

9 Organische Thermochemie

9.1 Bildungsenthalpie und Verbrennungswärme

- Bestimmen Sie aus einem Buch Ihrer Wahl die Bildungsenthalpien von Graphit, Diamant, O₂ und CO₂ bei 25°C. Beschreiben Sie in 2 Sätzen, was diese Werte für die relativen Stabilitäten bedeuten?

Hinweis: K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie*, VCH Weinheim, 1. Auflage, 1988; *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 82nd Ed. 2001; P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Weinheim, 1. Auflage 1987.

Die Standardbildungsenthalpie ΔH_f° entspricht der Energieänderung bei Normaldruck (1 atm oder 1 bar), die bei der Bildung einer Verbindung aus den Elementen resultiert. Der Referenzzustand ist normalerweise gegeben durch die stabilste Modifikation des jeweiligen Elements bei 1 bar und der gegebenen Temperatur (normalerweise 298 K). Die Bildungsenthalpien von Elementen im Referenzzustand sind daher bei jeder Temperatur gleich null. Im CRC sind folgende Werte zu finden:

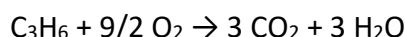
Verbindung	ΔH_f° , kJ/mol	Aggregatzustand
Graphit	0.0	Kristall
Diamant	1.9	Kristall
O ₂	0.0	Gas
CO ₂	-393.5	Gas

Aus den Standardbildungsenthalpien folgt, dass Graphit die energetisch günstigere Modifikation von Kohlenstoff ist. Die Verbrennungsenthalpien zeigen, dass man aus der Verbrennung von Kohlenstoff viel Wärme gewinnen kann. Standardenthalpien sagen allerdings nichts darüber aus, ob ein Prozess *überhaupt* stattfinden kann. Dies hängt von der freien Enthalpie (oder auch Gibbs freien Energie) ab. Da die Aktivierungsenergien für die Umwandlung von Diamant in Graphit oder auch für die Reaktion von Graphit mit Sauerstoff sehr hoch sind, verlaufen diese Prozesse nur bei hohen Temperaturen merkbar schnell ab.

- Berechnen Sie die Verbrennungswärmen von Cyclopropan und Cyclohexan. Welche Verbindung stellt den besseren Treibstoff dar (freizusetzende Energie pro Masseneinheit)? Worauf könnte der Unterschied beruhen?

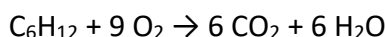
	Cyclopropan	Cyclohexan	CO ₂	H ₂ O(g)
ΔH_f° / (kcal/mol)	12.7	-29.5	-94.05	-57.80

Verbrennung von Cyclopropan:



$$\Delta H_{\text{Verbr.}}^\circ (\text{Cyclopropan}) = 3 \cdot (-57.80) + 3 \cdot (-94.05) - 12.7 = -468.25 \text{ (kcal/mol)}.$$

Verbrennung von Cyclohexan:



$$\Delta H_{\text{Verbr.}}^\circ (\text{Cyclohexan}) = 6 \cdot (-57.80) + 6 \cdot (-94.05) - (-29.5) = -881.60 \text{ (kcal/mol)}.$$

Da Cyclohexan zweimal das Molgewicht von Cyclopropan hat, wird bei der Verbrennung von Cyclopropan $(2 \cdot 468.25 \text{ kcal/mol}) / (881.60 \text{ kcal/mol}) = 1.062$ mal so viel Energie frei als bei der Verbrennung von Cyclohexan. Der kleine Dreiring ist gespannter und daher verhältnismässig energiereicher als der ungespannte Sechsring (s. auch Vorlesungsstunden zur Konformationsanalyse).

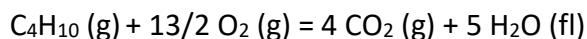
3. Die folgenden Daten zu Verbrennungswärmen und Bildungsenthalpien sind angegeben:

	$\Delta H^\circ_{\text{verbr.}} / (\text{kcal/mol})$
<i>n</i> -Butan	-688.5
2-Methylpropan	-686.6

	$\Delta H^\circ_f / (\text{kcal/mol})$
CO ₂	-94.05
H ₂ O(fl)	-68.30
Ethan	-20.2

(a) Berechnen Sie die Bildungsenthalpien für *n*-Butan und 2-Methylpropan.

