

Thermochemie

Energie ist die Fähigkeit, Arbeit zu leisten.

$$E_{pot} = m \cdot g \cdot h$$

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$$

Arbeit ist das Produkt aus wirkender Kraft F und Weglänge s .

$$w = F \cdot s$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Nm} = 1 \text{ kgm}^2/\text{s}^2$$

Eine wirkende **Kraft** F beschleunigt einen Körper der Masse m .

$$F = m \cdot a$$

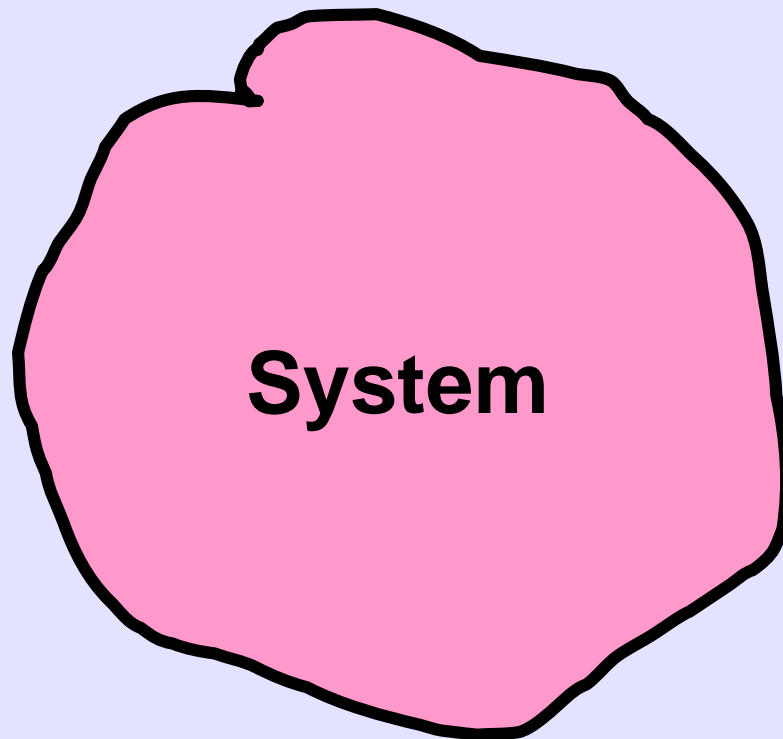
$$1 \text{ N} = 1 \text{ kgm}/\text{s}^2$$

Thermische Energie ist eine Energie, in der die ungeordnete Bewegung der Atome und Moleküle gespeichert ist.

Wärme fließt zwischen zwei Körpern, die in Kontakt miteinander sind, wenn die Temperaturen der Körper verschieden sind.

Die **Temperatur** ist ein Maß dafür, in welche Richtung der Wärmefluss erfolgt.

