

## 1. Energieumsatz bei chemischen Reaktionen

Zink und Iod reagieren schon bei Raumtemperatur heftig miteinander und bilden Zinkiodid  $\text{ZnI}_2$ . Wenn man aus einem Liter einer 1-molaren Lösung von Zinkiodid wieder 1 mol Zink und 1 mol Iod zurückgewinnen will, muss man z.B. bei  $U = 20 \text{ V}$  und  $I = 1 \text{ A}$  3 Stunden, 40 Minuten und 15 Sekunden lang elektrolysieren.

- Zeichnen Sie das Energiediagramm für die Reaktion von Zink und Iod zu Zinkiodid.
- Welche Richtung ist exotherm und welche ist endotherm?
- In welcher Form wird die Energie abgegeben bzw. aufgenommen?
- Berechnen Sie die molare freie Reaktionsenthalpie für die Bildung von Zinkiodid aus den Elementen. Die elektrische Arbeit ist  $W_{\text{el}} = UIt$ .
- Gibt man 1 mol Zink und 1 mol Iod in einen Liter Wasser, so erhält man eine 1-molare Lösung von Zinkiodid in Wasser. Als spezifische Wärmekapazität kann  $c = 4.18 \text{ J/(K mol)}$  angenommen werden. Um wieviel Grad erwärmt sich die Lösung, wenn ein wärmeisoliertes Gefäß genommen wird?

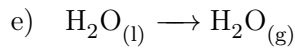
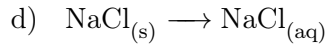
## 2. Zustandsgleichung idealer Gase

- Wie viel Kelvin sind  $35^\circ\text{C}$ ? Wie viel  $^\circ\text{C}$  sind  $298 \text{ K}$ ?
- Wie viele Teilchen enthält ein Kolben mit  $3 \text{ L}$  Luft bei  $25^\circ\text{C}$  und  $1 \text{ bar}$ ?
- An den Kolben aus b) wird eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen, die einen Unterdruck von  $0.1 \text{ bar}$  erzeugen kann. Wie viele Teilchen bleiben im Kolben zurück?
- Der evakuierte Kolben aus c) wird im Wasserbad auf  $100^\circ\text{C}$  erwärmt. Wie groß wird dann der Druck im Kolben?
- Die Wasserstrahlpumpe wird noch mal an den  $100^\circ\text{C}$  heißen Kolben aus d) angeschlossen. Wie viele Teilchen bleiben noch im Kolben?
- Der Kolben wird auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt. Wie groß ist der Druck jetzt?

## 3. Berechnung von molaren Standardreaktionsenthalpien

Berechnen Sie  $\Delta_r H^0$  für die folgenden Reaktionen aus den Standardbildungsenthalpien der Edukte und Produkte.

- $\text{C}_6\text{H}_{14(l)} + 9.5\text{O}_{2(g)} \longrightarrow 6\text{CO}_{2(g)} + 7\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
- $\text{N}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{NO}_{(g)}$
- $\text{CO}_{2(g)} + \text{Ca}(\text{OH})_{2(s)} \longrightarrow \text{CaCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$



#### 4. Satz von Hess

Die Reaktionsenthalpie für die Hydrierung von Kohlenstoff gemäß



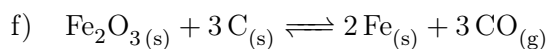
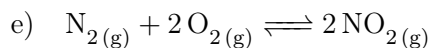
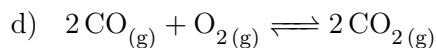
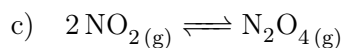
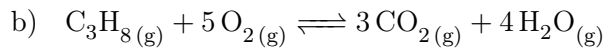
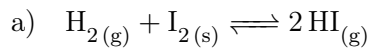
lässt sich aus verschiedenen Gründen nicht direkt bestimmen. Wenden Sie den Satz von Hess unter Zuhilfenahme der Reaktionsenthalpien folgender Reaktionen an:



Bestimmen Sie damit die Reaktionsenthalpie von Reaktion (R 1). (Verwenden Sie *nicht* die Standardbildungsenthalpien zur direkten Berechnung!)