Verbrennung von Butanisomeren:



$$\Delta H^\circ_f(\textit{n}\text{-Butan}) = 4 \cdot \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) + 5 \cdot \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}(\text{fl})) - \Delta H^\circ_{\text{verbr.}}(\textit{n}\text{-Butan}) = -29.2 \text{ kcal/mol.}$$

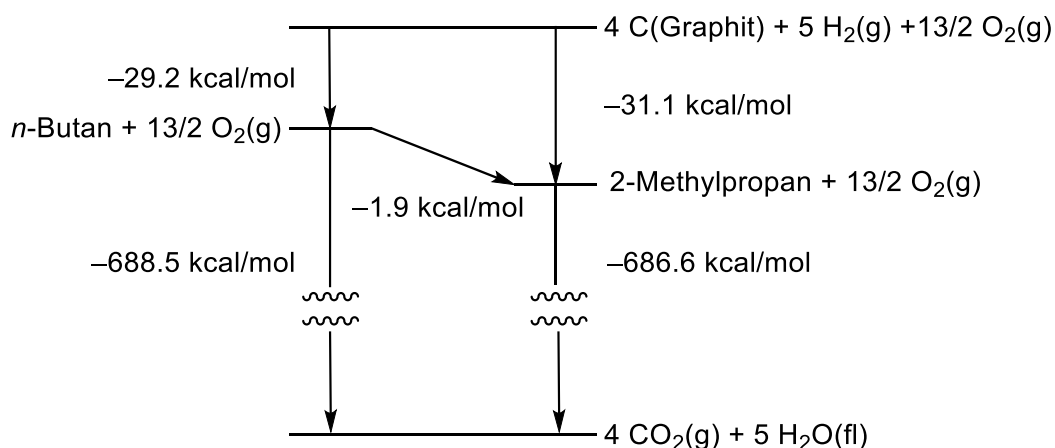
$$\Delta H^\circ_f(2\text{-Methylpropan}) = 4 \cdot \Delta H^\circ_f(\text{CO}_2) + 5 \cdot \Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}(\text{fl})) - \Delta H^\circ_{\text{verbr.}}(2\text{-Methylpropan}) = -31.1 \text{ kcal/mol.}$$

(b) Welche Energiemenge wird bei der Isomerisierung von *n*-Butan in 2-Methylpropan freigesetzt oder verbraucht?

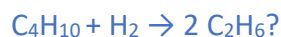
Somit ist letzteres stabiler als Butan, und die Enthalpiebilanz der Umwandlung *n*-Butan \rightleftharpoons 2-Methylpropan beträgt:

$$\Delta H^\circ_{\text{Isomer.}} = \Delta H^\circ_f(2\text{-Methylpropan}) - \Delta H^\circ_f(\textit{n}\text{-Butan}) = -1.9 \text{ kcal/mol.}$$

Es werden 1.9 kcal/mol Energie freigesetzt.



(c) Welches ist die Energiebilanz beim «Cracken» von *n*-Butan zu Ethan:



Auch beim «Cracken»: *n*-Butan + H₂ → 2 Ethan wird Energie freigesetzt:

$$\Delta H^\circ_{\text{Crack.}} = 2 \cdot \Delta H^\circ_f(\text{Ethan}) - \Delta H^\circ_f(\textit{n}\text{-Butan}) = -11.2 \text{ kcal/mol.}$$

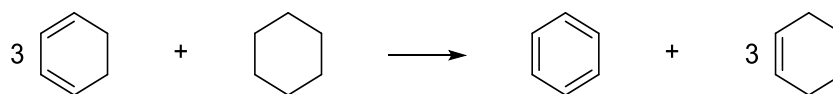
9.2 Homodesmische Reaktionen

1. Die Resonanzstabilisierung von Benzol kann durch eine homodesmische Reaktion bestimmt werden.

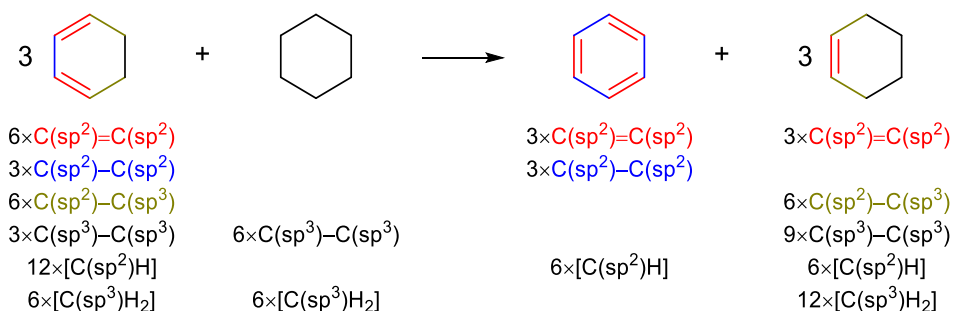
			
$\Delta H_f^\circ / (\text{kcal/mol})$	-29	-1	+25

- (a) Stellen Sie mit Hilfe der oben angegebenen Daten eine homodesmische Reaktion auf, mit welcher man die Bildungsenthalpie von Benzol bestimmen kann. Bestimmen Sie diese hypothetische Bildungsenthalpie.

