge Gas konstant bleibt, falls sich weder Menge noch Temperatur ändert.



Robert Boyle (1627-1691) Edme Mariotte (1620-1684)

$$pV = \textit{konstant}$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

Gay-Lussac

1787 erkannte Jacques Charles und später (1802) Joseph Louis Gay-Lussac, dass das Volumen einer unter konstantem Druck gehaltenen Luftmenge linear mit der Temperatur abnimmt. Zudem bemerkten sie, dass sich die Luft so zusammen zieht, dass ihr Volumen bei -273°C verschwinden würde. Beachte: Sauerstoff kondensiert unter Normaldruck bei -183°C , Stickstoff bei -196°C .



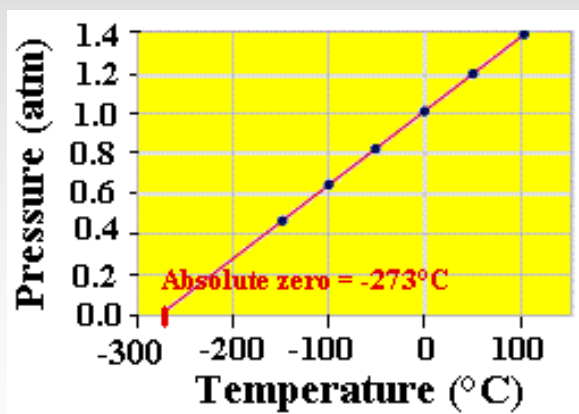
Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850)

$$T \sim V$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{V_1}{V_2}$$

Amontons

Der Zusammenhang zwischen Druck- und Temperaturänderung wurde von Gay-Guillaume Amontons entdeckt. Der Druck nimmt proportional mit der Temperatur ab, falls beide Größen absolut gemessen werden.



$$p \sim T$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Ideale Gasgleichung

Zustandsgleichung des idealen Gases

$$pV = nRT$$

$$V = \frac{nRT}{p} \quad V_0 = \frac{RT_0}{p_0}$$

$$R = 8.314472 \frac{\text{J}}{\text{K mol}}$$

Molares Volumen: $V_n = 0.022414 \text{ m}^3 / \text{mol}$

1808, Gay-Lussac: Chemisches Volumengesetz

Die Volumina gasförmiger Stoffe, die miteinander zu chemischen Verbindungen reagieren, stehen im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen zueinander.

Partialdruck

Der Partialdruck p_i ist definiert als derjenige Druck, den die Moleküle einer chemischen Komponente eines idealen Gases im Volumen ausüben würden, wenn alle anderen Komponenten abwesend wären.

$$p_i = n_i \frac{RT}{V}$$

Durch Summation über alle Komponenten ergibt sich aus den Partialdrücken p_i wieder der Gesamtdruck:

$$p = \sum_{i=1}^n p_i$$

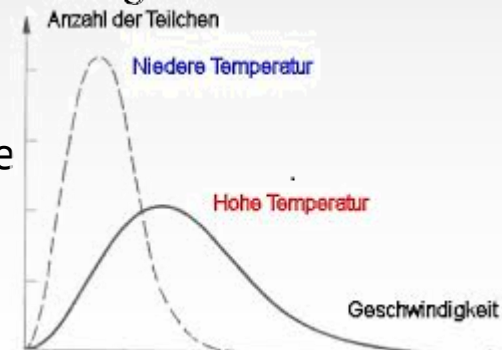
Zwischen Molenbruch und Partialdruck besteht der Zusammenhang:

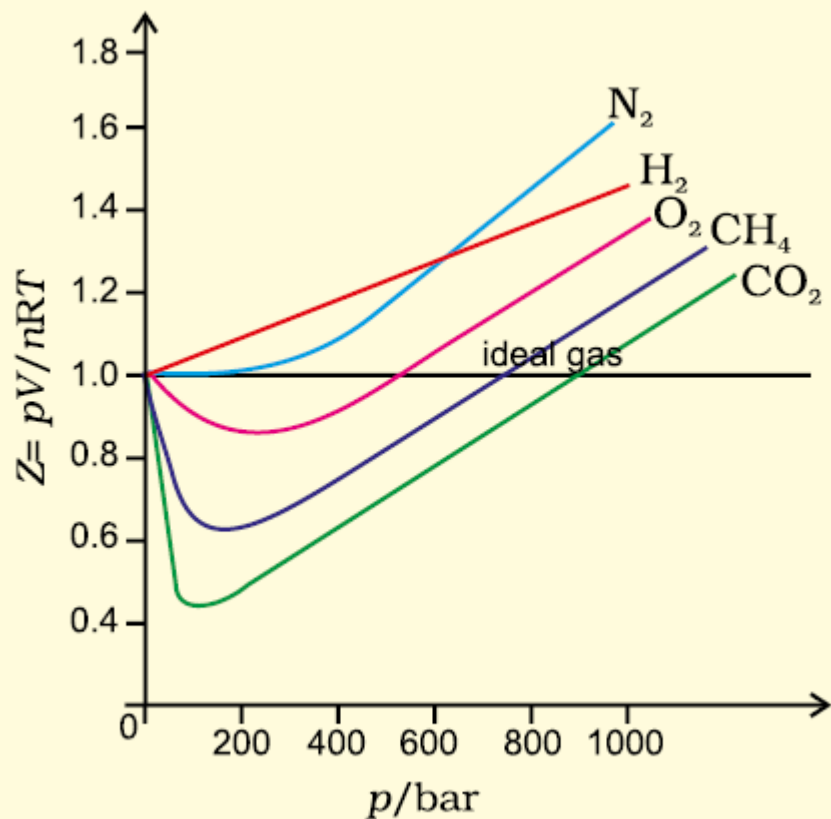
$$p_i = pX_i$$



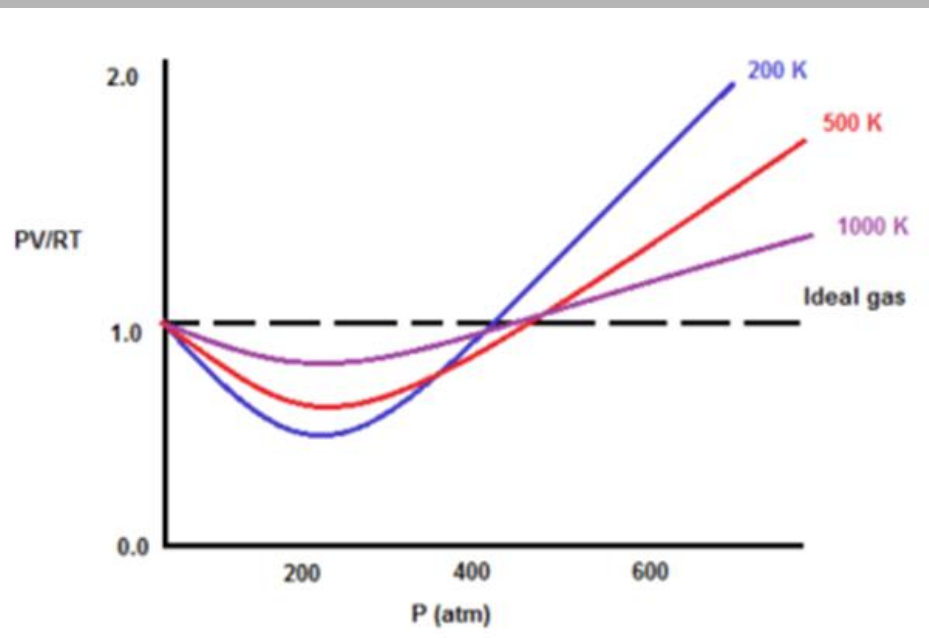
Eigenschaften idealer Gase

- Atome und Moleküle sind vernachlässigbar klein, verglichen mit ihrem mittleren Abstand in der Gasphase.
- Die Gasteilchen üben keine Kräfte aufeinander auf, sie folgen den Gesetzen der klassischen Kinematik. Bei Stößen untereinander oder mit den Wänden wird Impuls und Energie ausgetauscht. Die Stöße sind elastisch.
- Alle Geschwindigkeitsrichtungen kommen gleich häufig vor.
- Führt man dem Gas Energie zu (Erhitzen, Stempeldruck), so ändert sich die kinetische Energie, d.h. die thermische Energie der Atome. Die mittlere Geschwindigkeit v der Atome hängt von der Temperatur ab.
- Die Beträge der Geschwindigkeiten haben eine Verteilung um die mittlere Geschwindigkeit (Maxwell-Verteilung)





no force $\Rightarrow$ would never liquify



compressibility factor Z :

$$Z = \frac{pV}{RT}$$



The Noble-Abel equation is an equation of state, $P(v-b)=RT$, that models the behavior of dense gases at high pressures. It is a generalization of the ideal gas law, where P is pressure, v is specific volume, b is a "co-volume" that accounts for the finite volume of the molecules, R is the specific gas constant, and T is the temperature. The Noble-Abel equation is frequently used in interior ballistics for guns and rocket propulsion because of its simplicity and accuracy in high-density conditions.

$$p(V-b) = nRT \qquad p = \frac{nRT}{(V-b)}$$



Stöchiometrische Gesetze

1785, Lavoisier: Gesetz der Erhaltung der Masse.

