

# Thermodynamik

## Thermodynamik: Energieumsatz chemischer Reaktionen

Gibbs-Energie oder freie Enthalpie:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

Konvention: freigesetzte Energiemengen haben negatives Vorzeichen

Enthalpie  $\Delta H$ : beschreibt den Energiegehalt von Stoffen

Entropie  $\Delta S$ : beschreibt die Unordnung eines Systems

T: Temperatur

Reaktion ist:

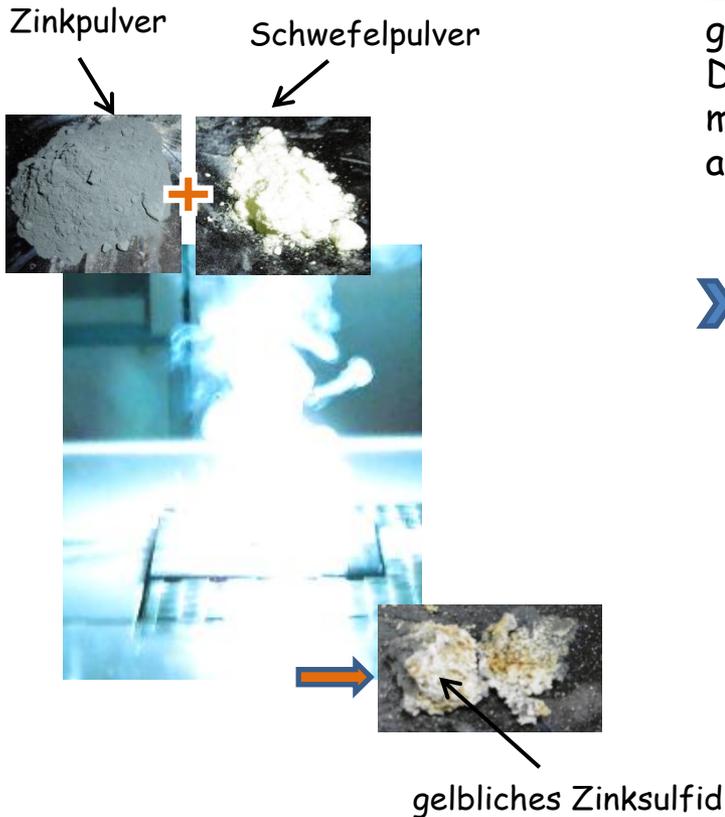
- exotherm:  $\Delta H < 0$
- endotherm:  $\Delta H > 0$
- exergon:  $\Delta G < 0$
- endergon:  $\Delta G > 0$

Damit eine Reaktion freiwillig, d.h. exergon abläuft, muss  $\Delta G$  negativ sein. Wenn eine Reaktion endotherm ist, aber dennoch freiwillig abläuft, muss  $\Delta S$  stark positiv sein. Das bedeutet, dass die Unordnung des Systems zunehmen muss.

Energie kann in unterschiedlicher Form freigesetzt werden: z. B. Wärme, Licht, elektrische Energie

# Thermodynamik

## 1. Beispiel für eine exotherme Reaktion:

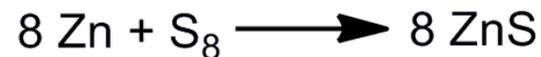


The diagram illustrates the reaction process in four stages. At the top left, a pile of grey powder is labeled 'Zinkpulver' (zinc powder). To its right, a pile of yellow powder is labeled 'Schwefelpulver' (sulfur powder). An orange plus sign is placed between these two piles. Below this, a large, bright blue flame is shown, representing the reaction. At the bottom right, a pile of yellowish powder is labeled 'gelbliches Zinksulfid' (yellowish zinc sulfide). An orange arrow points from the reaction area to the final product.

Zinkpulver (grau) und Schwefelpulver (gelb) werden gut aber vorsichtig in einem Mörser vermischt. Das Gemisch wird dann auf einer feuerfesten Unterlage mit Hilfe einer Wunderkerze (nicht direkt mit dem Feuerzeug) angezündet.