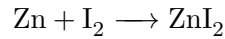
#### 5. Freie Enthalpie und Gibbs-Helmholtz-Gleichung

Berechnen Sie für die folgenden Reaktionen die molare freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  bei 25 °C und bei 1000 °C. Warum ist der Wert für 1000 °C weniger zuverlässig als der bei 25 °C? Geben Sie an, ob, und wenn ja, bei welchen Temperaturen die Reaktionen spontan ablaufen können.

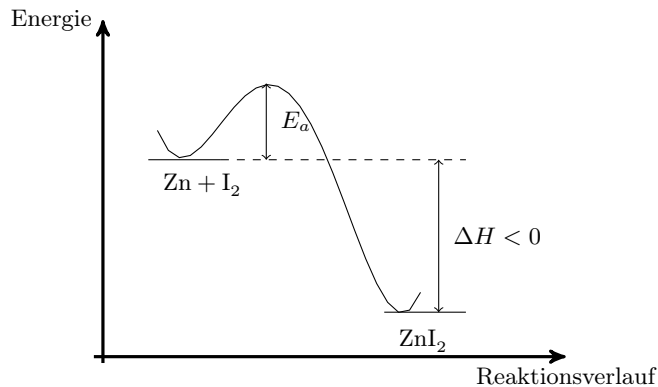


## Lösungen

### 1. Energieumsatz bei chemischen Reaktionen



a)



- b) Die Bildung von Zinkiodid ist exotherm, die Elektrolyse ist endotherm.
- c) Bei der Bildung von Zinkiodid wird Wärmeenergie abgegeben ( $\Delta H < 0$ ) und die Entropie erhöht sich ( $\Delta S > 0$ ). Bei der Elektrolyse haben die Beträge entsprechend das jeweils andere Vorzeichen. Dabei setzt sich die Wärmemenge aus verschiedenen Beträgen zusammen: es muss Energie aufgewandt werden, um bestehende Bindungen zu brechen; die Ionisierungsenergie und die Elektronenaffinität müssen berücksichtigt werden; die Neubildung von Bindungen oder, wie hier, die Solvation – also das Ausbilden einer Hydrathülle – geht als Energiegewinn mit ein.
- d) Die elektrische Arbeit, die bei der Elektrolyse aufgewandt werden muss, ist gleich dem Betrag der freien Reaktionsenthalpie.

$$\begin{aligned} \Delta G &= -\frac{W_{\text{el}}}{n} \\ &= -\frac{UIt}{n} \\ &= -\frac{20 \text{ V} \cdot 1 \text{ A} \cdot 13\,215 \text{ s}}{1 \text{ mol}} \\ &= -262.5 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

- e) Die abgegebene Wärmemenge ist proportional zur Temperaturänderung (Vernachlässigung von Druck- oder Volumenänderung):

$$\begin{aligned}
 Q &= m \cdot c \cdot \Delta T \\
 \Rightarrow \Delta T &= \frac{Q}{m \cdot c} \\
 &= \frac{262.5 \cdot 10^3 \text{ J}}{1000 \text{ g} \cdot 4.18 \text{ J/(K mol)}} \\
 &= 63.5 \text{ K}
 \end{aligned}$$

*Anmerkung 1:* Streng genommen ist  $W_{\text{el}} = \Delta G$ , während  $Q_p = \Delta H$  gilt. Hier wurde vereinfachend  $\Delta G = \Delta H$  angenommen.

*Anmerkung 2:* In der Rechnung wurde die Masse des Zinkiodids nicht berücksichtigt. Allerdings ist die Wärmekapazität einer Zinkiodid-Lösung gegenüber der von reinem Wasser, die hier verwendet wurde, erniedrigt. Berücksichtigt man beide Effekte, so heben sie sich beinahe gegenseitig auf, so dass der tatsächliche Fehler in der Berechnung gering ist.