Die homodesmische Reaktion:



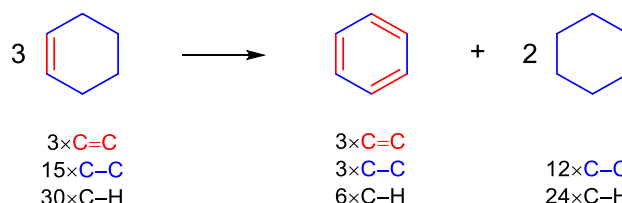
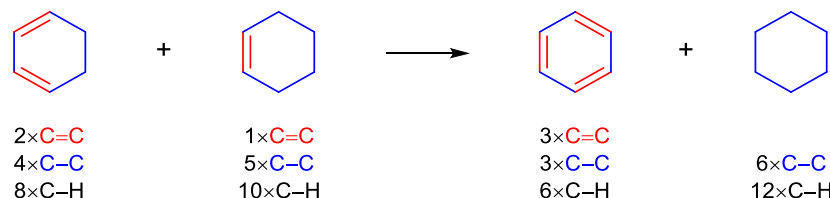
In dieser Reaktion haben Reaktanten und Produkten die gleiche Anzahl von C–C-Bindungen und CH_n -Gruppen jeder Art mit Berücksichtigung von Hybridisierung:



$$\Delta H_r^\circ = 0 \Rightarrow \Delta H_f^\circ(\text{Benzol}) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{Cyclohexen}) - 3 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{Cyclohexa-1,3-dien}) - \Delta H_f^\circ(\text{Cyclohexan}) = 0$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{Benzol}) = 3 \cdot 25 + (-29) - 3 \cdot (-1) = 49 \text{ (kcal/mol)}$$

Andere Reaktionen, die aber nicht homodesmisch, sondern isodesmisch sind (die Hybridisierung der Atome, die beibehaltene Bindungen bilden, wird nicht berücksichtigt):



$\Delta H_f^\circ(\text{Benzol})$ gemäss isodesmischen Reaktionen: 53 kcal/mol; 55 kcal/mol.

- (b) Die experimentell bestimmte Bildungsenthalpie von Benzol ist eigentlich 20 kcal/mol. Was ist somit die Energie der Resonanzstabilisierung von Benzol?

Die Energie der Resonanzstabilisierung von Benzol: $\Delta E = 49 - 20 = 29$ (kcal/mol).

- (c) Im Skript wurde eine andere homodesmische Reaktion mittels Ethen und Butadien behandelt, um die Bildungsenthalpie von Benzol zu bestimmen. Dort wurde der Wert von +39 kcal/mol erhalten. Können Sie begründen, weshalb man einen anderen Wert erhält als in der obigen homodesmischen Reaktion?

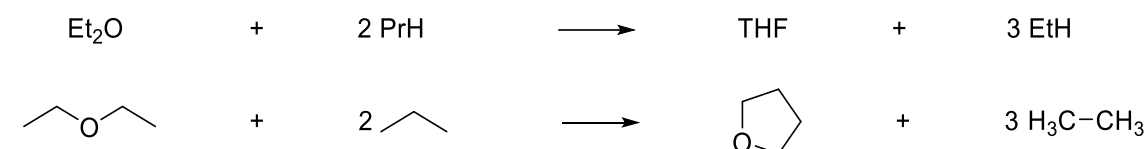
Bei der im Skript verwendeten homodesmischen Reaktion wurde die Bildungswärme von Benzol um 19 kcal/mol überschätzt, was 10 kcal/mol weniger ist als bei der Reaktion in dieser Aufgabe. Dies liegt an der Einführung der im Cyclohexadien enthaltenen Spannungsenergie. Benzol hat keine Spannungsenergie und diese Energie wird nicht durch die Bildung von Cyclohexen ausgeglichen. Deshalb erscheint sie in der berechneten Bildungswärme von Benzol mit zusätzlichen 10 kcal/mol, im Vergleich zu der homodesmischen Reaktion im Skript.

2. Die folgenden Bildungsenthalpien sind angegeben.

	Diethylether	Propan	Ethan	Tetrahydrofuran (THF)	Tetrahydropyran (THP)
$\Delta H_f^\circ /$ (kJ/mol)	-280	-105	-85	-215	-260

Formulieren Sie die homodesmischen Gleichungen für THF und THP und berechnen Sie die Ringspannungen.