➤ heftige Reaktion (Vorsicht: Abstand halten!):  
bläulicher (typische Flammenfarbe von Zinkverbindungen) „Feuerball“ und Rauchentwicklung sind zu beobachten

Zink und Schwefel reagieren zu Zinksulfid, wobei viel Energie in Form von Hitze und Licht frei wird.



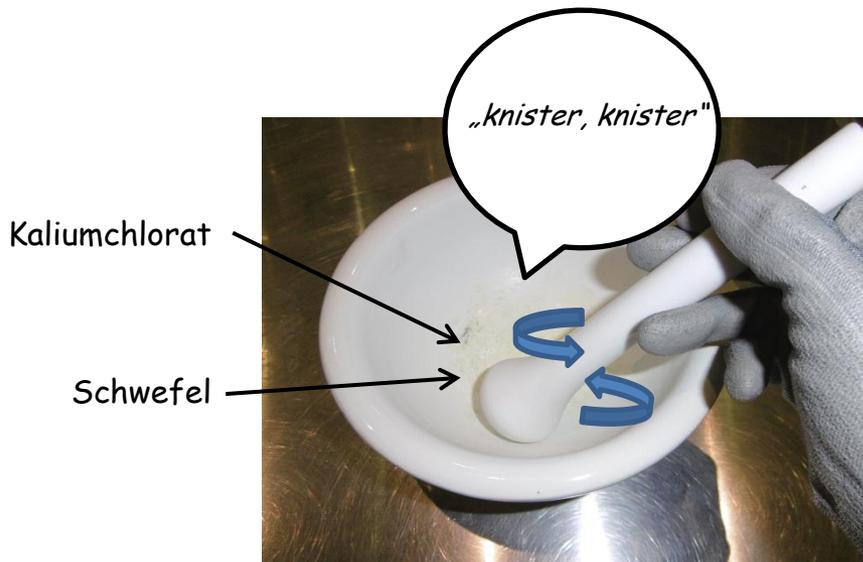
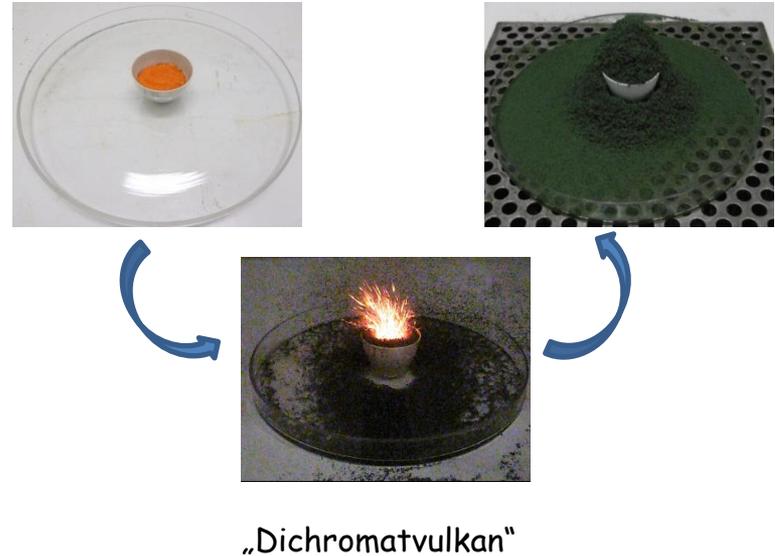
➤ sehr exotherme Reaktion

# Thermodynamik

## 2. Beispiel für eine exotherme Reaktion:

Orangefarbenes Ammoniumdichromat wird in einer Porzellanschale angezündet (im Abzug!) und verbrennt zu grünem Chromoxid.

- während des Abbrandes sind Funken zu beobachten und Chromoxid wird aus der Porzellanschale „herausgeworfen“
  - ➔ dies erinnert an den Ausbruch eines Vulkans



## 3. Beispiel für eine exotherme Reaktion:

Kleine Menge Schwefelpulver in den Mörser geben und verreiben, dann den Inhalt wegschütten, sodass nur noch Schwefelspuren im Mörser vorhanden sind. Anschließend eine halbe Spatelspitze Kaliumchlorat in den Mörser geben und vorsichtig mit dem Pistill reiben.

