10 Thermochemie

10.1 Prozeßwärmen

Wärmetönungen (Umwandlungswärmen) treten bei sehr unterschiedlichen Prozessen auf. Beispiele:

1. Chemische Reaktionen :

$aA + bB = cC$ $\Rightarrow$ Reaktionswärme

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Rightarrow$ Verbrennungswärme

$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$ $\Rightarrow$ Hydrierwärme

$OH^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow H_2O(l)$ $\Rightarrow$ Neutralisationswärme

$CH_3COOH(aq) \rightarrow CH_3COO^-(aq) + H^+(aq)$ $\Rightarrow$ Dissoziationsw.

2. Phasenumwandlungen:

$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$ $\Rightarrow$ Schmelzwärme

$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ $\Rightarrow$ Verdampfungswärme

$H_2O(s) \rightarrow H_2O(g)$ $\Rightarrow$ Sublimationswärme

$S(monoklin) \rightarrow S(g)$ $\Rightarrow$ Sublimationswärme

$C(graphit) \rightarrow C(diamant)$ $\Rightarrow$ Umwandlungswärme

$S(rhomb) \rightarrow S(monoklin)$ $\Rightarrow$ Umwandlungswärme

3. Lösung:

$NaCl(s) \overset{H_2O}{\rightarrow} Nacl(aq)$ $\Rightarrow$Lösungswärme

4. Verdünnung:

$NaCl(aq; 1m) \rightarrow Nacl(aq; 0.1m)$ $\Rightarrow$Verdünnungswärme

5. Adsorption:

$O_2(g) \overset{Metall}{\rightarrow} Met. * O_2(ads.)$ $\Rightarrow$Adsorptionswärme

10.2 Kalorimetrie

Die Wärmetönung von thermodynamischen Prozessen wird mit kalorimetrischen Methoden gemessen. Die Grundgleichungen folgen aus dem I. Hauptsatz:

$$dU = -pdV + DQ \quad ; \quad dH = Vdp + DQ \tag{1}$$

(zunächst keine chemischen Reaktionen oder Phasenumwandlungen $dn_i = 0$:

$$dV = 0 \Rightarrow DQ_V = dU_V \quad ; \quad dp = 0 \Rightarrow DQ_p = dH_p \tag{2}$$

Nun ist

$$dU_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT \quad ; \quad dH_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = C_p dT \tag{3}$$

Integration: Die Prozeßwärme ist die Differenz der Inneren Energien (V=const) bzw. der Enthalpien (p=const) von Anfangs- und Endzustand:

$$Q_V = \int_{(1)}^{(2)} dU_V = \int_{(1)}^{(2)} C_V dT = C_V(T(2) - T(1)) = U_V(2) - U_V(1) \tag{4}$$

bzw.

$$Q_p = \int_{(1)}^{(2)} dH_p = \int_{(1)}^{(2)} C_p dT = C_p(T(2) - T(1)) = H_p(2) - H_p(1) \tag{5}$$

(Vereinfachte Rechnung: C_V bzw. C_p werden zunächst nicht als temperaturabhängig angesehen!)

Die Anwendung eines Kalorimeters zur Bestimmung der Wärmekapazität C_p eines Stoffes (hier Benzol) wird in der folgenden Abbildung gezeigt:

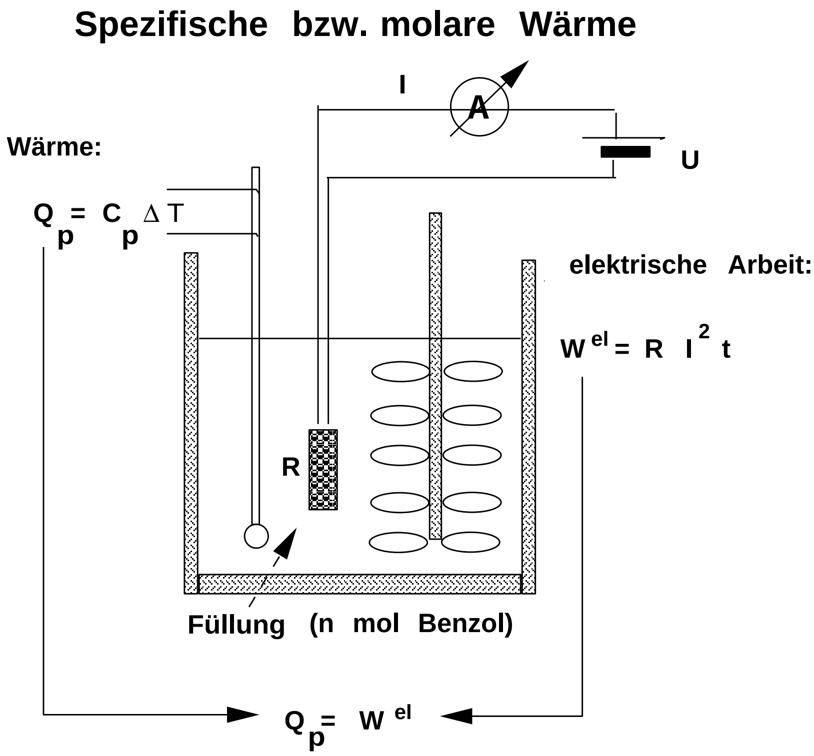

Abb. 10. 1 Zur Bestimmung der Wärmekapazität C_p von Benzol

Kalorimeter mit Inhalt werden unter den Bedingungen konstanten Druckes erwärmt. Die zugeführte Wärmemenge ergibt sich aus der elektrischen Energie

$$Q_p = (C_p)_{ges} \Delta T = W_{el} = RI^2 t \tag{6}$$

Die Gesamtwärmekapazität $(C_p)_{ges}$ ist die Summe von Kalorimeterbeiträgen und der gesuchten Wärmekapazität der Füllung $(C_p)_{Full}$.

$$(C_p)_{ges} = (C_p)_{Full} + (C_p)_{Kal} \tag{7}$$

Die Wärmekapazität des Kalorimeters wird durch Eichmessung mit einer Substanz bestimmt, deren Wärmekapazität konstant ist (Wasser).

