

9

Energie und chemische Reaktionen

Es begann mit der Entwicklung der Dampfmaschine: Damals fragte man sich, wie man die aus der Verbrennung von Kohle gewonnene Wärme möglichst effizient in mechanische Energie umwandeln kann. Dass bei Verbrennungen Energie frei wird, wissen wir aus unserem Alltag. Täglich nutzen wir die Energie, die in Holz, Kohle, Erdgas oder Erdöl steckt.

Der Mensch produziert Wärme durch zelluläre Verbrennungsprozesse.

Unseren Energiebedarf decken wir über die Nahrung. Nicht umsonst führen Sportgetränke und Sportriegel oft

die Bezeichnung «Energy» im Produktamen. Unser Körperfett ist ein Energiespeicher, angelegt für magere Zeiten. Auf allen Lebensmittelpackungen stehen Nährwertangaben in Kilokalorien oder Kilojoule. Doch woher stammt die in Lebensmitteln, aber auch in Kohle oder Heizöl gespeicherte Energie? Dieses Kapitel erläutert, weshalb bei Verbrennungsprozessen Energie freigesetzt wird, und Sie lernen, diese Energie zu berechnen.



- 9.1 Energie und Energieumwandlung
- 9.2 Energie und chemische Reaktionen
- 9.3 Die Reaktionsenthalpie
- 9.4 Exkurs: Berechnung von Reaktionsenthalpien
- 9.5 Bindungsenthalpien und Reaktionsenthalpien
- 9.6 Der Brennwert von Brennstoffen und Nahrungsmitteln
- 9.7 Exkurs: Wasserstoff in der Energietechnik
- 9.8 Entropie und die Triebkraft chemischer Reaktionen

Überprüfung und Vertiefung

Wichtige Begriffe



9.1 Energie und Energieumwandlung

Sehr oft hört und liest man, wir würden viel Energie verbrauchen oder sie sogar verschwenden. In den Naturwissenschaften spricht man aber nicht von Energieverbrauch; ein grundlegendes Naturgesetz besagt nämlich, dass Energie weder erzeugt noch vernichtet werden kann. Dieser Sachverhalt wird als **Energieerhaltungssatz** oder als **1. Hauptsatz der Thermodynamik** bezeichnet. Wie lässt sich der scheinbare Widerspruch zwischen Energieerhaltung und «Energieverbrauch» auflösen?

«Entwertung» von Energie und Wirkungsgrad. Um besser zu verstehen, weshalb wir im Alltag von Energieverbrauch sprechen, betrachten wir im Folgenden die verschiedenen Energieumwandlungen, die von der Kohleverbrennung im Kraftwerk bis zur Erzeugung von Licht in einer Glühlampe ablaufen.

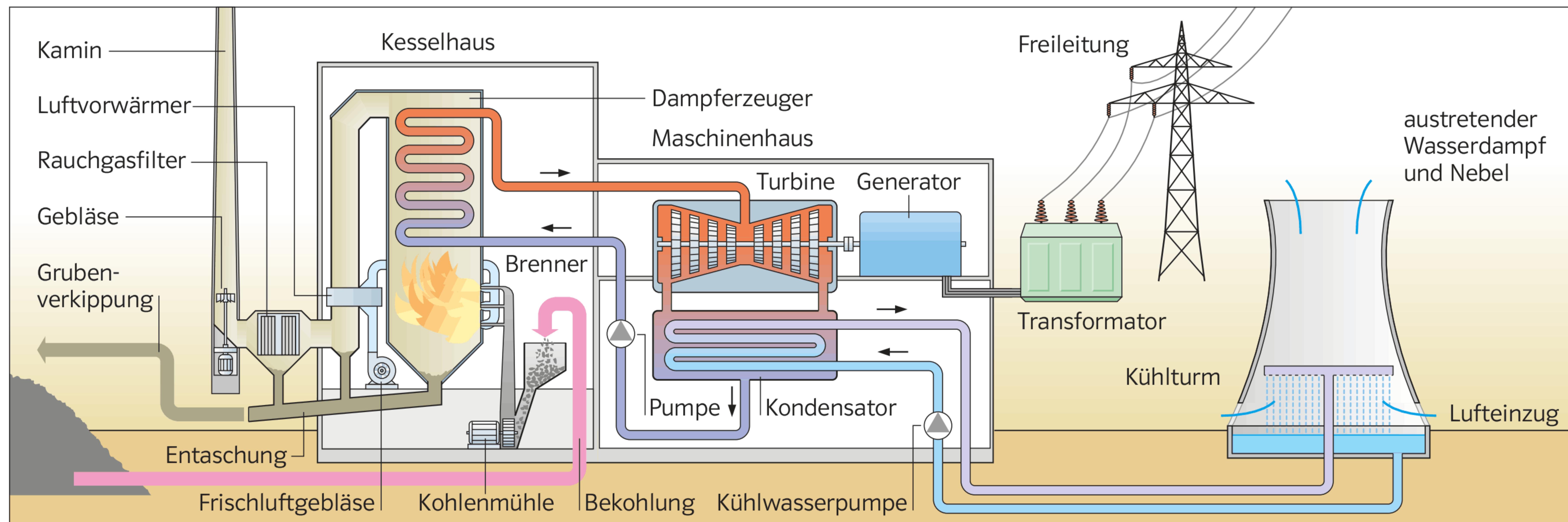
Bei der Verbrennung von Kohlenstoff bildet sich Kohlenstoffdioxid; gleichzeitig wird Energie in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben. Der Energieinhalt von Kohlenstoff und Sauerstoff ist also grösser als der des Reaktionsprodukts Kohlenstoffdioxid bei gleicher Temperatur. Die Wärmefreisetzung bei der Verbrennung von Kohlenstoff nutzt man in Kohlekraftwerken. Kohle ist ein fossiler Brennstoff mit einem hohen Anteil an Kohlenstoff [K14.2]. Die bei der Verbrennung freigesetzte Wärme dient zum Verdampfen von Wasser. Der so gebildete Wasserdampf treibt eine Turbine an. Diese Bewegungsenergie wird im Generator in elektrische Energie umgewandelt [B1]. Bei der Energieumwandlung im Kohlekraftwerk gelangt nur etwa ein Drittel der chemisch gespei-

chten Energie als nutzbare elektrische Energie zu den Verbrauchern. Ein grosser Teil der bei der chemischen Reaktion frei werdenden Wärme entweicht ungenutzt. Bei der Umwandlung von Bewegungsenergie in elektrische Energie erwärmt sich der Generator, und auch die Leitungen erwärmen sich beim Transport der elektrischen Energie zu den Haushalten. In einer konventionellen Glühlampe schliesslich werden weniger als 10 % der aufgenommenen elektrischen Energie in Licht umgewandelt; der grösste Teil der Energie wird als Wärme an die Umgebung abgegeben [B2]. Daher wurde in einer Reihe von Ländern, u.a. auch in der Schweiz, ein Herstellungs- und Vertriebsverbot von konventionellen Glühlampen mit geringer Effizienz beschlossen. Die bei der Verbrennung im Kohlekraftwerk frei gewordene Energie wird also nicht «verbraucht», sondern bei den verschiedenen Umwandlungen letztlich nur als Wärme an die Umgebung abgegeben [B3].

Allgemein gilt: Bei jeder Energieumwandlung wird ein Teil der Energie in (oft ungenutzte) Wärme umgewandelt. Man spricht davon, dass Energie bei jeder Umwandlung zu einem gewissen Teil «entwertet» wird. Ein Mass für die Energieentwertung bzw. für die Vollständigkeit der Energieumwandlung in die gewünschte Energieart stellt der **Wirkungsgrad η** (eta) dar; er gibt das Verhältnis von genutzter Energie zu zugeführter Energie an:

$$\eta = \frac{\text{genutzte Energie}}{\text{zugeführte Energie}}$$

Ein Kohlekraftwerk hat z.B. einen Wirkungsgrad von $\eta = 0,4 = 40\%$; d.h., 40 % der zugeführten Energie werden in genutzte bzw. nutzbare Energie umgewandelt [B4]. Die restliche Energie wird in



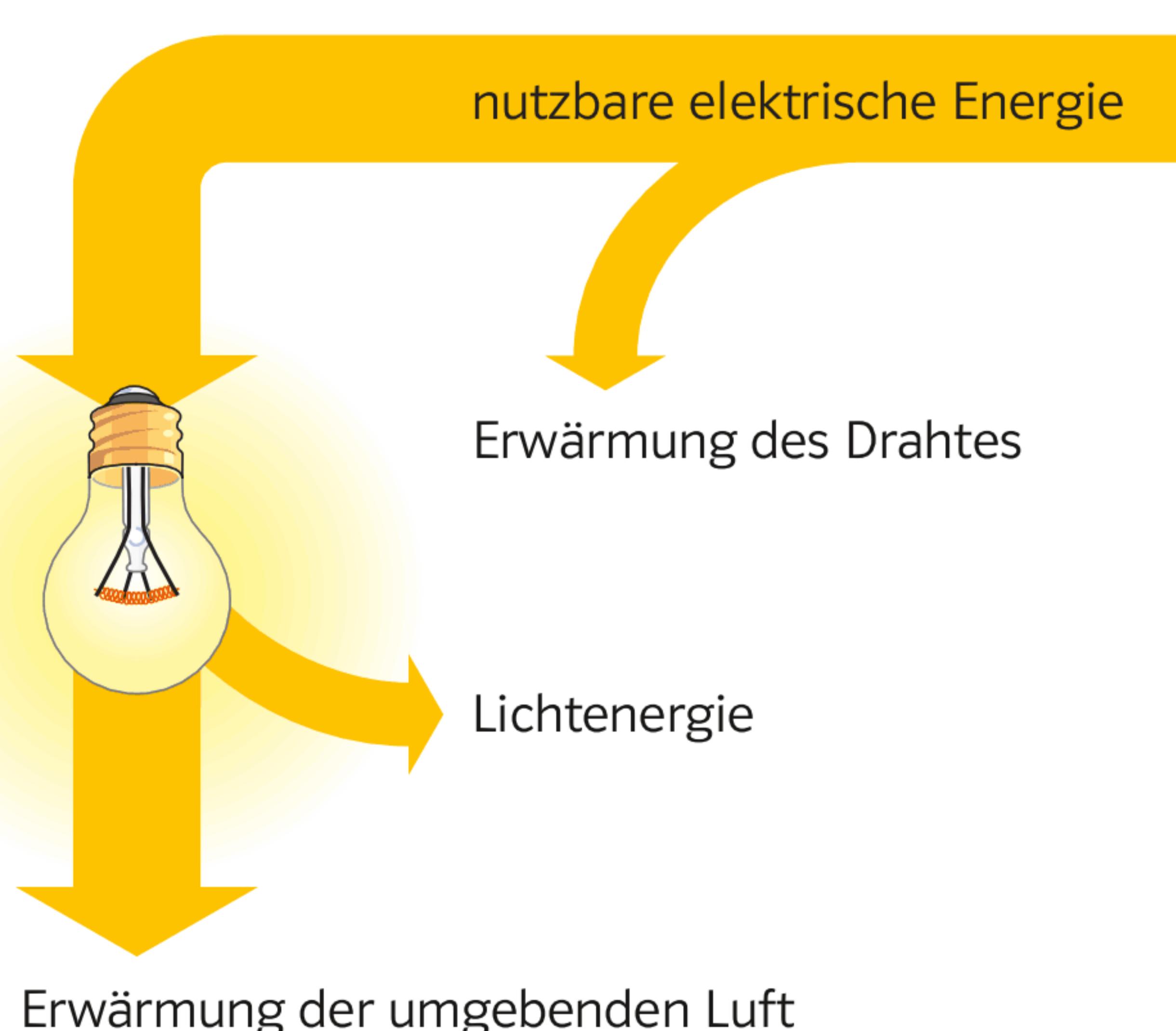
B1 Gewinnung elektrischer Energie im Kohlekraftwerk

andere Energiearten (meist Wärme) umgewandelt; sie geht «verloren».

Was ist Energie? Energie ist die Fähigkeit, Arbeit zu leisten. Im Internationalen Einheitensystem (SI) ist die Einheit für die Arbeit und die Energie das Joule (J). 1 Joule ist eine relativ kleine Energie; sie entspricht etwa der Energie, die bei einem Herzschlag geleistet wird. Häufiger werden Energien deshalb in Kilojoule angegeben ($1\text{ kJ} = 10^3\text{ J}$). Früher wurde eine spezielle Masseeinheit für die Wärmeenergie verwendet: die Kalorie (cal). Eine Kalorie ist definiert als die Wärmemenge, die zum Erwärmen von 1 Gramm Wasser von $14,5\text{ }^\circ\text{C}$ auf $15,5\text{ }^\circ\text{C}$ nötig ist. Obwohl diese Einheit nicht mehr verwendet werden soll, findet man häufig zusätzlich zur Angabe in kJ auch noch Energieangaben in kcal, vor allem auf Nahrungsmittelpackungen. Für die Umrechnung von Kalorien in Joule gilt: $1\text{ cal} = 4,184\text{ J}$ (exakt).

Man unterscheidet verschiedene Energieformen. *Potenzielle Energie* ist die Energie, die ein ruhendes Objekt aufgrund seiner Lage besitzt. *Kinetische Energie* ist die Energie, die ein Objekt aufgrund seiner Bewegung hat. Auch *Wärme* ist eine Form von Energie. Auf der atomaren Ebene ist Wärme die unkoordinierte Schwingung oder Bewegung der Teilchen. Weitere Energieformen sind *mechanische Energie* (Arbeit), *chemische Energie*, *elektrische Energie* und *Strahlungsenergie*.

1. Hauptsatz der Thermodynamik: Energie kann von einer Form in eine andere umgewandelt werden. Es ist aber unmöglich, Energie zu erzeugen oder zu vernichten (Energieerhaltungssatz).

