

Inhalt von Kapitel 2

2. Chemische Stoffumwandlungen

2.1 Massenbilanz bei chemischen Stoffumwandlungen

2.2 Energiebilanz bei chemischen Stoffumwandlungen

2.2.1 Energiebilanz

2.2.2 Die Bildungsenthalpie als Referenzenthalpie

2.2.3 Die Adiabate Verbrennungstemperatur

2.2.4 Der Heizwert

2.3 Entropiebilanz bei chemischen Stoffumwandlungen, Irreversibilität der Verbrennung

2. Chemische Stoffumwandlungen

2.1 Massenbilanz bei chemischen Stoffumwandlungen

Mengenbilanzen in [Bruttoreaktionen](#)

Bruttoreaktionen beschreiben die Mengenverhältnisse in Molen beim Umsatz von Edukten zu Produkten.

Beispiel Stickstoffdioxid-Bildung: $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{O}_2 = \text{NO}_2$

Edukte: N_2 und O_2 Produkt: NO_2

$\frac{1}{2}$ mol N_2 mit 1 mol O_2 ergeben 1 mol NO_2

Bruttoreaktionen \neq tatsächlicher Ablauf chemischer Reaktionen

In Wirklichkeit interagieren die Moleküle N_2 und O_2 nicht direkt miteinander.

Wichtige Prozesse in **Reaktionsmechanismen**:

- Bildung von Radikalen, Index^o
- Bildung von Zwischenprodukten mit anderen chemischen Elementen
- Reaktionen laufen vorwärts und rückwärts ab
- Beteiligung von Stoßpartnern M

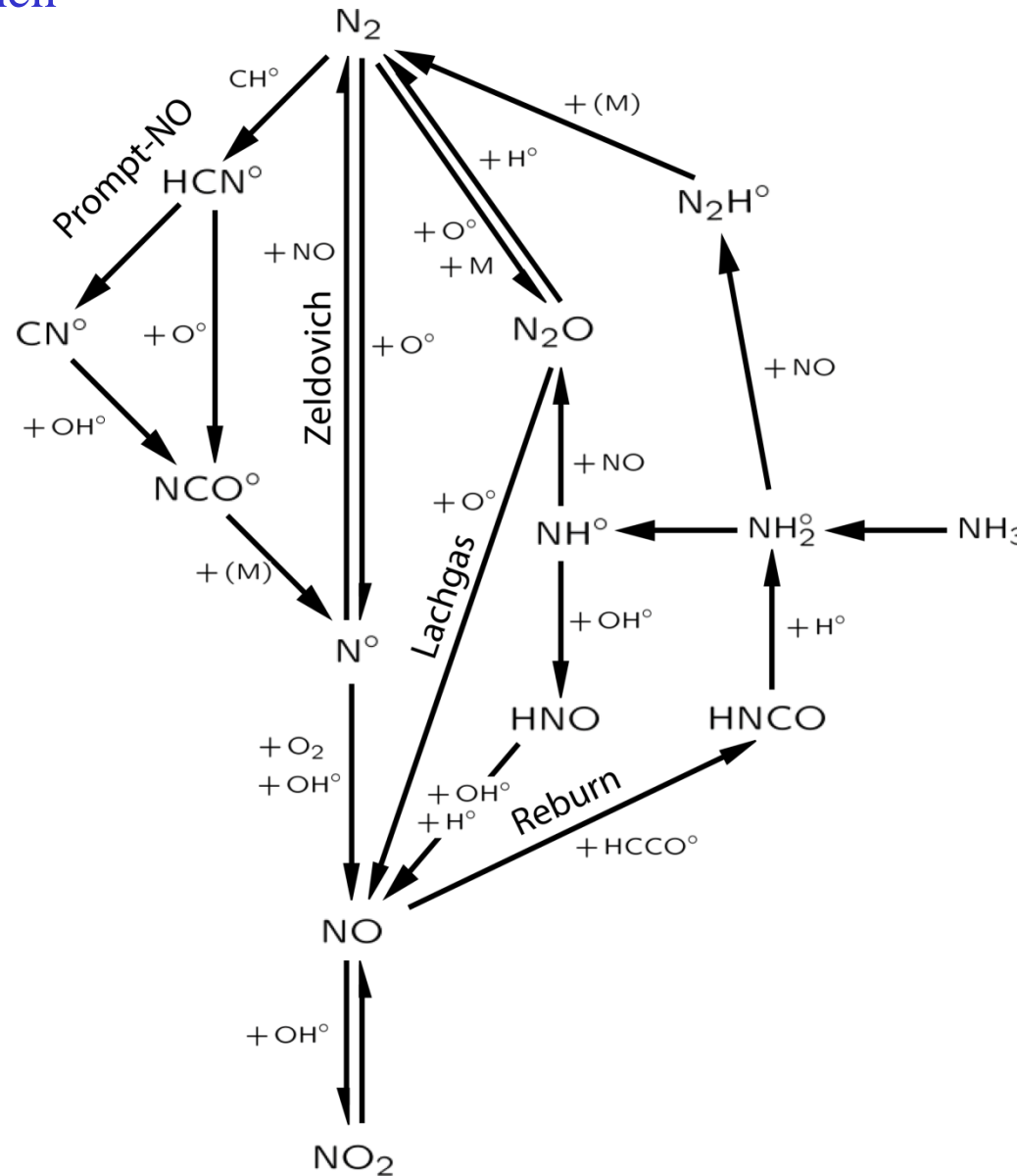
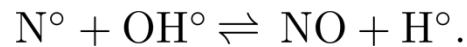
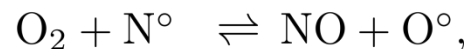
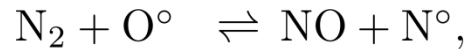
Details werden durch **Elementarreaktionen** und deren **Reaktionsgeschwindigkeiten** beschrieben.