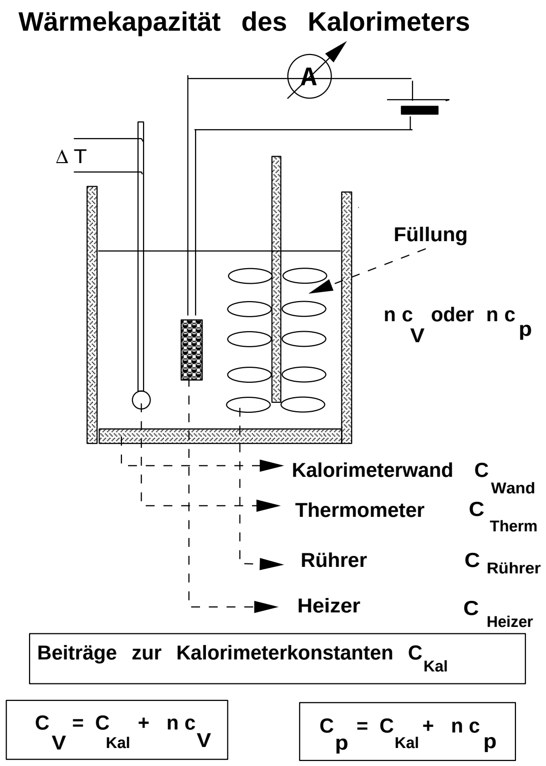

Abb. 10. 2 Wärmekapazität eines Kalorimeters

In einem Thermogramm kann man den Temperaturverlauf verfolgen.

10.3 Verbrennungsreaktionen

Eine wichtige Aufgabe ist die Bestimmung der Wärmetönung bei Verbrennungsreaktionen:

Beispiel:

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \tag{8}$$

Das Kalorimeter stellt ein abgeschlossenes System dar:

$$dU_{kal} = dU_{abgeschl.System} = dU_{reakt} + dU_{rest} = 0 \tag{9}$$

Die Zustandsvariablen sind $V, T, n_1, \ldots, n_k$:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i} dV + C_V dT + \sum_i U_i dn_i = 0 \tag{10}$$

mit der partiellen molaren Inneren Energie

$$U_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,n_{j\neq i},V} \tag{11}$$

Versuchsbedingungen: Isochorer Prozeß ($dV = 0$). Es folgt

$$dU_{rest} = C_V dT = -\sum_i U_i dn_i = -dU_{reakt} \tag{12}$$

Bei Ablauf der chemischen Reaktion $\sum_i \omega_i Y_i = 0$ folgt mit Einführung der Reaktionslaufzahl λ

$$dn_i = \omega_i d\lambda \tag{13}$$

wobei $\lambda = 0$ zu Beginn der Reaktion (Zustand(1)) und $\lambda = 1$ nach Ablauf der Reaktion (Zustand (2)).

Bei Reaktionsablauf erfolgt eine Änderung der Molzahlen n_{CO}, n_{CO_2} und n_{O_2}. Zu den Zeitpunkten t bzw. $t + dt$ hat man:

$$n_{CO}(t) \qquad n_{O_2}(t) \qquad n_{CO_2}(t) \tag{14}$$

$$n_{CO} + dn_{CO} \qquad n_{O_2} + dn_{O_2} \qquad n_{CO_2} + dn_{CO_2} \tag{15}$$

Die Stöchiometrie der Reaktionen verlangt

$$dn_{CO} = -1d\lambda \qquad dn_{O_2} = -\frac{1}{2}d\lambda \qquad dn_{CO_2} = +1d\lambda \tag{16}$$

Als weiteres Beispiel sei die Entstehung von Ammoniak genannt:

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightarrow NH_3 \tag{17}$$

Dabei gelten die Beziehungen:

$$dn_{N_2} = -\frac{1}{2}d\lambda \qquad dn_{H_2} = -\frac{3}{2}d\lambda \qquad dn_{NH_3} = +1d\lambda \tag{18}$$

Allgemein kann man setzen $dn_i = \omega_i d\lambda$,wenn

$$\sum_i \omega_i Y_i = 0 \tag{19}$$

eine chemische Reaktion der Komponenten Y_i mit den stöchiometrischen Faktoren ω_i bezeichnet.

Als Prozeßgleichung für den Verbrennungsvorgang im Kalorimeter folgt mit Einführung der Reaktionslaufzahl

$$C_V dT = -\sum_i U_i \omega_i d\lambda \tag{20}$$

Integration liefert die Prozeßwärme $-Q_V$, hier die Änderung der Inneren Energie $\Delta_R U$ bei der Verbrennungsreaktion:

$$-Q_V = \int_{(1)}^{(2)} C_V dT = C_V(T_2 - T_1) = -\sum_i U_i \omega_i \int_0^1 d\lambda = -\sum_i U_i \omega_i \tag{21}$$

Als Beispiel gewinnt man den experimentellen Wert der Verbrennungsenthalpie von Kohlenmonoxid zu

$$-Q_V = -\Delta_R U = -(-1U_{CO} - \frac{1}{2}U_{O_2} + 1U_{CO_2}) = 281.75\, kJ * mol^{-1} \tag{22}$$

10.4 Standardverbrennungsenthalpien

Sie sind die Reaktionsenthalpien einer Verbrennungsreaktion unter Standardbedingungen ($T^{\ominus} = 298.15\, K, \quad p^{\ominus} = 10^5\, Pa$).