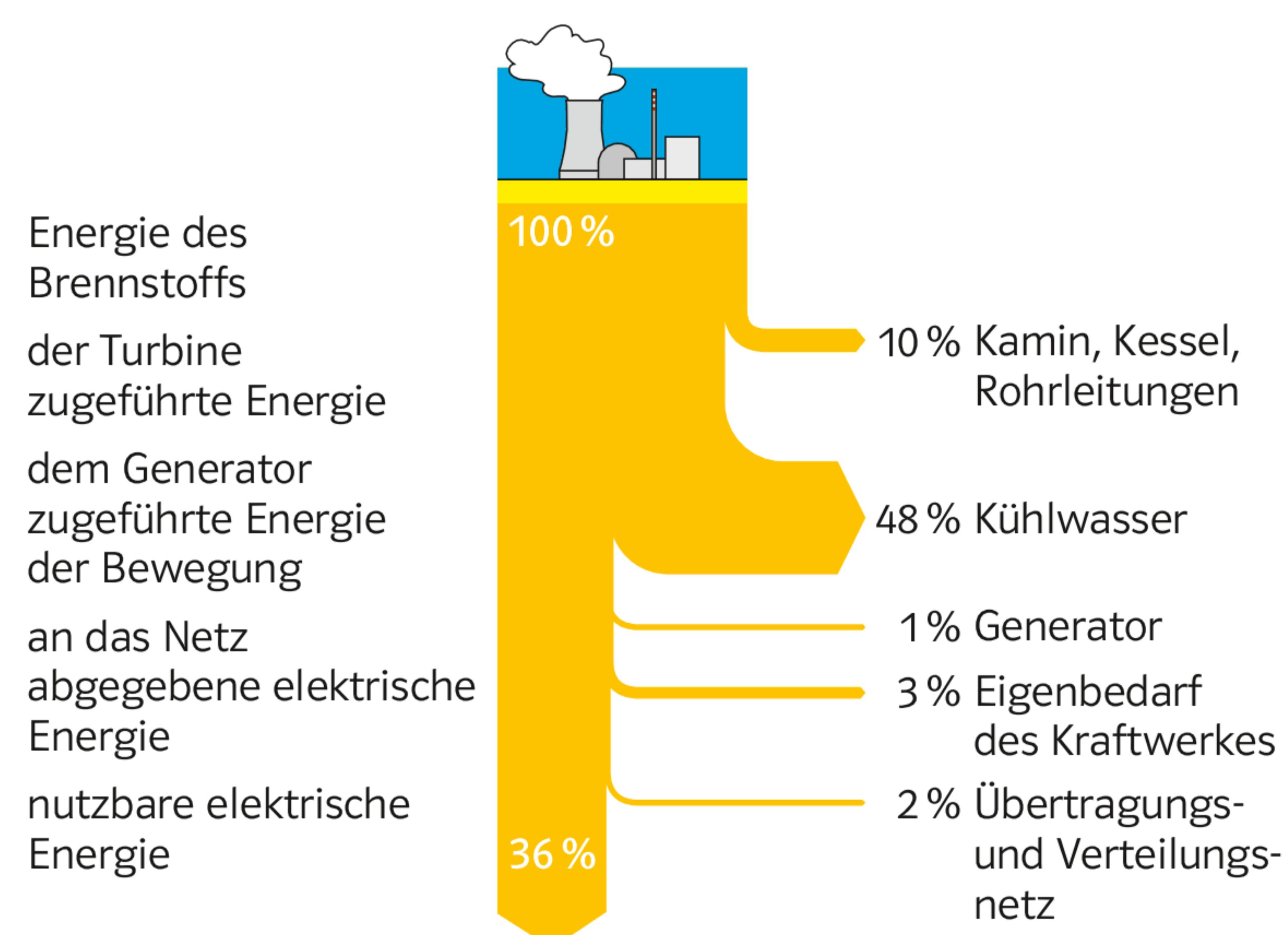


B2 Nur ein kleiner Teil der elektrischen Energie wird in Licht umgewandelt.

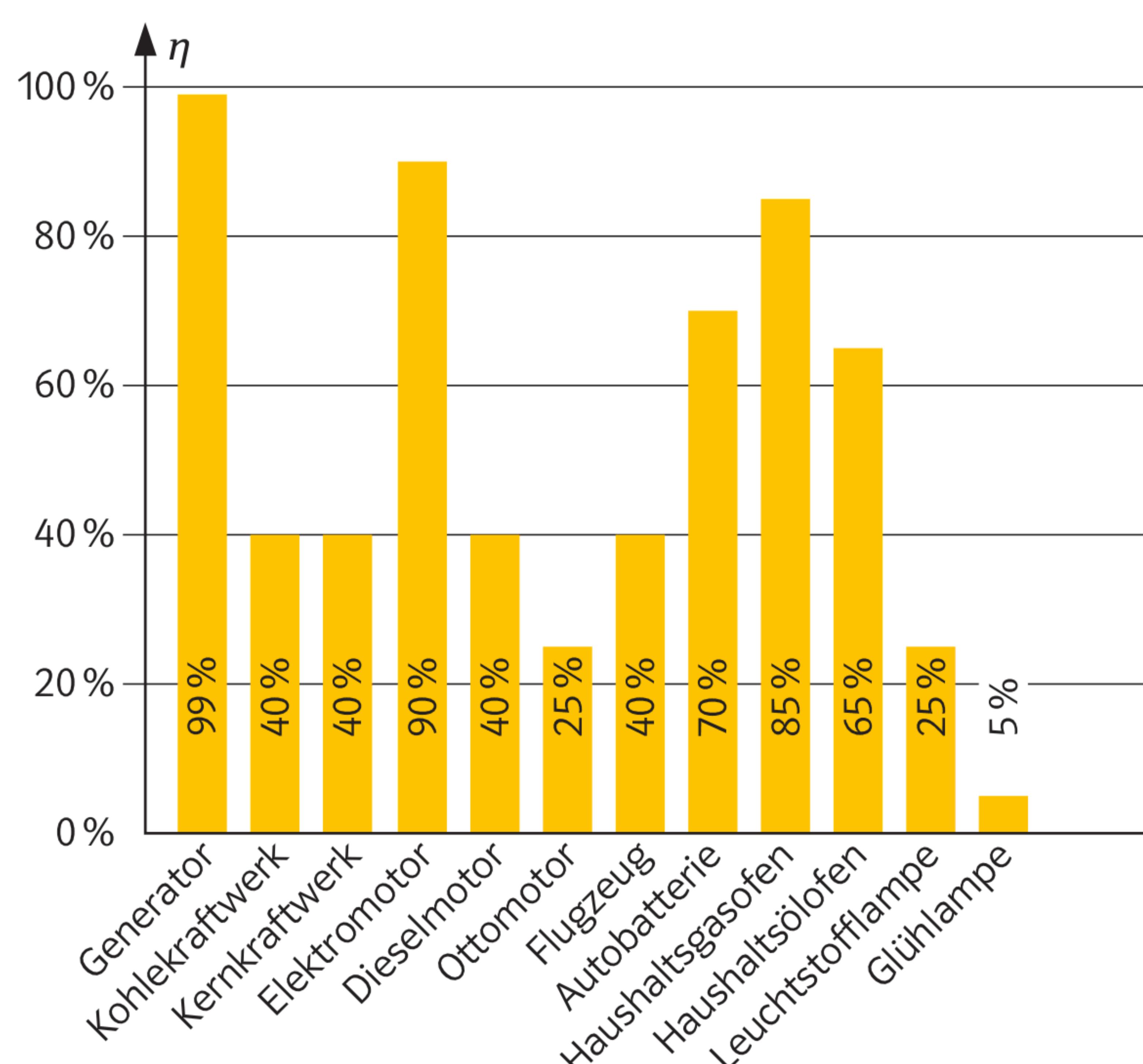
A1 Nennen Sie je ein Beispiel für folgende Energieumwandlungen: **a)** mechanische Arbeit in elektrische Energie, **b)** chemische Energie in Wärme, **c)** kinetische Energie in potentielle Energie, **d)** Sonnenenergie in chemische Energie, **e)** chemische Energie in Arbeit.

A2 Energie kann weder erzeugt noch vernichtet werden. Trotzdem spricht man im Alltag oft von Energieverlusten, wenn man z.B. die Verbrennung von Benzin für die Fortbewegung eines Autos betrachtet. Kommentieren Sie diesen Sprachgebrauch.

A3 Eine konventionelle Glühlampe hat einen Wirkungsgrad von $\eta = 5\%$; eine Leuchtstofflampe hat dagegen einen Wirkungsgrad von $\eta = 25\%$. Erklären Sie, was diese Angaben bedeuten.



B3 Verbleib der Energie des Kraftwerks



B4 Wirkungsgrade einiger Energieumwandler



Im Innern der Sonne wird unter gewaltigem Druck und bei einer Temperatur von rund 15 Millionen Grad Energie freigesetzt, indem Wasserstoff-Atomkerne zu Helium-Atomkernen verschmelzen (Kernfusion). Diese Energie gelangt an die 6 000 °C heisse Sonnenoberfläche und wird in das Weltall abgestrahlt.



Ein kleiner Teil der auf die Erde auftreffenden Strahlungsenergie der Sonne wird von grünen Pflanzen durch Photosynthese in chemische Energie umgewandelt.



Die Photosynthese findet in den Chloroplasten statt.



Die chemisch gespeicherte Sonnenenergie nutzen wir u. a. mit der Nahrung.

9.2 Energie und chemische Reaktionen

Energieumsatz bei chemischen Reaktionen. Im Verlauf einer chemischen Reaktion wird von den reagierenden Stoffen Energie freigesetzt oder aufgenommen. Zu jeder Stoffumwandlung gehört damit auch ein bestimmter Energieumsatz [K3.3]. Die freigesetzte oder aufgenommene Energie kann in verschiedenen Formen in Erscheinung treten: als Licht (etwa bei der Photosynthese), als elektrische Energie (etwa bei der Stromentnahme aus Batterien), als mechanische Energie (etwa bei der Explosion eines Sprengstoffs) und vor allem als Wärme (etwa bei Verbrennungen). Mit der Untersuchung der bei chemischen Reaktionen ausgetauschten Wärmemengen beschäftigt sich die *Thermochemie*.

In der Menschheitsgeschichte spielte die Beherrschung der Energie eine zentrale Rolle. Der grösste Teil der heutigen zivilisatorischen Energiegewinnung beruht auf chemischen Reaktionen, vor allem auf Verbrennungen. Wir verbrennen Holz, Kohle, Erdgas oder Heizöl, um Wärme oder elektrische Energie zu erzeugen. Auch der heutige Strassenverkehr wäre ohne Benzin und Diesel undenkbar. Der Energieumsatz bei chemischen Reaktionen ist überhaupt eine Grundvoraussetzung für das Leben auf der Erde: Menschen und Tiere nutzen chemische Energie mit der Nahrung. Wie die in fossilen Brennstoffen gespeicherte Energie stammt auch diese Energie von der Sonne. Sie wurde von den grünen Pflanzen in der Photosynthese aufgenommen und zur Bildung energiereicher Stoffe genutzt [B5].

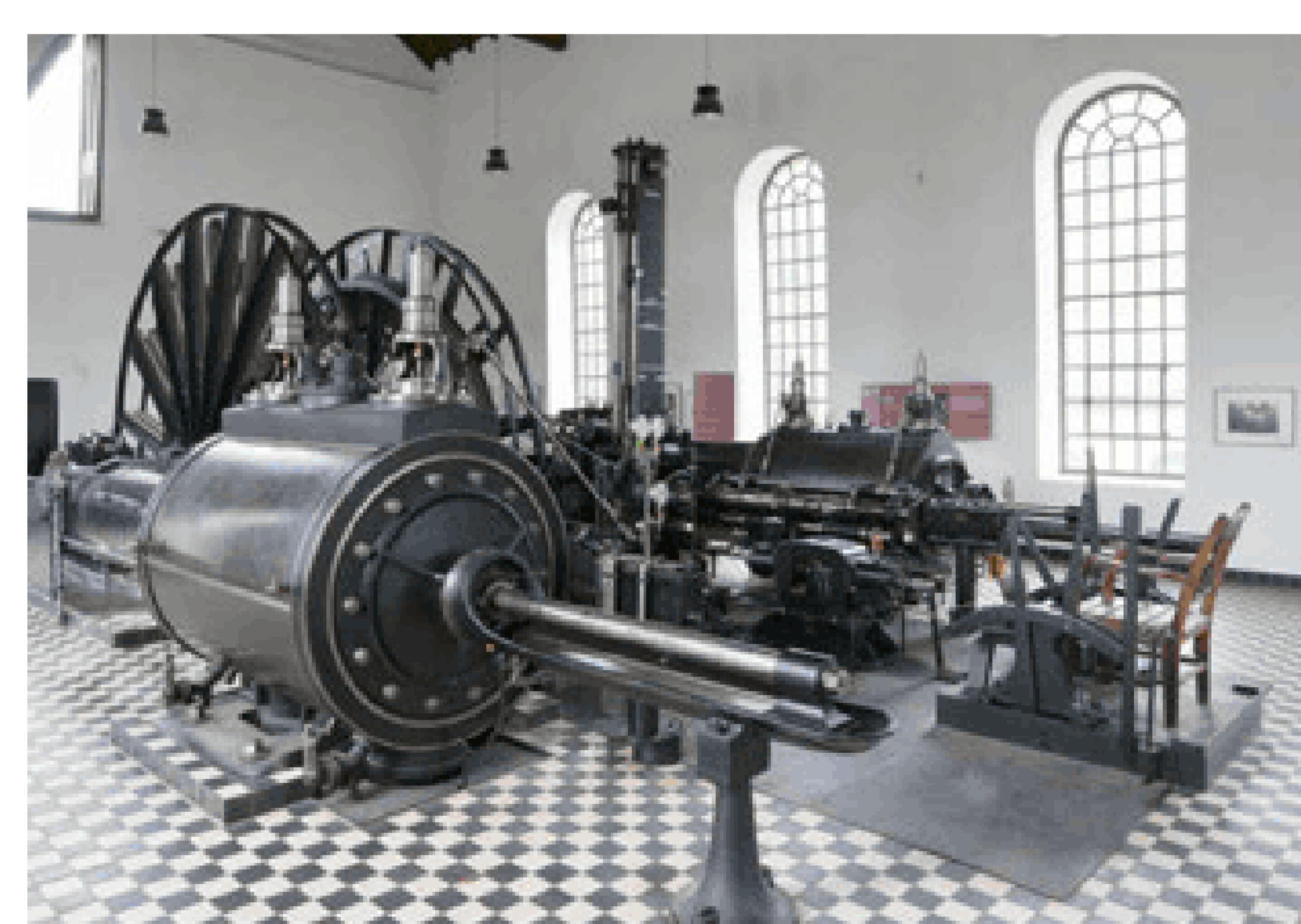
Arbeit oder andere Energieformen können leicht in Wärme umgewandelt werden. Dies geschieht etwa, wenn man sich an einem kalten Tag die Hände reibt: Die Hände verrichten Arbeit, die in Reibungswärme umgewandelt wird. Die umge-

kehrte Umwandlung – also von Wärme in Arbeit und andere Energieformen – ist mit einem viel grösseren Aufwand verbunden.

Zu Beginn des 19. Jahrhunderts reichten die natürlichen Energiequellen wie die tierische Arbeitskraft, Wind und Wasser zur Verrichtung mechanischer Arbeit nicht mehr aus. Mit der Erfindung der *Dampfmaschine* [B6], die Wärme aus der Verbrennung von Kohle in mechanische Arbeit umwandelt, wurde die industrielle Entwicklung eingeleitet. Aus Untersuchungen über die Umwandlung von Wärme in Arbeit in Dampfmaschinen entwickelte sich im 19. Jahrhundert die physikalische Disziplin der *Thermodynamik* (auch *Wärmelehre* genannt). Die spätere Anwendung der thermodynamischen Gesetze auf chemische Reaktionen war für die Entwicklung der Chemie von grundlegender Bedeutung.

Mithilfe thermodynamischer Gesetze lassen sich die zu erwartenden Energieänderungen bei chemischen Reaktionen berechnen [K9.4 und K9.5]. Ferner beantwortet die Thermodynamik die grundlegende Frage, weshalb und unter welchen Umständen gewisse Reaktionen «freiwillig» ablaufen, andere dagegen nicht [K9.8].

System und Umgebung. Will man Energieumsätze bei chemischen Reaktionen bestimmen, so muss man wissen, in welchem räumlichen Bereich die Untersuchung erfolgen soll. Einen solchen begrenzten Ausschnitt des Raums nennt man ein **System**, den verbleibenden Rest **Umgebung**. Ein System kann der Inhalt eines Reagenzglases oder eine ganze industrielle Produktionsanlage sein. Es lassen sich grundsätzlich drei Typen von Systemen unterscheiden [B7]. Der Inhalt einer gut gekühlten und verschlossenen Mineralwasserflasche, die in eine dicke Styroporverpackung eingebettet ist, stellt ein **isoliertes System** dar. Bei einem solchen System können weder Energie noch Stoffe mit der Umgebung ausgetauscht werden. Entfernt man die Styroporverpackung, so hat man ein **geschlossenes System**. Zwar können immer noch keine Stoffe ausgetauscht werden, ein Energieaustausch ist jetzt aber möglich (das kalte Wasser nimmt Wärme aus der Umgebung auf). Öffnet man schliesslich die Flasche, so ist auch ein Stoffaustausch möglich; es handelt sich nun um ein **offenes System**.



