

1 Chemische Energetik

1.13 Durchblick Zusammenfassung und Übung

Zu den Aufgaben

A1 Formale Erklärung:

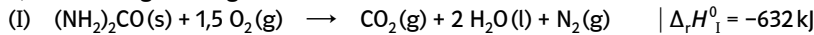
- Die Reaktionsenergie $\Delta_r U$ ist bei beiden Varianten gleich groß, da es sich um dieselbe Reaktion handelt.
- Bei konstantem Volumen ist die Reaktionswärme gleich der Reaktionsenergie: $Q_{r,V} = \Delta_r U$
- Bei konstantem Druck ist die Reaktionswärme: $Q_{r,p} = \Delta_r H = \Delta_r U + p \cdot \Delta V$
- Da bei der Reaktion gasförmiger Wasserstoff entsteht, ist $\Delta V > 0$ und damit auch $p \cdot \Delta V > 0$.
- Folglich ist $Q_{r,p} > Q_{r,V}$. Die Reaktion ist jedoch exotherm, d. h., beide Reaktionswärmen sind negativ. Wenn man die Beträge betrachtet, ist $|Q_{r,p}| < |Q_{r,V}|$. Bei konstantem Druck wird folglich *weniger* Wärme abgegeben.

Anschauliche Erklärung:

- Bei konstantem Volumen wird die gesamte Reaktionsenergie in Wärme umgewandelt.
- Bei konstantem Druck wird das Volumen durch die Gasentwicklung größer, d. h., das System verrichtet Arbeit an der Umgebung. Ein Teil der Reaktionsenergie wird also in Arbeit umgewandelt und nicht in Wärme. Folglich wird bei konstantem Druck *weniger* Wärme abgegeben.

A2

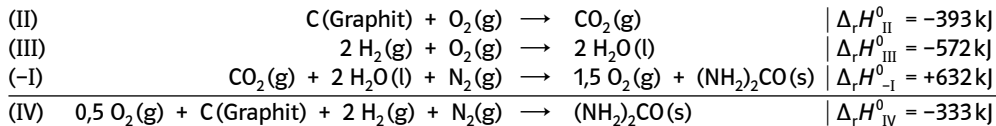
a) Reaktionsgleichung:



b), c) Die formale Reaktionsgleichung (IV) für die Bildung von 1 mol Harnstoff aus den elementaren Stoffen erhält man durch die Addition der Reaktionsgleichungen für die Bildung von 1 mol Kohlenstoffdioxid (II) und von 2 mol Wasser (III) sowie der Umkehrung von (I).

Hinweis: Die Reaktionsenthalpien von (II) und (III) lassen sich sehr einfach aus den Bildungsenthalpien berechnen: $\Delta_r H^\circ_{\text{II}} = 1 \text{ mol} \cdot \Delta_f H^\circ_m(\text{CO}_2) = -393 \text{ kJ/mol}$

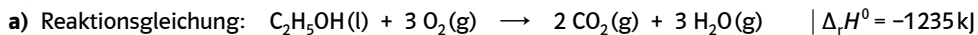
$$\Delta_r H^\circ_{\text{III}} = 2 \text{ mol} \cdot \Delta_f H^\circ_m(\text{H}_2\text{O}) = -572 \text{ kJ/mol}$$



Die Addition der Reaktionsenthalpien ergibt die Reaktionsenthalpie für die Bildung von 1 mol Harnstoff aus den elementaren Stoffen: $\Delta_r H^\circ_{\text{IV}} = -333 \text{ kJ}$

Molare Standardbildungsenthalpie: $\Delta_f H^\circ_m((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = \frac{\Delta_r H^\circ_{\text{IV}}}{1 \text{ mol}} = -333 \text{ kJ/mol}$