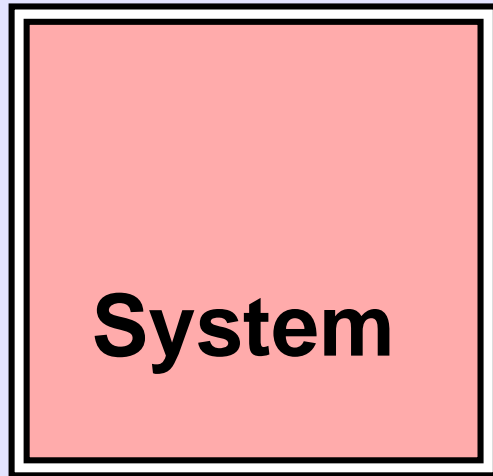
Umgebung



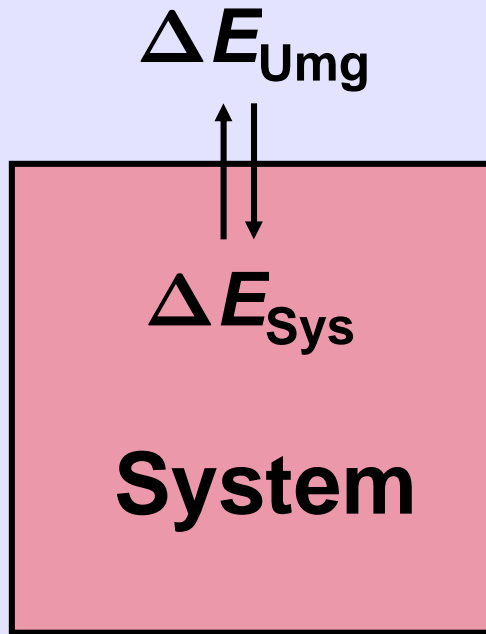
System

Universum

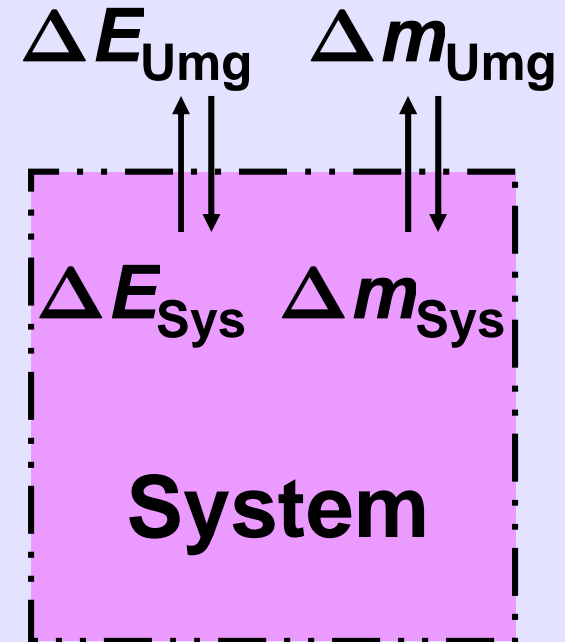
Umgebung



isoliertes
System



geschlossenes
System



offenes
System

Universum

Die Innere Energie U

U ist die Summe aller einem System innewohnenden Energien. Es ist unmöglich, diese zu berechnen.

→ U kann nicht absolut angegeben werden!

→ Differenzen in U (ΔU) können gemessen werden.

Temperaturskalen

- **Fahrenheit**

Eine bestimmte Kältemischung wurde auf 0° F gesetzt; die Temperatur des Blutes war 96° F; das ergab einen Schmelzpunkt des Eises von 32° F.

- **Réaumur**

0° R für den Schmelzpunkt des Eises; 80° R für den Siedepunkt des Wassers.

- **Celsius**

0° C für den Schmelzpunkt des Eises und 100° C für den Siedepunkt des Wassers

Formulierungen des 1. Hauptsatzes

- Die Energie im Universum (inkl. deren Masseäquivalente) ist konstant.
- Die Energie eines isolierten **Systems** ist konstant.
- Die Änderung der **Inneren Energie** eines Systems ist gleich der Summe der am System verrichteten **Arbeit** und der mit der Umgebung ausgetauschten **Wärme**.
- Es gibt kein **Perpetuum mobile** 1. Art.

Perpetuum Mobile erster Art

Idee: Eine Maschine mit Wirkungsgrad von 100% (oder grösser) würde die zu ihrem Betrieb notwendige Energie selber liefern (z.B. ein einmal in Drehung versetzter elektrischer Generator).

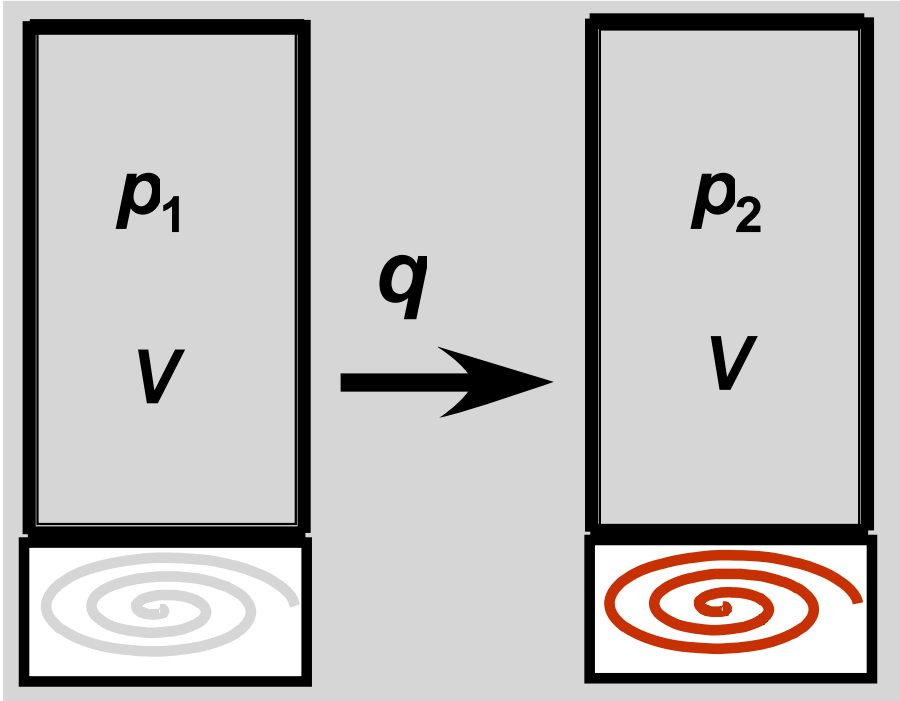
Eine solche Maschine verletzt den ersten Hauptsatz der Thermodynamik, den Energieerhaltungssatz, weil jede reale Maschine aufgrund von Reibungs- und Wärmeverlusten einen Wirkungsgrad $< 100\%$ besitzt.