B6 Dampfmaschinen wandeln Wärme in Arbeit um.

9.3 Die Reaktionsenthalpie

Innere Energie. Jede Stoffportion hat einen bestimmten Energieinhalt, den man als **innere Energie** bezeichnet. Bei einer chemischen Reaktion entstehen neue Stoffe, deren innere Energie grösser oder kleiner ist als die der Ausgangsstoffe. Die Differenz der inneren Energien von Produkten und Reaktanten ist die *Reaktionsenergie*.

In einem geschlossenen System (bei konstantem Volumen) kann die gesamte Reaktionsenergie in Form von Wärme mit der Umgebung ausgetauscht werden. Normalerweise laufen Reaktionen aber in offenen Systemen ab, also bei konstantem Druck. Tritt bei einer Reaktion in einem offenen System eine Volumenvergrösserung ein, so leistet das System gegenüber dem äusseren Luftdruck mechanische Arbeit; tritt eine Volumenverkleinerung ein, wird durch den äusseren Luftdruck Arbeit am System geleistet. Da ein Teil der Reaktionsenergie in Form von Arbeit übertragen wird, können Reaktionsenergie und Reaktionswärme nicht mehr übereinstimmen.

Die zunächst kompliziert erscheinenden Zusammenhänge lassen sich anhand eines Beispiels einfach erklären. Betrachten wir dazu eine exotherme Reaktion, bei der ein Gas gebildet wird. Wenn wir die Reaktion in einem Gefäss mit einem beweglichen Kolben ausführen, so wird der Kolben durch das entstehende Gas nach oben gedrückt; das System leistet Arbeit. Auch in einem offenen Gefäss ohne Kolben wird Arbeit geleistet: Das entstehende Gas leistet Arbeit, indem es gegen den Atmosphärendruck wirkt und die umgebende Luft verdrängt [B8]. Da das System einen Teil seiner Energie als Arbeit abgibt, ist die freigesetzte Reaktionswärme kleiner, als wenn

man die Reaktion in einem geschlossenen System durchführen würde.

Die Reaktionsenthalpie. Die Wärme, die von einem System bei konstantem Druck aufgenommen oder abgegeben wird, verändert eine Eigenschaft des Systems, die man als **Enthalpie** bezeichnet; man kann sie sich anschaulich als «Wärmeinhalt» vorstellen (griech. *en*, darin; *thalpos*, Wärme). Ihr Symbol ist H (engl. *heat*, Wärme, Hitze). Der absolute Wert für die Enthalpie eines Systems lässt sich weder messen noch berechnen. Gemesen werden können nur *Enthalpieänderungen*. Die Differenz zwischen den Enthalpien der Produkte und den Enthalpien der Reaktanten heisst **Reaktionsenthalpie (ΔH)**:

$$\Delta H = H(\text{Produkte}) - H(\text{Reaktanten})$$

Bei einer *exothermen Reaktion* gilt:

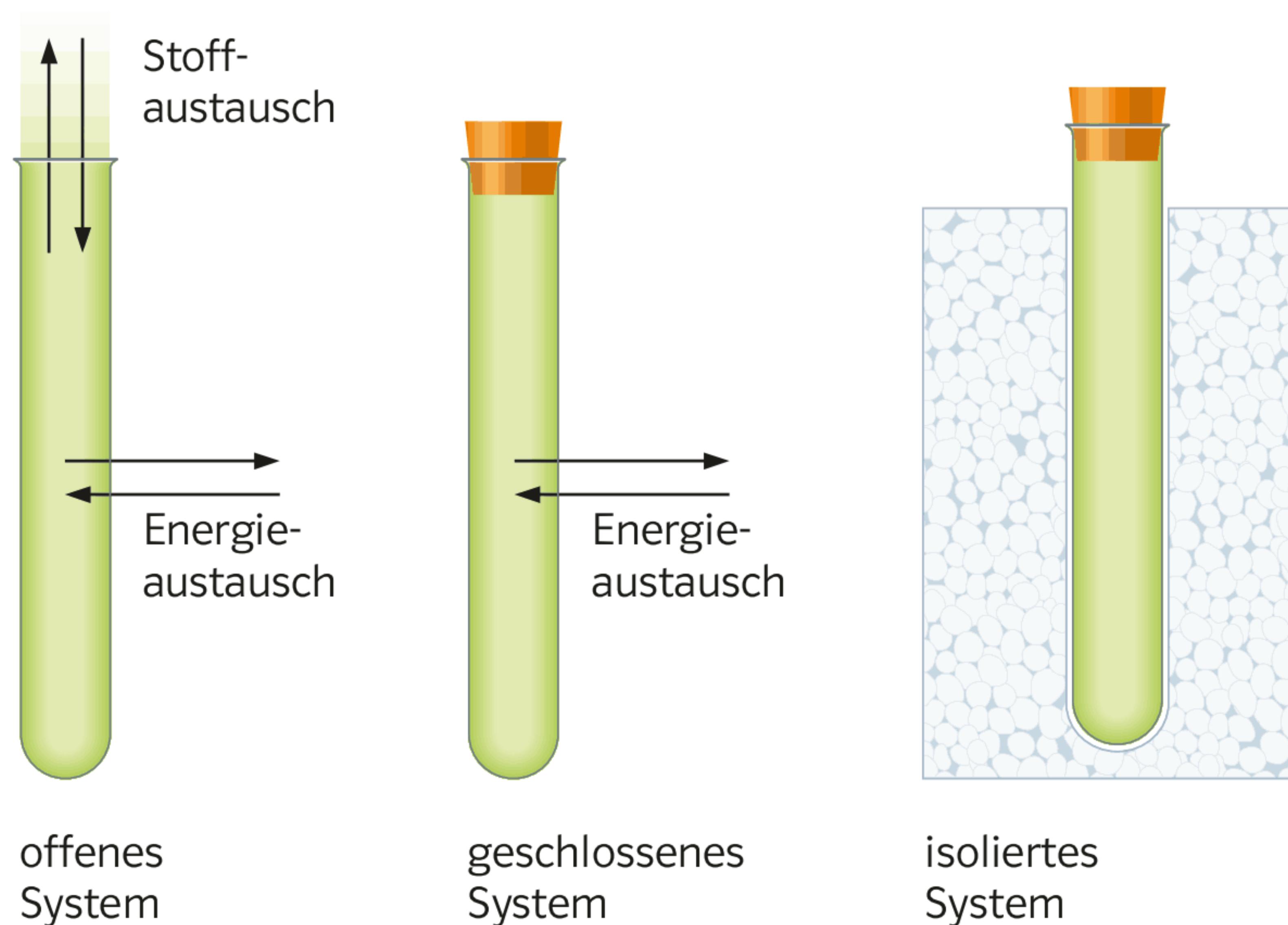
$$H(\text{Produkte}) < H(\text{Reaktanten}); \Delta H < 0$$

Die Produkte sind energieärmer als die Reaktanten; ΔH ist negativ. Durch die Umwandlung von chemischer Energie in Wärme nimmt die Temperatur im System zu. Wenn es nicht isoliert ist, wird die entstehende Wärme an die Umgebung abgegeben.

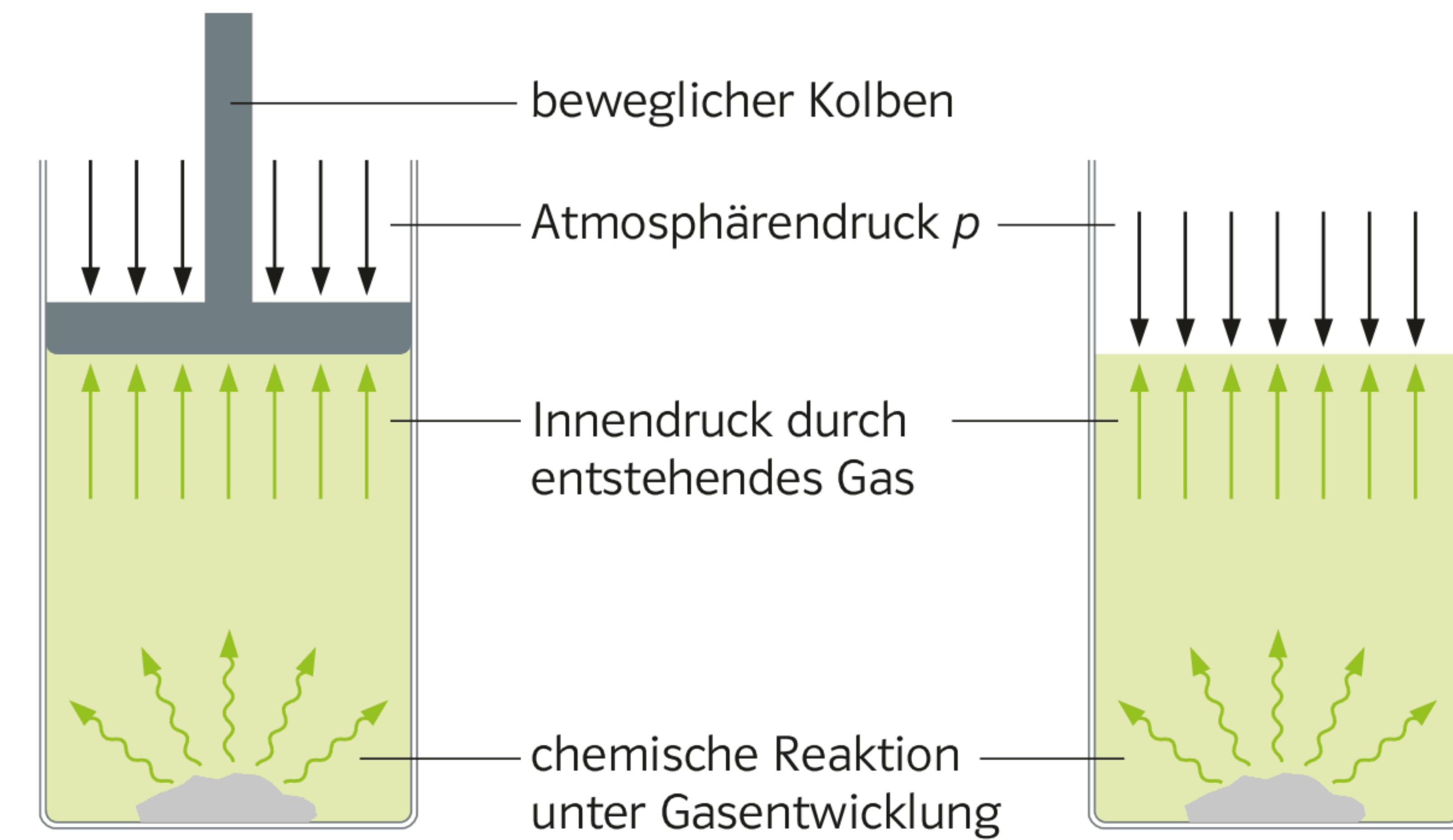
Bei einer *endothermen Reaktion* gilt:

$$H(\text{Produkte}) > H(\text{Reaktanten}); \Delta H > 0$$

Die Produkte sind energiereicher als die Reaktanten; ΔH ist positiv. Durch die Umwandlung von Wärme in chemische Energie nimmt die Temperatur im System ab. Ist es nicht isoliert, wird die verbrauchte Wärme von der Umgebung aufgenommen.



B7 Die drei Typen von Systemen

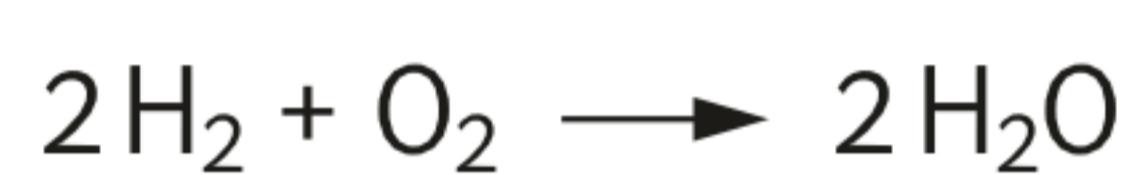


B8 Exotherme Reaktion mit Gasentwicklung bei konstantem Druck: Das entstehende Gas leistet Arbeit gegenüber dem äusseren Atmosphärendruck.

Die Enthalpieänderung bei einer chemischen Reaktion lässt sich mit einem *Enthalpiediagramm* veranschaulichen: B9 zeigt das Enthalpiediagramm einer exothermen Reaktion, B10 dasjenige einer endothermen Reaktion.

Die Reaktionsenthalpie ΔH ist die bei konstantem Druck aufgrund einer chemischen Reaktion umgesetzte Wärme. Bei exothermen Reaktionen ist $\Delta H < 0$, bei endothermen Reaktionen ist $\Delta H > 0$.

Thermochemische Reaktionsgleichungen. Eine Reaktionsgleichung mit der Angabe des zugehörigen ΔH -Werts bezeichnet man als *thermochemische Reaktionsgleichung*. Der Wert für ΔH wird neben die Reaktionsgleichung geschrieben und bezieht sich auf die in der Gleichung angegebenen Stoffmengen in Mol. Die Molzahlen (Koeffizienten) der Reaktionsgleichung können dabei auch Bruchzahlen sein. Betrachten wir dies am Beispiel der Knallgasreaktion:



Bei der Bildung von 1 mol Wasserdampf aus den Elementen wird bei konstantem Druck eine Wärmemenge von 242 kJ freigesetzt. Die thermochemische Reaktionsgleichung dafür lautet:



Wenn bei der Reaktion flüssiges Wasser anstelle von Wasserdampf entsteht, werden 286 kJ an Wärme freigesetzt:



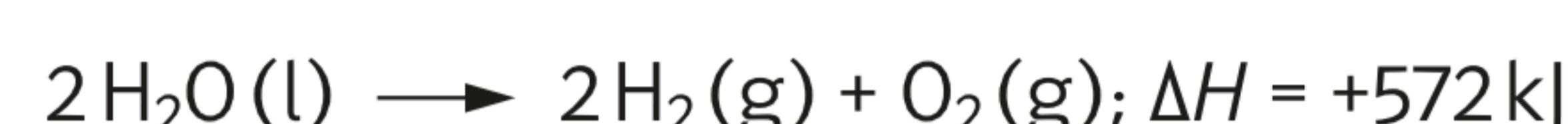
Die Differenz von 44 kJ entspricht der Energie, die bei der Kondensation von 1 mol Wasserdampf frei wird. Die gleiche Energie wird umgekehrt benötigt, um 1 mol Wasser zu verdampfen. Man nennt diese Energie *molare Verdampfungs-* bzw. *Kon-*

densationsenthalpie. (Der Wert von 44 kJ gilt nur für 25 °C und 1013 hPa.)