A3



b) Es gilt: $\Delta_r H^\circ = -1 \text{ mol} \cdot \Delta_f H^\circ_m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 2 \text{ mol} \cdot \Delta_f H^\circ_m(\text{CO}_2) + 3 \text{ mol} \cdot \Delta_f H^\circ_m(\text{H}_2\text{O})$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow \Delta_f H^\circ_m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= -\Delta_r H^\circ / (1 \text{ mol}) + 2 \cdot \Delta_f H^\circ_m(\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta_f H^\circ_m(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 1235 \text{ kJ/mol} + 2 \cdot (-393 \text{ kJ/mol}) + 3 \cdot (-242 \text{ kJ/mol}) \\ &= -277 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

A4

a) Da im Verbrennungsmotor eines Kraftfahrzeugs kein flüssiges Wasser, sondern Wasserdampf als Verbrennungsprodukt entsteht, wird im Folgenden mit $\text{H}_2\text{O}(g)$ gerechnet.

Verbrennung von 1 mol Octan: $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l}) + 12,5 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 8 \text{ CO}_2(\text{g}) + 9 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\begin{aligned}\Delta_c H(\text{Octan}) &= -1 \text{ mol} \cdot \Delta_f H_m^0(\text{C}_8\text{H}_{18}) + 8 \text{ mol} \cdot \Delta_f H_m^0(\text{CO}_2) + 9 \text{ mol} \cdot \Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}) \\ &= -1 \text{ mol} \cdot (-250 \text{ kJ}) + 8 \text{ mol} \cdot (-393 \text{ kJ/mol}) + 9 \text{ mol} \cdot (-242 \text{ kJ/mol}) \\ &= -5072 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Verbrennung von 1 mol Ethanol: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3 \text{ O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{ CO}_2(\text{g}) + 3 \text{ H}_2\text{O}(\text{g})$

$$\begin{aligned}\Delta_c H(\text{Ethanol}) &= -1 \text{ mol} \cdot \Delta_f H_m^0(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) + 2 \text{ mol} \cdot \Delta_f H_m^0(\text{CO}_2) + 3 \text{ mol} \cdot \Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}) \\ &= -1 \text{ mol} \cdot (-277 \text{ kJ}) + 2 \text{ mol} \cdot (-393 \text{ kJ/mol}) + 3 \text{ mol} \cdot (-242 \text{ kJ/mol}) \\ &= -1235 \text{ kJ}\end{aligned}$$

b) Umrechnen einer Verbrennungsenthalpie $\Delta_c H$ in die spezifische Verbrennungsenthalpie $\Delta_c H_{\text{spez}}$ und die Enthalpiedichte (volumenbezogene Verbrennungsenthalpie) $\Delta_c H_{\text{vol}}$:

$$\Delta_c H_{\text{spez}} = \frac{\Delta_c H}{m} = \frac{\Delta_c H}{n \cdot M}$$

$$\Delta_c H_{\text{vol}} = \frac{\Delta_c H}{V} = \frac{\Delta_c H}{m/\rho} = \frac{\Delta_c H}{m} \cdot \rho = \Delta_c H_{\text{spez}} \cdot \rho$$

Die in (a) berechneten Verbrennungsenthalpien $\Delta_c H$ gelten für $n = 1 \text{ mol}$.

$$\Delta_c H_{\text{spez}}(\text{Octan}) = \frac{\Delta_c H(\text{Octan})}{n(\text{C}_8\text{H}_{18}) \cdot M(\text{C}_8\text{H}_{18})} = \frac{-5072 \text{ kJ}}{1 \text{ mol} \cdot 114 \text{ g/mol}} = -44,5 \text{ kJ/g} = -44,5 \text{ MJ/kg}$$

$$\Delta_c H_{\text{vol}}(\text{Octan}) = \Delta_c H_{\text{spez}}(\text{Octan}) \cdot \rho(\text{Octan}) = -44,5 \text{ kJ/g} \cdot 0,70 \text{ g/cm}^3 = -31 \text{ kJ/cm}^3 = -31 \text{ MJ/l}$$

