

3.3. Fragen zur chemischen Thermodynamik

Wärmekapazität und Energiediagramm (7)

Im menschlichen Körper wird die mit der Nahrung aufgenommene Glucose $C_6H_{12}O_6$ mit dem eingeatmeten Luftsauerstoff O_2 zu Wasser H_2O und Kohlenstoffdioxid CO_2 umgesetzt. Für jedes mol Glucose gewinnt der Körper daraus 2826 kJ Energie.

- Formuliere die Reaktionsgleichung. (1)
- Zeichne ein beschriftetes Energiediagramm für diese Reaktion (2)
- Wieviel Gramm Wasser und wieviel Liter Kohlenstoffdioxid werden bei der Verbrennung von 10 g Glucose freigesetzt? (2)
- Um wieviel Grad erwärmt sich 1 Liter Wasser, wenn man es durch die Verbrennung von 10 g Glucose beheizt? Die Wärmekapazität von Wasser ist $c = 4,18 \text{ J/g}\cdot\text{K}$. (2)

Lösung a) - d)

$1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6 + 6 \text{ mol } O_2 \rightarrow 6 \text{ mol } CO_2 + 6 \text{ mol } H_2O$ mit $\Delta H = -2826 \text{ kJ/mol}$ | in g umrechnen

$180 \text{ g } C_6H_{12}O_6 + 134,4 \text{ l } O_2 \rightarrow 134,4 \text{ l } CO_2 + 108 \text{ g } H_2O$ mit $\Delta H = -2826 \text{ kJ/mol}$ | : 18

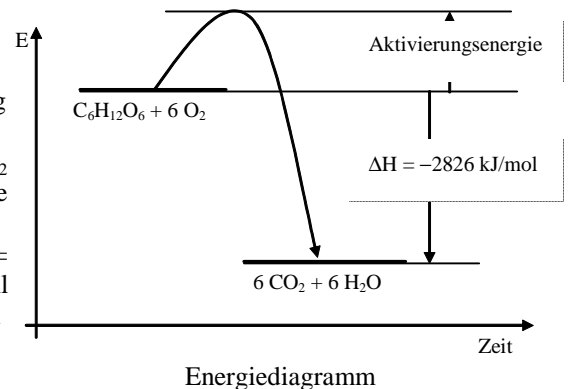
$10 \text{ g } C_6H_{12}O_6 + 7,5 \text{ l } O_2 \rightarrow 7,5 \text{ l } CO_2 + 6 \text{ g } H_2O$ mit $\Delta H = -157 \text{ kJ}$

$$\Rightarrow Q = 157 \text{ kJ} \text{ und } \Delta T = \frac{Q}{c \cdot m} = \frac{157 \text{ kJ} \cdot \text{kg} \cdot \text{K}}{4,18 \text{ kJ} \cdot 1 \text{ kg}} = 37,6 \text{ K}$$

\Rightarrow 1 Liter Wasser kann durch die Verbrennung von 10 g Traubenzucker also um 37,6 Grad erwärmt werden.

Da sich die Zahl der gasförmig vorliegenden Teilchen von 6 mol O_2 auf 6 mol $CO_2 + 6 \text{ mol } H_2O =$ insgesamt 12 mol erhöht, steigt auch die Entropie an: $\Delta S > 0$.

Erhöht sich die Temperatur T in der Gibbs-Helmholtz-Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, so nimmt ΔG ab bzw. verschiebt sich auf dem Zahlenstrahl nach links zu „negativeren“ Werten hin. Die Triebkraft der Reaktion wird daher größer.



Neutralisationsenthalpie (6)

In einem Praktikumsversuch soll die molare Standardneutralisationsenthalpie $\Delta_N H^0$ der Reaktion von Salzsäure mit Natronlauge bestimmt werden.

Zu 100 mL Natronlauge mit der Konzentration $c = 1 \text{ mol/L}$ werden in einem Kalorimeter 100 mL Salzsäure gleicher Konzentration und gleicher Temperatur gegeben. Die ermittelte Temperaturänderung $\Delta\theta$ beträgt 5,2 K. Die Wärmekapazität des Kalorimeters beträgt $C_{\text{kal}} = 215,9 \text{ J/K}$. Die spezifische Wärmekapazität und die Dichte verdünnter Lösungen können mit denen von Wasser gleichgesetzt werden ($c_w = 4,18 \text{ J/g}\cdot\text{K}$).

- Skizzieren und beschriften Sie eine geeignete Versuchsanordnung. (2)
- Berechnen Sie die molare Standardneutralisationsenthalpie $\Delta_N H^0$. (2)
- In einem weiteren Praktikumsversuch soll unter gleichen Bedingungen die molare Standardneutralisationsenthalpie $\Delta_N H^0$ der Reaktion von Salpetersäure mit Kalilauge bestimmt werden. Erklären Sie den zu erwartenden Wert. (2)

Lösung

a) Beschriftete Skizze mit Kalorimeter, Thermometer, Rührer. (2)

$$\begin{aligned} b) -Q &= c \cdot m(\text{Salzsäure}) \cdot \Delta\theta + c \cdot m(\text{Natronlauge}) \cdot \Delta\theta + C_{\text{kal}} \cdot \Delta\theta \\ &= -4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 100 \text{ g} \cdot 5,2 \text{ K} + -4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 100 \text{ g} \cdot 5,2 \text{ K} + 215,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 5,2 \text{ K} \\ &= -5,74 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta_N H^0 = Q/n = -54,7 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

c) Es wird der gleiche Energiebetrag ermittelt, da auch bei dieser Neutralisationsreaktion der energiebestimmende Schritt die Bildung von Wassermolekülen aus Protonen und Hydroxid-Ionen ist. (2)

Photosynthese (11)

Bei der Photosynthese reagieren über Blätter und Wurzeln aufgenommenes Kohlendioxid CO_2 und Wasser H_2O zunächst zu Traubenzucker (Glucose) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ und Sauerstoff O_2 . Der Sauerstoff wird an die Umgebung abgegeben, während der Traubenzucker zu Cellulose, dem Baustoff der Pflanzen, weiterverarbeitet wird. Für jedes mol Traubenzucker muss eine Energie von 2826 kJ in Form von Sonnenlicht zugeführt werden.