Werden die Koeffizienten der Gleichung mit einem Faktor multipliziert, wird der Wert von ΔH mit demselben Faktor multipliziert. Die thermochemische Reaktionsgleichung für die Bildung von (flüssigem) Wasser aus den Elementen lautet also mit ganzzahligen Koeffizienten:



Wenn in einer Reaktionsgleichung die Reaktanten und Produkte vertauscht werden, muss das Vorzeichen von ΔH umgekehrt werden. Die thermochemische Reaktionsgleichung für die Zerlegung von Wasser in die Elemente lautet:

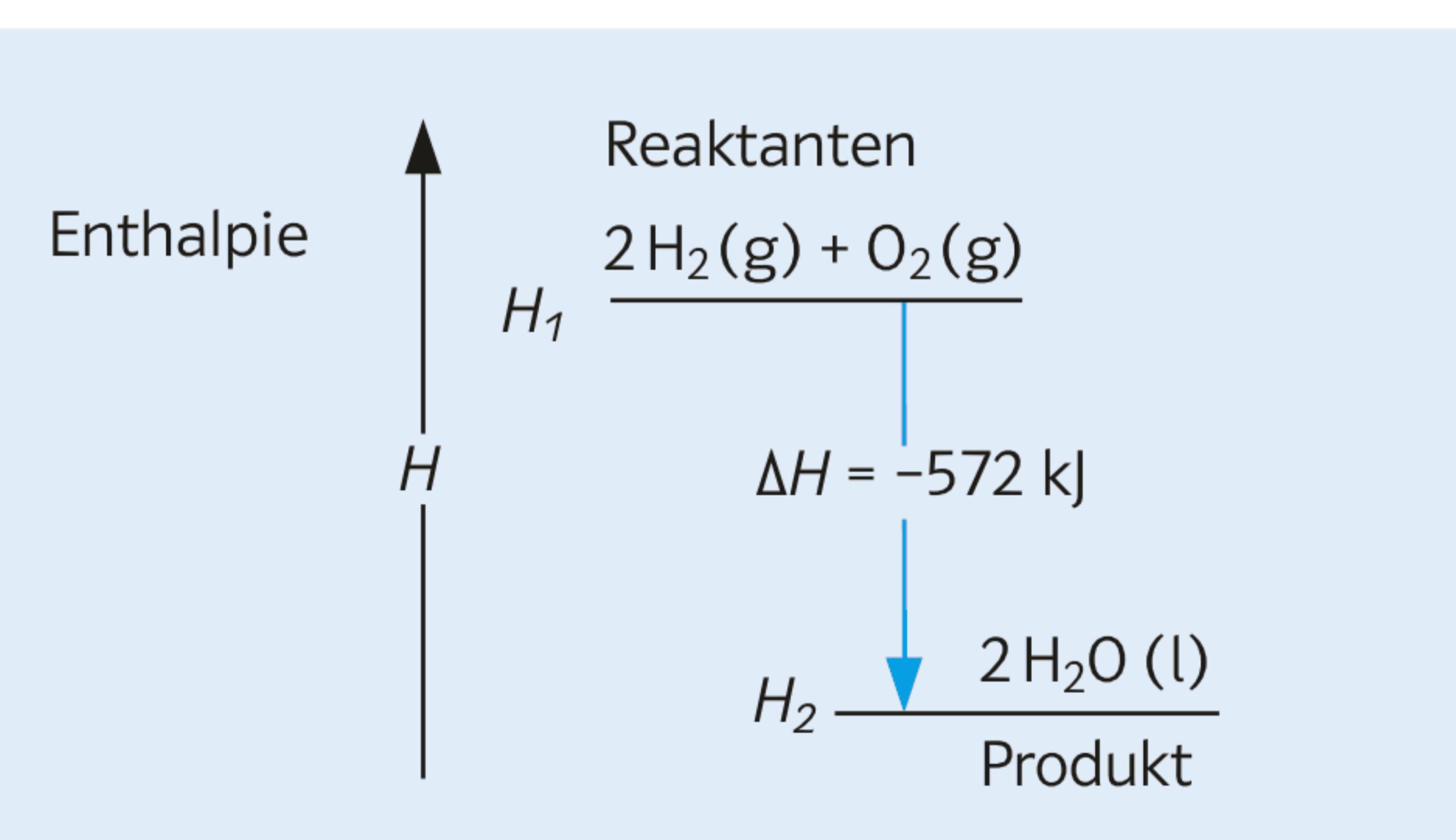


Das Pluszeichen vor dem ΔH -Wert wird hier nur zur Verdeutlichung gesetzt und kann auch weggelassen werden.

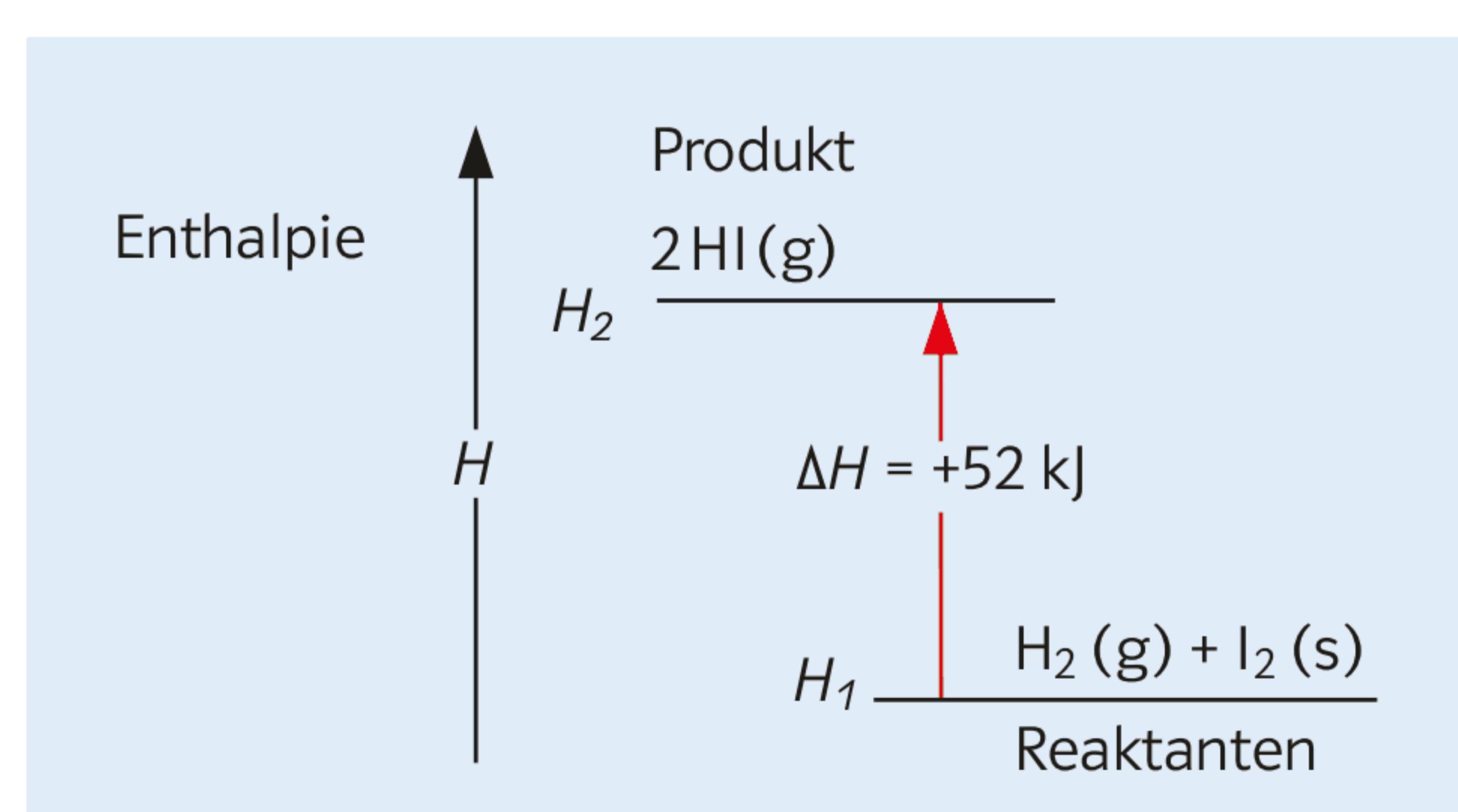
A4 Löst man das Salz Ammoniumchlorid (NH_4Cl) in Wasser von 25 °C, sinkt die Temperatur der entstehenden Lösung. Ist das Lösen dieses Salzes ein exothermer oder ein endothermer Vorgang? Welches Vorzeichen hat ΔH ?

A5 Die thermochemische Reaktionsgleichung für die Zerlegung von 1 mol Iodwasserstoff (HI) in die Elemente lautet: $\text{HI}(\text{g}) \longrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{I}_2(\text{s})$; $\Delta H = -26 \text{ kJ}$. Formulieren Sie die thermochemische Reaktionsgleichung für die Synthese von 1 mol Iodwasserstoff aus den Elementen.

A6 Gibt man Zink in verdünnte Salzsäure, bilden sich Wasserstoff und eine wässrige Lösung von Zinkchlorid. Dabei erwärmt sich die Lösung. Die Reaktion ist also exotherm. Wenn der Hahn des Kolbenprobers in der Versuchsanordnung von B11 geöffnet ist (konstanter Druck, Kolben als masselos angenommen),



B9 Enthalpiediagramm der exothermen Reaktion
 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$



B10 Enthalpiediagramm der endothermen Reaktion
 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$

wird pro Mol umgesetztes Zink eine Energie von 154,0 kJ in Form von Wärme freigesetzt. Bei geschlossenem Hahn (konstantes Volumen) wird dagegen eine Energie von 156,5 kJ als Wärme an die Umgebung abgegeben. Bei konstantem Druck ist die Reaktionswärme dem Betrag nach also um 2,5 kJ geringer als bei konstantem Volumen. Erklären Sie dieses Versuchsergebnis. Welchen der beiden gemessenen Energiewerte bezeichnet man als Reaktionsenthalpie?

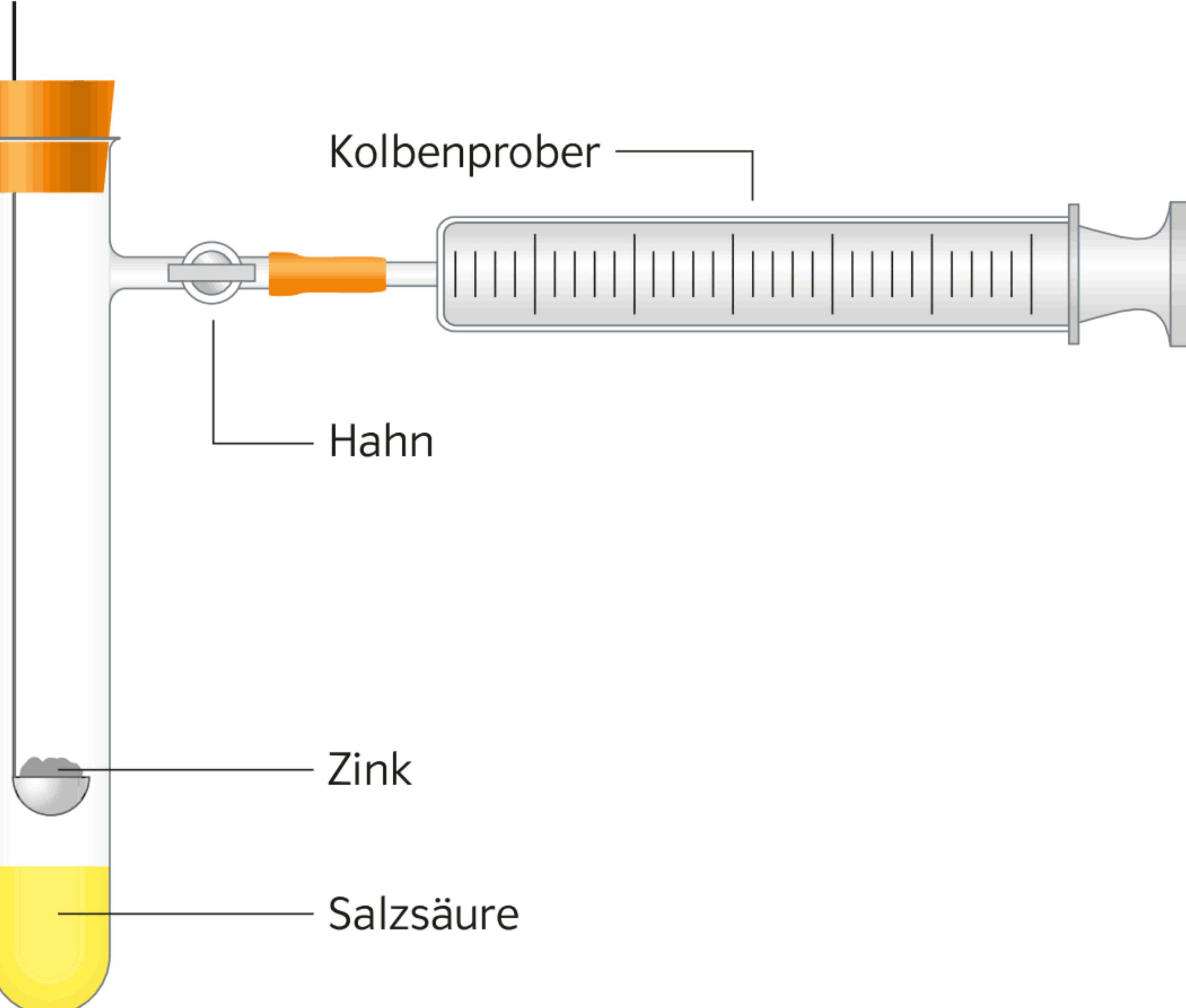
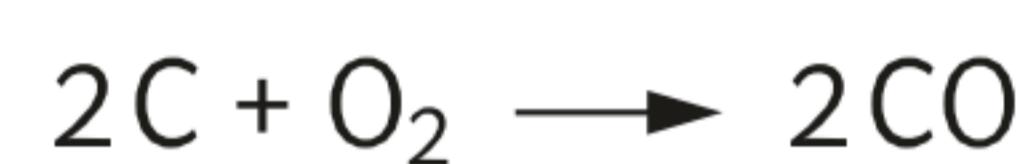
A7 Bei der Bildung von 1 mol Aluminiumoxid (Al_2O_3) aus den Elementen wird bei konstantem Druck eine Wärmemenge von 1676 kJ freigesetzt. Stellen Sie eine Reaktionsgleichung mit ganzzahligen Koeffizienten auf und fügen Sie den zugehörigen Wert für die Reaktionsenthalpie ΔH mit dem richtigen Vorzeichen hinzu.

A8 Bei der Verbrennung von 1 mol Methan (CH_4) wird eine Energie von 890 kJ als Wärme frei.
a) Berechnen Sie die Wärmeenergie, die bei der Verbrennung von 1 m^3 Methan gewonnen werden kann. Verwenden Sie für die Berechnung das molare Normvolumen $V_{mn} = 24 \text{ L/mol}$.
b) Um 1 g reines Wasser um 1°C zu erwärmen, werden 4,184 J benötigt. Welche Masse an Methan muss verbrannt werden, wenn man damit 1 kg Wasser von 20°C bis zur Siedetemperatur erwärmen möchte (vorausgesetzt, das Wasser nimmt die gesamte bei der Verbrennung des Methans freigesetzte Wärme auf)?