Bei allen chemischen Vorgängen bleibt die Gesamtmasse der an der Reaktion beteiligten Stoffe konstant.

1799, Proust: Gesetz der konstanten Proportionen

Eine chemische Verbindung bildet sich immer aus konstanten Massenverhältnissen der Elemente.

1803, Dalton: Gesetz der multiplen Proportionen

Bilden zwei Elemente mehrere Verbindungen miteinander, dann stehen die Massen desselben Elements zueinander im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen.

Versuch:

Kerze an Luft

Fe-Wolle an Luft

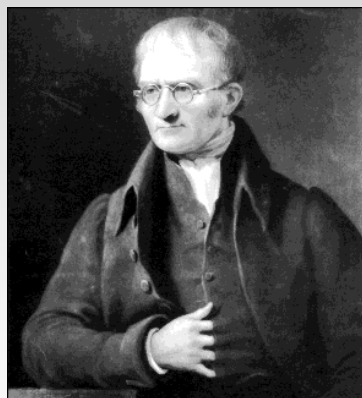
$\text{Fe} + \text{O}_2$ in geschlossenem System

1808, Dalton: Dalton'sche Atomhypothese

Chemische Elemente bestehen aus kleinsten, nicht weiter zerlegbaren Teilchen, den Atomen. Alle Atome eines Elements sind einander gleich, besitzen also die gleiche Masse und gleiche Gestalt. Atome verschiedener Elemente haben unterschiedliche Eigenschaften. Jedes Element besteht also aus nur einer für das Element typischen Atomsorte.

ELEMENTS			
	Hydrogen	1	Strontian
	Nitrogen	5	Barytes
	Carbon	5	Iron
	Oxygen	7	Zinc
	Phosphorus	9	Copper
	Sulphur	13	Lead
	Magnesia	20	Silver
	Lime	24	Gold
	Soda	28	Platina
	Potash	42	Mercury

Some of Dalton's symbols for the elements with his estimates of molecular weight.

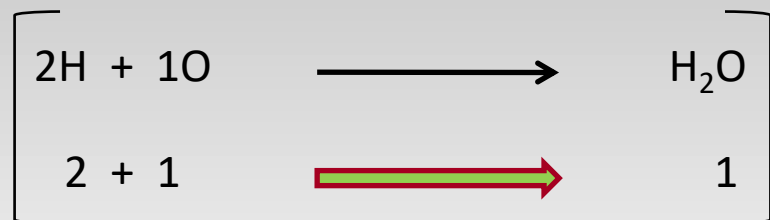


John Dalton (1766-1844)



Joe Dalton

Avogadro Molekülhypothese



1811 veröffentlichte Amedeo Avogadro die Hypothese, wonach gleiche Volumina verschiedener Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck die gleiche Zahl von Teilchen enthalte.