- Formuliere die Reaktionsgleichung. (2)
- Zeichne das entsprechende Energiediagramm und beschrifte es. (2)
- Berechne die Energie, die die Pflanze für die Herstellung von 1 g Glucose aufnehmen muß. Um wieviel Grad erwärmt sich die benachbarte Pflanze (535 ml Inhalt), wenn sie die gleiche Energiemenge aus dem Sonnenlicht aufnimmt?. Die spezifische Wärmekapazität von Wasser ist $c = 4,18 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. (3)
- Nimmt die Entropie bei der Photosynthese zu oder nimmt sie ab? Begründe Deine Einschätzung. (2)
- Wie verändert sich ΔG bei dieser Reaktion, wenn sich die Umgebungstemperatur im Sommer erhöht? Wird die Photosynthese erleichtert oder erschwert, wenn sich die Temperatur erhöht? Begründe Deine Einschätzung anhand der Gibbs-Helmholtz-Gleichung. (2)

Lösung

Redoxreaktion: $6 \text{C}^{+IV}\text{O}^{-II}_2 + 6 \text{H}^{+I}_2\text{O}^{-II} \rightarrow \text{C}^{\pm 0}_6\text{H}^{+I}_{12}\text{O}^{-II}_6 + 6 \text{O}^{\pm 0}_2$ mit $\Delta H = +2826 \text{ kJ/mol}$

Oxidationsvorgang: $12 \text{O}^{-II} \rightarrow 6 \text{O}^{\pm 0}_2 + 24 \text{e}^-$.

Reduktionsvorgang: $6 \text{C}^{+IV} + 24\text{e}^- \rightarrow 6 \text{C}^{\pm 0}$

$6 \text{ mol CO}_2 + 6 \text{ mol H}_2\text{O} \rightarrow 1 \text{ mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ mol O}_2$ mit $\Delta H = -2826 \text{ kJ/mol}$ | in g umrechnen

$134,4 \text{ l CO}_2 + 108 \text{ g H}_2\text{O} \rightarrow 180 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 134,4 \text{ l O}_2$ mit $\Delta H = -2826 \text{ kJ/mol}$ | : 180

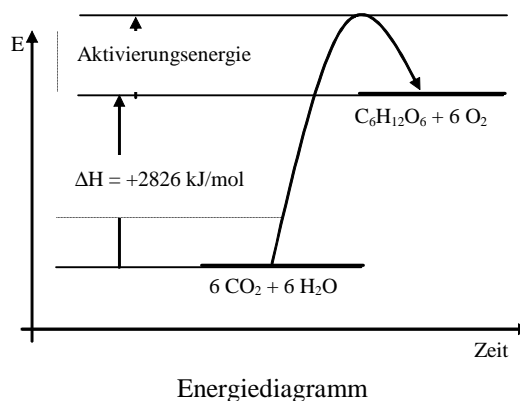
$0,7 \text{ l CO}_2 + 0,6 \text{ g H}_2\text{O} \rightarrow 1 \text{ g C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 0,7 \text{ l O}_2$ mit $\Delta H = -15,7 \text{ kJ}$

$$\Rightarrow W = 15,7 \text{ kJ und } \Delta T = \frac{W}{c \cdot m} = \frac{15,7 \text{ kJ} \cdot \text{kg} \cdot \text{K}}{4,18 \text{ kJ} \cdot 0,535 \text{ kg}} = 7,0 \text{ K}$$

\Rightarrow Die Pflanze erwärmt sich durch die Zufuhr von 15,7 kJ also um 7 Grad.

Die Zahl der in gasförmigen Zustand vorliegenden Teilchen ist auf beiden Seiten gleich: links 6 mol CO_2 und rechts 6 mol O_2 . Zusätzlich treten aber auf der linken Seite 6 mol H_2O (flüssig) auf, während rechts nur noch 1 mol Glucose (fest oder gelöst) entsteht. Die Entropie nimmt daher ab: $\Delta S < 0$.

In der Gibbs-Helmholtz-Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ sind $\Delta H > 0$ und $\Delta S < 0$. Damit ist die Reaktion bei allen Temperaturen endergonisch und läuft nur unter Zwang (Zufuhr von Sonnenlicht). Steigt T an, so erhöht sich auch ΔG bzw. verschiebt sich auf dem Zahlenstrahl nach rechts zu „positiveren“ Werten hin. Die Triebkraft der Rückreaktion bzw. der Widerstand gegen die Hinreaktion wird daher größer: die Photosynthese wird erschwert. (An heißen Tagen scheint dafür auch die Sonne stärker!)



Aufgabe 15: Volumenarbeit und Reaktionsenthalpie

- Berechne die Volumenarbeit, die bei der Verbrennung von jeweils 1 mol Methan durch Expansion gegen den Außendruck von 1,013 bar gewonnen werden kann, wenn die Edukte bei 300 K in den Verbrennungsraum gelangen und die Produkte bei 1000 K ausgestoßen werden. Beachte die Aggregatzustände der Edukte und Produkte bei den angegebenen Temperaturen.
- 10 g Hexan wurden in einem offenen Kalorimeter mit 5 Litern Wasser ($c = 4,18 \text{ J/g}\cdot\text{K}$) verbrannt. Berechne die molare Reaktionsenthalpie ΔH mit Hilfe der gemessenen Temperaturänderung $\Delta T = 24 \text{ K}$.
- Berechne die molare Reaktionsenergie ΔU und den mechanischen Wirkungsgrad $\eta = W/\Delta U$ mit Hilfe der Werte aus Teil a).
- Die tatsächlichen Wirkungsgrade von Verbrennungsmotoren liegen in Bereichen von 20 – 40%. Warum sind sie viel größer als die hier berechneten Werte?

Lösung

a) $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \Rightarrow W_{\text{Vol}} = p \cdot \Delta V = 101\,300 \text{ Nm}^{-2} \cdot (0,246 \text{ m}^3 - 0,074 \text{ m}^3) = 17,4 \text{ kJ/mol}$

b) $\Delta T = 24,0 \text{ K} \Rightarrow Q = -502,4 \text{ kJ/10g} \Rightarrow \Delta H = -804 \text{ kJ/mol}$

c) $\Rightarrow \Delta U = 821,4 \text{ kJ/mol}$ und $\eta = 2,1 \%$

d) In Wirklichkeit wirkt auf den Kolben nicht nur der Luftdruck, sondern vor allem der viel größere Widerstand der Pleuellwelle. Die hier berechneten Werte sind die **Leerlaufwerte**; unter Last ist der Gegendruck p und damit die geleistete Volumenarbeit um ein Vielfaches erhöht.