## 2. Zustandsgleichung idealer Gase

- a) Zwischen der Celsius- und der Kelvin-Skala besteht ein linearer Zusammenhang:

$$\vartheta[^\circ\text{C}] = T[\text{K}] - 273.$$

$$35^\circ\text{C} = 308 \text{ K}$$

$$298 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$$

- b) Ideale Gasgleichung:  $pV = nRT$

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J/(K mol)} \cdot 298 \text{ K}} = 0.121 \text{ mol}$$

$$\text{Avogadro-Konstante: } N_A = 6.0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$N = N_A \cdot n = 6.0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 0.121 \text{ mol} = 7.29 \cdot 10^{22}$$

Alternativ ließe sich die Teilchenzahl auch direkt mit der Gasgleichung berechnen:

$$pV = NkT \Leftrightarrow N = \frac{pV}{kT}, \text{ wobei } k \text{ die Boltzmann-Konstante ist.}$$

- c) Da die Teilchenzahl proportional zum Druck ist und der Druck auf ein Zehntel verringert wird, verringert sich auch die Teilchenzahl auf ein Zehntel:  $7.29 \cdot 10^{21}$ .

- d) Druck und Temperatur verhalten sich proportional,

$$\text{also gilt: } \frac{p}{T} = \text{const.}$$

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1} \cdot p_1 = \frac{373 \text{ K}}{298 \text{ K}} \cdot 0.1 \text{ bar} = 0.125 \text{ bar}$$

- e)  $N = \frac{pV}{kT} = \frac{0.1 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot 3 \cdot 10^{-1} \text{ m}^3}{1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 373 \text{ K}} = 5.83 \cdot 10^{21}$

oder

Teilchenzahl und Temperatur verhalten sich antiproportional,

$$\text{also gilt } N \cdot T = \text{const.}$$

$$N_2 = \frac{T_1}{T_2} \cdot N_1 = \frac{298 \text{ K}}{373 \text{ K}} \cdot 7.29 \cdot 10^{21} = 5.82 \cdot 10^{21}$$

- f) Wieder verwenden wir die Proportionalität:

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1} \cdot p_1 = \frac{273\text{K}}{373\text{K}} \cdot 0.1\text{ bar} = 0.073\text{ bar}$$

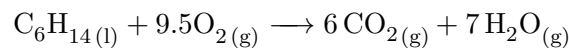
### 3. Berechnung von molaren Standardreaktionsenthalpien

Benötigte Standardbildungsenthalpien werden in einer geeigneten(!) Quelle nachgeschlagen. Für dieses Dokument wurden der Mortimer<sup>[1]</sup>, NIST<sup>[2]</sup> und – in Ausnahmefällen(!) – Wikipedia<sup>[3]</sup> verwendet. Letztere wurden gesondert genannt.

Es gilt

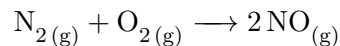
$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H^0(i) = \Delta H(\text{Produkte}) - \Delta H(\text{Edukte})$$

- a)



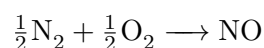
$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= 6 \cdot (-393.5\text{ kJ/mol}) + 7 \cdot (-241.8\text{ kJ/mol}) \dots \\ &\dots - (-198.7\text{ kJ/mol}) - 9.5 \cdot 0\text{ kJ/mol} \\ &= -3854.9\text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

- b) Ab jetzt werden die Standardbildungsenthalpien von Elementen, die ja 0 sind, nicht mehr explizit angegeben.



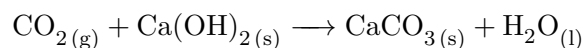
$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= 2 \cdot (90.36\text{ kJ/mol}) \\ &= 180.7\text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Bemerkung: an dieser Reaktion sieht man besonders gut, dass zur Angabe der Reaktionsenthalpie unbedingt auch die Angabe der Reaktionsgleichung oder des Stoffumsatzes gehört. Die Reaktionsenthalpie der Reaktion



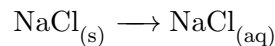
beträgt  $\Delta_r H^0 = 90.4\text{ kJ/mol}$  und entspricht genau der Bildungsenthalpie für NO.