- deutliches Knistern ist zu hören

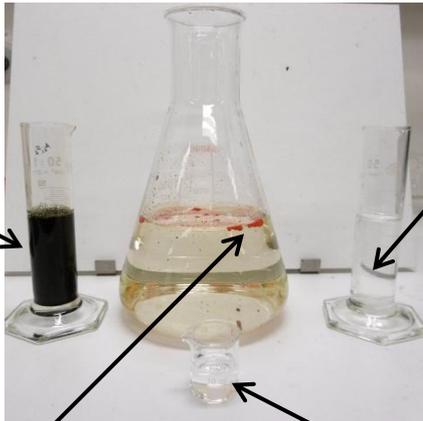
# Thermodynamik

## 4. Chemolumineszenz:

In einen Erlenmeyerkolben, in dem Wasser und eine kleine Menge Fluorescein vorgelegt sind, werden die Lösungen I und II gegeben. Nachdem der Raum abgedunkelt wird, wird eine kleine Menge Wasserstoffperoxid dazu gegeben. Sofort ist eine grüne Lumineszenz beobachtbar.

Lösung I aus:  
Hämin,  
verd.  $\text{NH}_3$ ,  
 $\text{H}_2\text{O}$

Lösung II aus:  
Luminol,  
verd.  $\text{NaOH}$ ,  
 $\text{H}_2\text{O}$



$\text{H}_2\text{O}$  mit etwas  
Fluorescein

$\text{H}_2\text{O}_2$



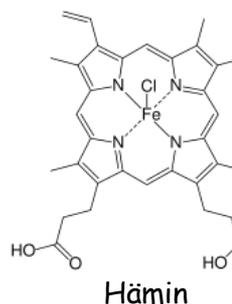
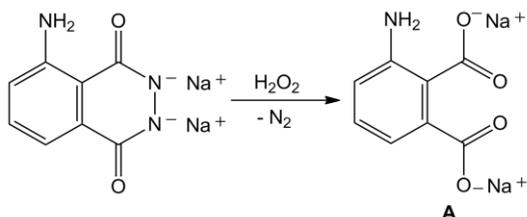
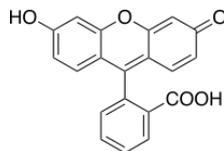
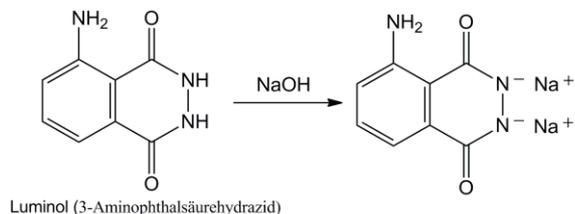
„kaltes Licht“

Luminol (in alkalischer Lösung als Anion vorliegend) wird durch Wasserstoffperoxid oxidiert, wobei Hämin als Katalysator dient. Als Zwischenstufe entsteht ein cyclisches Peroxid, das beim Zerfall Licht (blau) emittiert. Diese freiwerdende Energie (in Form von Licht) wird auf den Fluoreszenzfarbstoff Fluorescein übertragen, der angeregt wird und wiederum in dem für ihn typischen Wellenbereich Licht emittiert, das als grünes Licht wahrnehmbar ist.

➤ Reaktionsenergie wird hauptsächlich in Form von Lichtenergie freigesetzt.