Beispiel: Die Reaktion

$$-CO(g) - \frac{1}{2}O_2(g) + CO_2(g) = 0 \qquad ; \qquad \Delta_R H^0_{298} = Q_p = \Delta_{VB} H^0_{298} \tag{23}$$

Man kann $\Delta_R H^0_{298}$ aus $\Delta_R U$ berechnen. Aus

$$dH = dU + d(pV) \tag{24}$$

folgt bei Annahme idealen Gases

$$pV = \sum_i n_i RT \quad ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \tag{25}$$

für Gasphasenreaktionen

$$d(pV) = d\left(\sum_i n_i RT\right) = RT \sum_i dn_i = RT \sum_i \omega_i d\lambda \tag{26}$$

also nach Integration für das obige Beispiel:

$$\Delta_R(pV) = RT \sum_i \omega_i = RT(-1 - \frac{1}{2} + 1) = -\frac{1}{2}RT = -1.25\, kJ * mol^{-1} \tag{27}$$

so daß

$$\Delta_R H^0_{298} = \Delta_R U_{298} + \Delta_R(pV) = -283\, kJ * mol^{-1} = \Delta_{VB} H^0_{298} \tag{28}$$

Für Flüssigkeiten und Festkörper kann bei der Umrechnung von $\Delta_R U$ in $\Delta_R H$ der Beitrag $\Delta_R(pV)$ vernachlässigt werden.

Die folgende Tabelle gibt die Standardverbrennungsenthalpien einiger Stoffe

Tab. 10. 1 Standardverbrennungsenthalpien einiger Stoffe

Verbindung	Modifikation	$\Delta_{VB} H^0_{298}/kJ * mol^{-1}$
Wasser	$H_2O\,(l)$	-
Wasserdampf	$H_2O\,(g)$	-
Graphit	C(Graphit)	-393.5
Diamant	C(Diamant)	-395.4
Kohlenmonoxid	$CO\,(g)$	-283.0
Kohlendioxid	$CO_2\,(g)$	-
Ethan	$C_2H_6\,(g)$	-1559.8
Methan	$CH_4\,(g)$	-890.4
Hexan	$C_6H_{14}\,(l)$	-4194.7
Eikosan	$C_{20}H_{42}\,(s)$	-13316.3
Cyclohexan	$C_6H_{12}\,(l)$	-3919.8
Cyclohexen	$C_6H_{10}\,(l)$	-4128.0
Benzol	$C_6H_6\,(l)$	-3267.6
Naphtalin	$C_{10}H_8\,(s)$	-5149.2
Methanol	$CH_3OH\,(l)$	-726.3
n-Propanol	$C_3H_7OH\,(l)$	-2117.3
Wasserstoff	$H_2\,(g)$	-285.8

Enthalpieänderungen sind Zustandsänderungen. Wenn eine Substanz zunächst verbrannt und dann aus den Verbrennungsprodukten gebildet wird, ist die Enthalpieänderung in beiden Fällen dem Betrage nach gleich groß. Beispiel: Verbrennung von Methan zu Kohlendioxid und Wasser

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) \quad ; \quad \Delta_R H^0_{298} = -802\, kJ/mol \tag{29}$$

Rückreaktion:

$$CO_2(g) + 2H_2O(g) \rightarrow CH_4(g) + 2O_2(g) \quad ; \quad \Delta_R H^0_{298} = 802\, kJ/mol \tag{30}$$

Die Reaktionsenthalpie einer chemischen Reaktion ist gleich der Summe der Enthalpien für aufeinanderfolgende Teilreaktionen, die von den gleichen Ausgangsstoffen in mehreren Schritten zu den gleichen Endprodukten führen wie die ursprüngliche Reaktion (Heß'scher Wärmesummensatz).

Wenn 1 Mol Methan zu flüssigem Wasser verbrannt wird, entspricht das der Verbrennung von ein Mol Methan zu 2 Mol Wasserdampf und der nachfolgenden Kondensation des Wasserdampfes. Unter Standardbedingungen hat man

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g) \quad ; \quad \Delta_R H^0_{298} = -802\, kJ/mol \tag{31}$$

$$2H_2O(g) \rightarrow 2H_2O(l) \quad ; \quad \Delta_R H^0_{298} = -88\, kJ/mol \tag{32}$$

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad ; \quad \Delta_R H^0_{298} = -890\, kJ/mol \tag{33}$$

10.5 Standardbildungsenthalpien

Auf Grund des Heß'schen Wärmesummensatzes kann man zur Berechnung der Standardreaktionswärmen $\Delta_R H^0_{298}$ einer allgemeinen chemischen Reaktion

$$\sum_i \omega_i Y_i = 0 \tag{34}$$

die Standardbildungsenthalpien $\Delta_B H^0_{298}(Y_i)$ der beteiligten Stoffe heranziehen (siehe übernächsten Abschnitt).

$$\Delta_R H^0_{298} = \sum_i \omega_i \Delta_B H^0_{298}(Y_i) \tag{35}$$

Die $\Delta_B H^0_{298}(Y_i)$ kann man z. B. aus Standardverbrennungsenthalpien ermitteln. Da man im Experiment nur Energiedifferenzen bestimmt, braucht man eine zusätzliche Vereinbarung. Man setzt die Standardbildungsenthalpie der Elemente in stabilster Modifikation Null: $\Delta_B H^0_{298} = 0$ für $H_2\,(g), O_2\,(g), N_2\,(g), \ldots$, C(Graphit), S(monoklin), ...