Beispiel:

Reaktionsmechanismus zur Stickoxid-Bildung bei Verbrennungsvorgängen von Kohlenwasserstoffen in Luft.

Ein spezieller Pfad:

Zeldovich-Mechanismus



Reaktionsmechanismen sind Gegenstand der chemischen Kinetik.

Die Thermodynamik dieser Vorlesung betrachtet nur Gleichgewichtszustände, nicht den zeitlichen Ablauf von Reaktionen.

Dazu reichen die Bruttoreaktionen, bei denen alle Zwischenschritte von Reaktionsmechanismen ausgeblendet werden.

Grundlage zur Erstellung von Bruttoreaktionen:

Die chemischen Elemente bleiben bei der Reaktion erhalten! *)

*) Dies unterscheidet chemische Reaktionen grundsätzlich von Kernreaktionen.

Beispiel:

In der Bruttoreaktion



treten die **chemischen Elemente**, hier N und O, auf.

Daraus ergeben sich als Mengenangabe die **stöchiometrische Koeffizienten**.

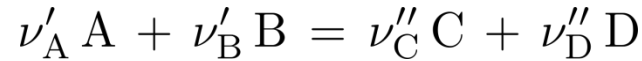
In $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{O}_2 = \text{NO}_2$ treten die stöchiometrischen Koeffizienten $\frac{1}{2}$ und 1 auf.

Das Beispiel zeigt, dass die Teilchenzahl der Edukte, hier $\frac{3}{2}$ Mol, und die Teilchenzahl der Produkte, hier 1 Mol, verschieden sein können.

Anders als die Zahl der Elemente bleiben die Teilchenzahlen also nicht erhalten!

• Verallgemeinerte Nomenklatur, Vereinfachung der Notation

Bruttoreaktion:



Stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte: Bezeichnung ν'

Stöchiometrischen Koeffizienten der Produkte: Bezeichnung ν''

Definition und Vorzeichenkonvention: $\nu = \nu'' - \nu'$

\Rightarrow Edukte: $\nu = -\nu' < 0$

\Rightarrow Produkte: $\nu = +\nu'' > 0$

\Rightarrow Bruttoreaktion:

$$\nu_A A + \nu_B B + \nu_C C + \nu_D D = 0 \quad \text{bzw.} \quad \sum_{i=1}^k \nu_i K_i = 0$$

Die Teilchenzahl bleibt bei einer chemischen Reaktion **nicht erhalten**.