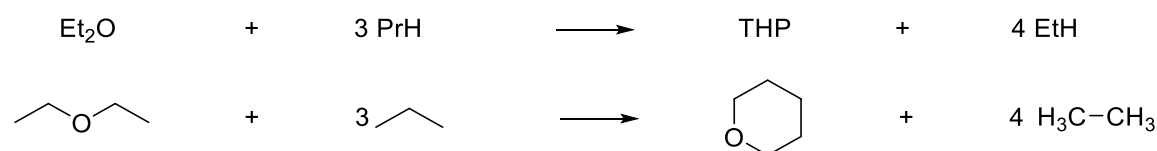
THF:



$$\Delta H_f^\circ (\text{THF}) = \Delta H_f^\circ (\text{Et}_2\text{O}) + 2 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{PrH}) - 3 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{EtH}) = -235 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Spannung (THF)} = \Delta H_f^\circ (\text{THF})_{\text{exp}} - \Delta H_f^\circ (\text{THF})_{\text{calc}} = (-215) - (-235) = 20 \text{ (kJ/mol)}$$

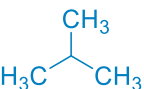


THP:



$$\Delta H_f^\circ (\text{THP}) = \Delta H_f^\circ (\text{Et}_2\text{O}) + 3 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{PrH}) - 4 \cdot \Delta H_f^\circ (\text{EtH}) = -255 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Spannung (THP)} = \Delta H_f^\circ (\text{THP})_{\text{exp}} - \Delta H_f^\circ (\text{THP})_{\text{calc}} = (-260) - (-255) = -5 \text{ (kJ/mol)}$$

3. Die Spannungsenergie von platonischen Kohlenwasserstoffen, wie Cuban und Tetrahedran, kann durch homodesmischen Reaktionen bestimmt werden. Es sind die folgenden experimentellen Bildungsenthalpien angegeben:

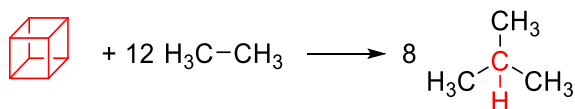
	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$		 Cuban	 Tetrahedran
$\Delta H_f^\circ / (\text{kcal/mol})$	-20	-32	149	128

- (a) Was sind die C–C–C-Winkel im Cuban und Tetrahedran? Welche der beiden Verbindungen ist vermutlich stabiler, wenn Sie die gefundenen Innenwinkel mit dem Innenwinkel bei der sp^3 -Hybridisierung vergleichen?

C–C–C-Winkel in Cuban: 90° , C–C–C-Winkel in Tetrahedran: 60° . Da der Winkel des Cubans näher am Tetraederwinkel (sp^3 -Hybridisierung, 109.5°) liegt, sollte Cuban stabiler sein.

- (b) Formulieren Sie zwei homodesmische Reaktionen, mit welchen man die Spannungsenergien im Cuban und Tetrahedran bestimmen kann.
(c) Bestimmen Sie die Spannungsenergien pro C-Atom im Cuban und Tetrahedran.

Cuban:

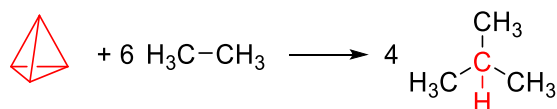


$$\Delta H_{f,theor}^\circ (\text{Cuban}) = 8\Delta H_f^\circ (\text{Isobutan}) - 12\Delta H_f^\circ (\text{Ethan}) = -16 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Spannungsenergie: } SE(\text{Cuban}) = \Delta H_{f,exp}^\circ (\text{Cuban}) - \Delta H_{f,theor}^\circ (\text{Cuban}) = 165 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{Spannungsenergie pro C-Atom: } SEC(\text{Cuban}) = SE(\text{Cuban})/8 = 165/8 \approx 21 \text{ kcal/mol}$$

Tetrahedran:



$$\Delta H_{f,theor}^\circ (\text{Tetrahedran}) = 4\Delta H_f^\circ (\text{Isobutan}) - 6\Delta H_f^\circ (\text{Ethan}) = -8 \text{ kcal/mol}$$

$$SE(\text{Tetrahedran}) = \Delta H_{f,exp}^\circ (\text{Tetrahedran}) - \Delta H_{f,theor}^\circ (\text{Tetrahedran}) = 136 \text{ kcal/mol}$$

$$SEC (\text{Tetrahedran}) = SE(\text{Tetrahedran})/4 = 136/4 \approx 34 \text{ kcal/mol}$$

$SEC (\text{Tetrahedran}) > SEC(\text{Cuban}) \Rightarrow \text{Cuban ist stabiler, wie es in (a) vermutet wird.}$