

Chemische Thermodynamik

Kapitel 5: Thermochemie

25. Oktober 2019

Gliederung

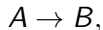
- 1 Die Enthalpie
 - Reaktionsenthalpie
 - Standardbildungsenthalpie

- 2 Messung von Reaktionsenthalpien

Marcus Elstner
Institut für Physikalische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie
Wintersemester 2018/2019

Vorlesung Physikalische Chemie I(A)

Betrachten wir eine Stoffumwandlung



passieren auf thermodynamischer Ebene zwei Dinge.

- Es wird Wärme aufgenommen oder abgegeben, und
- es gibt eine Volumenänderung, da A und B unterschiedliche Volumina einnehmen können. Wenn die Reaktion nicht in einem Druckbehälter stattfindet, sondern bei Umgebungsdruck, wird damit Volumenarbeit geleistet.

Das Volumen des Systems dehnt sich gegen den Umgebungsdruck aus, oder kontrahiert. Dabei wird die Arbeit $p\Delta V$ an die Umgebung abgegeben oder von ihr aufgenommen. Für diese **isobaren Prozesse** wurde die Enthalpie H eingeführt, die daher für chemische Reaktionen besonders relevant ist.

In Kap. 4 haben wir für die Isobare eine neue Zustandsfunktion

$$H = U + p \cdot V, \quad (1)$$

die **Enthalpie**, eingeführt, für die gilt:

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(p \cdot V) = dU + p dV + V dp \\ &= \delta Q - p dV + p dV + V dp \\ &= \delta Q + V dp \end{aligned} \quad (2)$$

Betrachten wir einen isobaren Prozess ($dp = 0$), so gilt:

$$dH = \delta Q. \quad (3)$$

Wir teilen durch dT und erhalten damit die partielle Ableitung

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = c_p.$$

Damit können wir, analog zu U , das vollständige Differential von H bilden,

$$\begin{aligned} dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \\ &= c_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \end{aligned} \quad (4)$$

- H ändert sich mit p und T , es ist also eine Funktion $H(p, T)$.
- Die partielle Ableitung nach p werden wir später bestimmen (Kap. 9), momentan brauchen wir diese nicht, denn uns interessieren isobare Prozesse mit $dp = 0$.

Die Reaktion $A \rightarrow B$ finde bei konstantem Druck statt, dann hat das System am Anfang die Enthalpie H_A , am Ende die Enthalpie H_B . Die bei dieser Reaktion abgegebene oder aufgenommene Wärme, die **Reaktionswärme** ΔQ , ist dann nach Gl. 3 genau die Differenz der Enthalpien,

- $\Delta Q = H_B - H_A$.

Volumenarbeit

- Die Reaktionswärme ist daher durch die Enthalpiedifferenz von Edukten und Produkten gegeben, bei chemischen Reaktionen wird Wärme frei (exotherm) oder das System kühlt ab (endotherm).
- In der Enthalpieänderung ist damit schon immer die Volumenarbeit der Substanz enthalten.
- Es ist die Arbeit, die bei einer Expansion/Kompression gegen den Außendruck (z. B. $p_0 = 1 \text{ bar}$),

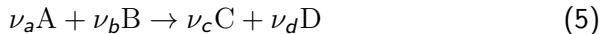
$$\Delta W = -p_0 \Delta V,$$

geleistet wird.

Referenzzustand

- Bei der Einführung der inneren Energie in Kap. 3 gab es einen Bezug auf einen Referenzzustand (p, V), es wurde kein Absolutwert definiert.
- Dies werden wir im Folgenden für die Enthalpie vorstellen.
- In der Chemie wird i.A. direkt die Enthalpie von Stoffen bestimmt, nicht die innere Energie. Diese erhält man für einen Referenzzustand, den sogenannten **Standardzustand**.
- Stoffumwandlungen können dann energetisch auf diesen Standardzustand bezogen werden.

Bisher haben wir nur Einkomponentensysteme betrachtet, d. h., wir sind von einer chemischen Spezies ausgegangen. Nun wollen wir die Thermodynamik von Reaktionen wie etwa



untersuchen. Die ν_i ($i = A, B, C, D$) sind die **stöchiometrischen Koeffizienten** der einzelnen Komponenten, deren Stoffmenge durch die **Molzahlen** n_i gegeben ist. Die **Konzentration** der Komponenten sei durch $[i]$ bezeichnet.

Was ist nun die Enthalpie einer Substanz, sagen wir von 1 Mol Wasser? Wenn wir diese Werte für alle relevanten Elemente und Moleküle hätten, könnte man die Reaktionswärmen leicht ausrechnen! Die Enthalpie einer Substanz hängt nun:

- von Druck und Temperatur ab.
- vom Aggregatzustand (fest–flüssig–gasförmig) ab.

Wenn man also den Energieinhalt (Enthalpie) der Stoffe tabellieren möchte, muss man sich auf einen **Standardzustand** einigen. Der ist festgelegt als $p = 1 \text{ bar}$ und $T = 298,15 \text{ K}$ (25°C). Die Enthalpie eines Stoffes im Standardzustand wird dann mit $H^\ominus$ bezeichnet, die **Enthalpie pro mol** mit $H_m^\ominus$.

Wichtig

Wenn wir nun die Reaktionsenthalpien berechnen wollen, müssen wir nur eine Differenz der Enthalpien der beteiligten Reaktanten und Produkte berechnen:

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{i \in \text{Produkte}} \nu_i H_{mi}^\ominus - \sum_{i \in \text{Reaktanden}} \nu_i H_{mi}^\ominus. \quad (6)$$

Dies ist die **Standardreaktionsenthalpie**.