$$\Delta_c H_{\text{spez}}(\text{Ethanol}) = \frac{\Delta_c H(\text{Ethanol})}{n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = \frac{-1235 \text{ kJ}}{1 \text{ mol} \cdot 46 \text{ g/mol}} = -26,8 \text{ kJ/g} = -26,8 \text{ MJ/kg}$$

$$\Delta_c H_{\text{vol}}(\text{Ethanol}) = \Delta_c H_{\text{spez}}(\text{Ethanol}) \cdot \rho(\text{Ethanol}) = -26,8 \text{ kJ/g} \cdot 0,79 \text{ g/cm}^3 = -21 \text{ kJ/cm}^3 = -21 \text{ MJ/l}$$

A5 Bei der Neutralisation von Salzsäure oder Salpetersäure mit Natriumhydroxid- oder Kaliumhydroxidlösung reagieren jeweils nur Oxoniumionen mit Hydroxidionen zu Wasser. In den angegebenen Beispielen reagieren jeweils Stoffportionen gleicher Stoffmengen. Daher hat die Reaktionsenthalpie jeweils den gleichen Wert; dies führt beim selben Kalorimeter jeweils zur gleichen Temperaturerhöhung.

Hinweis: Man bezeichnet diese Reaktionsenthalpie als Neutralisationsenthalpie (s. Lösung zu Kap. 1.8, V2). Kleine Abweichungen (abgesehen von zufälligen Messfehlern) entstehen aus folgenden Gründen:

- Die Reaktionsgemische unterscheiden sich geringfügig in der spezifischen Wärmekapazität. Dies führt bei gleicher Reaktionsenthalpie zu einer unterschiedlichen Temperaturerhöhung.
- Salpetersäure ist nicht ganz vollständig dissoziiert, z. B. ist bei $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ der Dissoziationsgrad $\alpha = 0,95 = 95\%$. Bei der Neutralisation dissoziieren die restlichen 5 Prozent der HNO_3 -Moleküle; dies ist ein endothermer Vorgang.

A6

a) Verdunstung einer Wasserportion mit $m = 100 \text{ g}$ bei 25°C :

Beim Verdunsten nimmt das Wasser die Wärme $Q = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot [\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l})]$ auf.

$$\begin{aligned}\Delta_V S(25^\circ\text{C}) &= \frac{Q}{T} = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l})}{T} = \frac{m(\text{Wasser})}{M(\text{H}_2\text{O})} \cdot \frac{\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l})}{T} \\ &= \frac{100 \text{ g}}{18,02 \text{ g/mol}} \cdot \frac{-242 \text{ kJ/mol} - (-286 \text{ kJ/mol})}{298 \text{ K}} = 5,55 \text{ mol} \cdot \frac{44 \text{ kJ/mol}}{298 \text{ K}} \\ &= 0,82 \text{ kJ/K} \approx 820 \text{ J/K}\end{aligned}$$

Hinweis: Denkbar wäre auch die folgende – allerdings falsche – Lösung:

$$\Delta_v S(25^\circ\text{C}) = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot [S_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - S_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l})]$$

Diese Rechnung wäre nur für den (hypothetischen) Fall richtig, dass nach dem Verdunsten der Wasserdampf beim Standarddruck 1013 hPa vorliegt. Er liegt jedoch bei einem Druck von nur 31,66 hPa vor (Dampfdruck des Wassers bei 25 °C). Das Volumen des Wasserdampfs ist folglich wesentlich größer als bei Standarddruck, d.h., den Teilchen steht ein größerer Raum zur Verfügung. Die Entropie des Wasserdampfs ist folglich größer als seine Standardentropie.

b) Verdampfen einer Wasserportion mit $m = 100 \text{ g}$ bei 100°C :

Beim Verdampfen nimmt das Wasser die Wärme $Q = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta_v H_m(\text{H}_2\text{O})$ auf.