Volumenarbeit und Reaktionsenthalpie

- Berechne die Volumenarbeit, die bei der Verbrennung von jeweils 1 mol Ethanol durch Expansion gegen den Außendruck von 1,013 bar gewonnen werden kann, wenn die Edukte bei 300 K in den Verbrennungsraum gelangen und die Produkte bei 1000 K ausgestoßen werden. Beachte die Aggregatzustände der Edukte und Produkte bei den angegebenen Temperaturen.
- 10 g Hexan wurden in einem offenen Kalorimeter mit 5 Litern Wasser ($c = 4,18 \text{ J/g}\cdot\text{K}$) verbrannt. Berechne die molare Reaktionsenthalpie ΔH mit Hilfe der gemessenen Temperaturänderung $\Delta T = 12,9 \text{ K}$.
- Berechne die molare Reaktionsenergie ΔU und den mechanischen Wirkungsgrad $\eta = W/\Delta U$ mit Hilfe der Werte aus Teil a).
- Die tatsächlichen Wirkungsgrade von Verbrennungsmotoren liegen in Bereichen von 20 – 40%. Warum sind sie viel größer als die hier berechneten Werte?

Lösung

- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 $\Rightarrow W_{\text{vol}} = p \cdot \Delta V = 101300 \text{ Nm}^{-2} \cdot (0,410 \text{ m}^3 - 0,074 \text{ m}^3) = 34,1 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta T = 12,9 \text{ K} \Rightarrow Q = -269,1 \text{ kJ/10g} \Rightarrow \text{mit } \Delta H = -1238 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta U = 1272,1 \text{ kJ/mol}$ und $\eta = 2,7 \%$
- In Wirklichkeit wirkt auf den Kolben nicht nur der Luftdruck, sondern vor allem der viel größere Widerstand der Kurbelwelle. Die hier berechneten Werte sind die **Leerlaufwerte**; unter Last ist der Gegendruck p und damit die geleistete Volumenarbeit um ein Vielfaches erhöht.

Volumenarbeit und Reaktionsenthalpie

- Berechne die Volumenarbeit, die bei der Verbrennung von jeweils 1 mol Wasserstoff durch Expansion gegen den Außendruck von 1,013 bar gewonnen werden kann, wenn die Edukte bei 300 K in den Verbrennungsraum gelangen und die Produkte bei 1000 K ausgestoßen werden. Beachte die Aggregatzustände der Edukte und Produkte bei den angegebenen Temperaturen.
- 10 g Hexan wurden in einem offenen Kalorimeter mit 5 Litern Wasser ($c = 4,18 \text{ J/g}\cdot\text{K}$) verbrannt. Berechne die molare Reaktionsenthalpie ΔH mit Hilfe der gemessenen Temperaturänderung $\Delta T = 57,9 \text{ K}$.
- Berechne die molare Reaktionsenergie ΔU und den mechanischen Wirkungsgrad $\eta = W/\Delta U$ mit Hilfe der Werte aus Teil a).
- Die tatsächlichen Wirkungsgrade von Verbrennungsmotoren liegen in Bereichen von 20 – 40%. Warum sind sie viel größer als die hier berechneten Werte?

Lösung

- $\text{H}_2(\text{g}) + 0,5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 $\Rightarrow W_{\text{vol}} = p \cdot \Delta V = 101300 \text{ Nm}^{-2} \cdot (0,082 \text{ m}^3 - 0,037 \text{ m}^3) = 4,6 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta T = 57,9 \text{ K} \Rightarrow Q = -1210,0 \text{ kJ/10g} \Rightarrow \Delta H = -242 \text{ kJ/mol}$
- $\Rightarrow \Delta U = 246,6 \text{ kJ/mol}$ und $\eta = 1,8 \%$
- In Wirklichkeit wirkt auf den Kolben nicht nur der Luftdruck, sondern vor allem der viel größere Widerstand der Kurbelwelle. Die hier berechneten Werte sind die **Leerlaufwerte**; unter Last ist der Gegendruck p und damit die geleistete Volumenarbeit um ein Vielfaches erhöht.

MWG und freie Enthalpie der Essigsäuresynthese (8)

Essigsäure (Ethansäure) gehört zu den Chemikalien, die sowohl im Haushalt als auch in der Technik und im Labor eine große Bedeutung haben. Während die im Speiseessig enthaltene Essigsäure durch Oxidation von Ethanol mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Enzymen gewonnen wird, erfolgt die Herstellung von Essigsäure für die Verwendung im industriellen Bereich z.B. durch katalytische Hochdrucksynthese aus Methanol und Kohlenstoffmonoxid bei Temperaturen im Bereich von 130°C bis 250°C.

- Formulieren Sie für beide Verfahren jeweils eine Reaktionsgleichung und zeigen Sie, dass es sich dabei um Redox-Reaktionen handelt. (3)
- Berechnen Sie die molare Standardbildungsenthalpie und -entropie für die Bildung von Essigsäure aus Methanol und Kohlenstoffmonoxid. Begründen Sie das Vorzeichen der Entropieänderung. (3)
- Die Bildung der Ethansäure aus Methanol und Kohlenstoffmonoxid erfolgt in einer Gleichgewichtsreaktion. Formulieren Sie für dieses Gleichgewicht das Massenwirkungsgesetz und erläutern Sie die genannten Reaktionsbedingungen für die Essigsäuresynthese. (2)

Lösung

- a) $\text{CH}_3\text{C}^{-\text{I}}\text{H}_2\text{OH} + \text{O}^{\pm 0}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}^{+\text{III}}\text{OOH} + \text{H}_2\text{O}^{-\text{II}}$ (1)
 $\text{C}^{-\text{II}}\text{H}_2\text{OH} + \text{C}^{+\text{II}}\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}^{+\text{III}}\text{OOH}$ (1)
⇒ Redoxreaktionen, da sich Oxidationszahlen ändern. (1)
- b) $\Delta H^0 = -121 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta S^0 = -155 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. (2)
Entropieabnahme, da Zahl der Teilchen im Gaszustand sinkt und die Ordnung im System steigt. (1)
- c) $K_c = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CO}) \cdot c(\text{CH}_3\text{OH})}$ (1)

Hoher Druck und möglichst niedrige Reaktionstemperatur begünstigen die Bildung von Essigsäure. Begründung mit LE CHATELIER oder mit dem Massenwirkungsgesetz. Der Katalysator beschleunigt die Gleichgewichtseinstellung. (1)

Energetik und Elektrochemie

Beim Verdauungs- bzw. Atmungsvorgang reagiert der mit der Nahrung aufgenommene Traubenzucker (Glucose) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ mit dem eingeatmeten Luftsauerstoff O_2 zu Kohlenstoffdioxid CO_2 und Wasser H_2O . Zur Bestimmung der molaren Standard-Reaktionsenthalpie werden 2 g Traubenzucker in einem mit 900 g Wasser gefüllten Kalorimeter verbrannt, wobei sich die Temperatur um $7,2 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Das Kalorimeter hat die Wärmekapazität $C = 350 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$. Die spezifische Wärmekapazität von Wasser ist $c = 4,19 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$.