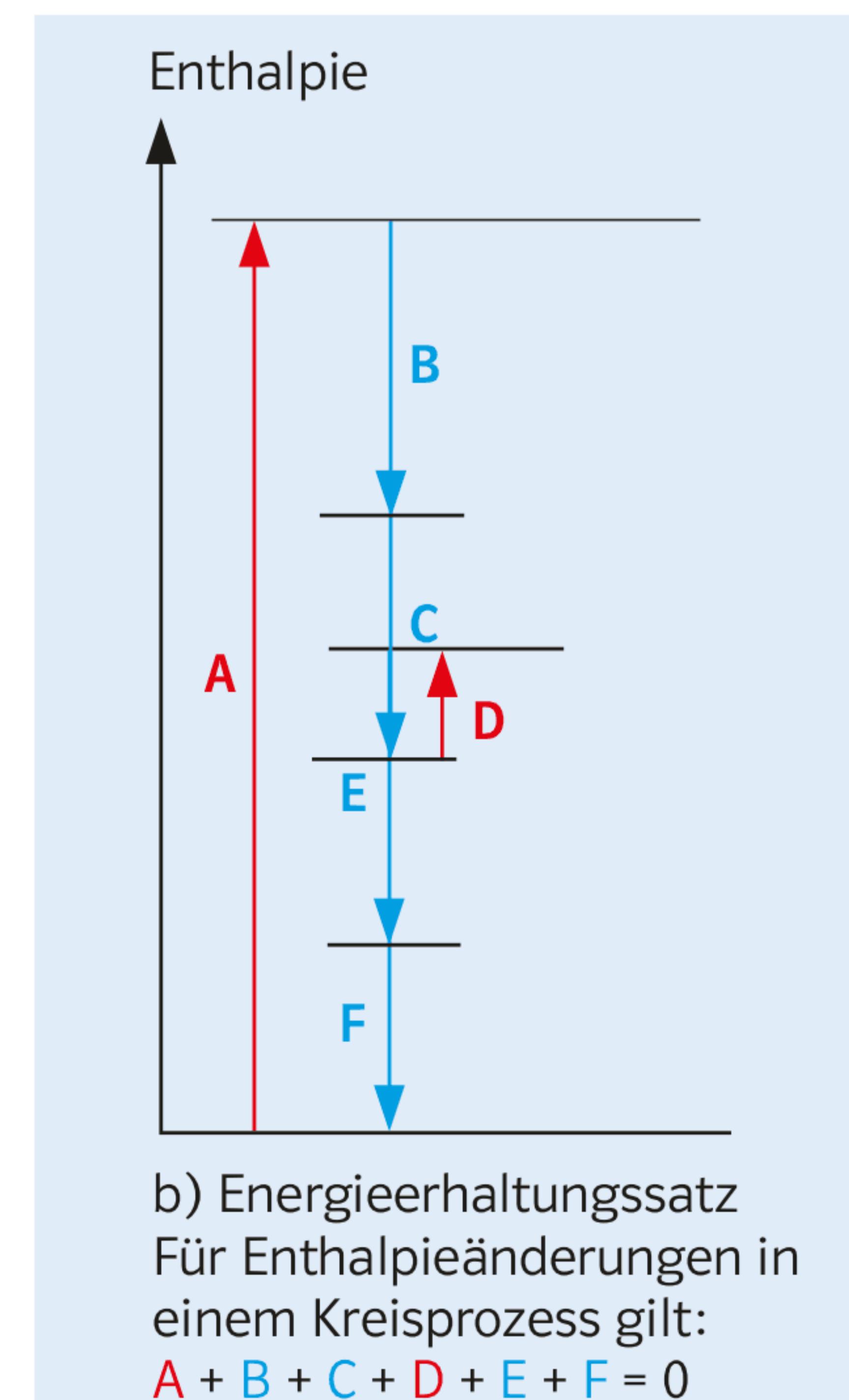
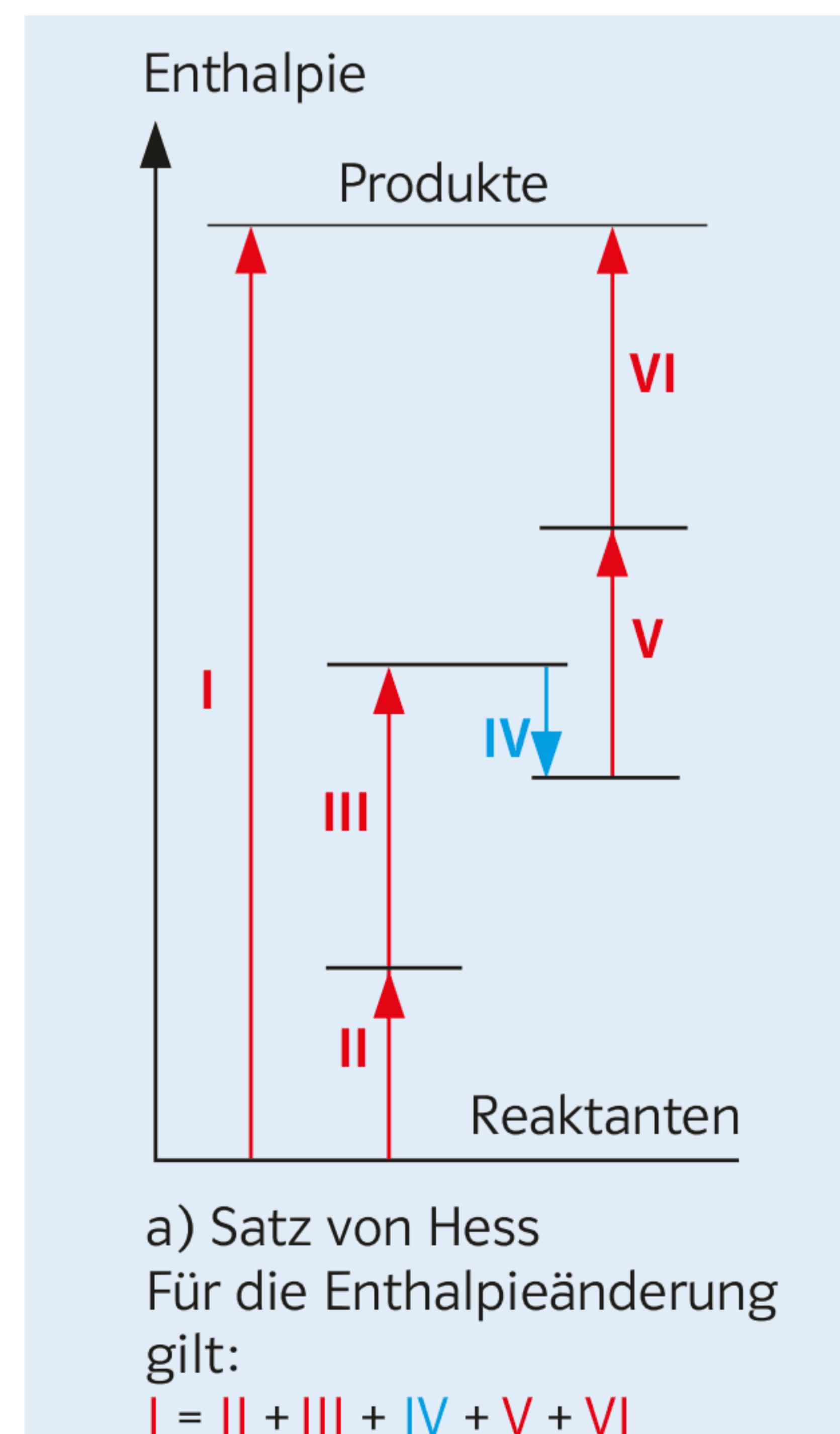
9.4 Exkurs: Berechnung von Reaktionsenthalpien

Der Satz von Hess. Nach dem **Satz von Hess** wird die Gesamtenthalpieänderung einer Reaktion nur durch den Ausgangs- und Endzustand bestimmt; es kommt also nicht auf den «Weg» an, auf dem man vom Ausgangs- zum Endzustand gelangt. Wenn sich eine bestimmte Reaktion in Teilreaktionen zerlegen lässt, spielt es in Bezug auf die Reaktionsenthalpie keine Rolle, in welcher Reihenfolge die Teilreaktionen ablaufen: Die Summe der Reaktionsenthalpien der Teilreaktionen entspricht immer der Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion [B12a]. Daraus ergibt sich, dass die Summe aller Energieänderungen bei einer Folge von chemischen Reaktionen gleich null ist, wenn am Ende wieder der Ausgangszustand vorliegt [B12b]. Eine solche Reaktionsfolge bezeichnet man als *Kreisprozess*.

Der Satz von Hess ist eine Anwendung des Energieerhaltungssatzes [K9.1]. Mit seiner Hilfe lassen sich Reaktionsenthalpien berechnen, die nicht direkt gemessen werden können. In solchen Fällen ist es nämlich meist möglich, den Endzustand über einen für die Messung geeigneten Umweg aus den Ausgangsstoffen zu erreichen. Betrachten wir dazu ein Beispiel. Die Reaktionsgleichung für die Bildung von Kohlenstoffmonoxid aus den Elementen lautet:

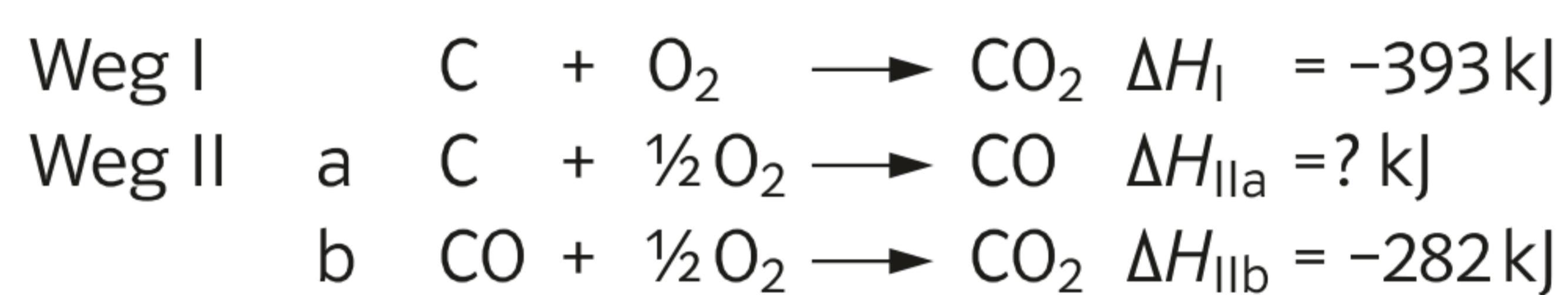


B11 Bildung eines gasförmigen Reaktionsprodukts bei konstantem Volumen (Hahn geschlossen) und bei konstantem Druck (Hahn geöffnet)



B12 Enthalpiediagramme zum Satz von Hess

Die zugehörige Reaktionsenthalpie ist experimentell nicht direkt messbar, da bei der Reaktion von Kohlenstoff mit Sauerstoff neben CO immer auch das stabilere CO_2 gebildet wird. Man kann jedoch die Verbrennung von Kohlenstoff so steuern, dass ausschliesslich CO_2 gebildet wird. Somit kann diese Reaktionsenthalpie leicht bestimmt werden. Ferner kann man reines CO herstellen und dann zu CO_2 verbrennen. Auch die Bestimmung dieser Reaktionsenthalpie bietet keine Probleme. Kohlenstoffdioxid kann also durch eine *direkte Reaktion* aus Kohlenstoff (Graphit) und Sauerstoff erhalten werden (Weg I) oder über einen *Umweg* (Weg II), bei dem zuerst CO gebildet wird (II a), das dann weiter zu CO_2 reagiert (II b):



Um sich einen besseren Überblick zu verschaffen, ist es nützlich, die Prozesse in einem Enthalpie-diagramm darzustellen [B13].

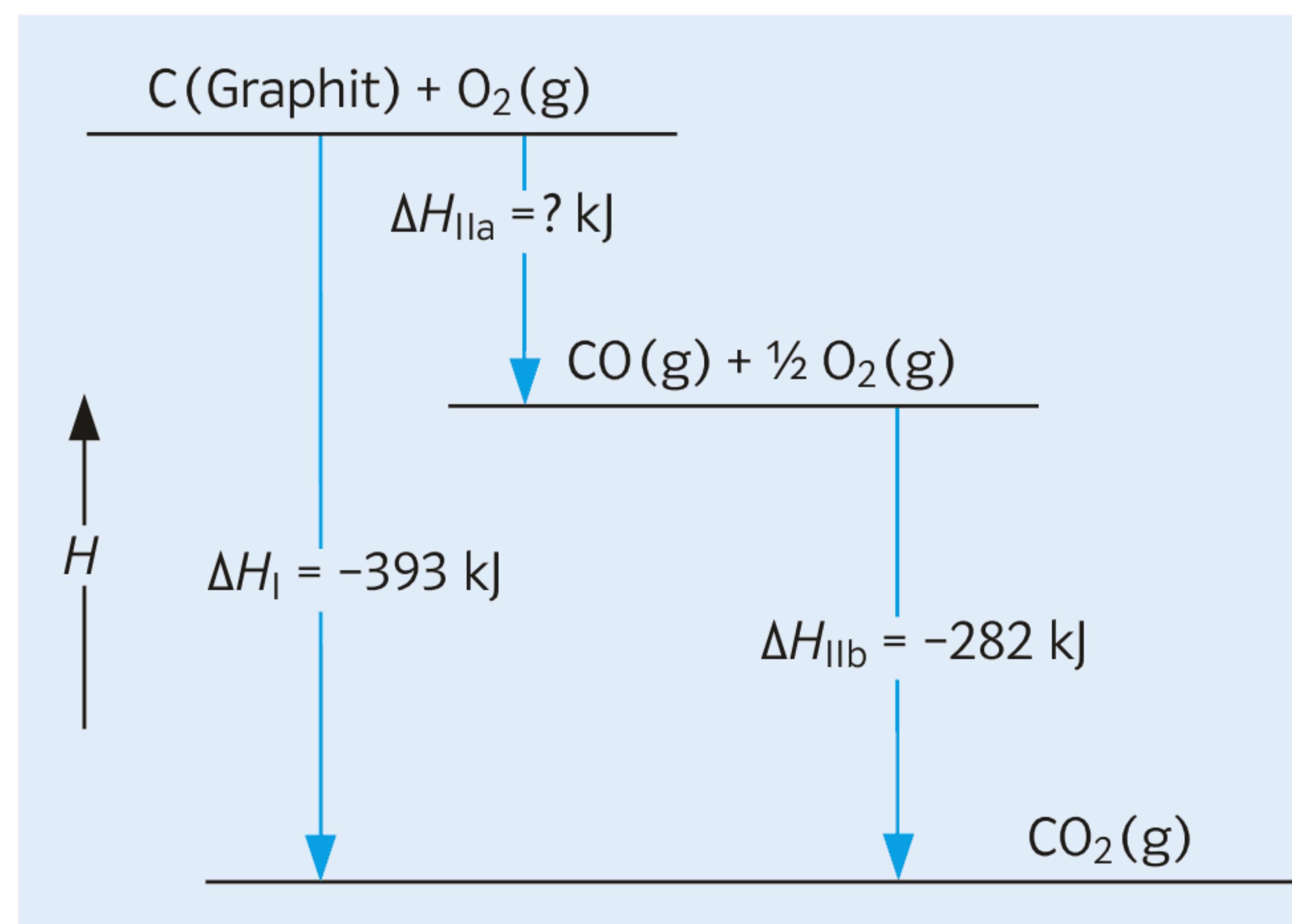
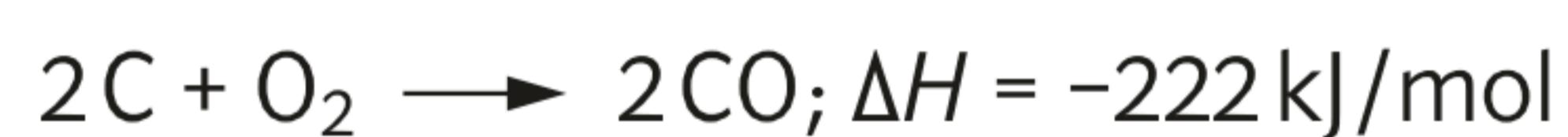
Nach dem Satz von Hess ist der Energieumsatz bei beiden Wegen (I und II) gleich gross:

$$\Delta H_I = \Delta H_{\text{IIa}} + \Delta H_{\text{IIb}}$$

Die Reaktionsenthalpie für die Bildung von 1 mol CO ist somit:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{IIa}} &= \Delta H_I - \Delta H_{\text{IIb}} \\ &= -393 \text{ kJ/mol} - (-282 \text{ kJ/mol}) \\ &= -111 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

