

Physikalische Chemie

1 Thermodynamik

1.1 Heizwert und Verbrennungsenthalpie

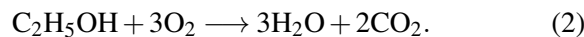
In einem Tafelwerk für die Oberstufe [1] sind Tabellen zum (unteren) Heizwert H und an anderer Stelle zur molaren Standardverbrennungsenthalpie $\Delta_c H_m^0$ auszumachen. Dabei stellt sich natürlich die Frage, ob und wie beides zusammenhängt.

Einfaches Umrechnen über die molare Masse M bringt gewisse Abweichungen. Tatsächlich handelt es sich dabei um den *Brennwert* B , welcher auch als *oberer Heizwert* bezeichnet wird. Es gilt also

$$mB = nMB = n|\Delta_c H_m^0| \quad (1)$$

mit m : Masse, n : Stoffmenge.

Nun ist aber zu beachten, dass bei einer typischen Verbrennung einer organischen Substanz Wasser entstehen wird. Die Reaktionsgleichung für die Verbrennung von Ethanol ist z. B.



Man muss nun beachten, dass das Wasser nach der Reaktion verdampft, wofür Verdampfungswärme aufgebracht werden muss.

Als Ansatz macht man die Energiebilanz:

$$mH = mB - m(\text{H}_2\text{O})q_v(\text{H}_2\text{O}) \quad (3)$$

mit q_v : spezifische Verdampfungswärme.

Nun interessieren uns aber gerade keine Masse, sondern wir wollen alle Rechnungen molar durchführen. Formt man (3) mit $M = m/n$ um und setzt (1) für B ein, so ergibt sich

$$MH = |\Delta_c H_m^0| - \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n} M(\text{H}_2\text{O})q_v(\text{H}_2\text{O}). \quad (4)$$

Hierbei sind $n(\text{H}_2\text{O})$ und n der Reaktionsgleichung zu entnehmen. Bei der Verbrennung von Ethanol gilt z. B.

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2\text{O}) &= 3 \text{ mol}, \\ n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= 1 \text{ mol}, \\ M(\text{H}_2\text{O}) &= 0,018015 \text{ kg/mol}, \\ M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= 0,046068 \text{ kg/mol}, \\ q_v(\text{H}_2\text{O}) &= 2260 \text{ kJ/kg}, [1] \\ \Delta_c H_m^0 &= -1364 \text{ kJ/mol}. [1] \end{aligned}$$

Damit ergibt sich $H \approx 26,96 \text{ MJ/kg}$. In Tabellen findet man Werte von 26,8 bis 26,9.

1.2 Verbrennungsenthalpie

Die Verbrennung ist eigentlich eine ganz gewöhnliche chemische Reaktion. Tatsächlich stimmt die Verbrennungsenthalpie mit der Reaktionsenthalpie überein:

$$\Delta_c H_m^0 = \Delta_R H_m^0. \quad (5)$$

Die Reaktionsenthalpie lässt sich wiederum berechnen, wenn die Standardbildungsenthalpien bekannt sind. Bezeichnet man mit P die Menge der Produkte und mit E die Menge der Edukte, so gilt

$$\Delta_R H_m^0 = \sum_{X \in P} \nu(X) \Delta_f H_m^0(X) - \sum_{X \in E} \nu(X) \Delta_f H_m^0(X). \quad (6)$$

Diese Formel beruht auf dem Satz von Hess.

1.3 Bildungsenthalpie

Die Standardbildungsenthalpie von chemischen Elementen in ihrem stabilsten Zustand ist als 0 kJ/mol definiert.

Die Standardbildungsenthalpie von einer beliebigen Substanz ist dann die Standardreaktionsenthalpie für die Reaktion bei der sich die Elemente in ihrem stabilsten Zustand zu der Substanz zusammensetzen.

Betrachten wir zunächst die Verbrennung von Wasserstoff. Per Definition ist $\Delta_f H_m^0(\text{H}_2) = 0$ und $\Delta_f H_m^0(\text{O}_2) = 0$. Daher stimmt die Verbrennungsenthalpie von Wasserstoff mit der Bildungsenthalpie von Wasser überein. In Tafelwerk [1] findet man

$$\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}) = -286 \text{ kJ/mol}.$$

Man kann auch vor der Situation stehen, dass Reaktionsenthalpien gegeben sind und eine Bildungsenthalpie ermittelt werden muss. Hierzu beachtet man den Satz von Hess und stellt die Formeln, die sich dabei ergeben, entsprechend um.

Literatur

- [1] Wolfgang Pfeil (Chemie), Willi Wörstenfeld (Physik) et al: »Das große Tafelwerk«. Cornelsen/Volk und Wissen, Berlin, 1. Auflage, 13. Druck 2010.