Teil 1 (5)

Formulieren Sie die Reaktionsgleichung und zeigen Sie anhand der Oxidationszahlen und Elektronenübergänge, dass es sich um eine Redoxreaktion handelt.

Teil 2 (10)

- a) Berechnen Sie die molare Standard-Reaktionsenthalpie ΔH^0 aus den gemessenen Werten. (3)
b) Beschreiben Sie, wie man die Wärmekapazität des Kalorimeters experimentell bestimmen kann. (3)
c) Berechnen Sie die molare Standard-Reaktionsenthalpie ΔH^0 für diese Reaktion aus der Tabelle. (2)
d) Vergleichen Sie den gemessenen mit dem berechneten Wert für ΔH^0 und beschreiben Sie die wesentliche Fehlerquelle eines Verbrennungskalorimeters (2)

Teil 3 (8)

- a) Geben Sie eine begründete Einschätzung über das Vorzeichen der Entropieänderung bei dieser Reaktion anhand der Reaktionsgleichung ab. (2)
b) Berechnen Sie die molare Standard-Reaktionsentropie ΔS^0 anhand der Tabelle. (2)
c) Berechnen Sie die maximale elektrische bzw. mechanische Arbeit ΔG^0 , die der Körper bei 37°C aus 1 mol Glucose gewinnen kann. (2)
d) Begründen Sie anhand der Temperaturabhängigkeit von ΔG , warum Vögel höhere Körpertemperaturen (meist über $40 \text{ }^\circ\text{C}$) als Landtiere haben. (2)

Teil 4 (7)

Die Zellatmung der Tiere findet ihre technische Entsprechung in der Brennstoffzelle. Sie lässt sich z.B. durch zwei von Wasserstoff bzw. Sauerstoff umspülte Platinelektroden realisieren, die in eine Kalilauge mit $\text{pH} = 14$ tauchen.

- a) Skizzieren Sie den Aufbau der Brennstoffzelle und formulieren Sie die Teilreaktionen an Anode und Kathode. (5)
b) Berechnen Sie die Zellspannung anhand der Tabelle. (2)

Lösung

Teil 1 (5)

- Redoxreaktion: $\text{C}^{\pm 0}_6\text{H}^{+\text{I}}_{12}\text{O}^{-\text{II}}_6 + 6 \text{O}^{\pm 0}_2 \rightarrow 6 \text{C}^{+\text{IV}}\text{O}^{-\text{II}}_2 + 6 \text{H}^{+\text{I}}_2\text{O}^{-\text{II}}$ (3)
Oxidationsvorgang: $6 \text{C}^{\pm 0} \rightarrow 6 \text{C}^{+\text{IV}} + 24\text{e}^-$ (1)
Reduktionsvorgang: $6 \text{O}^{\pm 0}_2 + 24 \text{e}^- \rightarrow 12 \text{O}^{-\text{II}}$ (1)

Teil 2 (10)

- a) 2 g Glucose liefern $Q = (m \cdot c + C) \cdot \Delta T = (900 \text{ g} \cdot 4,19 \text{ J/g} \cdot \text{K} + 350 \text{ J/K}) \cdot 7,2 \text{ K} = 29,67 \text{ kJ}$ (2)
 $\Rightarrow 1 \text{ mol} = 180 \text{ g}$ Glucose liefern $90 \cdot 29,67 \text{ kJ} = 2670,3 \text{ kJ} \Rightarrow \Delta H^0 = -2670,3 \text{ kJ/mol}$ (1)
- b) Kalorimeter mit kaltem Wasser auf T_{Kvorher} temperieren. (0,5)
 Heißes Wasser der Masse m und Temperatur T_{wvorher} einfüllen (0,5)
 Warten, bis sich die Temperatur $T_{\text{Knachher}} = T_{\text{Wnachher}}$ nicht mehr ändert (0,5)
 vom Wasser abgegebene Wärme $Q_{\text{W}} = m \cdot c \cdot (T_{\text{Wnachher}} - T_{\text{wvorher}})$ (0,5)
 vom Kalorimeter aufgenommene Wärme $Q_{\text{K}} = C \cdot (T_{\text{Knachher}} - T_{\text{Kvorher}})$ (0,5)
 Wegen $Q_{\text{W}} = Q_{\text{K}}$ folgt $C = m \cdot c \cdot \frac{T_{\text{Wnachher}} - T_{\text{wvorher}}}{T_{\text{Knachher}} - T_{\text{Kvorher}}}$ (0,5)
- c) $\Delta H^0 = 6 \cdot \Delta H^0_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}) + 6 \cdot \Delta H^0_{\text{f}}(\text{CO}_2) - 1 \cdot \Delta H^0_{\text{f}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - 6 \cdot \Delta H^0_{\text{f}}(\text{O}_2)$ (1)
 $= (-6 \cdot 286 - 6 \cdot 395 + 1260) \text{ kJ/mol} = -2826 \text{ kJ/mol}$ (1)
- d) Das Verbrennungskalorimeter ist in der Regel ein offenes System, dem kalte Luft zugeführt wird und noch warme Verbrennungsgase entnommen werden. Ein gewisser Wärmeverlust ist daher praktisch kaum zu verhindern! (2)

Teil 3 (8)