Für eine Bruttoreaktion der Form

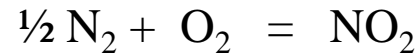


gilt deshalb im Allgemeinen:

$$\sum_i^k \nu_i \neq 0 \quad i = 1, \dots, k \quad \text{bzw.} \quad \sum_m \nu'_m \neq \sum_l \nu''_l \neq 0$$

Spezialfall der **äquimolaren** Reaktion: $\sum_{i=1}^k \nu_i = 0$ bzw. $\sum_m \nu'_m = \sum_l \nu''_l$

Beispiel: Stickoxid-Bildung



N- Erhaltung: $\nu_{\text{N}_2} = -\nu'_{\text{N}_2} = -1/2$ und $\nu_{\text{NO}_2} = +\nu''_{\text{NO}_2} = 1$

O-Erhaltung: $\nu_{\text{O}_2} = -\nu'_{\text{O}_2} = -1$ da bereits $\nu''_{\text{NO}_2} = 1$

$$\sum_{i=1}^3 = -\frac{1}{2} - 1 + 1 = -\frac{1}{2}$$

Bemerkung:

- Die Reaktion läuft nur bei hohen Temperaturen ab (zum Beispiel bei Verbrennungsvorgängen),
vergl. Kapitel über [chemisches Gleichgewicht](#).

- NO₂ ist giftig.

- Unsere Atmosphäre ist bei den gegebenen Umgebungstemperaturen glücklicherweise stabil.

Beispiel: Verbrennung von Kohlenwasserstoffen C_mH_n

Edukte: z. B. Methan^{*)} CH_4 , Ethylen (Ethen) C_2H_4 , Propan C_3H_8

Bei einem Verbrennungsvorgang wird oft angenommen, dass dieser **vollständig** abläuft.

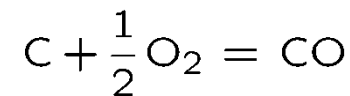
D. h.: alle beteiligten Elemente erreichen die **höchste stabile Oxidationsstufe**

hier: $H \rightarrow H_2O$, $C \rightarrow CO_2$

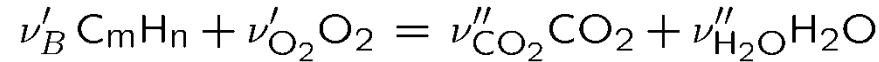
\Rightarrow Produkte der vollständigen Verbrennung: H_2O , CO_2

Gegenbeispiel für **unvollständige** Verbrennung:

Bildung von Kohlenmonoxid:



Ansatz für Bruttoreaktionsgleichung von C_mH_n bei vollständiger Verbrennung



Ermittlung der stöchiometrischen Koeffizienten:

$$\nu'_B \stackrel{!}{=} 1 \quad \rightarrow \quad \nu''_{CO_2} = m \quad \rightarrow \quad \nu''_{H_2O} = n/2 \quad \rightarrow \quad \nu'_{O_2} = m + n/4$$

Das Beispiel zeigt nochmals, dass die Molzahl der Moleküle oder chemischen Komponenten in einer chemischen Reaktion wegen Verbrauch und Bildung nicht erhalten bleibt.

Massenerhaltung der chemischen Elemente

Bei chemischen Reaktionen bleibt neben der Zahl der chemischen Elemente in guter Näherung^{*)} auch die Masse der Elemente erhalten.

Bruttoreaktionsgleichung:

⇒ Mit der **Molekularmasse M** der an der Reaktion beteiligten Moleküle kann eine **Massenbilanz der Elemente** erstellt werden.

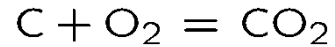
⇒ Konstanz der Gesamtmasse^{**)}

$$\sum_{i=1}^k m_i = \text{const}$$

⇒ Definition von Massenbrüchen:

$$Y_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^k m_i} \quad i = 1, \dots, k$$

Beispiel für vollständige Verbrennung von Kohlenstoff:



Die Bruttoreaktion zeigt, dass zwei Mol Edukte in ein Mol Produkt umgesetzt werden.