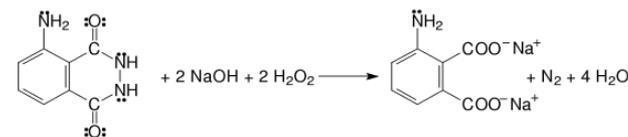
# Thermodynamik

## Zusatz: Reaktionsgleichungen (für Interessierte)

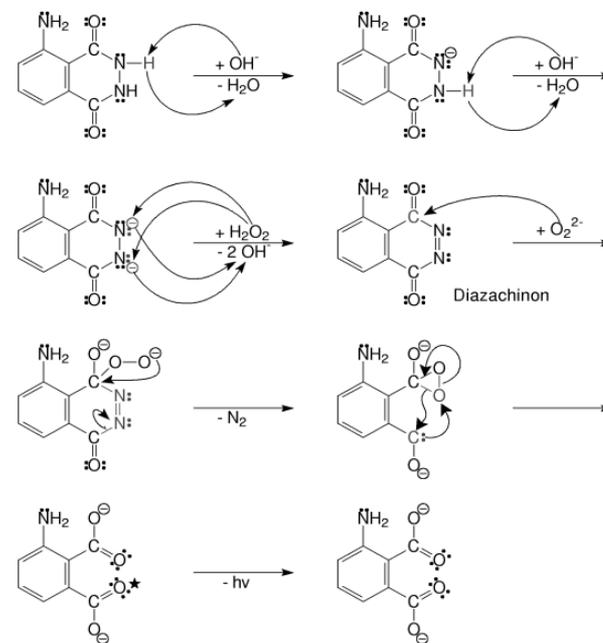


## Gesamtreaktion und Mechanismus der Luminol-Reaktion

### Gesamtreaktion



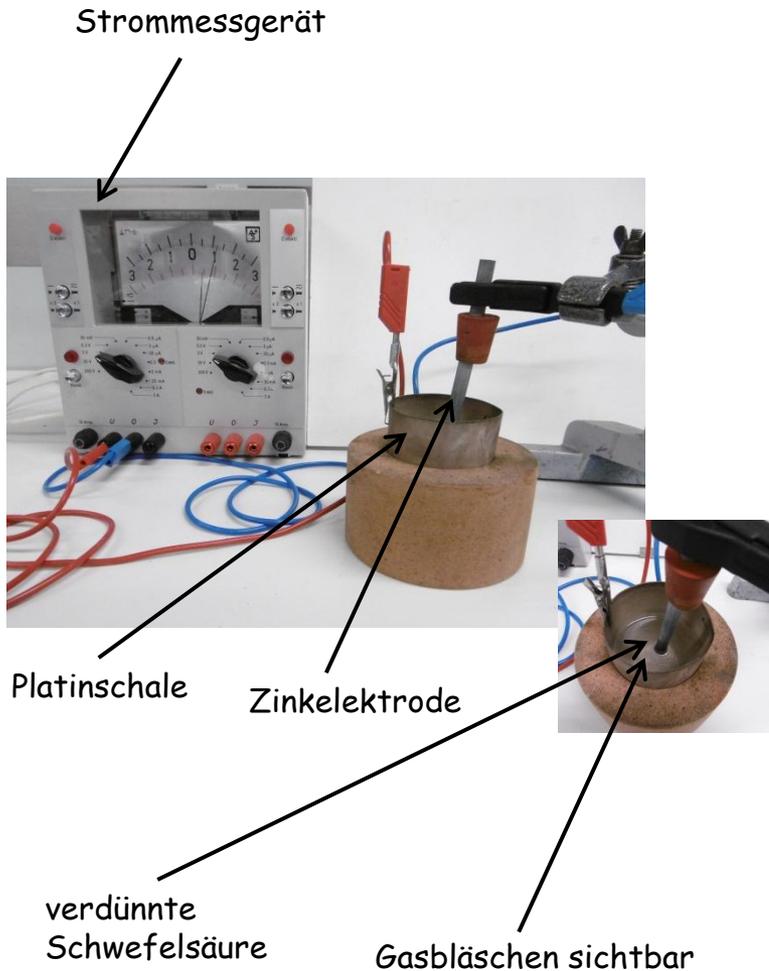
### Mechanismus



Im ersten Schritt wird Luminol mittels der Natronlauge zum Dianion deprotoniert. Anschließend wird durch eine oxidative Reaktion mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Retro-Diels-Alder Reaktion)  $\text{N}_2$  freigesetzt, wobei das Dinatriumsalz der 3-Aminophthalsäure (A) entsteht. Das Hämin dient hierbei als Katalysator. Dinatrium 3-Aminophthalat (A) wird im angeregten Zustand gebildet. Beim Übergang in einen energetisch tiefer liegenden und somit stabileren Zustand wird Energie im Form von sichtbarem Licht (blau) frei. Wenn ein weiterer Farbstoff wie z.B. Fluorescein vorhanden ist, wird dieser durch diese freiwerdende Energie ebenfalls angeregt und beim Übergang in einen tiefer liegenden Zustand wird Licht (grün) emittiert.