- a) Aus einem fest vorliegenden Molekül Glucose werden 6 flüssig vorliegende Moleküle Wasser freigesetzt. Sowohl die Teilchenzahl als auch der Verteilungsgrad steigen, daher muss $\Delta S > 0$ sein. (2)
- b) $\Delta S^0 = 6 \cdot S^0_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}) + 6 \cdot S^0_{\text{f}}(\text{CO}_2) - 1 \cdot S^0_{\text{f}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - 6 \cdot S^0_{\text{f}}(\text{O}_2)$ (1)
 $= (6 \cdot 70 + 6 \cdot 214 - 289 - 6 \cdot 205) \text{ J/mol} \cdot \text{K} = +185 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ (1)
- c) $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = (-2826 - 310 \cdot 0,185) \text{ kJ/mol} = -2768,65 \text{ kJ/mol}$ (2)
- d) Erhöht sich die Temperatur T in der Gibbs-Helmholtz-Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, so nimmt ΔG ab bzw. verschiebt sich auf dem Zahlenstrahl nach links zu „negativeren“ Werten hin. Der Betrag $|\Delta G|$ wird daher größer. (2)

Teil 4 (7)

- a) Anode: H_2 wird oxidiert: $2 \text{H}_2 + 4 \text{OH}^- \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$ (2)
 Kathode: O_2 wird reduziert: $\text{O}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$ (2)
 Skizze (1)
- b) $U = U_{\text{H}}^0(\text{O}_2|\text{OH}^-) - U_{\text{H}}^0(\text{OH}^-|\text{H}_2) = 0,40 \text{ V} - (-0,83) \text{ V} = 1,23 \text{ V}$ (2)

Energetik und Elektrochemie

Beim Verdauungs- bzw. Atmungsvorgang reagiert die mit der Nahrung aufgenommene Butansäure $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ mit dem eingeatmeten Luftsauerstoff O_2 zu Kohlenstoffdioxid CO_2 und Wasser H_2O . Zur Bestimmung der molaren Standard-Reaktionsenthalpie werden 2 g Butansäure in einem mit 1000 g Wasser gefüllten Kalorimeter verbrannt, wobei sich die Temperatur um $10,1 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Das Kalorimeter hat die Wärmekapazität $C = 380 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Die spezifische Wärmekapazität von Wasser ist $c = 4,19 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

Teil 1 (5)

Formulieren Sie die Reaktionsgleichung und zeigen Sie anhand der (mittleren!) Oxidationszahlen und Elektronenübergänge, dass es sich um eine Redoxreaktion handelt.

Teil 2 (10)

- a) Berechnen Sie die molare Standard-Reaktionsenthalpie ΔH^0 aus den gemessenen Werten. (3)
- b) Beschreiben Sie, wie man die Wärmekapazität des Kalorimeters experimentell bestimmen kann. (3)
- c) Berechnen Sie die molare Standard-Reaktionsenthalpie ΔH^0 für diese Reaktion aus der Tabelle. (2)
- d) Vergleichen Sie den gemessenen mit dem berechneten Wert für ΔH^0 und beschreiben Sie die wesentliche Fehlerquelle eines Verbrennungskalorimeters (2)

Teil 3 (8)

- a) Geben Sie eine begründete Einschätzung über das Vorzeichen der Entropieänderung bei dieser Reaktion anhand der Reaktionsgleichung ab. (2)
- b) Berechnen Sie die molare Standard-Reaktionsentropie ΔS^0 anhand der Tabelle. (2)
- c) Berechnen Sie die maximale elektrische bzw. mechanische Arbeit ΔG^0 , die der Körper bei 37°C aus 1 mol Butansäure gewinnen kann. (2)
- d) Begründen Sie anhand der Temperaturabhängigkeit von ΔG , warum wechselwarme Fische ihr Nahrungsfett besser verwerten können als gleichwarme Meeressäuger (die es ohnehin für den Aufbau der Isolierschicht benötigen). (2)

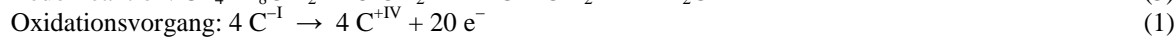
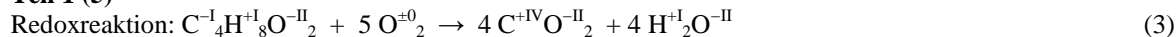
Teil 4 (7)

Die Zellatmung der Tiere findet ihre technische Entsprechung in der Brennstoffzelle. Sie lässt sich z.B. durch zwei von Wasserstoff bzw. Sauerstoff umspülte Platinelektroden realisieren, die in eine schwefelsaure Lösung mit pH = 0 tauchen.

- Skizzieren Sie den Aufbau der Brennstoffzelle und formulieren Sie die Teilreaktionen an Anode und Kathode. (5)
- Berechnen Sie die Zellspannung anhand der Tabelle. (2)

Lösung

Teil 1 (5)



Teil 2 (10)

$$\text{a) } 2 \text{ g Butansäure liefern } Q = (m \cdot c + C) \cdot \Delta T = (1000 \text{ g} \cdot 4,19 \text{ J/g} \cdot \text{K} + 380 \text{ J/K}) \cdot 10,1 \text{ K} = 46,16 \text{ kJ} \quad (2)$$

$$\Rightarrow 1 \text{ mol} = 88 \text{ g Butansäure liefern } 44 \cdot 46,16 \text{ kJ} = 2030,9 \text{ kJ} \Rightarrow \Delta H^0 = -2030,9 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

$$\text{b) Kalorimeter mit kaltem Wasser auf } T_{\text{Kvorher}} \text{ temperieren.} \quad (0,5)$$

$$\text{Heißes Wasser der Masse } m \text{ und Temperatur } T_{\text{wvorher}} \text{ einfüllen} \quad (0,5)$$

$$\text{Warten, bis sich die Temperatur } T_{\text{Knachher}} = T_{\text{Wnachher}} \text{ nicht mehr ändert} \quad (0,5)$$

$$\text{vom Wasser abgegebene Wärme } Q_{\text{W}} = m \cdot c \cdot (T_{\text{Wnachher}} - T_{\text{wvorher}}) \quad (0,5)$$

$$\text{vom Kalorimeter aufgenommene Wärme } Q_{\text{K}} = C \cdot (T_{\text{Knachher}} - T_{\text{Kvorher}}) \quad (0,5)$$

$$\text{Wegen } Q_{\text{W}} = Q_{\text{K}} \text{ folgt } C = m \cdot c \cdot \frac{T_{\text{Wnachher}} - T_{\text{wvorher}}}{T_{\text{Knachher}} - T_{\text{Kvorher}}} \quad (0,5)$$

$$\text{c) } \Delta H^0 = 4 \cdot \Delta H^0_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}) + 4 \cdot \Delta H^0_{\text{f}}(\text{CO}_2) - 1 \cdot \Delta H^0_{\text{f}}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) - 5 \cdot \Delta H^0_{\text{f}}(\text{O}_2) \quad (1)$$

$$= (-4 \cdot 286 - 4 \cdot 395 + 539) \text{ kJ/mol} = -2185 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