- c)



$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= (-1206.9\text{ kJ/mol}) + (-285.9\text{ kJ/mol}) \dots \\ &\dots - (-393.5\text{ kJ/mol}) - (-986.6\text{ kJ/mol}) \\ &= -112.7\text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

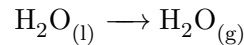
d)



Die Enthalpie für das solvatisierte NaCl wurde Wikipedia<sup>[3]</sup> entnommen.

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= (-407 \text{ kJ/mol}) - (-411 \text{ kJ/mol}) \\ &= 4 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

e)



$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= (-241.8 \text{ kJ/mol}) - (-285.9 \text{ kJ/mol}) \\ &= 44.1 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

#### 4. Satz von Hess

Die Reaktion (R 1) lässt sich aus den Reaktionen (A), (B) und (C) zusammengesetzt darstellen. Man stelle sich vor, Reaktionen (B) und (C) laufen parallel ab, anschließend wird Reaktion (A) rückwärts durchlaufen. Dann addieren sich die Reaktionsenthalpien wie folgt:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= \Delta_r H^0(B) + \Delta_r H^0(C) - \Delta_r H^0(A) \\ &= -571.8 \text{ kJ/mol} + (-393.5 \text{ kJ/mol}) - (-890.4 \text{ kJ/mol}) \\ &= -74.9 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

#### 5. Freie Enthalpie und Gibbs-Helmholtz-Gleichung

Zwischen der freien Enthalpie, der Enthalpie und der Entropie gilt die Beziehung

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad ,$$

die sogenannte Gibbs-Helmholtz-Gleichung. Da sowohl  $\Delta H$  als auch  $\Delta S$  Temperaturabhängig sind, ist der Wert für 1000 °C weniger zuverlässig, da wir mit den Standard-Werten, die bei 25 °C gelten, rechnen<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Exaktere Werte erhält man, wenn man die Enthalpie und Entropie mit den Kirchhoffschen Sätzen berechnet und anschließend die Gibbs-Enthalpie bestimmt. Dabei müsste man dann streng genommen die Temperatur-Abhängigkeit der Wärmekapazitäten berücksichtigen. Die Kirchhoffschen Sätze sind aber in der Regel nicht Teil des Schul-Lehrplans.

$$\begin{aligned}\Delta H(T_2) &= \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p dT \\ \Delta S(T_2) &= \Delta S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta c_p}{T} dT\end{aligned}$$

Alle Reaktionen laufen spontan ab, wenn  $\Delta G < 0$ , sie können nicht ablaufen, wenn  $\Delta G > 0$ .

a)

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= 2 \cdot 25.9 \text{ kJ/mol} \\ &= 51.8 \text{ kJ/mol} \\ \Delta S^0 &= 2 \cdot 206.3 \text{ J/(K mol)} - 130.6 \text{ J/(K mol)} - 116.7 \text{ J/(K mol)} \\ &= 165.3 \text{ J/(K mol)} \\ \Delta G^0 &= 51.8 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot 165.3 \text{ J/(K mol)} \\ &= 2.5 \text{ kJ/mol} \\ \Delta G_{1000^\circ\text{C}} &= 51.8 \text{ kJ/mol} - 1298 \text{ K} \cdot 165.3 \text{ J/(K mol)} \\ &= -162.8 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

b)