Beispiel: Bestimmung der Standardbildungsenthalpie von Ethan aus der Bildungsreaktion:

$$2C\,(s) + 3H_2(g) \rightarrow C_2H_6\,(g) \quad ; \quad \Delta_B H^0_{298}(_2H_6) = ? \tag{36}$$

Vorgehen: Man verbrennt alle an der Reaktion beteiligten Stoffe und bestimmt die Differenz der Verbrennungswärmen $Delta_{VB} H^0_{298}(Y_i)$

$$2C(Graphit) + 2O_2\,(g) \rightarrow 2CO_2\,(g) \quad ; \quad \Delta_R H^0_{298}(I) = 2\Delta_{VB} H^0_{298}(C) = 2 * (-393.51\, kJ/mol) \tag{37}$$

$$3H_2(g) + \frac{3}{2}O_2\,(g) \to 3H_2O\,(l) \quad ; \quad \Delta_R H^0_{298}(II) = 3\Delta_{VB} H^0_{298}(H_2) \tag{38}$$

$$C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \to 2CO_2\,(g) + 3H_2O\,(l) \quad ; \quad ;\Delta_R H^0_{298}(III) = \Delta_{VB} H^0_{298}(C_2H_6) \tag{39}$$

Die Bildungswärme von C_2H_6 ist dann

$$\Delta_B H^0_{298}(C_2H_6) = -\Delta_R H^0_{298}(III) + \Delta_R H^0_{298}(II) + \Delta_R H^0_{298}(I) \tag{40}$$

Also

$$\Delta_B H^0_{298}(C_2H_6) = (1559.8 - 3 * 285.84 - 2 * 393.51) kJ\, mol^{-1} \tag{41}$$

$$\Delta_B H^0_{298}(C_2H_6) = -84.7\, kJ\, mol^{-1} \tag{42}$$

Die nachfolgende Tabelle gibt die Standardbildungsenthalpien $\Delta_B H^0_{298}(Y_i)$ für einige Elemente und Verbindungen an:

Tab. 10. 2 Standardbildungsenthalpien einiger Stoffe

Substanz	$\frac{\Delta_B H^0_{298}}{kJ * mol^{-1}}$	Substanz	$\frac{\Delta_B H^0_{298}}{kJ * mol^{-1}}$
C(Graphit)	0	$H_2O\,(l)$	-285.84
C(Diamant)	1.90	$H_2O\,(g)$	-241.83
$CO\,(g)$	-110.5	$NH_3\,(g)$	-46.19
$CO_2\,(g)$	-393.5	$HF\,(g)$	-268.6
$CH_4\,(g)$	-78.87	$HCl\,(g)$	-92.3
$C_2H_4\,(g)$	52.30	$HBr\,(g)$	-36.2
$C_2H_2\,(g)$	226.73	$HI\,(g)$	25.9
$C_2H_6\,(g)$	-84.86	S(rhomb.)	0
$C_3H_8\,(g)$	-103.85	S(monokl.)	0.30
$H_2\,(g)$	0	$SO_2\,(g)$	-296.2
$O_2\,(g)$	0	$CaCO_3\,(s)$	-1206.9
$Fe\,(s)$	0	$Fe_2O_3\,(s)$	-822,2

10.6 Umwandlungsenthalpien

Phasenumwandlungen können als Spezialfälle chemischer Reaktionen angesehen werden. Deshalb können auch Umwandlungsenthalpien in Kreisprozessen aus Verbrennungswärmen ermittelt werden.
Beispiel: Umwandlung C(Graphit) $\Rightarrow$ C(Diamant)

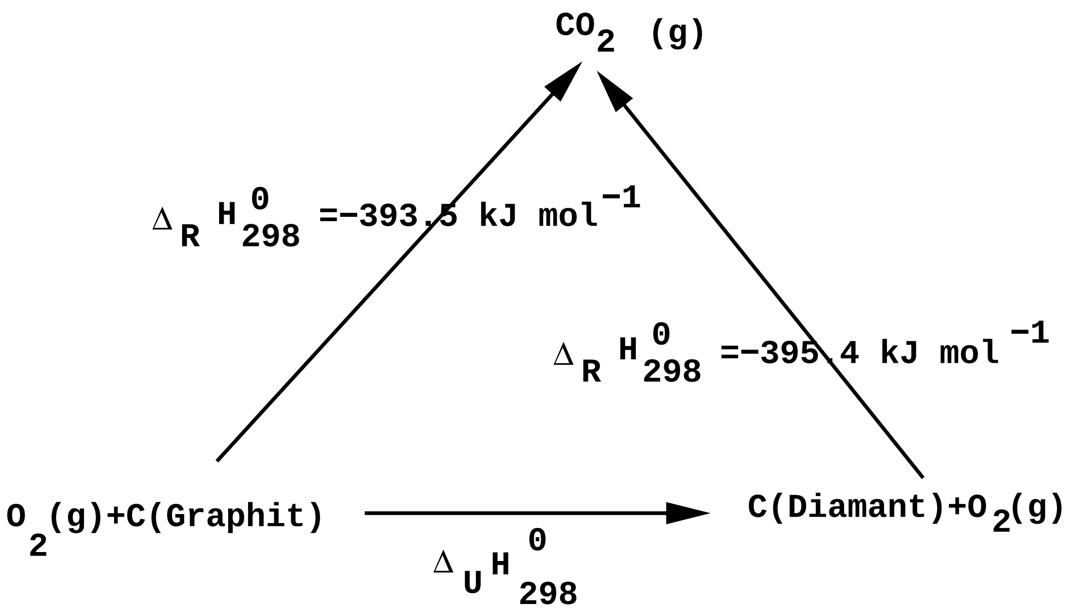

Abb. 10. 3 Umwandlungsenthalpien in Kreisprozessen, C(Graphit) $\Rightarrow$ C(Diamant)