- d) Das Verbrennungskalorimeter ist in der Regel ein offenes System, dem kalte Luft zugeführt wird und noch warme Verbrennungsgase entnommen werden. Ein gewisser Wärmeverlust ist daher praktisch kaum zu verhindern! (2)

Teil 3 (8)

- a) Aus einem flüssig vorliegenden Molekül Butansäure und 5 gasförmig vorliegenden Molekülen Sauerstoff werden 4 flüssig vorliegende Moleküle Wasser und 4 gasförmig vorliegende Moleküle Kohlenstoffdioxid freigesetzt. Die Teilchenzahl steigt etwas, aber der Verteilungsgrad sinkt, daher wird $\Delta S < 0$ sein. (2)

$$\text{b) } \Delta S^0 = 4 \cdot S^0_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}) + 4 \cdot S^0_{\text{f}}(\text{CO}_2) - 1 \cdot S^0_{\text{f}}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) - 5 \cdot S^0_{\text{f}}(\text{O}_2) \quad (1)$$

$$= (4 \cdot 70 + 4 \cdot 214 - 222 - 5 \cdot 205) \text{ J/mol} \cdot \text{K} = -111 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (1)$$

$$\text{c) } \Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = (-2185 + 310 \cdot 0,111) \text{ kJ/mol} = -2150,6 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

- d) Vermindert sich die Temperatur T in der Gibbs-Helmholtz-Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, so nimmt ΔG ab bzw. verschiebt sich auf dem Zahlenstrahl nach links zu „negativeren“ Werten hin. Der Betrag $|\Delta G|$ wird daher größer. (2)

Teil 4 (7)

$$\text{a) Anode: H}_2 \text{ wird oxidiert: } 2 \text{H}_2 + \rightarrow 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \quad (2)$$

$$\text{Kathode: O}_2 \text{ wird reduziert: } \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

$$\text{Skizze} \quad (1)$$

$$\text{b) } U = U_{\text{H}}^0(\text{O}_2|\text{H}^+) - U_{\text{H}}^0(\text{H}^+|\text{H}_2) = 1,23 \text{ V} - 0 \text{ V} = 1,23 \text{ V} \quad (2)$$

Zersetzung von Ammoniumchlorid (20)

10 g festes Ammoniumchlorid NH_4Cl zersetzen sich bei 600°C in Chlorwasserstoffgas und Ammoniakgas.

- Formulieren Sie die Reaktionsgleichung, nennen sie den Reaktionstyp und begründen Sie. (2)
- Geben Sie anhand der Reaktionsbedingungen eine begründete Einschätzung des Vorzeichens der Reaktionsentropie ΔS ab (2)
- Geben Sie anhand der Reaktionsbedingungen eine begründete Einschätzung des Vorzeichens der Reaktionsenthalpie ΔH ab. (2)
- Berechnen Sie die Änderung der freien Enthalpie ΔG . (2)
- Bei welchen Temperaturen läuft die Reaktion spontan ab? (2)
- In welche Richtung verschiebt sich das Gleichgewicht, wenn der Versuch in einem oben offenen Gefäß durchgeführt wird? (Begründung!) (2)
- Wie viel Liter Chlorwasserstoff und Ammoniak entstehen bei der Reaktion im offenen Gefäß? (2)
- Die beiden Gase reagieren bei Abkühlung sofort wieder zu Ammoniumchlorid. Beschreiben Sie eine physikalische oder chemische Methode zur Trennung der beiden Gase. (4)
- Das Chlorwasserstoffgas wird in 1 Liter Wasser geleitet. Welchen pH-Wert hat die dadurch hergestellte Lösung? (2)

Lösung

- $\text{NH}_4^+ \text{Cl}^- (\text{fest}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ (Säure-Base-Reaktion, da Protonenübergang) (2)
Säure 1 Base 2 Base 1 Säure 2
- Da die Produkte gasförmig sind und das Edukt ein fester Stoff ist, muß $\Delta S > 0$ sein. (2)
- Da Wärme aufgenommen wird, ist die Reaktion endotherm mit $\Delta H > 0$. (2)
- Mit $\Delta H = +176 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S = +229 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ erhält man $\Delta G = \Delta H - T\cdot\Delta S = -23,9 \text{ kJ/mol}$. (2)
- $\Delta G < 0$ für $T > 768 \text{ K} = 495^\circ\text{C}$ (2)
- Da die entstehenden Gase entweichen, kann sich kein Gleichgewicht einstellen und der Feststoff wird vollständig zersetzt! (2)
- 1 mol NH_4Cl (fest) \rightarrow 1 mol $\text{NH}_3(\text{g})$ + 1 mol $\text{HCl}(\text{g})$
53,5 g NH_4Cl \rightarrow 22,4 l NH_3 + 22,4 l HCl
10 g NH_4Cl \rightarrow 4,23 l NH_3 + 4,23 l HCl (2)
- Physikalisch: Da HCl eine viel größere Molmasse und damit auch eine höhere Dichte als NH_3 besitzt, können die Gase durch Zentrifugation getrennt werden.
Chemisch: HCl ist eine starke Säure und NH_3 eine schwache Base. Durch Zugabe einer stärkeren Base, z.B. festem NaOH in Konkurrenz zu NH_3 würde HCl bevorzugt mit der stärkeren Base NaOH zu NaCl und Wasser reagieren und auf diese Weise entfernt werden.
- 4,23 l HCl = 0,187 mol HCl reagieren mit Wasser zu 0,187 mol H_3O^+
 $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,187 \text{ mol/L}$
 $\Rightarrow \text{pH} = -\log 0,187 = 0,73$. (2)

Elektrolyse

Eine wässrige Kupfer-II-chlorid-Lösung wird elektrolysiert.