$$\begin{aligned} \Delta_v S(100^\circ\text{C}) &= \frac{Q}{T} = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{\Delta_v H_m(\text{H}_2\text{O})}{T} = \frac{m(\text{Wasser})}{M(\text{H}_2\text{O})} \cdot \frac{\Delta_v H_m(\text{H}_2\text{O})}{T} \\ &= \frac{100 \text{ g}}{18,02 \text{ g/mol}} \cdot \frac{40,7 \text{ kJ/mol}}{373 \text{ K}} = 5,55 \text{ mol} \cdot \frac{40,7 \text{ kJ/mol}}{373 \text{ K}} = 0,606 \text{ kJ/K} = 606 \text{ J/K} \end{aligned}$$

A7 Reaktionsgleichung: $2 \text{N}_2\text{O}_5(\text{s}) \rightarrow 4 \text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^0 &= -2 \text{ mol} \cdot S_m^0(\text{N}_2\text{O}_5) + 4 \text{ mol} \cdot S_m^0(\text{NO}_2) + 1 \text{ mol} \cdot S_m^0(\text{O}_2) \\ &= -2 \text{ mol} \cdot 178 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} + 4 \text{ mol} \cdot 240 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} + 1 \text{ mol} \cdot 205 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \\ &= +809 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Hinweis: In einem Teil der Auflage ist $S_m^0(\text{N}_2\text{O}_5) = 113 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$ statt $S_m^0(\text{N}_2\text{O}_5) = 178 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$ angegeben. Das Rechenergebnis ist mit diesem Wert: $\Delta_r S^0 = +939 \text{ J/K}$

A8 Lösung mit den Angaben in der Aufgabe:

Der Betrag der freien Standardbildungsenthalpie ist gleich der elektrischen Arbeit. Im Falle der Bildung von Wasser aus den elementaren Stoffen (exergonische Reaktion) hat die freie Standardbildungsenthalpie einen negativen Wert: $\Delta_r G^0 = -W_{\text{el}} = -475 \text{ kJ}$

Bei Standardbedingungen ($T = 298 \text{ K}$) ist $\Delta_r H^0 = -572 \text{ kJ}$. Durch Umstellen der Gibbs-Helmholtz-Gleichung kann man aus diesen Angaben $\Delta_r S^0$ berechnen:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - 298 \text{ K} \cdot \Delta_r S^0 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta_r S^0 = -\frac{\Delta_r G^0 - \Delta_r H^0}{298 \text{ K}}$$

$$\Delta_r S^0 = -\frac{-475 \text{ kJ} - (-572 \text{ kJ})}{298 \text{ K}} = -0,326 \text{ kJ/K} = -326 \text{ J/K}$$

Lösung mit Tabellenwerten von $\Delta_r G_m^0$ (Abweichungen zur ersten Lösung kommen von Rundungsfehlern):

Reaktionsgleichung: $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

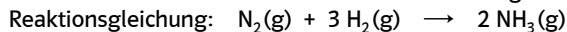
$$\begin{aligned} \Delta_r G^0 &= 2 \text{ mol} \cdot \Delta_r G_m^0(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 2 \text{ mol} \cdot (-237 \text{ kJ/mol}) \\ &= -474 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^0 &= -2 \text{ mol} \cdot S_m^0(\text{H}_2) - 1 \text{ mol} \cdot S_m^0(\text{O}_2) + 2 \text{ mol} \cdot S_m^0(\text{H}_2\text{O}) \\ &= -2 \text{ mol} \cdot 131 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} - 1 \text{ mol} \cdot 205 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} + 2 \text{ mol} \cdot 70 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \\ &= -327 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Hinweis: Bei der obigen Reaktion werden 4 mol Elektronen übertragen, deren Ladung ist $Q = 4 \text{ mol} \cdot F = 4 \cdot 96485 \text{ As}$. Mit $W_{\text{el}} = -\Delta_r G^0 = 475 \text{ kJ}$ kann man daraus die Spannung der „idealen“ Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle bei Standardbedingungen berechnen:

$$U = \frac{W_{\text{el}}}{Q} = \frac{475 \text{ kJ}}{4 \cdot 96485 \text{ As}} = 0,00123 \text{ kJ/As} = 1,23 \text{ J/As} = 1,23 \text{ V}$$

A9 Zum Aufstellen der Gibbs-Helmholtz-Gleichung werden zunächst $\Delta_r H^0$ und $\Delta_r S^0$ berechnet.