$$\Delta_U H^0_{298} = \Delta_{VB} H^0_{298}(Graphit) - \Delta_{VB} H^0_{298}(Diamant) \tag{43}$$

$$\Delta_U H^0_{298} = -393.5\, kJmol^{-1} - (-395.4\, kJmol^{-1}) = 1.90\, kJmol^{-1} \tag{44}$$

oder auch:
Standardbildungsenthalpie des Diamant:

$$\Delta_B H^0_{298}(Diamant) = 1.90\, kJmol^{-1} \tag{45}$$

Graphit ist die stabilste Modifikation von C unter Standardbedingungen.
Die nachfolgende Tabelle lliefert die Umwandlungsenthalpien einiger Stoffe unter Standardbedingungen (nicht unbedingt bei Temperaturen und Drucken, bei denen die Umwandlungen tatsächlich auftreten!)

Tab. 10. 3 Umwandlungsenthalpien einiger Stoffe unter Standardbedingungen

Substanz-Umwandlung	$\Delta_U H^0_{298}/kJ * mol^{-1}$
$C(Graphit) \rightarrow C(Diamant)$	1.9
$C(Graphit) \rightarrow C(g)$	712
$S(rhomb) \rightarrow S(monokl.)$	0.30
$S(rhomb) \rightarrow S(g)$	279.0
$H_2O\,(s) \rightarrow H_2O\,(l)$	5.98
$H_2O\,(l) \rightarrow H_2O\,(g)$	44.01
$n-Pentan(l) \rightarrow n-Pentan(g)$	26.61
$n-Hexan(l) \rightarrow n-Hexan(g)$	31.63
$Benzol(l) \rightarrow Benzol(g)$	33.89
$Methanol(l) \rightarrow Methanol(g)$	37.40
$Ethanol(l) \rightarrow Ethanol(g)$	42.34
$Br_2(l) \rightarrow Br_2(g)$	30.41
$HgS(rot) \rightarrow HgS(schwarz)$	-4.19
$Sn(weiss) \rightarrow Sn(grau)$	2.5

10.7 Reaktionswärmen unter Standardbedingungen

Die Reaktionswärmen beliebiger Reaktionen

$$\sum_i \omega_i Y_i = 0 \tag{46}$$

in offenen Systemen (bei p,T, konstant) ermittelt man aus den differentiellen Änderungen der Enthalpie, die eine Zustandsfunktion in den Variablen p,T und n_i ist:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}} dn_i$$

$$dH = C_p dT + V dp + \sum_i + \sum_i H_i dn_i$$

Die

$$H_i = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}}$$

sind die partiellen molaren Enthalpien der Reaktionspartner. Sie bestimmen die Reaktionsenthalpien, denn bei p,T=const folgt mit $dn_i = \omega_i d\lambda$:

$$dH_{p,T} = \sum_i H_i dn_i = \sum_i \omega_i H_i d\lambda$$

und die Integration liefert die Reaktionswärme:

$$\Delta_R H = \int_0^1 (\sum_i \omega_i H_i) d\lambda = \sum_i \omega_i H_i$$

Wenn $p = p^{\ominus}$ und $T = T^{\ominus}$ sind (Standardbedingungen), hat man

$$\Delta_R H_{298}^0 = \sum_i \omega_i (H_i)_{298}^0$$

mit

$$\Delta_R H_{298}^0 = \sum_i \omega_i H_{298}^0(Endprod.) - \sum_i \omega_i H_{298}^0(Anfangsprod.)$$

und es ist $\Delta_R H_{298}^0 < 0$ für eine exotherme Reaktion und $\Delta_R H_{298}^0 > 0$ für eine endotherme Reaktion.
Man kennt jedoch die partiellen molaren Enthalpien $H_i)_{298}^0$ der Reaktionspartner im allgemeinen nicht und muß deshalb eine weitere Überlegung anstellen.
Man kann die partiellen molaren Enthalpien der Komponenten Y_i bei Standardbedingungen durch die (tabellierten) Standardbildungsenthalpien dieser Komponenten ersetzen.

$$(H_i)_{298}^0 \Leftrightarrow \Delta_B H_{298}^0(Y_i)$$

So kann man die Reaktionswärmen beliebiger Reaktionen aus diesen Daten der beteiligten Reaktionspartner ermitteln:

$$\Delta_R H_{298}^0 = \sum_i \omega_i \Delta_B H_{298}^0(Y_i) \tag{47}$$

Begründung: Die Enthalpie ist eine Zustandsfunktion und $\Delta_R H^0_{298}$ ist unabhängig vom Prozeßweg. Man kann sich das durch folgenden Kreisprozeß klarmachen, bei dem man sich Ausgangs- und Endstoffe der Reaktion in die Elemente in stabilster Modifikation unter Standardbedingungen zerlegt denkt:

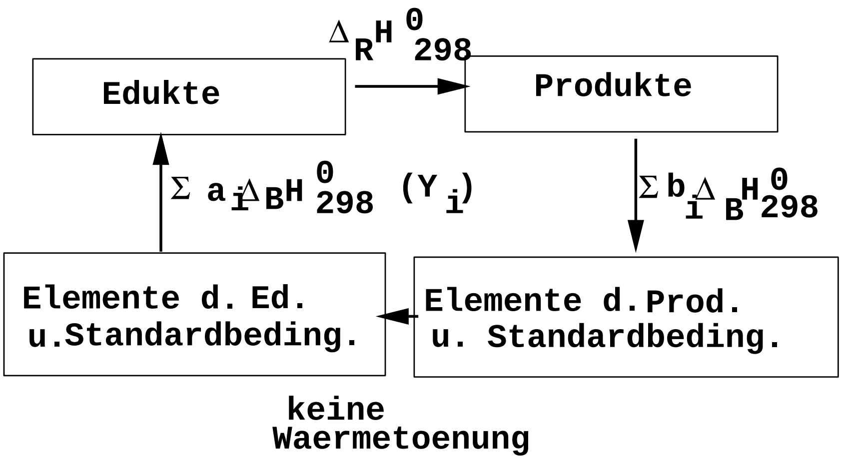

Abb. 10. 4 Kreisprozeß zur Bestimmung der Reaktionswärmen

Man setzt: Ausgangsstoffe : $\omega_i = -a_i \quad (\omega_i < 0)$
Endprodukte : $\omega_i = +b_i \quad (\omega_i > 0)$

Reaktionsgleichung:

$$a_1 A_1 + a_2 A_2 + \ldots \rightarrow b_1 B_1 + b_2 B_2 + \ldots \tag{48}$$

Die Enthalpiebilanz des Kreisprozesses ist

$$\Delta_R H^0_{298} = \sum_i b_i \Delta_B H^0_{298}(Y_i) - \sum_i a_i \Delta_B H^0_{298}(Y_i) \tag{49}$$

Ein Beispiel mit Standardbildungsenthalpien als tabellierten Daten: Die Verbrennung von Kohlenmonoxid zu CO_2:

$$CO\,(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2\,(g)$$

Mit

$$\Delta_B H^0_{298}(CO) = -110.5\, kJ * mol^{-1}$$

$$\Delta_B H^0_{298}(O_2) = 0\, kJ * mol^{-1}$$

(Element in stabilster Modifikation)

$$\Delta_B H^0_{298}(CO_2) = -393.5\, kJ * mol^{-1}$$

folgt

$$\Delta_R H^0_{298} = (-393.5 + 110.5 + 0)\, kJ * mol^{-1} = -283.0\, kJ * mol^{-1}$$

10.8 Temperaturabhängigkeit von Reaktionswärmen

Mit Hilfe von tabellierten Standardbildungsenthalpien ist die Standardreaktionswärme $\Delta_R H^0_{298}$ von sehr vielen Reaktionen berechenbar. Die Technologie hat jedoch Bedarf an Daten bei beliebigen Drücken und Temperaturen. Dazu müssen Temperatur - und Druckabhängigkeit der Enthalpie untersucht werden:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \tag{50}$$

Bei konstantem Druck und vorgegebener Teilchenzahl hat man (p=const, dp=0, n=1 mol):

$$dH_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = c_p(T)dT \tag{51}$$

Zur Integration muß man die Temperaturabhängigkeit von $c_p(T)$ kennen. Die allgemeine Form dieser Abhängigkeit ist in der folgenden Abbildung dargestellt:

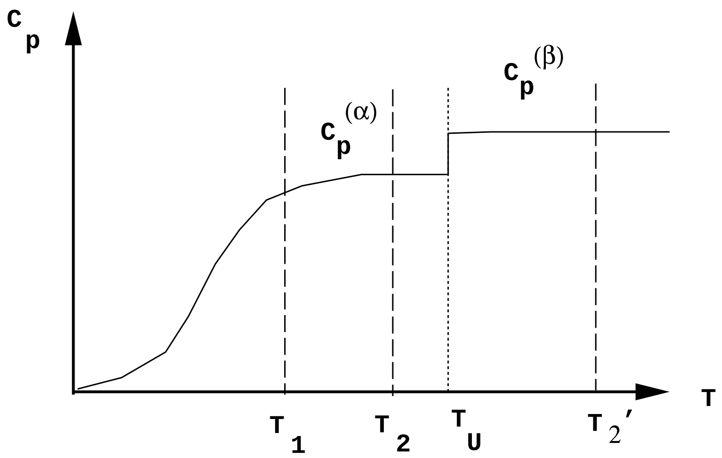

Abb. 10. 5 Zur Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten

Für sehr niedrige Temperaturen folgt c_p einem Potenzgesetz ($c_p = aT^3$).
Wenn keine Phasenumwandlungen im Temperaturintervall $T_1 < T < T_2$ vorliegen, hat man

$$H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T)dT \tag{52}$$

Im Falle von Phasenumwandlungen hat c_p u.U. Sprünge.
Beispiel: Phasenumwandlung (Phase (α) $\Rightarrow$ Phase β bei der Temperatur T_U.
In diesem Falle ist die Umwandlungsenthalpie $\Delta_U H_{T_U}^{(\alpha\to\beta)}$ in die Bilanz einzubeziehen:

$$H(T_2') - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_U} c_p^{(\alpha)}(T)dT + \Delta_U H_{T_U}^{(\alpha\to\beta)} + \int_{T_U}^{T_2'} c_p^{(\beta)}(T)dT \tag{53}$$

10.9 Druckabhängigkeit von Reaktionswärmen

Für die Druckabhängigkeit von Reaktionswärmen folgt nach Kap. 9:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V(1 - \alpha T) \tag{54}$$

Für ideale Gase:

$$V = \frac{nRT}{p}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \tag{55}$$