- Beschreibe diesen Vorgang durch eine beschriftete Skizze.
- Welche Stoffe entstehen an den beiden Polen?
- Formuliere die Gleichungen für die Vorgänge am Pluspol und am Minuspol sowie für die Gesamtreaktion. (3)
- Ordne die Begriffe Oxidation und Reduktion den beiden Teilreaktionen zu.
- Gib die Bindungsart aller beteiligten Stoffe an.
- Beschreibe die Struktur aller beteiligten Stoffe (Strukturformel, Zeichnung bzw. Stichworte genügen!) (3)
- Beschreibe jeweils die Kräfte, die die Teilchen der beteiligten Stoffe im festen Zustand zusammenhalten. (3)
- Welcher der beteiligten Stoffe hat den höchsten Siedepunkt?
- Steigt die Entropie bei dieser Elektrolyse an oder nimmt sie ab? Begründe. (2)
- Läuft die Elektrolyse bei 80°C leichter oder schwerfälliger ab als bei Raumtemperatur? Begründe mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung.
- Ein Mol eines beliebigen Gases nehmen bei 1 bar und 20°C ein Volumen von 24 l ein. Wieviel Liter Chlorgas erhält man, wenn 5 g Kupfer abgeschieden sind? (3)

Energetik

Die obige Elektrolyse ist endotherm mit $\Delta H = +102 \text{ kJ/mol}$. Die Elektrode, an der sich die 5 g Kupfer abgeschieden haben, wird kurz erhitzt und in den Zylinder gesteckt, in dem das an der anderen Elektrode entstandene Chlorgas aufgefangen wurde.

- Stelle die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Kupfer mit Chlor auf und gib die molare Reaktionsenthalpie an. (2)
- Warum muss die verkupferte Elektrode erhitzt werden, ehe die Reaktion stattfinden kann?
- Der Zylinder dient als Heizung für ein Aquarium, in dem sich 5 Liter Wasser und ein 50 g schwerer Goldfisch befinden. Um wie viel Grad erwärmen sich das Wasser und der Goldfisch (Fische sind wechselwarme Tiere!) wenn man für beide einen spezifische Wärmekapazität von $c = 4,2 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ annimmt? (3)

Kontaktverfahren (10)

Ein kritischer Schritt bei der Herstellung von Schwefelsäure H_2SO_4 besteht in der Oxidation von Schwefeldioxid mit Luftsauerstoff zu Schwefeltrioxid. Mit steigender Temperatur nimmt zwar die Geschwindigkeit zu, mit der sich das Gleichgewicht einstellt (\Rightarrow Reaktionszeit), aber die Gleichgewichtskonstante (\Rightarrow Ausbeute) nimmt ab. Um die Leistung (Ausbeute pro Zeit) zu optimieren, hält man die Temperatur relativ niedrig bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ und verwendet dafür einen Katalysator (Vanadiumpentoxid V_2O_5).

- Berechne die freie Reaktionsenthalpie ΔG und die Gleichgewichtskonstante K für gasförmige Edukte und Produkte bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Die allgemeine Gaskonstante ist $R = 8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. (4)
- In den Kontaktofen werden SO_2 und O_2 im Verhältnis 2 : 1 eingeleitet. Wie groß muss K sein, wenn mindestens 90 % Umsatz erzielt werden sollen? (4)
- Welche Reaktionstemperatur darf für mindestens 90 % Umsatz nicht überschritten werden? (2)

Lösung

a) $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$ mit $\Delta H = -198 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S = -187 \text{ J/K}\cdot\text{mol} \Rightarrow \Delta G = -34,8 \text{ kJ/mol}$ für $T = 873 \text{ K}$ und $K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = 121,1$ (4)

b) $2x \text{SO}_2 + x \text{O}_2 \rightleftharpoons 2x \text{SO}_3$ mit $x = 0,9 \Rightarrow K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{3-x}\right)^2}{\left(\frac{2-2x}{3-x}\right)^2 \cdot \frac{1-x}{3-x}} = 1701$ (4)

c) $\Delta H - T \cdot \Delta S = -RT \ln K \Leftrightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S - R \cdot \ln K} = 795,8 \text{ K} = 522,6 \text{ }^\circ\text{C}$ (2)

Haber-Bosch-Verfahren

Bei der Herstellung von Ammoniak NH_3 ist die Temperatur ein wichtiger Reaktionsparameter für die Leistung der Anlage. Mit steigender Temperatur nimmt zwar die Geschwindigkeit zu, mit der sich das Gleichgewicht einstellt (\Rightarrow Reaktionszeit), aber die Gleichgewichtskonstante (\Rightarrow Ausbeute) nimmt ab. Um die Leistung (Ausbeute pro Zeit) zu optimieren, hält man die Temperatur relativ hoch bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ und verwendet außerdem einen Katalysator (Eisen).

- Berechnen Sie die freie Reaktionsenthalpie ΔG und die Gleichgewichtskonstante K für gasförmige Edukte und Produkte bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Die allgemeine Gaskonstante ist $R = 8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$.
- Im Haber-Bosch-Verfahren erreicht man durch Änderung eines weiteren Reaktionsparameters $K \approx 0,6$. Um welchen Reaktionsparameters (Reaktionsbedingung) handelt es sich?
- In den Syntheseföfen werden N_2 und H_2 im Verhältnis 3 : 1 eingeleitet. Wie groß muss K bei Normaldruck sein, wenn mindestens 90 % Umsatz erzielt werden sollen?
- Welche Reaktionstemperatur darf für mindestens 90 % Umsatz bei Normaldruck nicht überschritten werden?

Lösung

- a) $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ mit $\Delta H = -92 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S = -199 \text{ J/K}\cdot\text{mol} \Rightarrow \Delta G = 61,8 \text{ kJ/mol}$ für $T = 773 \text{ K}$ und $K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = 0,000\ 066$.
- b) Druckerhöhung auf ca. 200 bar.
- c) $x \text{N}_2 + 3x \text{H}_2 \rightleftharpoons 2x \text{NH}_3$ mit $x = 0,9 \Rightarrow K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{\left(\frac{2x}{4-2x}\right)^2}{\frac{1-x}{4-2x} \cdot \left(\frac{3-3x}{4-2x}\right)^3} = 5808$
- d) $\Delta H - T \cdot \Delta S = -RT \ln K \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S - R \cdot \ln K} = 339,5 \text{ K} = 66,3 \text{ }^\circ\text{C}$