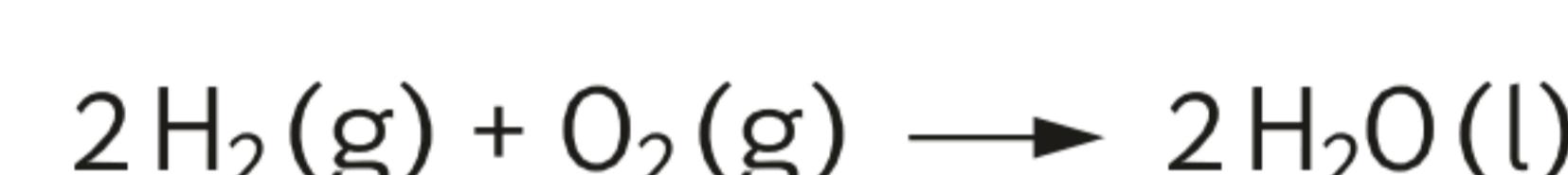
Die gesuchte Reaktionsenthalpie erhält man durch Verdoppelung dieses Werts:



B13 Berechnung einer Reaktionsenthalpie nach dem Satz von Hess

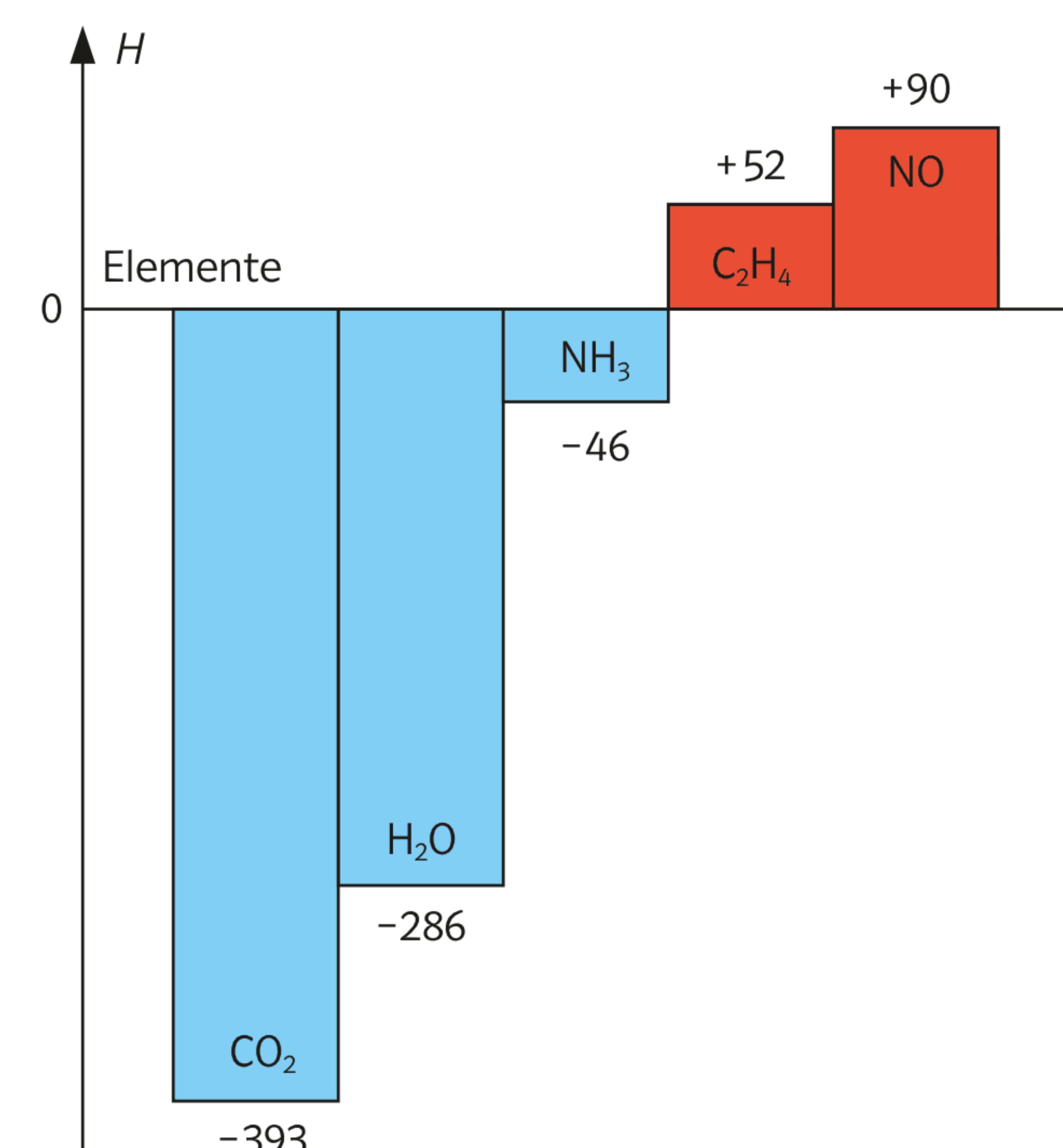
Bildungsenthalpien. Aus K9.3 wissen wir, dass nur Enthalpiedifferenzen, nicht jedoch absolute Enthalpien messbar sind. Es ist aber möglich, die Enthalpie eines Stoffs in Bezug auf ein willkürlich gewähltes Nullniveau anzugeben – ähnlich wie wir die Höhe eines Orts auf der Erdoberfläche in «Meter über Meer» angeben und uns auf den Meeresspiegel als Nullniveau beziehen. Das Nullniveau der Enthalpieskala wird definitiv gemäss durch die Enthalpie der chemischen Elemente bestimmt [B14]. Als Bezugszustand wird dabei der Zustand der Elemente gewählt, in dem sich diese unter Standardbedingungen ($\vartheta = 25^\circ\text{C}$, $\rho = 1013 \text{ hPa}$) in der energieärmsten Form befinden. Diesem Zustand wird für jedes Element der Wert null zugeordnet. Bei den Kohlenstoffmodifikationen (Diamant, Graphit und Fullerene) ist z.B. der Graphit die energieärmste Form.

Nach der Festsetzung von Standardenthalpien für Elemente sind die *Bildungsenthalpien* chemischer Verbindungen festgelegt. Die **molare Standard-Bildungsenthalpie** ΔH_f^0 einer Verbindung ist die Enthalpieänderung, die sich bei Standardbedingungen bei der Bildung von 1 mol der Verbindung aus den Elementen ergibt. Die hochgestellte Null im Symbol ΔH_f^0 steht für die Standardbedingungen; f kommt von engl. *formation*, Bildung. Bei der Synthese von 2 mol Wasser aus den Elementen nach der Gleichung:



ermittelt man eine Reaktionsenthalpie von:

$$\Delta H = -572 \text{ kJ}$$



B14 Vorzeichenregelung für die molaren Standard-Bildungsenthalpien in kJ/mol

Die molare Standard-Bildungsenthalpie beträgt daher:

$$\Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -572 \text{ kJ}/(2 \text{ mol}) = -286 \text{ kJ/mol}$$

Molare Standard-Bildungsenthalpien sind für viele Verbindungen tabelliert; einige sind in B15 aufgeführt.

Die molare Standard-Bildungsenthalpie ΔH_f^0 einer Verbindung ist die Reaktionsenthalpie, die bei der Bildung von 1 mol der Verbindung aus den Elementen im stabilsten Zustand bei Standardbedingungen umgesetzt wird.

Berechnung von Reaktionsenthalpien aus Standard-Bildungsenthalpien. Mit dem Satz von Hess kann die Reaktionsenthalpie ΔH jeder beliebigen Reaktion aus den Standard-Bildungsenthalpien ΔH_f^0 der beteiligten Reaktanten und Produkte berechnet werden. (Genau genommen erhält man aus ΔH_f^0 -Werten sogenannte *Standard-Reaktionsenthalpien* ΔH^0 . Hier bezeichnen wir sie vereinfacht als Reaktionsenthalpien und lassen die hochgestellte Null im Symbol ΔH weg.)

Die Formel für die Berechnung einer Reaktionsenthalpie aus den Standard-Bildungsenthalpien lautet nun:

$$\Delta H = \sum \Delta H_f^0 (\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{Reaktanten})$$

In Worte: Die Reaktionsenthalpie ist gleich der Summe (Σ) der Standard-Bildungsenthalpien der Produkte abzüglich der Summe der Standard-Bildungsenthalpien der Reaktanten. Bei der Bildung der beiden Summen wird der ΔH_f^0 -Wert jeder Verbindung mit der zugehörigen Molzahl aus der Reaktionsgleichung multipliziert.

Diese Beziehung ist von grossem praktischem Nutzen: Man kann mit ihr die Wärmeumsätze vieler Reaktionen aus wenigen Bildungsenthalpien

berechnen. Betrachten wir z.B. die Verbrennung von Glucose (Traubenzucker, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$):



Die Reaktionsenthalpie für diese Reaktion ist:

$$\Delta H = [6 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^0 (\text{CO}_2) + 6 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O})] - [1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^0 (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) + 6 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^0 (\text{O}_2)]$$

Unter Benutzung der ΔH_f^0 -Werte aus B15 und der molaren Standard-Bildungsenthalpie von Glucose $\Delta H_f^0 (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -1260 \text{ kJ/mol}$ erhält man:

$$\begin{aligned} \Delta H &= [6 \text{ mol} \cdot (-393 \text{ kJ/mol}) + 6 \text{ mol} \cdot (-286 \text{ kJ/mol})] \\ &- [1 \text{ mol} \cdot (-1260 \text{ kJ/mol}) + 6 \text{ mol} \cdot (0 \text{ kJ/mol})] \\ &= -2814 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

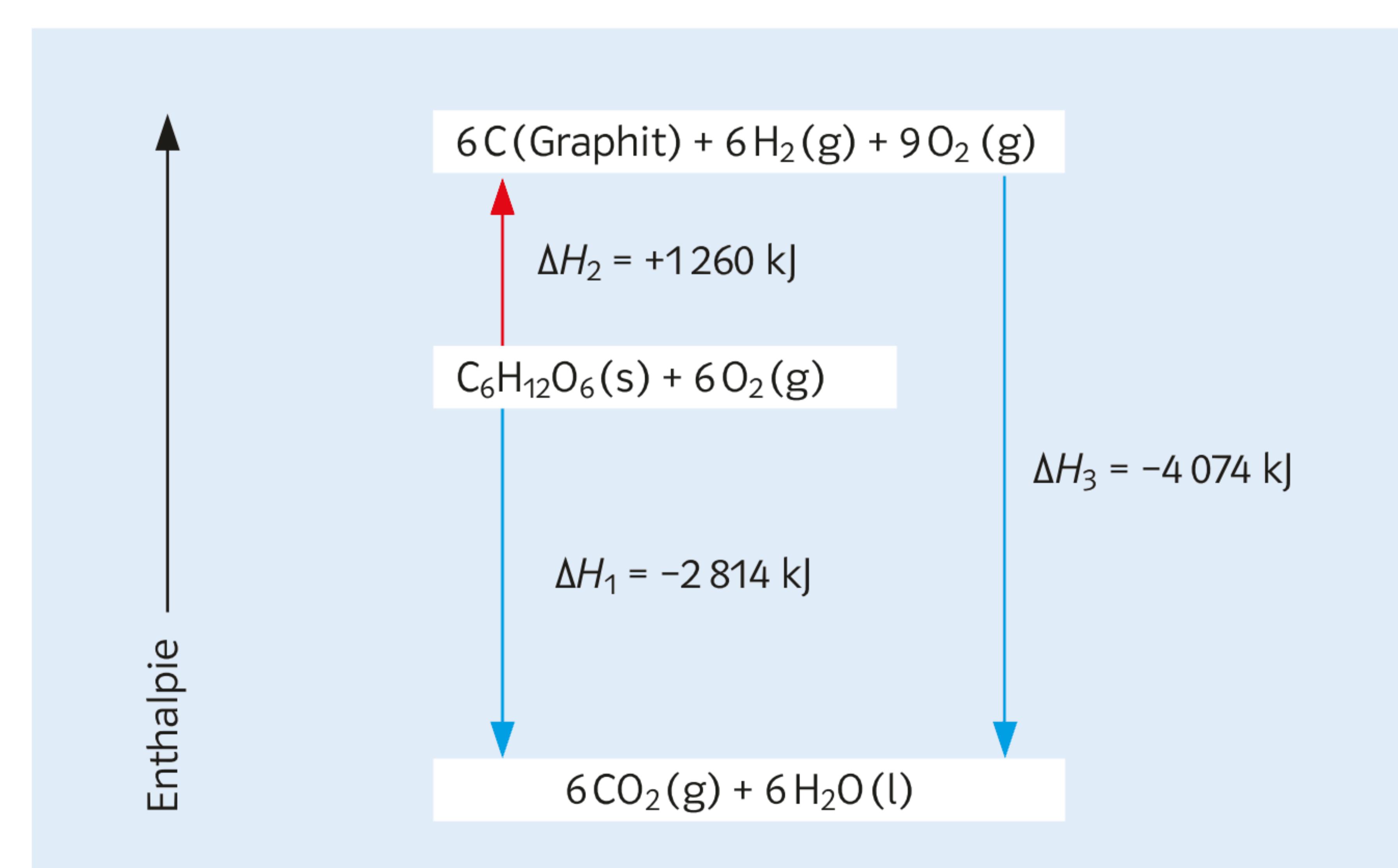
Das Rechenverfahren lässt sich mit einem Enthalpiediagramm veranschaulichen [B16]. Die Gesamtreaktion wird formal (gedanklich) in zwei Schritte unterteilt: die Zerlegung der Reaktanten in Elemente und die anschliessende Synthese der Produkte aus den Elementen. Nach dem Satz von Hess ist die Reaktionsenthalpie für die Gesamtreaktion gleich der Summe der Reaktionsenthalpien der beiden Teilschritte: $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$.

A9 Berechnen Sie mithilfe der Standard-Bildungsenthalpien in B15 die Reaktionsenthalpie der Verbrennung von Ammoniak nach der Reaktionsgleichung: $4 \text{NH}_3(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 4 \text{NO}(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

A10 Die molare Standard-Bildungsenthalpie von Ammoniak ist $\Delta H_f^0 (\text{NH}_3) = -46 \text{ kJ/mol}$. Formulieren Sie die thermochemische Reaktionsgleichung für die Bildung von 1 mol Ammoniak aus den Elementen.

A11 Vergleichen Sie die in B15 tabellierten molaren Standard-Bildungsenthalpien von Wasser, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, und Wasserdampf, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, und erklären Sie den Unterschied.

Formel	ΔH_f^0 in kJ/mol	Formel	ΔH_f^0 in kJ/mol	Formel	ΔH_f^0 in kJ/mol
HF(g)	-273	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{g})$	+95	$\text{SO}_2(\text{g})$	-297
HCl(g)	-92	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	-246	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1676
HBr(g)	-36	C (s, Diamant)	+2	$\text{CuO}(\text{s})$	-157
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-286	CO (g)	-111	$\text{FeS}(\text{s})$	-100
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-242	$\text{CO}_2(\text{g})$	-393	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$	-824
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46	$\text{CH}_4(\text{g})$	-74	$\text{MgO}(\text{s})$	-602
$\text{NO}(\text{g})$	+90	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84	$\text{NaCl}(\text{s})$	-411
$\text{NO}_2(\text{g})$	+33	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	-239	$\text{ZnO}(\text{s})$	-350
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	+9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-277	$\text{HNO}_3(\text{l})$	-174
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	+227	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	+52		



B15 Molare Standard-Bildungsenthalpien einiger Verbindungen

B16 Nach dem Satz von Hess ist $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$.