# Thermodynamik

## 5. Stromfluss:



In eine Platinschale, die mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist, wird ein Zinkstab eingetaucht, wobei der Zinkstab und die Platinschale über Klemmen und Kabel mit einem Strommessgerät verbunden sind.

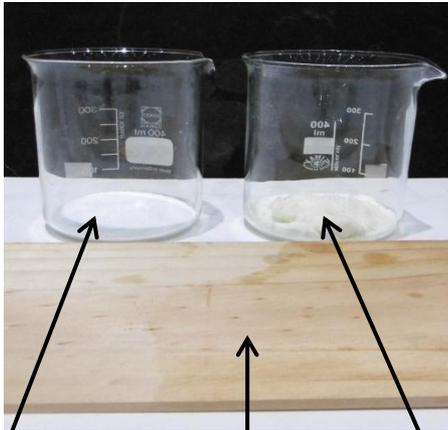
➤ Sobald der Zinkstab in die verdünnte Schwefelsäure eintaucht, fließt ein Strom, was am Ausschlag des Strommessgerätes zu sehen ist. Außerdem ist eine Gasentstehung ( $H_2$ ) ebenfalls sichtbar.

➤ freiwillig ablaufende Redoxreaktion von Zink mit Säure



# Thermodynamik

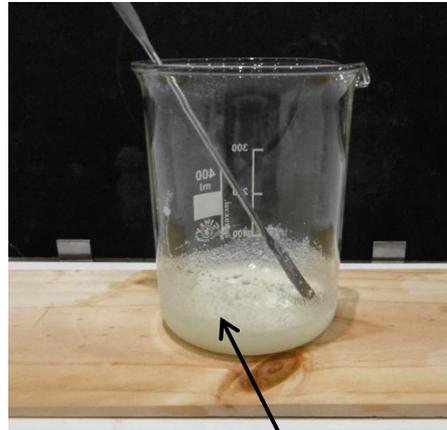
Beispiel für eine endotherme Reaktion:



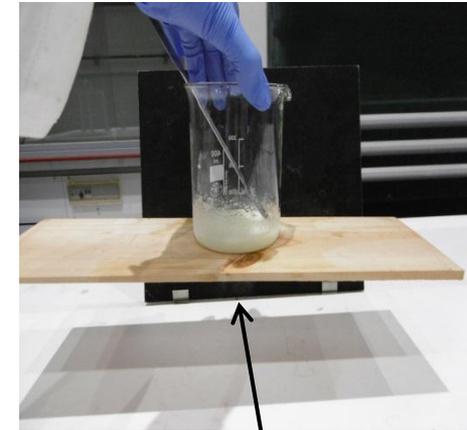
Bariumhydroxid  
Octahydrat

Ammonium-  
thiocyanat

anfeuchtete Holzplatte

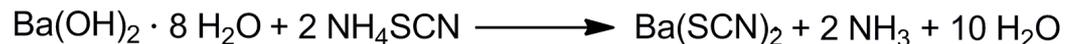


Umrühren: Mischung wird flüssig und kalt  
 $\text{NH}_3$ -Geruch wahrnehmbar



Es wird so kalt, dass das Becherglas an  
der Holzplatte festfriert

Die beiden Feststoffe  
Bariumhydroxid Octahydrat  
( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ) und  
Ammoniumthiocyanat ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ )  
werden in einem Becherglas  
vermischt.