Auch für reale Gase ist die Druckabhängigkeit der Enthalpie zu vernachlässigen. Für kondensierte Phasen folgt:

$$dH_T = [V(1-\alpha T)]dp \tag{56}$$

nach Integration:

$$H(p_2) - H(p_1) = \int_{p_1}^{p_2} [V(1-\alpha T)]dp = (p_2 - p_1)[V(1-\alpha T)] \tag{57}$$

da für kondensierte Phasen V und α näherungsweise druckunabhängig sind.
Beispiel: $1\,mol\,H_2O\,(l)$ bei $298.15\,K$:

$$V = 18\,cm^3mol^{-1} \quad ; \quad \alpha = 18 * 10^{-5}\,K^{-1} \tag{58}$$

$$V(1-\alpha T) = 17.1\,cm^3mol^{-1} \tag{59}$$

Sei $p = 10\,atm \approx 10^6\,Pa$, dann folgt

$$H(p_2) - H(p_1) = 17.1\,m^3Pa * mol^{-1} = 17.1\,J * mol^{-1} \tag{60}$$

sehr klein im Vergleich mit der Bildungsenthalpie:

$$\Delta_B H^0_{298} = -285840\,J * mol^{-1} \tag{61}$$

d.h. die Druckabhängigkeit der Reaktionswärmen ist allgemein zu vernachlässigen.

10.10 III. Hauptsatz der Thermodynamik - Standardentropien

Elemente und Verbindungen haben bei Standardbedingungen einen festen Wert der Entropie pro mol, die molare Standardentropie $S^0_{298}(Y_i)$. Dies folgt aus dem III. Hauptsatz der Thermodynamik, dem Nernstschen Wärmetheorem:

1. Jeder ideal kristallisierte Körper hat am absoluten Nullpunkt die Entropie Null (Nernst, Planck 1912).
2. Die Entropie chemischer Verbindungen am absoluten Nullpunkt ist Null (Lewis und Randall 1923)

$$\lim_{T \to 0} S_T(Y_i) = S_0(Y_i) = 0 \tag{62}$$

Danach kann man die Standardentropien reiner chemischer Verbindungen und Elemente , d. h. die Entropie pro Mol und bei $T^\ominus = 298.15\,K, p^\ominus = 10^5 Pa$ aus der molaren Wärmekapazität berechnen. Bei konstantem Druck hat man:

$$dS_p(Y_i) = \frac{dH_p(Y_i)}{T} = \frac{C_p(Y_i)}{T} dT \quad ; \quad p = const \tag{63}$$

und mit dem III. Hauptsatz ist die Integration möglich, da man die untere Integrationsgrenze festlegen kannn:

$$S^0_{298}(Y_i) - 0 = \int_0^{298.15} \frac{c_p(Y_i)}{T} dT \tag{64}$$

Dies sind keine Standardbildungsentropien. Elementen in ihren stabilsten Modifikationen kommt damit eine Standardentropie verschieden von 0 zu (im Gegensatz zu den Standardbildungsenthalpien der Elemente in stabilster Modifikation).
Die nachfolgende Tabelle gibt die Werte von Standardentropien $S^0_{298}(Y_i)$ verschiedener Stoffe an:

Tab. 10. 4 Standardentropien verschiedener Stoffe

Substanz	$\frac{S^0_{298}}{J*K^{-1}*mol^{-1}}$	Substanz	$\frac{S^0_{298}}{J*K^{-1}*mol^{-1}}$
C(Graphit)	5.69	$H_2O\,(l)$	69.94
C(Diamant)	2.45	$H_2O\,(g)$	188.72
$CO\,(g)$	197.54	$NH_3\,(g)$	192.60
$CO_2\,(g)$	213.69	$N_2\,(g)$	191.50
$CH_4\,(g)$	186.2	$NO_2\,(g)$	239.32
$CH_3OH\,(l)$	126.8	$C\,(g)$	157.99
$CH_3OH\,(g)$	237.6	$NaCl\,(s)$	72.4
$C_2H_5OH\,(l)$	160.7	KCl (s)	82.67
$CH_3COOH\,(l)$	159.8	$O_2\,(g)$	205.03
$H_2\,(g)$	130.59		

Für Temperaturen $T \neq T^{\ominus}$ hat man :

$$S^o_T - S^o_{298} = \int_{298}^{T} \frac{c^o_p}{T} dT \tag{65}$$

oder bei einer Phasenumwandlung

$$S^o_T - S^o_{298} = \int_{298}^{T_U} \frac{c^{(1)}_p}{T} dT + \frac{\Delta H_U}{T_U} + \int_{T_U}^{T} \frac{c^{(2)}_p}{T} dT \tag{66}$$

Aus den Standardentropien der Reaktionspartner gewinnt man die Entropieänderungen bei chemischen Reaktionen im Standardzustand:

$$\Delta_R S^0_{298} = \sum_i \omega_i S^0_{298}(Y_i) \tag{67}$$

Beispiel:

$$\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow HCl(g) \quad ; \quad \Delta_R S^0_{298} = ? \tag{68}$$

$$\Delta_R S^0_{298} = S^0_{298}(HCl) - \frac{1}{2}S^0_{298}(H_2) - \frac{1}{2}S^0_{298}(Cl_2) \tag{69}$$

$$\Delta_R S^0_{298} = (186.9 - \frac{1}{2} * 130.7 - \frac{1}{2} * 223.1)\, JK^{-1}mol^{-1} = 10.0\, K^{-1}mol^{-1} \tag{70}$$

Die Reaktion verläuft also unter Entropiezunahme.