Aufgabe 19: Hochofen

- a) Im unteren Teil eines Hochofens reagiert der Koks zunächst mit der eingeblasenen Luft zu Kohlenstoffdioxid. Dadurch wird der untere Teil auf ca. 2000 °C erwärmt, so dass Eisen, Eisenerz und Schlacke schmelzen. Wie viel Tonnen Koks werden benötigt, um eine Tonne Dieisentrioxid (Eisenerz) Fe_2O_3 (spezifische Wärmekapazität $c = 0,6 \text{ J/g}\cdot\text{K}$) von der Umgebungstemperatur 25 °C auf die Schmelztemperatur von 1565 °C zu bringen und dann zu Schmelzen? Die molare Schmelzenthalpie von Dieisentrioxid Fe_2O_3 ist $\Delta H_{s \rightarrow l} = 114 \text{ kJ/mol}$
- b) Nennen Sie zwei Gründe, warum der tatsächliche Koksbedarf von ca. 0,5 t Koks pro Tonne Eisen ca. 10 mal so groß ist wie der in a) berechnete Wert.
- c) Das Kohlenstoffdioxid setzt sich bei diesen Temperaturen mit weiterem Koks zu Kohlenstoffmonoxid um. (**Boudouard-Gleichgewicht**) Berechne die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion bei 800 °C. Wie viel Prozent des Kohlenstoffdioxids werden bei dieser Temperatur zu CO umgesetzt? Hinweis: Der Feststoff Koks wird im MWG mit der Konzentration 1 eingesetzt. Die allgemeine Gaskonstante ist $R = 8,31 \text{ J/g}\cdot\text{K}$.
- d) Das in den unteren heißen Schichten gebildete CO steigt auf und kann erst in den oberen kühleren Schichten Dieisentrioxid Fe_2O_3 zu Eisen Fe reduzieren (**indirekte Reduktion**). Unter welchen Bedingungen ist diese Reaktion exergonisch? Beachte, dass Fe und Fe_2O_3 im Hochofen **flüssig** vorliegen. Die Schmelzentropien sind $\Delta S_{s \rightarrow l} = 10 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ für Eisen und $\Delta S_{s \rightarrow l} = 73 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ für Dieisentrioxid Fe_2O_3 . Die Schmelzenthalpien sind $\Delta H_{s \rightarrow l} = 14 \text{ kJ/mol}$ für Eisen und $\Delta H_{s \rightarrow l} = 114 \text{ kJ/mol}$ für Dieisentrioxid Fe_2O_3
- e) Der von oben zugegebene Koks dagegen muss erst in die unteren heißen Schichten sinken, um seinerseits Dieisentrioxid Fe_2O_3 zu Eisen Fe reduzieren zu können (**direkte Reduktion**). Bei welchen Temperaturen wird diese Reaktion exergonisch?

Lösung

- a) Benötigte Wärme $Q = c \cdot m \cdot \Delta T + m \cdot \frac{\Delta H_{s \rightarrow l}}{M} = 924\ 000 \text{ kJ} + 712\ 500 \text{ kJ} = 1\ 636\ 500 \text{ kJ}$. $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2$
(g) liefert $\Delta H = -395 \text{ kJ/mol}$ bzw. $-32,9 \text{ kJ/g}$ Koks \Rightarrow Es werden $\frac{1\ 636\ 000 \text{ kJ}}{32,9 \text{ kJ/g}} \approx 49,7 \text{ kg}$ Koks benötigt.
- b) Hochöfen sind **nicht wärmeisoliert**, sondern werden im Gegenteil aufwendig mit Wasser gekühlt. Außerdem sind in der Rechnung aus a) die beträchtliche Schmelzwärme und die höheren Schmelzpunkte der **Schlacke** nicht berücksichtigt!
- c) $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$ mit $\Delta H = +173 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S = +176 \text{ J/K}\cdot\text{mol} \Rightarrow \Delta G = -15,8 \text{ kJ/mol}$ für $T = 1073 \text{ K}$ und $K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = 5,91$. Mit $x \text{CO}_2(\text{g}) + x \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2x \text{CO}(\text{g})$ ergibt sich $5,91 = \frac{\left(\frac{2x}{1+x}\right)^2}{\left(\frac{1-x}{1+x}\right)} \Leftrightarrow$
 $5,91(1-x^2) = 4x^2 \Leftrightarrow x = \pm 0,77$. Es werden also 77 % umgesetzt.
- d) $3 \text{CO}(\text{g}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{l}) \rightleftharpoons 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{Fe}(\text{l})$ mit $\Delta H = -114 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S = -38 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \Rightarrow \Delta G < 0$ für $T < 3000 \text{ K} = 2727^\circ\text{C}$. Bei dieser Temperatur ist die $\Delta G = 0$ und die Gleichgewichtskonstante $K = 1$. Für eine ausreichende Ausbeute muß die Temperatur aber noch deutlich geringer sein.
- e) $3 \text{C}(\text{s}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 3 \text{CO}(\text{g}) + 2 \text{Fe}(\text{s})$ mit $\Delta H = +405 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta S = +538 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \Rightarrow \Delta G < 0$ für $T < 753 \text{ K} = 480^\circ\text{C}$. Da Eisen erst bei 1536°C und Dieisentrioxid erst bei 1565°C schmelzen, ist die tatsächliche Mindesttemperatur 1565°C !

Ozon

Ozon O_3 ist ein giftiges charakteristisch riechendes Gas, das bei hohen Temperaturen und Drücken in den unteren Luftschichten bei z.B. Schweißarbeiten, im Verbrennungsmotor und vor allem bei atmosphärischen Entladungen in geringen Mengen aus Luftsauerstoff O_2 gebildet wird. Ozon ist bei Standardbedingungen instabil, zerfällt jedoch in der Atmosphäre extrem langsam, so dass ein bedeutender Teil in die Stratosphäre aufsteigen und dort positiv als UV-Schutz wirken kann. Leider wird die Zersetzung des Ozons durch „Ozonkiller“ wie z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe katalysiert.

- a) Berechne die Gleichgewichtskonstante für die Ozonbildung bei 5000 °C (atmosphärische Entladung) und bei 25 °C (Atmosphäre) unter Normaldruck. Die allgemeine Gaskonstante ist $R = 8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
- b) Erkläre, warum die Gleichgewichtskonstante bei erhöhten Drücken (Blitz und Donner!) anwächst.
- c) Wie viel mol Ozon würden aus 3 mol Sauerstoff O_2 in einer atmosphärischen Entladung bei 5000 °C unter Normaldruck gebildet werden?