Beispiele:

Ein Wasserrad pumpt Wasser nach oben. Dieses fließt wieder nach unten und treibt das Wasserrad an.

Eine Akkumulator bringt eine Lampe zum Leuchten. Das Licht wird in einem Photoelement aufgefangen und erzeugt elektrischen Strom, der den Akkumulator wieder auflädt.

Wärme und Arbeit



$$q = \Delta U$$

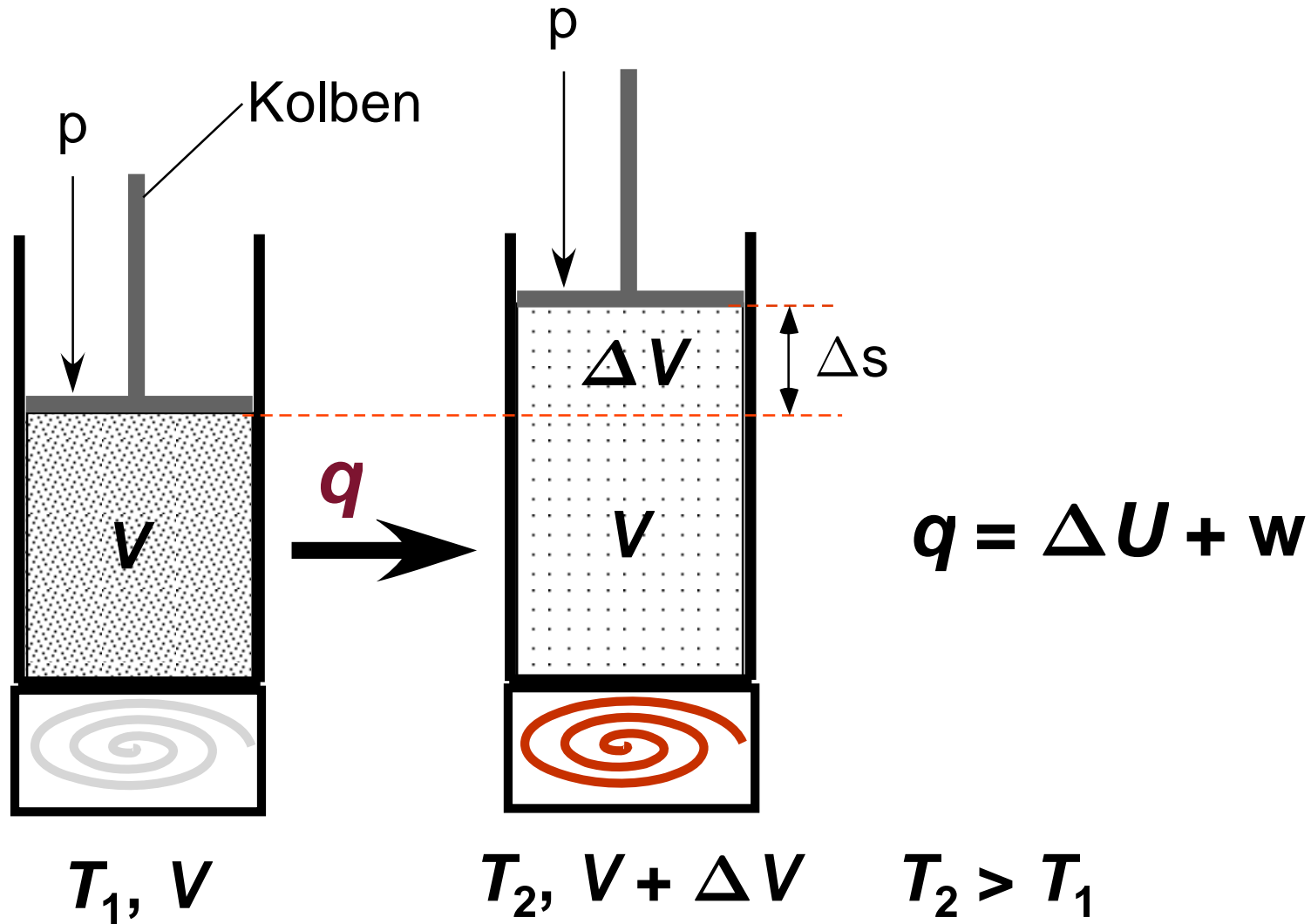
T_1, p_1

T_2, p_2

$$T_2 > T_1$$

$$p_2 > p_1$$

Wärme und Arbeit



Änderung der Inneren Energie bei konstantem Druck (isobar)

$$q = \Delta U + w = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

$$\Delta U = q - p \cdot \Delta V$$

**Wir definieren eine neue Funktion H ,
die Enthalpie:**

$$H := U + p \cdot V$$

In welchen Fällen ist die Volumenarbeit ($p \cdot V$) bei isobaren Prozessen relevant?

Die Erfahrung zeigt:

bei Gasen → relevant!

Bei isobaren Prozessen ist die mit der Umgebung ausgetauschte Wärmemenge q_p gleich der Änderung der Enthalpie H

$$q_p = H_{II} - H_I = \Delta H$$

Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ$



$$\Delta_r H^\circ = H_C + H_D - (H_A + H_B)$$

$$\Delta_r H^\circ = H_{\text{Produkte}} - H_{\text{Edukte}}$$

Problem: Absolutwerte von H sind unbekannt!

Ist deshalb die Gleichung wertlos?

Lösung des Problems:

Als Referenzpunkte wurden die Standard-Bildungsenthalpien aller elementaren Stoffe zu 0 J definiert.

$$\Delta_f H^\circ (\text{elementare Substanz, Referenzzustand}) = 0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Referenzzustand in der Regel: $T = 298 \text{ K}$, $p = 1 \text{ bar}$

Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H^\circ$