Diese Reaktion verläuft endotherm, da Wärme aus der Umgebung verbraucht wird und so zur starken Abkühlung der Reaktionsmischung führt. Da die Reaktion aber freiwillig abläuft muss sie exergonisch sein. D.h. wenn  $\Delta H$  positiv ist,  $\Delta G$  aber negativ sein muss, muss die Änderung der Entropie  $\Delta S$  stark positiv sein und das bedeutet, dass die Unordnung des Systems zunehmen muss. Dies ist auch der Fall: aus den zwei Feststoffen mit hoher Ordnung entstehen das Gas  $\text{NH}_3$  und die Flüssigkeit  $\text{H}_2\text{O}$ , die beide eine geringere Ordnung bzw. eine größere Unordnung besitzen.

# Thermodynamik



Durch Zugabe von Natronlauge erhöht sich die Temperatur auf  $38,6\text{ °C}$

➤ Beim Lösen von Natronlauge in Wasser wird Wärme frei = exotherm

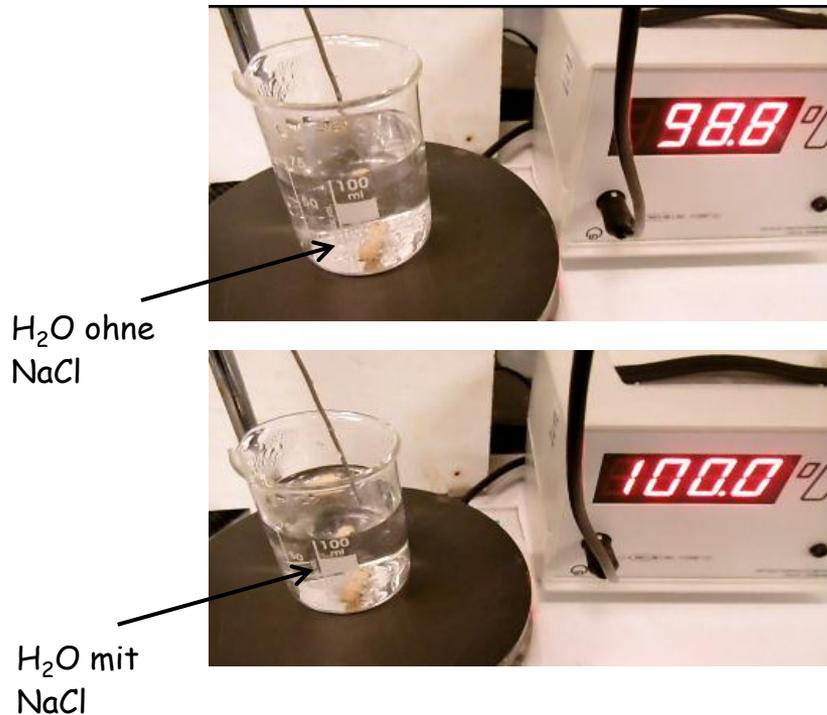


Durch Zugabe von Ammoniumnitrat sinkt die Temperatur auf  $6,3\text{ °C}$

➤ Beim Lösen von Ammoniumnitrat in Wasser wird Wärme (aus der Umgebung) verbraucht = endotherm  
aber exergon, da Festkörper (Kristallgitter = hohe Ordnung) in Wasser gelöst wird und so die hohe Ordnung verliert ( $\Delta S$  groß)

