

4. Thermodynamik

4.1 Definitionen

bisher: Vol. od. Druckänderung; chem. Prozesse
auch Reaktionsgefäß ist thermodyn. System

Wird bei Reaktion Wärme vom System abgegeben,
so ändert sich seine innere Energie

Energiespeicherung als chem. Energie, Zersetzungs-
Zurückb. En. od. WW d. Teilchen

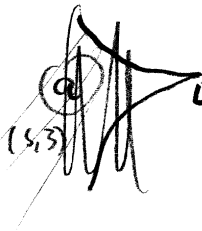
Reaktion bei

konst. Vol., konst. T: $(\Delta U)_{T,V} = \Delta_r U = q = q_V$

konst. Druck, ~ ~ : $(\Delta H)_{T,P} = \Delta_r H = q = q_P$

$\Delta_r H < 0 \Leftrightarrow q_P < 0$ Wärme wird abgegeben
„exotherm“

$\Delta_r H > 0 \Leftrightarrow q_P > 0$ Wärme wird aufgenommen
„endotherm“



Messung: Reaktion im Kalorimeter (S. 4.)

4.2. Hess'scher Wärmesatz

Exp. Ergebnis (G.H. Hess 1840)

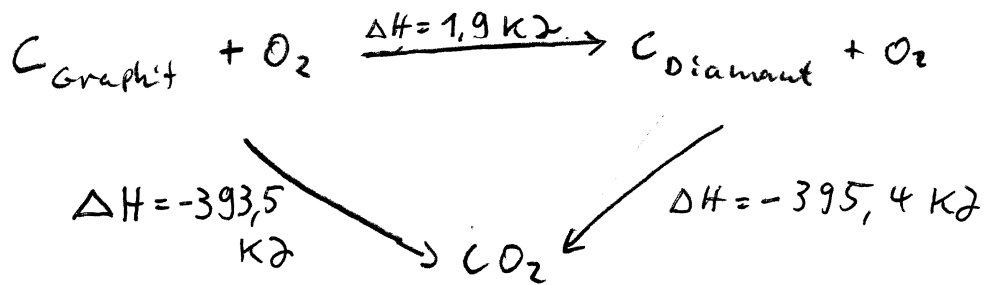
„Die Reaktionsenthalpie (bzw. Reaktionsenergie) einer über Zwischenstufen verlaufenden Reaktion setzt sich additiv aus den Reaktionsenthalpien (-energien) der einzelnen Schritte zusammen, unabhängig vom Weg.“

(Folge des 1. HS., also gültig; U.H. sind Zustandsfkt.)

„ $\Delta_r H$ u. $\Delta_r U$ sind vom Reaktionsweg unabhängig“

Bsp.:

$T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ bar}$



$$\begin{aligned} \Delta_r H (\text{Graphit} \rightarrow \text{Diamant}) &= -393,5 \text{ kJ} - (-395,4 \text{ kJ}) \\ &= 1,9 \text{ kJ} \end{aligned}$$

praktisch nützlich: Tabellenatz schneller Werte für Reaktionsenthalpien, aus denen andere Reaktionsenthalpien berechnet werden können.

Da $\Delta_r H$ druck- u. temperaturabhängig:

Standardzustand:

stabiler Zustand einer reinen Substanz bei $P = 1 \text{ bar}$.

empfohlene Temperatur: $T = 298,15 \text{ K}$ (25°C)

üblich auch $T = 273,15 \text{ K}$ (0°C)

Standardreaktionsenthalpien $\Delta_r H_T^\ominus$ (alt: $\Delta_r H_{298}^\ominus$)

Enthalpieänderung pro Mol Umsatz, bezogen auf Übergang der Reaktanden im Standardzustand in die Produkte im jeweiligen Standardzustand.

Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H_T^\ominus$, $\Delta_f H_{298}^\ominus$

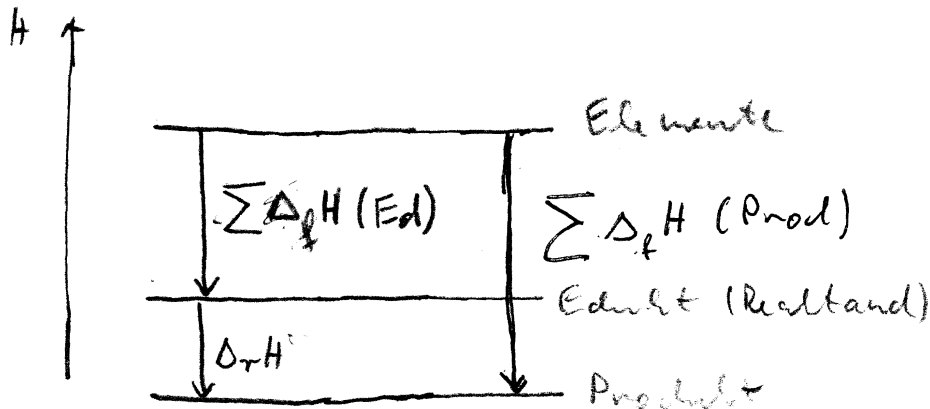
$\Delta_r H_T^\ominus$ bei Bildung aus Elementen

$\Rightarrow \Delta_f H_T^\ominus$ der Elemente definitionsgemäß $= 0!$

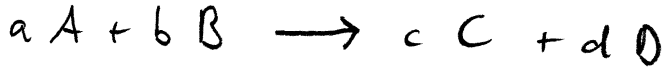
z.B. $\text{C}_{\text{Graphit}}$, $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{Hg}(\text{fl.})$

Aber: auch für Elemente ist $H_f^\ominus \neq 0$!