$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= 2 \text{ mol} \cdot \Delta_r H_m^0(\text{NH}_3) \\ &= 2 \text{ mol} \cdot (-46 \text{ kJ/mol}) \\ &= -92 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S^0 &= -1 \text{ mol} \cdot S_m^0(\text{N}_2) - 3 \text{ mol} \cdot S_m^0(\text{H}_2) + 2 \text{ mol} \cdot S_m^0(\text{NH}_3) \\ &= -1 \text{ mol} \cdot 192 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} - 3 \text{ mol} \cdot 131 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} + 2 \text{ mol} \cdot 193 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \\ &= -199 \text{ J/K} = -0,199 \text{ kJ/K}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0 = -92 \text{ kJ} - T \cdot (-0,199 \text{ kJ/K}) = -92 \text{ kJ} + T \cdot 0,199 \text{ kJ/K}$$

Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung zeigt, dass $\Delta_r G$ bei Temperaturerhöhung größer wird, d. h., die Ammoniaksynthese wird bei Temperaturerhöhung weniger exergonisch bzw. bei hohen Temperaturen endergonisch. Folglich wird die Ausbeute bei Temperaturerhöhung kleiner.

Anmerkung: In der Praxis muss auch bei Verwendung eines Katalysators die Temperatur ca. 450 °C betragen, da sonst die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein ist. Bei 450 °C (723 K) ist die Reaktion stark endergonisch: $\Delta_r G = -92 \text{ kJ} + 723 \text{ K} \cdot 0,199 \text{ kJ/K} = +52 \text{ kJ}$. Bei der industriellen Ammoniaksynthese erzielt man trotzdem bei dieser Temperatur durch hohen Druck (ca. 30 MPa = 300 bar) eine verwertbare Ausbeute. Man wartet allerdings nicht, bis die Reaktion im Gleichgewicht ist, sondern betreibt die Synthese im Kreislauf. Durch Abkühlen wird das Produkt als Flüssigkeit abgetrennt, die übrigen Edukte werden wieder dem Reaktor zugeführt.

A10 Reaktionsgleichung: $\text{NiCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{NiO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= -1 \text{ mol} \cdot \Delta_r H_m^0(\text{NiCO}_3) + 1 \text{ mol} \cdot \Delta_r H_m^0(\text{NiO}) + 1 \text{ mol} \cdot \Delta_r H_m^0(\text{CO}_2) \\ &= -1 \text{ mol} \cdot (-681 \text{ kJ/mol}) + 1 \text{ mol} \cdot (-240 \text{ kJ/mol}) + 1 \text{ mol} \cdot (-393 \text{ kJ/mol}) \\ &= +48 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S &= -1 \text{ mol} \cdot S_m^0(\text{NiCO}_3) + 1 \text{ mol} \cdot S_m^0(\text{NiO}) + 1 \text{ mol} \cdot S_m^0(\text{CO}_2) \\ &= -1 \text{ mol} \cdot 118 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} + 1 \text{ mol} \cdot 38 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} + 1 \text{ mol} \cdot 214 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \\ &= +134 \text{ J/K} = +0,134 \text{ kJ/K}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0 = 0 \quad \Leftrightarrow \quad T = \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0}$$

$$T = \frac{48 \text{ kJ}}{0,134 \text{ kJ/K}} = 358 \text{ K} \quad (\Leftrightarrow \quad \vartheta = 85 \text{ }^\circ\text{C})$$

Die thermische Zersetzung von Nickelcarbonat beginnt bei ca. 85 °C.