Molekularmassen: $M_{\text{C}} = 12,011 \text{ g/mol}$, $M_{\text{O}_2} = 31,999 \text{ g/mol}$, $M_{\text{CO}_2} = 44,010 \text{ g/mol}$

Massenumsatz:

12,011 kg C mit 31,999 kg O₂ wird zu 44,010 kg CO₂

bzw. normiert 1 kg C mit 2,664 kg O₂ wird zu 3,664 kg CO₂

Kontrolle: Gesamtmasse der Edukte = Gesamtmasse der Produkte

Die Bruttoreaktionsgleichung beschreibt auch, welche Molzahl und welche Masse Sauerstoff pro Molzahl bzw. pro Masse Brennstoff verbraucht werden.

$$\frac{dn_{\text{O}_2}}{dn_B} = \frac{\nu'_{\text{O}_2}}{\nu'_B}, \quad \frac{dm_{\text{O}_2}}{dm_B} = \frac{\nu'_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2}}{\nu'_B M_B}$$

Aus der zweiten Beziehung können wir mit den Massenbruch Y_i und der Tatsache, dass sich die Masse des Systems nicht ändert, auch

$$\frac{dm_{\text{O}_2}}{dm_B} = \frac{\nu'_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2}}{\nu'_B M_B} \quad \xrightarrow{m=\text{const}} \quad \frac{dY_{\text{O}_2}}{dY_B} = \frac{\nu'_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2}}{\nu'_B M_B}$$

schreiben.

Eine entsprechende Beziehung für die Molenbrüche X_i existiert nicht!

Die stöchiometrischen Koeffizienten in den vorstehenden Gleichungen sind stets positive Zahlen, so dass die Mengenänderungen von Produkten und Edukten nur untereinander verglichen werden können.

Dies kann mit der Definition $\nu_i = \nu_i'' - \nu_i'$ ohne Schwierigkeiten allgemeiner geschrieben werden.

Für jede Komponente i einer Bruttoreaktion in Bezug auf eine beliebig wählbare Komponente 1 darf geschrieben werden:

$$\frac{d n_i}{d n_1} = \frac{\nu_i}{\nu_1}, \quad \frac{d m_i}{d m_1} = \frac{\nu_i M_i}{\nu_1 M_1}, \quad \frac{d Y_i}{d Y_1} = \frac{\nu_i M_i}{\nu_1 M_1}$$

- Wahl des Brennstoff als Bezugskomponente 1
- Integration vom unverbrannten Zustand (unbrannt, Index u) bis zum Endzustand (brannt, Index b)

Ergebnis:

$$n_{i,b} - n_{i,u} = \frac{\nu_i}{\nu_B} (n_{B,b} - n_{B,u})$$

$$m_{i,b} - m_{i,u} = \frac{\nu_i M_i}{\nu_B M_B} (m_{B,b} - m_{B,u})$$

$$Y_{i,b} - Y_{i,u} = \frac{\nu_i M_i}{\nu_B M_B} (Y_{B,b} - Y_{B,u})$$

2.1.1 Vollständige Verbrennung

Wenn wir einen Brennstoff vollständig verbrennen wollen, müssen wir eine Mindestmenge Sauerstoff als Oxidator zur Verfügung stellen.

Mit dieser Mindestmenge heißt die vollständige Verbrennung **stöchiometrisch**, denn der stöchiometrische Koeffizient in der Bruttoreaktionsgleichung bestimmt diese erforderliche Mindestmenge an Sauerstoff eindeutig.

Bemerkung:

Für die Reaktion der Moleküle steht in der Realität gewöhnlich nur eine endliche Zeit zur Verfügung.

Ein Verbrennungsvorgang unter genau stöchiometrischen Bedingungen läuft deshalb nicht vollständig ab.