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= 3 \cdot (-393.5 \text{ kJ/mol}) + 4 \cdot (-285.9 \text{ kJ/mol}) - (-104.7 \text{ kJ/mol}) \\ &= -2219.4 \text{ kJ/mol} \\ \Delta S^0 &= 3 \cdot 213.6 \text{ J/(K mol)} + 4 \cdot 70.0 \text{ J/(K mol)} \dots \\ &\dots - 269.9 \text{ J/(K mol)} - 5 \cdot 205.0 \text{ J/(K mol)} \\ &= -374.1 \text{ J/(K mol)} \\ \Delta G^0 &= -2219.4 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot (-374.1 \text{ J/(K mol)}) \\ &= -2107.9 \text{ kJ/mol} \\ \Delta G_{1000^\circ\text{C}} &= -2219.4 \text{ kJ/mol} - 1298 \text{ K} \cdot (-374.1 \text{ J/(K mol)}) \\ &= -1733.8 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

c)

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= 9.67 \text{ kJ/mol} - 2 \cdot 33.8 \text{ kJ/mol} \\ &= -57.9 \text{ kJ/mol} \\ \Delta S^0 &= 304.3 \text{ J/(K mol)} - 2 \cdot 204.5 \text{ J/(K mol)} \\ &= -104.7 \text{ J/(K mol)} \\ \Delta G^0 &= -57.9 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot (-104.7 \text{ J/(K mol)}) \\ &= -26.7 \text{ kJ/mol} \\ \Delta G_{1000^\circ\text{C}} &= -57.9 \text{ kJ/mol} - 1298 \text{ K} \cdot (-104.7 \text{ J/(K mol)}) \\ &= 78.0 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

d)

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= 2 \cdot (-393.5 \text{ kJ/mol}) - 2 \cdot (-110.5 \text{ kJ/mol}) \\ &= -566.0 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^0 &= 2 \cdot 213.6 \text{ J/(K mol)} - 2 \cdot 197.9 \text{ J/(K mol)} - 205.0 \text{ J/(K mol)} \\ &= -173.6 \text{ J/(K mol)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= -566.0 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot (-173.6 \text{ J/(K mol)}) \\ &= -504.3 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{1000^\circ\text{C}} &= -566.0 \text{ kJ/mol} - 1298 \text{ K} \cdot (-173.6 \text{ J/(K mol)}) \\ &= -330.7 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

e)

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= 2 \cdot 33.8 \text{ kJ/mol} \\ &= 67.6 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^0 &= 2 \cdot 204.5 \text{ J/(K mol)} - 191.5 \text{ J/(K mol)} - 2 \cdot 205.0 \text{ J/(K mol)} \\ &= -192.5 \text{ J/(K mol)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= 67.6 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot (-192.5 \text{ J/(K mol)}) \\ &= 125.0 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{1000^\circ\text{C}} &= 67.6 \text{ kJ/mol} - 1298 \text{ K} \cdot (-192.5 \text{ J/(K mol)}) \\ &= 317.5 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

f)

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= 3 \cdot (-110.5 \text{ kJ/mol}) - (-822.2 \text{ kJ/mol}) \\ &= 490.7 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^0 &= 3 \cdot 197.9 \text{ J/(K mol)} + 2 \cdot 27.2 \text{ J/(K mol)} \dots \\ &\quad \dots - 90.0 \text{ J/(K mol)} - 3 \cdot 2.4 \text{ J/(K mol)} \\ &= 550.9 \text{ J/(K mol)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^0 &= 490.7 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot 550.9 \text{ J/(K mol)} \\ &= 326.5 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{1000^\circ\text{C}} &= 490.7 \text{ kJ/mol} - 1298 \text{ K} \cdot 550.9 \text{ J/(K mol)} \\ &= -224.4 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$



## Literatur

- [1] MORTIMER, Charles E.: *Chemie*. 6. Auflage. Georg Thieme Verlag, 1996. – ISBN 3-13-484306-4
- [2] NIST: *NIST Chemistry Webbook, Standard Reference Database Number 69*. 2008. – URL <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [3] WIKIPEDIA: *Wikipedia – die freie Enzyklopädie*. 10.06.2010. – URL <http://de.wikipedia.org/>