Neben der **chemischen Umwandlung** gibt es noch die (physikalischen) Prozesse der **Phasenumwandlungen**, die eine Enthalpieänderung mit sich bringen. Wir definieren:

Wichtig

- Schmelzenthalpie (melt): $\Delta_m H$
- Verdampfungsenthalpie (vaporize): $\Delta_v H$
- Sublimationsenthalpie: $\Delta_s H$

Sie geben an, welche Energie nötig ist, um einen Stoff zu schmelzen, zu verdampfen oder zu sublimieren.

Wenn man Folgereaktionen mit (mehreren) Zwischenschritten betrachtet, kann man die Gesamtreaktionsenthalpie mit Hilfe des **Hess'schen Satzes** bestimmen.

Example

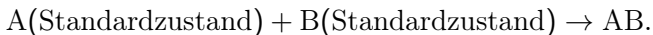


$$\Delta_r H^\ominus = H_D^\ominus - H_A^\ominus.$$

Wichtig

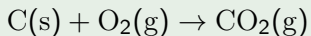
Die Gesamtenthalpiedifferenz ist die Differenz der Enthalpien der Edukte und der Produkte. Die Zwischenschritte müssen nicht betrachtet werden, da H eine Zustandsfunktion ist. Es gilt Gl 6.

Die **Standardbildungsenthalpie** $\Delta_f H^\ominus$ eines Stoffes AB ist definiert als die Reaktionsenthalpie:

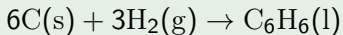


- Der **Standardzustand** der Stoffe A und B sind dann die Stoffe in den Aggregatzuständen, in denen sie unter Standardbedingungen vorliegen.
- Beispielsweise ist der Standardzustand von Wasserstoff $\text{H}_2(\text{g})$, der von Kohlenstoff $\text{C}(\text{s})$ (solid), hier in seiner stabilsten Form, dem Graphit.
- Die Standardenthalpien der Elemente in ihrem Referenzzustand werden zu null gesetzt.

Example



$$\Delta_f H^\ominus = -394 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta_f H^\ominus = +49 \text{ kJ/mol.}$$

Die $\Delta_f H^\ominus$ sind für viele Verbindungen gemessen und tabelliert, die NIST-Datenbank stellt eine Vielzahl von chemischen Informationen zur Verfügung:¹

[http : //webbook.nist.gov/chemistry/](http://webbook.nist.gov/chemistry/)

Mit Hilfe der tabellierten Werte kann nun die **Standardreaktionsenthalpie** aus den Standardbildungsenthalpien der Edukte und Produkte berechnet werden:

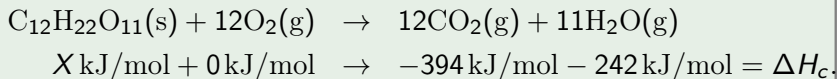
¹Gehen Sie z. B. auf ‚formular‘, um nach spezifischen Verbindungen zu suchen.

Wichtig

$$\Delta_r H^\ominus = \sum_{i \in \text{Produkte}} \nu_i \Delta H_f^\ominus - \sum_{i \in \text{Reaktanden}} \nu_i \Delta H_f^\ominus. \quad (7)$$

Die Standardbildungsenthalpie einer Substanz kann man z. B. durch Verbrennung bestimmen, indem man die Verbrennungswärme misst.

Example



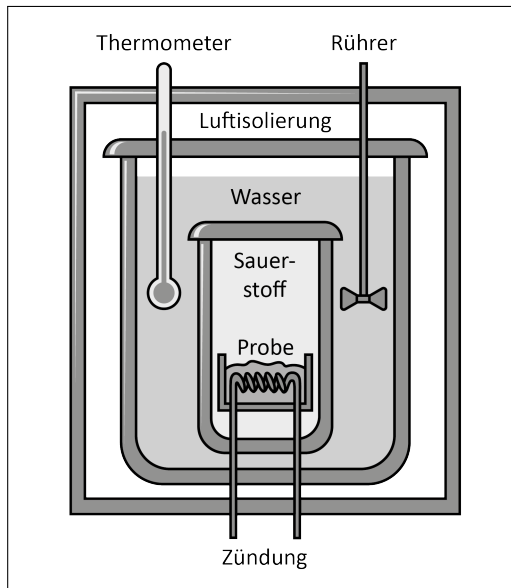


Abbildung: Bombenkalorimeter

In diesem Fall ist das Volumen konstant, d. h. die Reaktionswärme führt zu einer Temperaturerhöhung des Wassers.

$$\Delta Q = C \Delta T$$

Nun muss man die Apparatur zunächst eichen, indem man die Konstante C bestimmt. Dies kann durch eine kontrollierte Wärmezufuhr geschehen, z. B. elektrisch, indem man für eine Zeit elektrisch heizt, oder indem man eine bestimmte Menge einer Substanz verbrennt, deren Wärmeinhalt bekannt ist.

Da $V = \text{konst.}$, wird mit ΔT die Änderung der inneren Energie gemessen. Dennoch können die Reaktionswärmen zur Bestimmung der Enthalpien verwendet werden. Bei Festkörpern und Flüssigkeiten ist der pV -Term vernachlässigbar klein, bei Gasen aber nicht: Hier wird er durch das ideale Gas als $pV = nRT$ approximiert.