Für vollständige Verbrennung sollte deshalb Oxidatorüberschuss bereitgestellt werden → **mageres Gemisch**

Stöchiometrische Verbrennung, Index st

Wahl der Zusammensetzung des unverbrannten Gemisches so, dass im Endzustand Brennstoff und Sauerstoff vollständig verbrannt werden:

$$m_{O_2,b} = 0, m_{B,b} = 0, \nu''_{O_2} = \nu''_B = 0, \quad \Rightarrow \quad \nu_{O_2} = -\nu'_{O_2}, \nu_B = -\nu'_B$$

\Rightarrow Stoffmenge oder Masse an Sauerstoff bei stöchiometrischer Verbrennung

$$\frac{n_{O_2,u}}{n_{B,u}} \Big|_{st} = \frac{X_{O_2,u}}{X_{B,u}} \Big|_{st} = \frac{\nu'_{O_2}}{\nu'_B}, \quad \frac{m_{O_2,u}}{m_{B,u}} \Big|_{st} = \frac{Y_{O_2,u}}{Y_{B,u}} \Big|_{st} = \frac{\nu'_{O_2} M_{O_2}}{\nu'_B M_B},$$

Unter adiabaten Bedingungen wird so die maximale Verbrennungstemperatur erzielt. \Leftarrow Energiebilanz

Definition: Das Massenverhältnis

$$o_{min} = (m_{O_2,u} / m_{B,u})|_{st}$$

wird als **Mindestsauerstoffbedarf** bezeichnet.

Aus dem Mindestsauerstoffbedarf kann mit der stofflichen Zusammensetzung von Luft der **Mindestluftbedarf** berechnet werden.

Luftzusammensetzung (näherungsweise)

Bei Vernachlässigung von Spurengasen (z. B. Argon, CO₂)

Molenbruch O₂ in Luft: $X_{O_2,L} = 0,21$, $X_{N_2,L} = 0,79$

Massenbruch O₂ in Luft: $Y_{O_2,L} = 0,232$, $Y_{N_2,L} = 0,768$

Mindestluftbedarf (als Massenverhältnis):

$$l_{min} = \frac{m_{L,u}}{m_{B,u}} = \underbrace{\frac{m_{O_2,u}}{m_{B,u}}}_{o_{min}} \Big|_{st} \frac{1}{Y_{O_2,L}} \text{ kg Luft/kg Brennstoff}$$

Die **Luftzahl** oder das **Luftverhältnis**

$$\lambda = \frac{l}{l_{min}}$$

bezeichnet das Verhältnis der zur Verfügung gestellten Luftmasse zur Mindestluftmasse.

Bei stöchiometrischer Verbrennung gilt $\lambda = 1$, mager $\lambda > 1$.

Abgaszusammensetzung (Index b) bei magerer Verbrennung $\lambda > 1$

Analog zum Verbrauch des Sauerstoffs können auch die Molzahlen bzw. Massen der Produkte CO_2 und H_2O aus der Reaktionsgleichung bestimmt werden:

$$\frac{dn_{\text{CO}_2}}{\nu_{\text{CO}_2}} = \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{\nu_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{dn_B}{\nu_B} \quad \begin{array}{c} \lambda \geq 1, \\ \nu'_{\text{CO}_2} = \nu'_{\text{H}_2\text{O}} = \nu''_B = 0 \\ \rightarrow \end{array} \quad \frac{dn_{\text{CO}_2}}{\nu''_{\text{CO}_2}} = \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{\nu''_{\text{H}_2\text{O}}} = -\frac{dn_B}{\nu'_B}$$

Integration von u (n_{burnt}) nach b (n_{urnt}):

$$n_{\text{CO}_2,b} = \frac{\nu''_{\text{CO}_2}}{\nu'_B} n_{B,u}, \quad n_{\text{H}_2\text{O},b} = \frac{\nu''_{\text{H}_2\text{O}}}{\nu'_B} n_{B,u}$$

Abgaszusammensetzung (Index b) bei magerer Verbrennung $\lambda > 1$ (kont.)

Aus

$$\frac{d m_{\text{CO}_2}}{\nu''_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2}} = \frac{d m_{\text{H}_2\text{O}}}{\nu''_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}} = - \frac{d m_B}{\nu'_B M_B}$$

folgt entsprechend:

$$m_{\text{CO}_2,b} = \frac{\nu''_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2}}{\nu'_B M_B} m_{B,u}, \quad m_{\text{H}_2\text{O},b} = \frac{\nu''_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}}{\nu'_B M_B} m_{B,u}$$

Restsauerstoff bei $\lambda > 1$:

$$n_{\text{O}_2_{\text{Rest}}} = (\lambda - 1) \frac{\nu'_{\text{O}_2}}{\nu'_B} n_{B,u}, \quad m_{\text{O}_2_{\text{Rest}}} = (\lambda - 1) \frac{\nu'_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2}}{\nu'_B M_B} m_{B,u}$$