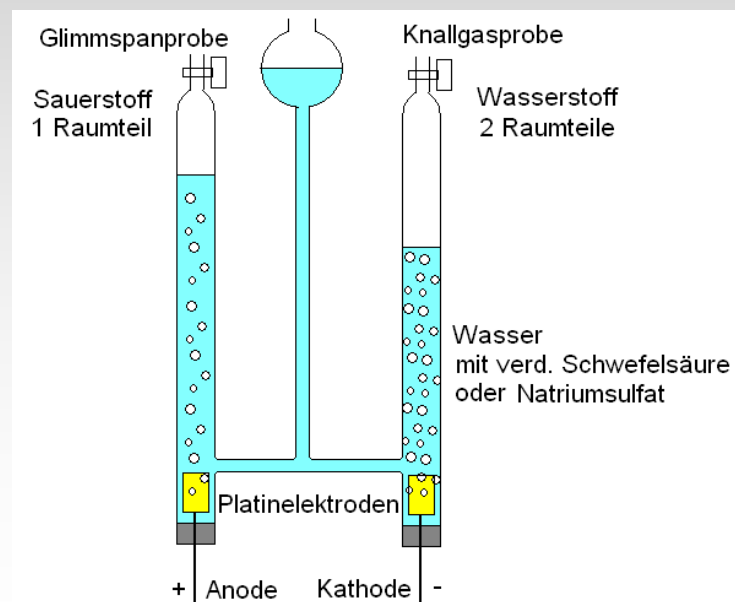
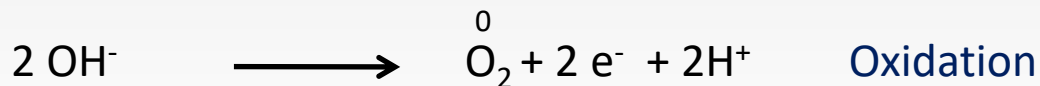
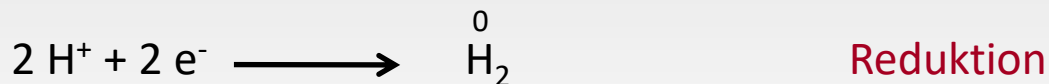
$$\frac{V}{n} = f(p, T)$$

Elektrolyse von Wasser



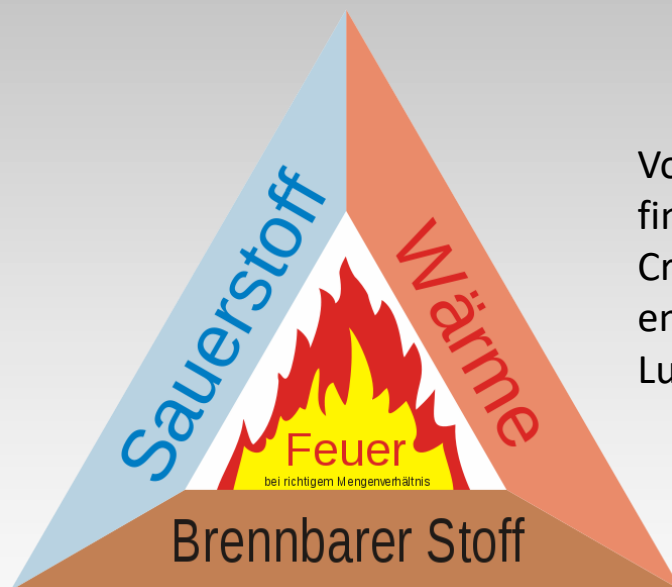
Versuch

Redoxreaktion



Verbrennungen

Bei einer gewöhnlichen Verbrennung reagiert ein Brennstoff (Holz, Benzin, Methan) chemisch mit Sauerstoff.