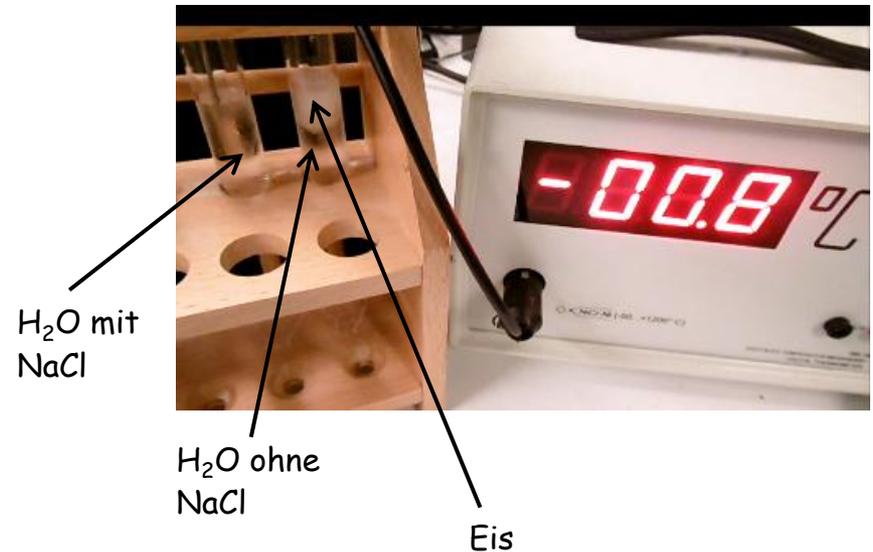
# Thermodynamik

## Siedepunkterhöhung



Durch Zugabe von NaCl zu heißem Wasser wird das Sieden des Wassers zu einem späteren Zeitpunkt beobachtet als Wasser, das kein NaCl enthält.

## Gefrierpunktserniedrigung



Das Wasser im Reagenzglas ohne NaCl gefriert bei 0 °C (Eisbildung ist sichtbar), während das Wasser im Reagenzglas mit NaCl bei - 0.8 °C noch nicht gefroren ist.

# Thermodynamik

Konstante Proportionen bei einer Reaktion:



Balkenwaage  
Tarierschrot

Eisenwolle  
(am Draht befestigt)

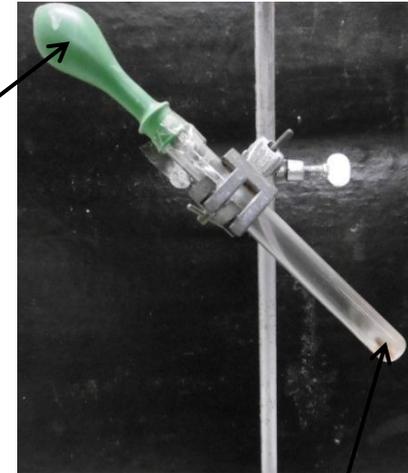


Eisenwolle verbrennt zu Eisenoxid



Eisenwolle wird angezündet und verbrennt zu Eisenoxid, das schwerer als elementares Eisen ist.

Erhaltung der Masse bei einer Reaktion:



im Luftballon verbleiben die gasförmigen Reaktionsprodukte

drei Streichholzköpfchen

Drei Streichholzköpfchen werden in ein Reagenzglas, das an der Öffnung mit einem Luftballon versehen (und mit Klebeband befestigt) ist, gegeben und alles wird gewogen. Anschließend werden die Streichholzköpfchen mit dem Bunsenbrenner angezündet, wobei die gasförmigen Reaktionsprodukte im Luftballon eingefangen werden. Nach dem Abkühlen wird alles wieder gewogen.

➤ Gewicht vorher und nachher ist gleich

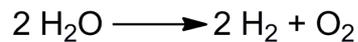
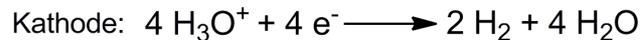
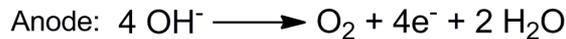
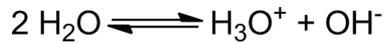
# Thermodynamik

## Avogadro Molekülhypothese

### Beispiel: Elektrolyse von Wasser

Bei Anlegen der Spannung (wichtig: Gleichspannung!) wird Wasser elektrolysiert, d.h. wird mithilfe von Strom in Wasserstoff und Sauerstoff „zerlegt“. Die entstandenen Gase sammeln sich im linken bzw. rechten Schenkel, wobei die Flüssigkeit durch den mittleren Schenkel nach oben gedrückt wird.

Autoprotolyse des Wassers



Teilchen ~ Volumina

gefärbtes Wasser (mit verdünnter Schwefelsäure versetzt um die Ionenleitfähigkeit zu verbessern)

### Hofmannscher Wasserzersetzungsapparat