Stickstoff:

$$n_{\text{N}_2,b} = n_{\text{N}_2,u} = X_{\text{N}_2,L} \ell_m n_{B,u} = 0,79 \ell_m n_{B,u}$$

$$m_{\text{N}_2,b} = m_{\text{N}_2,u} = Y_{\text{N}_2,L} \ell m_{B,u} = 0,768 \ell m_{B,u}.$$

Dabei wird also angenommen, dass nur vernachlässigbar geringe Massenanteile Stickstoff zu NO_x oxidiert werden (vergl. Kap. Chemisches Gleichgewicht)!

Bemerkung:

Nichtsdestoweniger spielen diese geringen Mengen bei der [Schadstoffemission](#) von Verbrennungsvorgängen eine wichtige Rolle (→ Abgaskatalysator).

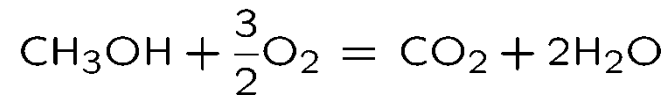
Beispiel

Methanol CH_3OH ($M = 32,043 \text{ kg/kmol}$) soll bei $\lambda = 1,2$ in Luft ($M_L = 28,85 \text{ kg/kmol}$) vollständig verbrannt werden.

Man berechne den Luftbedarf und die Abgaszusammensetzung in Massenbrüchen.

Lösung:

Bruttoreaktionsgleichung:



$$l_{\min} = \frac{3}{2} \frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{CH}_3\text{OH}}} \frac{1}{Y_{\text{O}_2,L}} = \frac{3}{2} \frac{32,00}{32,043} \frac{1}{0,232} = 6,429 \text{ kg Luft /kg CH}_3\text{OH}$$

$$l = \lambda l_{\min} = 1,2 l_{\min} = 7,715 \text{ kg Luft /kg CH}_3\text{OH}$$

Gesamtmasse

$$\frac{m_B + m_L}{m_B} = 1 + \ell = 8,715$$

Abgaszusammensetzung für $m_{B,u}=1$ kg Brennstoff:

$$m_{\text{CO}_2,b} = \frac{\nu_{\text{CO}_2}}{\nu_B} \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_B} m_{B,u} = \frac{1}{1} \frac{44,01}{32,043} \text{ kg} = 1,373 \text{ kg} \quad Y_{\text{CO}_2,b} = \frac{1,373}{8,715} = 0,158$$

$$m_{\text{H}_2\text{O},b} = \frac{\nu_{\text{H}_2\text{O}}}{\nu_B} \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_B} m_{B,u} = \frac{2}{1} \frac{18,016}{32,043} \text{ kg} = 1,124 \text{ kg} \quad Y_{\text{H}_2\text{O},b} = \frac{1,124}{8,715} = 0,129$$

$$m_{\text{O}_2,b} = (\lambda - 1) \frac{\nu_{\text{O}_2}}{\nu_B} \frac{M_{\text{O}_2}}{M_B} m_{B,u} = 0,2 \frac{3}{2} \frac{32,0}{32,043} \text{ kg} = 1,300 \text{ kg} \quad Y_{\text{O}_2,b} = \frac{0,3}{8,715} = 0,034$$

$$m_{\text{N}_2,b} = Y_{\text{N}_2,L} \ell m_{B,u} = 0,7687 \cdot 7,715 \text{ kg} = 5,925 \text{ kg} \quad Y_{\text{N}_2,b} = \frac{5,925}{8,715} = 0,68$$

Gesamtmasse ändert sich nicht: $\sum_i \frac{m_{i,b}}{m_{B,u}} = 8,715, \quad \sum_i Y_i = 1$

Elementaranalyse

Bei Brennstoffgemischen (z. B. Heizöl, Kohle) werden die Elementaranteile von C, H, (als H₂) und O (als O₂) in Massenanteilen des Brennstoffs angegeben.