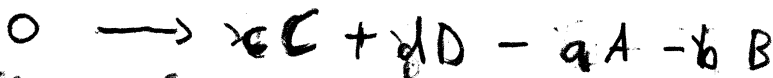
(kürz. Energie der Teilchen bei 298 K, selbst bei 0 K Beiträge durch e⁻-Belegung, Kernbind.energie, 0 K als Standardzustand unpraktisch)



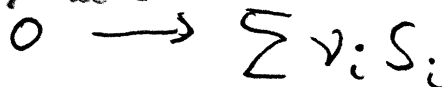
Schreibweise:



oder:



allgemein:



ν_i für Edukte negativ

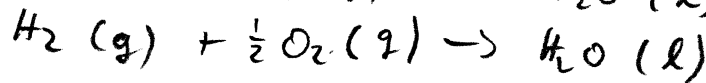
$$\Delta_r H = \underbrace{\sum H(\text{Prod})}_{H_{Pr}} - \underbrace{\sum H(\text{Ed})}_{H_{Ed}}$$

$$\Delta_r H = c H_c + d H_d - a H_a - b H_b$$

$$\Delta_r H = \sum \nu_i H_i$$

$$\Delta_r H = \sum \nu_i \Delta_f H_i$$

Ausgabe des Aggregatzustandes;



$$\Delta_f H_{298}^\ominus = -298 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Umrechnung $\Delta_r H \leftrightarrow \Delta_r U$: wenn $H = U + pV$

$$\Delta_r H = (U_{\text{Prod}} + p_{\text{Prod}} \cdot V_{\text{Prod}}) - U_{\text{Ed}} - p_{\text{Ed}} \cdot V_{\text{Ed}}$$

$$= \Delta_r U + p \cdot \Delta_r V \quad \text{für } p = \text{const}$$

flüssige u. Festsubst.: $V_m \approx 100 \text{ cm}^3$ (+7p.); $\Delta_r V = 10 \text{ cm}^3$

$$p \Delta_r V_m \approx 1 \text{ bar} \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 = 1 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \approx 0$$

Gase: $p \Delta_r V = \Delta_r n_{\text{gas}} \cdot RT$ $\Delta_r n = 1 \Rightarrow 22 \text{ L/mol}$

$$\Rightarrow p \Delta_r V_m \approx 2 \text{ kJ/mol}$$

4.3. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie
(wichtig, um tabellierte Daten bei anderen
Temperaturen verwenden zu können)

$p = \text{const.}$

$$\Delta_r H(T_2) - \Delta_r H(T_1) = H_p(T_2) - H_{ed}(T_2) - [H_p(T_1) - H_{ed}(T_1)]$$

$$= H_p(T_2) - H_p(T_1) - [H_{ed}(T_2) - H_{ed}(T_1)]$$

da $C_p = \frac{\partial H}{\partial T}$

$$= \int_{T_1}^{T_2} C_p^{Pr} dT - \int_{T_1}^{T_2} C_p^{Ed} dT$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p dT$$

mit: $C_p^{Pr}(T) = \sum \nu_i^{Pr} C_{p,i}^{Pr}(T)$

$$C_p^{Ed}(T) = \sum \nu_j^{Ed} C_{p,j}^{Ed}(T)$$

$$\Delta_r C_p = C_p^{Pr} - C_p^{Ed} = \sum \nu_i C_{p,i}$$

Vorr.: $C_p(T)$ für alle Substanzen bekannt

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int \Delta_r C_p dT$$

ebenso: $\Delta_r U(T_2) = \Delta_r U(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_v dT$

bei kl. ΔT : C_p konstant

sonst tabellierte Werte:

$$C_p^i = a_i + b_i T + c_i T^{-2}$$

4.4 Kalorimetrische Bestimmung von $\Delta_r H$

Bestimmung von $\Delta_r H$ bei $T = \text{const}$ (u. $p = \text{const}$)
i. Allg. unpraktisch

Daher:

adiabatisches Bombenkalorimeter ($V = \text{const.}$)

mit: Bestimmung von Verbrennungswerten

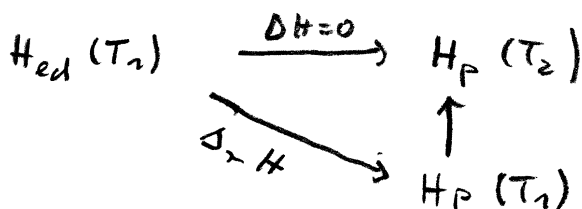
adiabatisches Verbrennungskalorimeter ($p = \text{const.}$)

Verbrennungsenth.

Bilder!

da adiabatisch: $q = 0$

$$\Rightarrow \Delta H = H_p(T_2) - H_{ed}(T_1) = 0$$



$$\Delta H = H_p(T_2) - H_{ed}(T_1)$$

$$= H_{pr}(T_1) - H_{ed}(T_1) + H_{pr}(T_2) - H_{pr}(T_1)$$

$$= \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p^{pr} dT = 0$$

$$\Delta_r H(T_1) = - \int_{T_1}^{T_2} C_p^{pr} dT \approx - C_p^{pr} \Delta T$$

bis hier 6. Stunde

Exp.: C_p des gesamten Kalorimeters

C_p groß $\Rightarrow \Delta T$ klein $\Rightarrow C_p$ konst.

$$C_p = C_p^{Kal.} + C_p^{pr}$$

$\uparrow$

groß

$\uparrow$

vernachlässigbar

$C_p^{Kal.}$: Eichung mit Standardsubstanz

oder durch elektr. Heizen

$\Delta_r H$ aus Verb. enth:

Elemente ($C, H, O, \dots$)

$\downarrow \Delta_r H$

$\Delta_r H(CO_2)$
 $= \Delta_v H(CO_2)$

Verbindungs

$\xrightarrow{\Delta_v H} CO_2, H_2O$
etc