Die Standardbildungsenthalpien der Elemente und der homonuklearen zweiatomigen Gase werden gleich null gesetzt.

Die Reaktionsenthalpie ist dann gleich der Standardbildungsenthalpie eines Stoffes, wenn unter Standardbedingungen der Stoff ausschließlich aus diesen Elementen hergestellt wird.

Stoffe	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)	Reaktion bei Standardbedingungen
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-242	$\text{H}_2 (g) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (g) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-286	$\text{H}_2 (g) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (g) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
$\text{CO}_{2(g)}$	-393.5	$\text{C}_{(s)} + \text{O}_2 (g) \longrightarrow \text{CO}_2 (g)$
$\text{C}_2\text{H}_6(g)$	-85	$2 \text{C}_{(s)} + 3 \text{H}_2 (g) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (g)$
$\text{C}_6\text{H}_6(l)$	+ 49.3	$6 \text{C}_{(s)} + 3 \text{H}_2 (g) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 (l)$
$\text{NH}_3(g)$	-46.2	$\frac{1}{2}\text{N}_2 (g) + \frac{3}{2} \text{H}_2 (g) \longrightarrow \text{NH}_3 (g)$
$\text{CH}_4(g)$	-76	$\text{C}_{(s)} + 2 \text{H}_2 (g) \longrightarrow \text{CH}_4 (g)$

Stoffe, die nicht bei Standardbedingungen experimentell hergestellt werden können, müssen über den Satz von Hess berechnet werden.

Der Satz von Hess



Germain Henri Hess
(1802 – 1850)

Chemische Gleichungen
samt ihren Enthalpien und
Gibbsenergien dürfen
linear kombiniert werden.

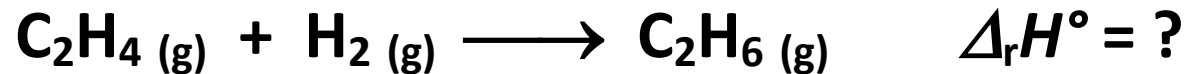
Satz von Hess:

Die Reaktionsenthalpie ist konstant, unabhängig davon, ob sie in einem Schritt oder über Zwischenstufen abläuft.