9.5 Bindungsenthalpien und Reaktionsenthalpien

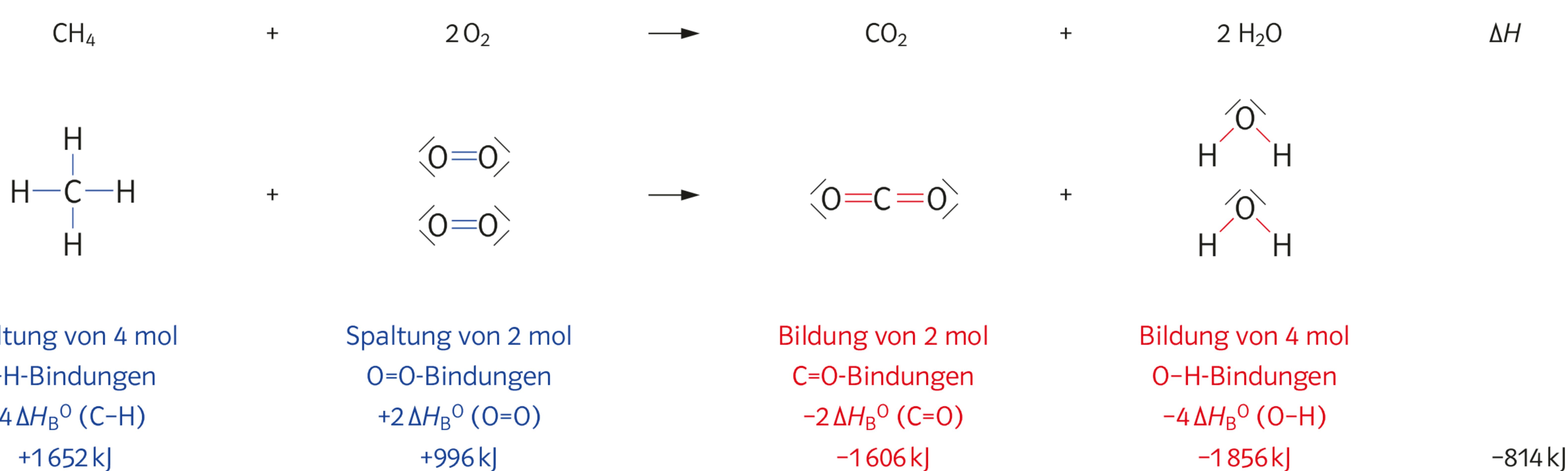
Bindungsenthalpien. Aus experimentellen Daten lässt sich ableiten, wie viel Energie benötigt wird, um Elektronenpaarbindungen zu spalten. So benötigt man bei Standardbedingungen 436 kJ, um 1 mol H₂-Moleküle in Atome zu zerlegen; die gleiche Energie wird freigesetzt, wenn sich 1 mol H₂-Moleküle bei Standardbedingungen aus einzelnen Atomen bilden. Diese Energie ist die **molare Standard-Bindungsenthalpie** der H-H-Bindung; symbolisch: ΔH_B^0 (H-H) = 436 kJ/mol. Oft spricht man auch kurz von der *Bindungsenthalpie* oder (weniger genau) von der *Bindungsenergie* [K6.1]. Die Stärke einer Bindung in einem mehratomigen Molekül hängt auch von der Struktur des gesamten Moleküs ab. Daher kann die Bindungsenthalpie einer bestimmten Bindung von Molekül zu Molekül verschieden sein. So ist z.B. die Bindungsenthalpie einer H-O-Bindung im Wasser-Molekül (H-O-H) nicht die gleiche wie in einem H-O-Cl-Molekül. Die meisten tabellierten Bindungsenthalpien sind daher Mittelwerte.

Bei Berechnungen mit Bindungsenthalpien ist auch zu beachten, dass die Werte nur für gasförmige Verbindungen gelten. Zudem liegen in manchen Molekülen – wie z.B. in CO₂ oder Benzol [K14.17] – besondere Bindungsverhältnisse vor, die eine Anwendung mittlerer Bindungsenthalpien nicht zulassen.

Berechnung von Reaktionsenthalpien aus Bindungsenthalpien. Um Reaktionsenthalpien mithilfe von Bindungsenthalpien zu berechnen, betrachtet man die aufzuwendende Energie, um sämtliche Bindungen in den Edukt-Molekülen zu spalten, und stellt sie der Energie gegenüber, die bei der Bildung der neuen Bindungen in den Produkt-Molekülen frei wird. Wenn die Bindungen in den Produkt-Molekülen stärker sind, ist die betreffende Reaktion exotherm; es bilden sich stabilere (energiärmer) Moleküle. Bei einer endothermen Reaktion gilt entsprechend das Gegenteil. Betrachten wir die vollständige Verbrennung von Methan, dem Hauptbestandteil von Erdgas. Es entstehen Kohlenstoffdioxid und Wasser, das bei der hohen Verbrennungstemperatur zunächst als Dampf anfällt [B17]:



Die Reaktion verläuft exotherm. Daraus können wir schliessen, dass die Produkte energiärmer sind als die Reaktanten. Der Grund dafür ist, dass die Bindungen in den Produkt-Molekülen stabiler sind, also eine grössere Bindungsenthalpie haben, als die Bindungen in den Edukt-Molekülen. Welche und wie viele Bindungen bei der Reaktion gespalten bzw. neu gebildet werden, lässt sich anhand der Reaktionsgleichung und der Strukturformeln der Moleküle beurteilen [B17]. Die ermittelte Anzahl der Bindungen multipliziert man mit den jeweiligen Bindungsenthalpien aus



B17 Vollständige Verbrennung von Methan (CH₄): Berechnung der Reaktionsenthalpie aus den Bindungsenthalpien

B18. Vor die Bindungsenthalpien der Edukt-Moleküle schreiben wir ein Pluszeichen, weil zur Spaltung dieser Bindungen Energie aufgewendet werden muss; vor die Bindungsenthalpien der Produkt-Moleküle schreiben wir ein Minuszeichen, weil bei der Bildung dieser Bindungen Energie frei wird.

Wie erwartet ist die Summe der frei werdenden Bindungsenthalpien (3 462 kJ) grösser als die Summe der aufzuwendenden Bindungsenthalpien (2 648 kJ). Der hauptsächliche Grund für die grössere Stabilität der Produkt-Moleküle liegt in der Polarität der C=O- und O-H-Bindungen: Polare Bindungen sind nämlich oft stabiler als unpolare, da zusätzlich zum Zusammenhalt durch die bindenden Elektronen noch die Anziehung zwischen den Partialladungen kommt.

Es gilt allgemein, dass chemische Reaktionen meist stark exotherm sind, wenn sich bei ihnen aus Edukt-Molekülen mit unpolaren oder wenig polaren Bindungen Produkt-Moleküle mit stark polaren Bindungen bilden. Beispiele für solche Reaktionen sind neben der oben beschriebenen Verbrennung von Methan auch die Verbrennung von Wasserstoff (Knallgasreaktion) oder die Verbrennung von Benzin, einem Gemisch aus Kohlenwasserstoffen [K14].

A12 Bei der Reaktion von Wasserstoff mit den Halogenen Fluor, Chlor, Brom und Iod bilden sich jeweils die entsprechenden Wasserstoffhalogenide (HF, HCl, HBr, HI). Berechnen Sie mithilfe der folgenden Bindungsenthalpien die entsprechenden Reaktionsenthalpien. Vergleichen und interpretieren Sie die Ergebnisse.

$$\Delta H_B^0(F-F) = 159 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_B^0(Cl-Cl) = 242 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_B^0(Br-Br) = 193 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_B^0(I-I) = 151 \text{ kJ/mol}$$

A13 Zwischen experimentell ermittelten oder mithilfe von molaren Standard-Bildungsenthalpien [K9.4] berechneten Reaktionsenthalpien und solchen, die mithilfe von Bindungsenthalpien berechnet wurden, gibt es oft grössere Abweichungen. Nennen Sie einen Grund dafür.

	-H	-C	=C	≡C	-N	=N	≡N	-O	=O
H	436	413			391			464	
C	413	348	614	839	305	615	891	358	745
N	391	305	615	891	163	418	945	201	607
O	464	358	745*		201	607		146	498
F	567	489			278			193	
Cl	431	339			192			208	
Br	366	285						234	
I	298	218						234	
P	323	264						335	
S	367	272	536						
Si	318	285						451	

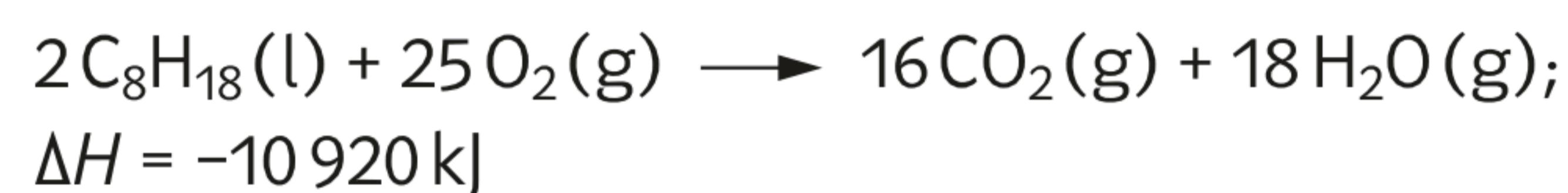
* in CO₂: 803

B18 Molare Standard-Bindungsenthalpien in kJ/mol

9.6 Der Brennwert von Brennstoffen und Nahrungsmitteln

Brennwerte. Die bei der Reaktion eines brennbaren Stoffs mit Sauerstoff frei werdende Wärme wird als **Verbrennungsenthalpie** (oder *Verbrennungswärme*) bezeichnet. Da Verbrennungen immer exotherm sind, werden Verbrennungsenthalpien normalerweise ohne negatives Vorzeichen angegeben. Bei Reinstoffen bezieht man die Verbrennungsenthalpien meist auf die Stoffmenge; man spricht von *molaren Verbrennungsenthalpien*.

Die meisten Brennstoffe und Nahrungsmittel liegen nicht als Reinstoffe, sondern als Gemische vor. Daher werden solche Verbrennungsenthalpien gewöhnlich nicht auf die Stoffmenge, sondern auf die Masse des umgesetzten Brennstoffs bezogen; man bezeichnet eine solche Angabe als **Brennwert**, genauer als *spezifischen Brennwert* [B19 links]. Unter dem spezifischen Brennwert von Octan (C_8H_{18}), einem Benzinbestandteil, versteht man z.B. die bei der Verbrennung frei werdende Wärme, dividiert durch die Masse des verbrannten Octans. Octan verbrennt nach folgender Reaktionsgleichung:



In dieser Gleichung tritt das Reaktionsprodukt Wasser in gasförmigem Zustand auf. Das ist auch sinnvoll, da unter den Bedingungen, unter denen Octan als Brennstoff benutzt wird, Wasser als Wasserdampf vorliegt. Gemäss der Reaktionsgleichung sind 2 mol oder 228,52 g Octan

($M = 114,26\text{ g/mol}$) verbrannt worden. Damit ergibt sich der spezifische Brennwert von Octan:

$$10\,920\text{ kJ}/228,52\text{ g} = 47,8\text{ kJ/g}$$

Bei gasförmigen Brennstoffen wie Erdgas oder Wasserstoff ist es üblicher, die Brennwerte statt auf die Masse auf das Volumen zu beziehen. B19 rechts zeigt einige Beispiele *volumenbezogener Brennwerte*.

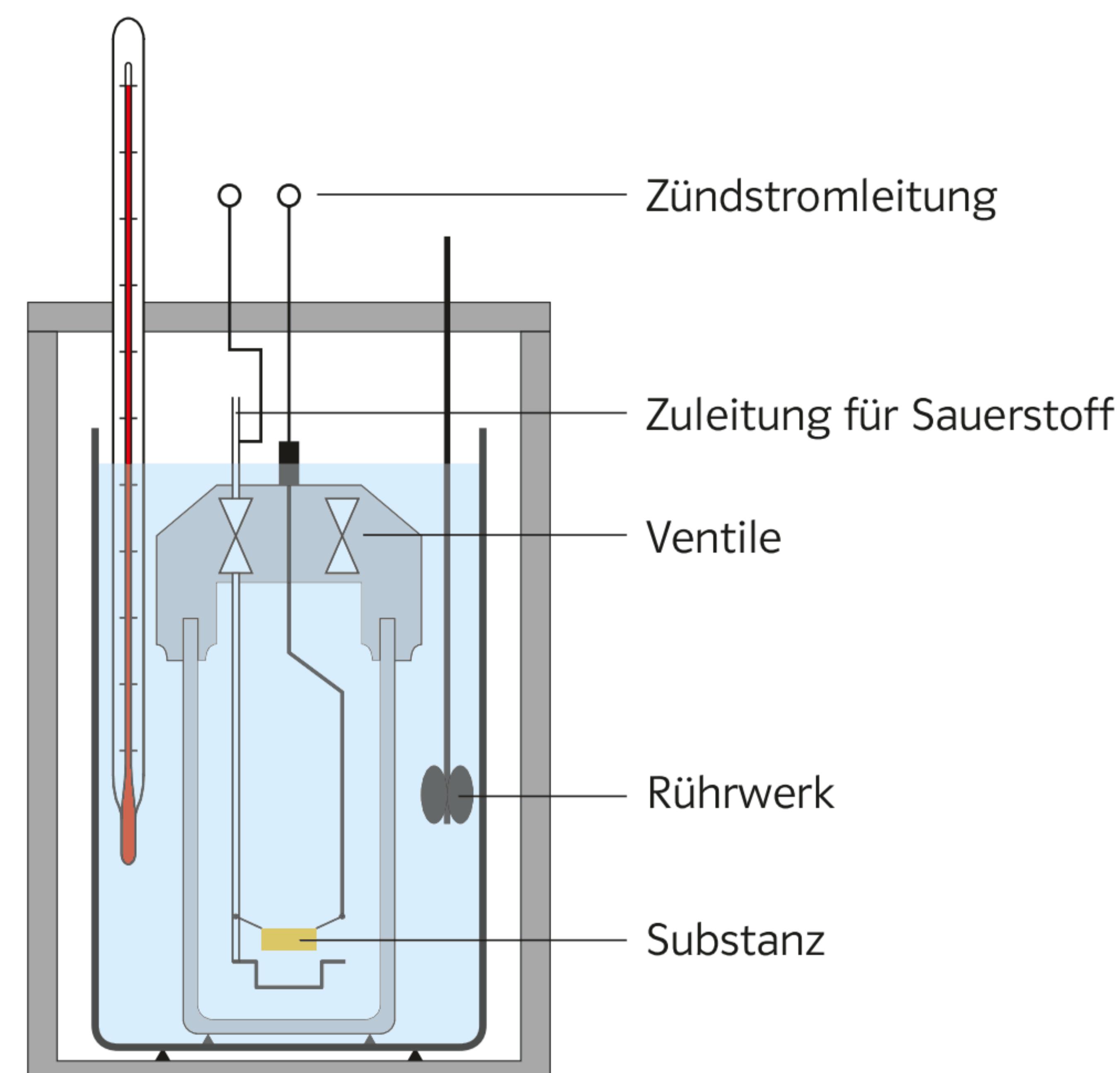
Messung von Verbrennungsenthalpien. Um die Verbrennungsenthalpie eines Brennstoffs zu messen, wird eine Probe in reinem Sauerstoff in einem sogenannten *Bombenkalorimeter* verbrannt [B20]. Die Zündung erfolgt durch einen elektrischen Stromstoss. Die durch die Verbrennung freigesetzte Wärme wird vom metallischen Druckgefäß, dem umgebenden Wasser sowie dem Kalorimeter aufgenommen. Aufgrund der Temperaturzunahme lässt sich die bei der Reaktion freigesetzte Wärme berechnen.