Zum Beispiel:

$$\frac{m_{C,u}}{m_{B,u}} = 0,8, \quad \frac{m_{H_2,u}}{m_{B,u}} = 0,18, \quad \frac{m_{O_2,u}}{m_{B,u}} = 0,02$$

Elementenerhaltung führt bei magerer Verbrennung $\lambda \geq 1$ auf die Massenanteile im Abgas

$$\frac{m_{CO_2,b}}{m_{B,u}} = \frac{M_{CO_2}}{M_C} \frac{m_{C,u}}{m_{B,u}}, \quad \frac{m_{H_2O,b}}{m_{B,u}} = \frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}} \frac{m_{H_2,u}}{m_{B,u}}$$

Der Mindestsauerstoffbedarf zur Bildung von CO₂ und H₂O ist

$$\frac{m_{O_2,u}}{m_{B,u}} \Big|_{st} = \frac{M_{O_2}}{M_{CO_2}} \frac{m_{CO_2,b}}{m_{B,u}} + \frac{1}{2} \frac{M_{O_2}}{M_{H_2O}} \frac{m_{H_2O,b}}{m_{B,u}} - \frac{m_{O_2,u}}{m_{B,u}}$$

Beispiel: Steinkohleverbrennung (siehe Übung)

Elementaranalyse des Brennstoffes

$$\text{Kohlenstoff: } \frac{m_{C,u}}{m_{B,u}} = 0,831 \quad , \quad \text{Wasserstoff: } \frac{m_{H_2,u}}{m_{B,u}} = 0,054$$

$$\text{Sauerstoff: } \frac{m_{O_2,u}}{m_{B,u}} = 0,09 \quad , \quad \text{Stickstoff: } \frac{m_{N_2,u}}{m_{b,u}} = 0,016$$

$$\text{Schwefel: } \frac{m_{S,u}}{m_{B,u}} = 0,009$$

Massenumsatz:

$$0,831 \text{ kg C} + 0,054 \text{ kg H}_2 + 0,009 \text{ kg S} + 0,09 \text{ kg O}_2 + 0,016 \text{ kg N}_2 +$$

$$\left(0,831 \frac{M_{O_2}}{M_C} + 0,054 \frac{1}{2} \frac{M_{O_2}}{M_{H_2}} + 0,009 \frac{M_{O_2}}{M_S} - 0,09 \right) \text{ kg O}_2 =$$

$$0,831 \frac{M_{CO_2}}{M_C} \text{ kg CO}_2 + 0,054 \frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}} \text{ kg H}_2\text{O} + 0,009 \frac{M_{SO_2}}{M_S} \text{ kg SO}_2 + 0,016 \text{ kg N}_2$$

Mindestsauerstoffbedarf o_{min} :

$$o_{min} = \frac{m_{O_2,u}}{m_{B,u}} = (2,214 + 0,429 + 0,009 - 0,09) \frac{\text{kg O}_2}{\text{kg Kohle}} = 2,562 \frac{\text{kg O}_2}{\text{kg Kohle}}$$

Mindestluftbedarf:

$$\ell_{min} = \frac{m_{O_2,u}}{m_{B,u}} \frac{1}{Y_{O_2,L}} = 2,562 \frac{\text{kg O}_2}{\text{kg Kohle}} \frac{1}{0,232} = 11,04 \text{ kg Luft /kg Kohle}$$

Verbrennung bei $\lambda = 1,3$: Luftbedarf: $\ell = 14,36 \text{ kg Luft/kg Kohle}$

Pro kg Kohle enthält der Brennstoff zusätzlich noch 0,1 kg Asche und 0,05 kg Wasser.

Der Massenumsatz ist daher

$$\begin{aligned} &1 \text{ kg Kohle} + 0,1 \text{ kg Asche} + 0,05 \text{ kg H}_2\text{O} + 14,36 \text{ kg Luft} \Rightarrow \\ &3,045 \text{ kg CO}_2 + (0,483 + 0,05) \text{ kg H}_2\text{O} + 0,018 \text{ kg SO}_2 \\ &+ (0,016 + \ell Y_{N_2,L}) \text{ kg N}_2 + 0,3 \cdot 2,562 \text{ kg O}_2 + 0,1 \text{ kg Asche} \end{aligned}$$