Berechnung von Reaktionsenthalpien aus Bildungsenthalpien:

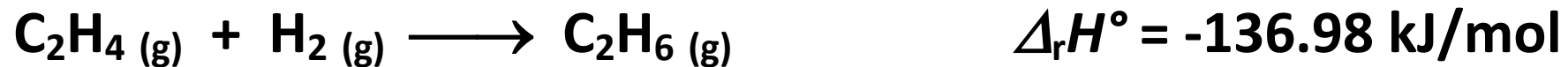
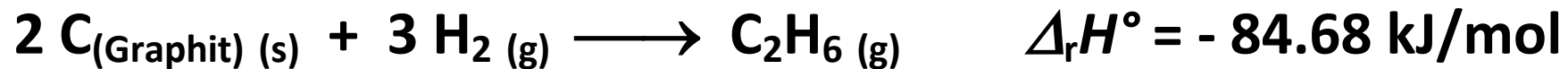
$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Produkte}) - \Delta_f H^\circ(\text{Reaktanden})$$

Beispiel: Berechnung der Reaktionsenthalpie für die Hydrierung von Ethen zu Ethan.



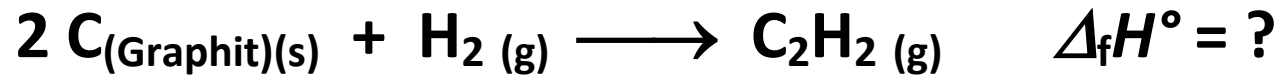
Tabellenwerte: $\Delta_f H^\circ (\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})) = + 52.30 \text{ kJ/mol}$

$\Delta_f H^\circ (\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})) = - 84.68 \text{ kJ/mol}$

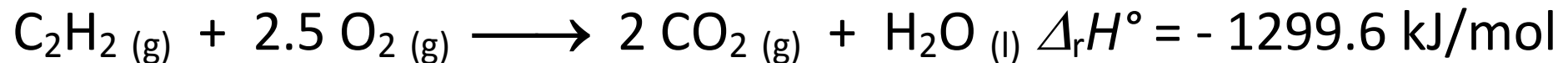


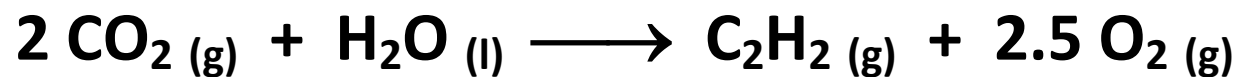
$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{C}_2\text{H}_6 (\text{g})) - \Delta_f H^\circ (\text{C}_2\text{H}_4 (\text{g}))$$

Berechnung der Standardbildungsenthalpie für Ethin aus Verbrennungsenthalpien:

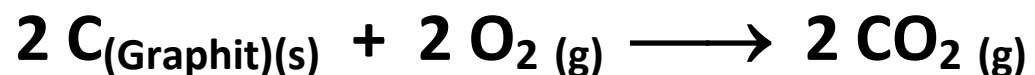


Tabellenwerte:

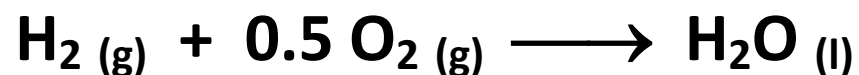




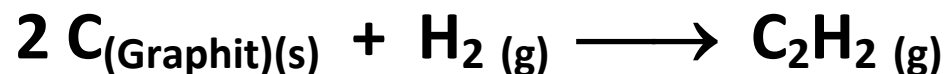
$$\Delta_r H^\circ = 1299.6 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta_r H^\circ = 2 \cdot (-393.5 \text{ kJ/mol})$$



$$\Delta_r H^\circ = -285.8 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta_f H^\circ = 226.8 \text{ kJ/mol}$$