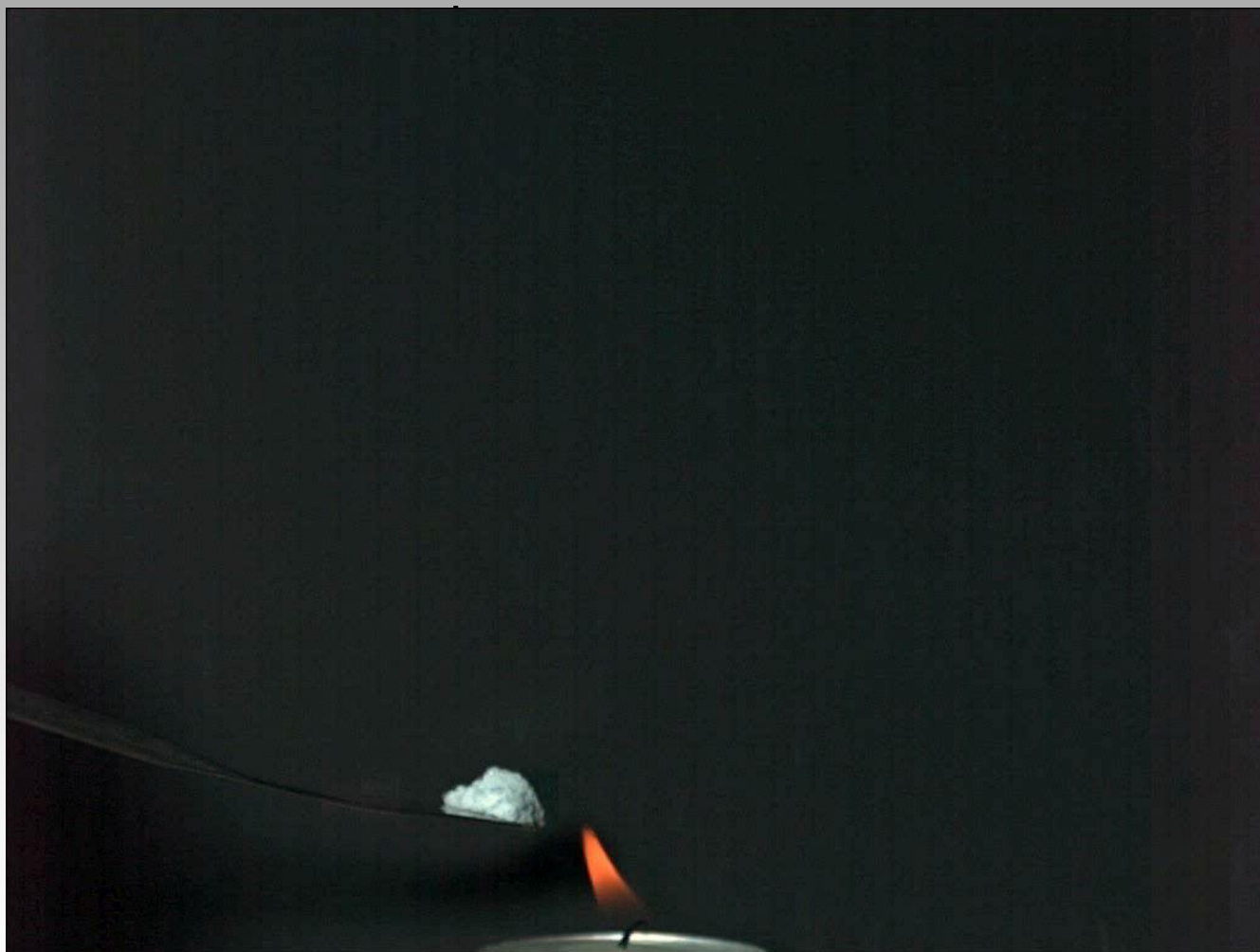
Vor der eigentlichen Verbrennung findet meist ein Verdampfen oder Cracken statt, sodass die entstandenen Gase mit dem Luftsauerstoff reagieren.

Versuche:

Kerze auf Waage

Fe-Wolle auf Waage

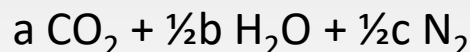
Fe-Wolle in geschlossenem System



Sauerstoffbilanz

Die **Sauerstoffbilanz**, kurz (*engl.* oxygen balance) eines beliebigen Stoffgemisches gibt die relative Sauerstoffmenge an, welche überschüssig ist oder fehlt (bei negativem Vorzeichen), um ein ausgeglichenes Verhältnis zwischen Oxidationsmitteln und verbrennbaren Komponenten zu erreichen. Ein Stoffgemisch mit einer ausgeglichenen Sauerstoffbilanz kann durch Erhitzen in einem abgeschlossenen Behälter ohne äußere Sauerstoffzufuhr zu vollständig oxidierten Produkten umgesetzt, also vollständig verbrannt werden, ohne dass Oxidationsmittel übrigbleibt.

Organisches Material der allgemeinen Formel $C_aH_bN_cO_d$ verbrennt zu



$$\Omega_{\text{CO}_2} = \frac{[d - (2a) - (b/2)] \times 1600}{M}$$

M = molare Masse

Beispiel (TNT, $C_7H_5N_3O_6$): $\Omega_{\text{CO}_2} = -74 \%$

Bleioxide

Versuch



Blei



Bleioxide





Stoffmenge

Die SI-Einheit der **Stoffmenge** $n(X)$ ist das **Mol** (*Einheitszeichen: mol*).

Ein Mol ist die Stoffmenge einer Substanz, in der so viele Teilchen enthalten sind wie Atome in 12 g des Kohlenstoffnuklids ^{12}C . Die Teilchen können Atome, Moleküle, Ionen oder Elektronen sein. Die Teilchenzahl, die ein Mol eines jeden Stoffes enthält, beträgt

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Avogadrosche Konstante

Wichtige Beziehungen

Molare Masse (g/mol)

$$M_i = \frac{m_i}{n_i}$$

Konzentration (mol/L)

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

Dichte (g/cm³)

$$\rho = \frac{m_i}{V}$$

Massenbruch

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$$

Molenbruch

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$