Weitere Beispiele:

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \quad ; \quad \Delta_R S^0_{298} = 2.9\, K^{-1}mol^{-1} \tag{71}$$

$$\frac{1}{2}O_2(g) + \frac{1}{2}C(s) \rightarrow CO(g) \quad ; \quad \Delta_R S^0_{298} = 92.2\, K^{-1}mol^{-1} \tag{72}$$

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightarrow NH_3(g) \quad ; \quad \Delta_R S^0_{298} = -99.3\, K^{-1}mol^{-1} \tag{73}$$

$$Ca(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CaO(s) \quad ; \quad \Delta_R S^0_{298} = -104.5\, K^{-1} mol^{-1} \tag{74}$$

Große Entropieänderungen treten auf, wenn bei der Reaktion eine Änderung der Stoffmenge der gasförmigen Reaktionsteilnehmer erfolgt (bei Abnahme der Stoffmenge - Entropieabnahme, bei Zunahme der gasförmigen Stoffmenge - Entropiezunahme).

10.11 Gibbs'sche Standardbildungsenergien

Genau wie Standardbildungsenthalpien kann man in der chemischen Thermodynamik Gibbs'sche Standardbildungsenergien $\Delta_B G^0_{298}(Y_i)$ der Stoffe Y_i ermitteln.
$\Delta_B G^o_{298}(Y_i)$ ist der Inhalt an arbeitsfähiger Energie pro Mol der reinen chemischen Verbindung im Standardzustand. Die $\Delta_B G^o_{298}(Y_i)$ sind tabellierte Werte der Gibbs'schen Energie der an einer Reaktion beteiligten Stoffe unter Standardbedingungen. Sie spielen eine wichtige Rolle zur Berechnung der Energiebilanzen und bei der Bestimmung des chemischen Gleichgewichts.

Zwei Berechnungsverfahren existieren:

1. Verfahren:

$\Delta_B G^o_{298}(Y_i)$ wird wie die Standardbildungsenthalpie auf der Grundlage der Bildungsreaktion der chemischen Verbindung aus den Elementen in stabilster Modifikation festgelegt mit $\Delta_B G^o_{298}(Y_i) = 0$ für Elemente in stabilster Modifikation. Dies ist heute die verbindliche IUPAC - Konvention.

Die folgende Tabelle gibt nach diesem Verfahren ermittelte Werte an:

Tab. 10. 5 Gibbs'sche Standardbildungsenergien

Substanz	$\frac{G^0_{298}}{kJ * mol^{-1}}$	Substanz	$\frac{G^0_{298}}{kJ * mol^{-1}}$
$AgCl\,(s)$	-109.70	$H_2O\,(l)$	-237.19
$Al_2O_3\,(s)$	-1576.41	$H_2O\,(g)$	-228.60
$CO\,(g)$	-137.28	$NH_3\,(g)$	-16.7
$CO_2\,(g)$	-394.38	$Fe_2O_3\,(s)$	-741.0
$CH_4\,(g)$	-50.79	$NO_2\,(g)$	51.84
$C_2H_2\,(g)$	209.20	$HCl\,(g)$	-95.27
$C_2H_4\,(g)$	68.12	$NaCl\,(s)$	-384.05
$C_2H_6\,(g)$	-32.89	$H_2S\,(g)$	-33.0
$C_6H_6\,(l)$	129.66	$SO_2\,(g)$	-300.37
C(Graphit)	0	$O_2\,(g)$	0
C(Diamant)	2.88	$O\,(g)$	231.77
$C\,(g)$	669.58	$H_2\,(g)$	0
$HI\,(g)$	1.57	$CH_3COOH\,(l)$	-392.5
$CH_3OH\,(l)$	-166.2	$KCl\,(s)$	-408.8
$CH_3OH\,(g)$	-161.9	$H\,(g)$	203.28
$C_2H_5OH\,(l)$	-174.8		

2. Verfahren:

$\Delta_B G^o_{298}(Y_i)$ wird aus den Standardbildungsenthalpien $\Delta_B H^o_{298}(Y_i)$ und den Standardentropien $S^o_{298}(Y_i)$ berechnet:

$$\Delta_B G^o_{298}(Y_i) = \Delta_B H^o_{298}(Y_i) - 298.15 * S^o_{298}(Y_i) \tag{75}$$

Dann kommen den Elementen in stabilster Modifikation nicht die Werte 0 zu, sondern $\Delta_B G^o_{298}(Y_i) = -298.15 * S^o_{298}(Y_i)$.

Anmerkung: Jedes System ist in sich konsistent und führt bei Verwendung zur Berechnung von Energiebilanzen zum gleichen Ergebnis (wegen des 3. Hauptsatzes). Beide Systeme dürfen aber nicht vermischt werden.
Aus den Gibbs'schen Standardbildungsenergien $\Delta_B G^0_{298}(Y_i)$ der an einer chemischen Reaktion

$$\sum_i \omega_i Y_i = 0 \tag{76}$$

beteiligten Stoffe kann die Gibbs'sche Reaktionsenergie $\Delta_R G^0_{298}$ unter Standardbedingungen berechnet werden:

$$\Delta_R G^0_{298} = \sum_i \omega_i \Delta_B G^0_{298}(Y_i) \tag{77}$$

Diese Größe ist mit der Reaktionsentropie unter Standardbedingungen $\Delta_R S^0_{298}$ über die Beziehung

$$\Delta_R G^0_{298} = \Delta_R H^0_{298} - T^{\ominus} \Delta_R S^0_{298} \tag{78}$$

verknüpft. Diese Beziehung gilt natürlich auch im allgemeinen Fall, wenn keine Standardbedingungen vorliegen, und wird in den nächsten Abschnitten weiter untersucht.

cp10