T 5.1 Einige Standard-Bildungsenthalpien bei 25 °C und 101,3 kPa

Verbindung	$\Delta H_f^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Verbindung	$\Delta H_f^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
AgCl (s)	- 127,0	CS ₂ (l)	+ 87,86
Al ₂ O ₃ (s)	- 1669,8	Fe ₂ O ₃ (s)	- 822,2
BaCO ₃ (s)	- 1218	HBr (g)	- 36,2
BaO (s)	- 588,1	HCl (g)	- 92,30
CaCO ₃ (s)	- 1206,9	HCN (g)	+ 130,5
CaO (s)	- 635,5	HF (g)	- 269
Ca(OH) ₂ (s)	- 986,59	HgBr ₂ (s)	- 169
Ca ₃ P ₂ (s)	- 504,17	HI (g)	+ 25,9
CF ₄ (g)	- 913,4	HNO ₃ (l)	- 173,2
CH ₄ (g)	- 74,85	H ₂ O (g)	- 241,8
C ₂ H ₂ (g)	+ 226,7	H ₂ O (l)	- 285,9
C ₂ H ₄ (g)	+ 52,30	H ₂ S (g)	- 20,2
C ₂ H ₆ (g)	- 84,68	MgO (s)	- 601,83
C ₆ H ₆ (l)	+ 49,04	NaCl (s)	- 411,0
CH ₃ Cl (l)	- 132	NF ₃ (g)	- 113
H ₃ CNH ₂ (g)	- 28	NH ₃ (g)	- 46,19
H ₃ COH (g)	- 201,2	NH ₄ NO ₃ (s)	- 365,1
H ₃ COH (l)	- 238,6	NO (g)	+ 90,37
H ₅ C ₂ OH (l)	- 277,6	NO ₂ (g)	+ 33,8
CO (g)	- 110,5	PH ₃ (g)	+ 9,25
CO ₂ (g)	- 393,5	SO ₂ (g)	- 296,9
COCl ₂ (g)	- 223	ZnO (s)	- 348,0

Konventionen zum Formulieren thermochemischer Gleichungen:

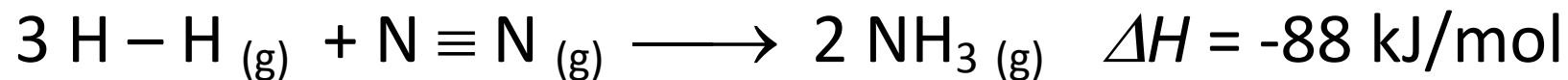
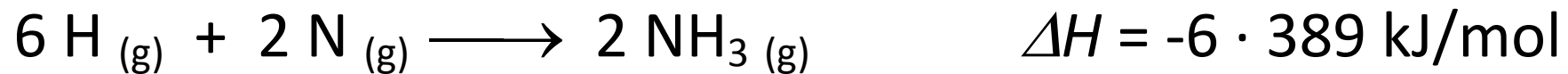
1. Bei exothermen Reaktionen (Abgabe von Wärmeenergie) ist ΔH negativ, bei endothermen Reaktionen positiv.
2. Standardbedingungen sind in der Regel $T = 298\text{K}$ und $p = 1\text{ bar}$.
3. Der Aggregatzustand aller Substanzen ist anzugeben.
4. Bei Multiplikation der Reaktionsgleichung mit einem Faktor wird auch der ΔH -Wert multipliziert.
5. Bei Umkehrung der Reaktionsgleichung wird das Vorzeichen von ΔH umgekehrt.

Mittlere Bindungsenergien

Die Energie, die zum Aufbrechen der Bindung eines zweiatomigen Moleküls benötigt wird, ist die **Dissoziationsenergie**.

Bindung	Energie (kJ/mol)				
Br – Br	193	C – O	335	N – Cl	201
C – C	347	C = O	707	N – H	389
C = C	619	Cl – Cl	243	N – N	159
C ≡ C	812	F – F	155	N = N	418
C – Cl	326	H – Br	364	N ≡ N	941
C – F	485	H – Cl	431	O – Cl	205
C – H	414	H – F	565	O – F	184
C – N	293	H – H	435	O – H	463
C = N	616	H – I	297	O – O	138
C ≡ N	879	I – I	151	O = O	494

Berechnung der Berechnung der Standardbildungsenthalpie von Ammoniak aus Bindungsdissoziationsenergien.



$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3)$: ber.: -44 kJ/mol exp.: -46.2 kJ/mol

Beim Umgang mit Bindungsdissoziationsenergien ist zu berücksichtigen:

- Die angegebenen Werte sind nur für gasförmige Verbindungen anwendbar.
- Mit mittleren Bindungsenergien berechnete $\Delta_f H^\circ$ - Werte sind nur Schätzwerte.
- In manchen Verbindungen liegen besondere Bindungsverhältnisse vor (z.B. Wasserstoffbrücken-Bindungen), die eine Anwendung mittlerer Bindungsenergien nicht zulassen.