Da die Reaktion im Bombenkalorimeter in einem geschlossenen Gefäß – also bei konstantem Volumen – abläuft, erhält man nicht direkt die Verbrennungsenthalpien; diese lassen sich aber aus den erhaltenen Messresultaten leicht berechnen.

Brennwerte von Nahrungsmitteln. Der Mensch benötigt Energie, um zu leben. Essen, Atmen und Arbeit sind dabei über chemische Reaktionen miteinander verknüpft. Nur etwa 20 % des Energiegehalts der Nahrung können als körperliche Arbeit im physikalischen Sinn nutzbar gemacht werden; der restliche Teil wird vor allem für die Aufrechterhaltung der Körpertemperatur gebraucht.

Energieträger	spezifische Brennwerte in MJ/kg
Benzin	43,5
Benzol	40,0
Braunkohlenbriketts	20,1
Erdöl	42,3
Ethanol	29,7
Fette	ca. 39
Holzkohle	26,0
Methanol	19,0
Steinkohle	29,3
Traubenzucker	15,6

Energieträger	volumenbezogene Brennwerte in MJ/m ³
Butan	124
Erdgas	32
Ethin	57
Kohlenstoffmonoxid	13
Methan	36
Propan	93
Wasserstoff	11



B19 Spezifische und volumenbezogene Brennwerte

B20 Bombenkalorimeter

Der Mensch deckt seinen Energiebedarf durch die in der Nahrung gespeicherte Sonnenenergie. Bei leichter körperlicher Tätigkeit beträgt der Energieumsatz einer erwachsenen Person etwa 10 000 kJ pro Tag und steigert sich bei schwerer körperlicher Arbeit auf etwa 17 000 kJ pro Tag. Man unterscheidet zwischen dem *gesamten Energieumsatz* eines Menschen, dem *Leistungsumsatz* und seinem *Grundumsatz*. Es gilt: Gesamtumsatz = Grundumsatz + Leistungsumsatz. Der Grundumsatz ist der Anteil des Energieumsatzes, der zur Erhaltung der Körperfunktionen bei völliger körperlicher Ruhe nötig ist. Grund- und Leistungsumsatz eines Menschen können aus dem Sauerstoffverbrauch bestimmt werden. Es zeigt sich dabei, dass der Grundumsatz neben Alter und Geschlecht vor allem durch die Körperoberfläche bestimmt wird. Als Durchschnittswert für Erwachsene werden 6 650 kJ pro Tag angegeben.

Die Hauptbestandteile der Nahrung sind *Kohlenhydrate*, *Fette* und *Eiweisse*. Der im Bombenkalorimeter gemessene **physikalische Brennwert** beträgt bei Kohlenhydraten im Durchschnitt 17 kJ/g, bei Fetten 39 kJ/g und bei Eiweißen 23 kJ/g. Kohlenhydrate und Fette werden im Körper praktisch vollständig zu Kohlenstoffdioxid und Wasser umgesetzt; es entstehen also die gleichen Endprodukte wie im Kalorimeter. Der **physiologische Brennwert** entspricht deshalb ziemlich genau dem physikalischen. Beim Abbau von Eiweiss entsteht jedoch Harnstoff – eine Kohlenstoffverbindung, die exotherm in CO_2 und H_2O umgesetzt werden kann. Der Abbau von Eiweißen im Körper ist also unvollständig. Deshalb ist der physiologische Brennwert kleiner als der physikalische; er beträgt nur 17 kJ/g.

- A14** Der Brennwert von 100 g frischer Ananas liegt bei 218 kJ, wobei Kohlenhydrate den Hauptanteil ausmachen. In 100 g Ananas sind aber auch 0,4 g Eiweiss und 0,4 g Fett enthalten. Berechnen Sie unter Verwendung dieser Daten den Wassergehalt von Ananas.
- A15** Die molare Verbrennungsenthalpie von Ethanol («Trinkalkohol», $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) beträgt 1371 kJ/mol. Der Massenanteil des Ethanols in Bier ist rund 4 %. Welchen Gesamtbrennwert besitzt der Alkohol in einer 0,5-L-Flasche Bier, unter der Annahme, dass die Dichte des Biers $1,0 \text{ g/cm}^3$ beträgt?
- A16** Zugvögel speichern vor Antritt ihrer Reise in ein Winterquartier bis zu 50 % ihrer Körpermasse in Form von Fett. Erläutern Sie den Vorteil von Fett gegenüber anderen Stoffen wie z.B. Kohlenhydraten oder Eiweißen.

A17 Die molare Verbrennungsenthalpie von Wasserstoff ist 284,5 kJ/mol, die von Octan (C_8H_{18} , Bestandteil von Benzin) 5 460 kJ/mol. Berechnen Sie die spezifischen Brennwerte der beiden Brennstoffe (in kJ/g). Begründen Sie, weshalb Wasserstoff als Raketenantrieb geeigneter ist als Octan.

9.7 Exkurs: Wasserstoff in der Energietechnik

Fossile Brennstoffe und alternative Energiequellen. Der «Energiehunger» der wachsenden Weltbevölkerung ist riesig. Jeden Tag werden fossile Brennstoffe – also Kohle, Erdgas und Erdölprodukte wie Benzin und Heizöl – zum Kochen und Heizen, zum Antrieb von Fahrzeugen und zur Erzeugung elektrischer Energie verbrannt. Es gibt sehr unterschiedliche Voraussagen, wie lange diese Energieträger noch in ausreichenden Mengen und zu bezahlbaren Preisen zur Verfügung stehen werden. Es ist jedoch eine Tatsache, dass die einmal verbrannten Stoffe nicht wieder genutzt werden können. Aus diesen Gründen wird heute intensiv nach *alternativen Energiequellen* gesucht. Dazu gehören Wasser- und Windkraft sowie Solarenergie und die Verwertung von Biomasse.

Die wirtschaftlich verwertbare Wasserkraft wird in der Schweiz praktisch vollständig genutzt. Die Produktion von Elektrizität aus erneuerbaren Energien hat in den letzten Jahren zugenommen. Wind- und Sonnenenergie haben bis heute den Nachteil, dass sie nicht immer zur Verfügung stehen und weder gelagert noch transportiert werden können. Die Lücke zwischen der Sonnenenergie als Energiequelle und der Nutzung der Energie in den von den Verbrauchern gewünschten Formen kann der Wasserstoff schliessen.

Wasserstoff als Energieträger. Wasser lässt sich durch Elektrolyse in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegen. Der Wasserstoff kann gespeichert und über Gasleitungen transportiert werden. Bei Bedarf kann er verbrannt und die dabei abgegebene Wärmeenergie genutzt werden. Wird der elektrische Strom zur Spaltung des Wassers in die Elemente durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe gewonnen, bietet Wasserstoff als Energieträger keine Vorteile. Mithilfe von Solarzellen aber kann Sonnenenergie in elektrische



B22 Verwendung von Wasserstoff als Treibstoff

Energie umgewandelt werden, die zur Elektrolyse des Wassers eingesetzt werden kann [B21].

Speicherung von Wasserstoff. Im Labor wird Wasserstoff häufig in 10-L-Stahlflaschen aufbewahrt. In einer frisch gefüllten Stahlflasche steht er meist unter einem Druck von etwa 180 000 hPa (180 bar). Aus der 10-L-Stahlflasche lassen sich damit etwa 1800 L Wasserstoff entnehmen. Da Wasserstoff bei 20 °C und 1013 hPa eine Dichte von 0,083 g/L hat, haben 1800 L Wasserstoff eine Masse von etwa 150 g. Bei der Verbrennung von 150 g Wasserstoff wird eine Verbrennungswärme von 21 120 kJ (= 21,12 MJ) frei.

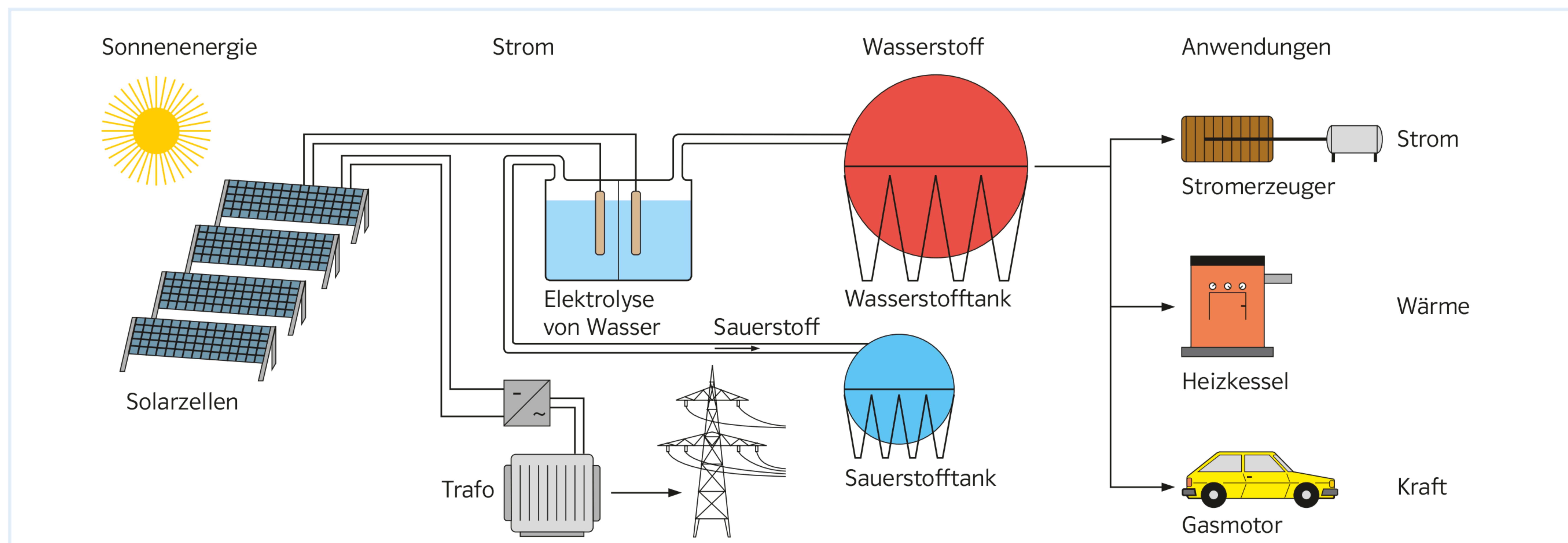
Der Tank eines grösseren Personewagens fasst etwa 100 L Benzin, das eine Masse von etwa 70 kg hat. Bei der Verbrennung von 70 kg Benzin werden etwa 3 080 MJ an Wärme frei. Würde man in einen Autotank, dessen Volumen 100 L beträgt, Wasserstoff unter einem Druck von 180 000 hPa füllen, so würden bei dessen Verbrennung nur 211 MJ frei. Wollte man also mit Wasserstoff die gleiche Fahrstrecke zurücklegen wie mit Benzin, müsste das Volumen des Tanks etwa 15-mal grösser sein – und der Tank müsste auch noch einem Druck von 180 000 hPa standhalten. Ein solcher Tank hätte natürlich eine recht grosse Masse, während ein Benzintank eine kleine Masse hat und meist nur aus Kunststoff besteht. Um eine höhere Dichte zu erreichen, könnte man Wasserstoff verflüssigen; allerdings kondensiert Wasserstoff erst bei -253 °C. Auch durch Druck lässt sich Wasserstoff erst unter -240 °C verflüssigen. Flüssiger

Wasserstoff ist daher als Treibstoff für Fahrzeuge im Alltag problematisch.

Eine technisch sinnvolle Lösung für die Zukunft ergibt sich aus der Eigenschaft des Wasserstoffs, mit Metallen und Legierungen Verbindungen – sogenannte *Metallhydride* – zu bilden. Wasserstoff wird dabei unter Druck in einen Tank gepresst, der beispielsweise eine Eisen-Titan-Legierung enthält. Der Wasserstoff wird von der Legierung gebunden. Dabei kann fast so viel Wasserstoff in den Tank gefüllt werden, wie wenn der Wasserstoff flüssig vorläge. Beim Erwärmen der Legierung wird der Wasserstoff abgegeben. Er kann dann verbrannt werden und z.B. zum Antrieb eines Autos eingesetzt werden [B22]. Bei dieser Form der Speicherung des Wasserstoffs kann es auch bei einem Verkehrsunfall nicht zu einer Knallgas-explosion kommen.

Die bei der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff frei werdende Energie lässt sich auch als elektrische Energie gewinnen und zum Antrieb von Fahrzeugen nutzen. Dazu wird der Wasserstoff in einer sogenannten *Brennstoffzelle* [K13.10] mit dem Sauerstoff der Luft zur Reaktion gebracht. Der Wirkungsgrad der Energieumwandlung in der Brennstoffzelle ist etwa doppelt so gross wie der im Verbrennungsmotor.

A18 Man spricht von erneuerbaren (alternativen) und nicht erneuerbaren Energien. Erklären Sie, was man darunter versteht, und nennen Sie für beide «Energieformen» je zwei Beispiele.



B21 Wasserstoff als Energieträger: Der mithilfe der Sonnenenergie erzeugte Wasserstoff kann vielseitig genutzt werden.

9.8 Entropie und die Triebkraft chemischer Reaktionen

Spontane Reaktionen. Wir werden in diesem Kapitel der Frage nachgehen, wovon es abhängt, ob eine chemische Reaktion von selbst ablaufen kann (allenfalls nach ausreichender Aktivierung). Dabei soll die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs keine Rolle spielen. Reaktionen mit explosionsartigem Verlauf und solche, die eventuell Jahre benötigen, werden – falls sie nur «freiwillig» ablaufen – zusammengefasst und als **spontane Reaktionen** bezeichnet. Anders als in der AlltagsSprache heisst «spontan» also in diesem Zusammenhang nicht «schnell». Auch sehr langsame Prozesse, die ohne äusseren Eingriff von selbst ablaufen, sind spontan. Ein Beispiel ist das Rosten von Eisen: Wenn man lange genug wartet, wird jedes noch so grosse Eisenstück an feuchter Luft vollständig in Rost umgewandelt. Die Umkehrung dieser Reaktion erfolgt dagegen unter keinen Umständen spontan: Eisenoxid kann sich nicht von selbst in Eisen und Sauerstoff umwandeln. Die meisten bei Raumtemperatur spontanen Reaktionen verlaufen exotherm. Das bekannteste Beispiel dafür sind Verbrennungsreaktionen. Man gelangt leicht zu der Annahme, dass *alle* spontanen Reaktionen exotherme Reaktionen sind und umgekehrt. Somit wäre allein die Enthalpieänderung für den spontanen Ablauf einer Reaktion ausschlaggebend. Aufgrund dieser Überlegungen wurde im 19. Jahrhundert das «Prinzip des Energieminimums» formuliert, wonach bei spontanen Reaktionen stets möglichst energiearme Stoffe entstehen sollen. Dies wurde jedoch zu Beginn des 20. Jahrhunderts infrage gestellt. Es gibt nämlich zahlreiche Vorgänge, die dem Prinzip des Energieminimums widersprechen:

- Wasser verdunstet bei Raumtemperatur spontan, obwohl dieser Vorgang endotherm verläuft. Bei der Kondensation von Wasserdampf wird

Wärme frei (Kondensationswärme). Nach dem Prinzip des Energieminimums müssten alle Gase spontan zu Flüssigkeiten kondensieren.

- Bei der Bildung von Eis aus Wasser – und allgemein beim Erstarren – wird Wärme frei (Erstarrungswärme). Nach dem Prinzip des Energieminimums müssten alle Flüssigkeiten spontan ersticken.
- Viele Salze lösen sich in Wasser endotherm [K8.6]. Man nutzt dies z.B. für Kältemischungen.
- Beim Lösen einer Brausetablette kühlte sich das Wasser ab.

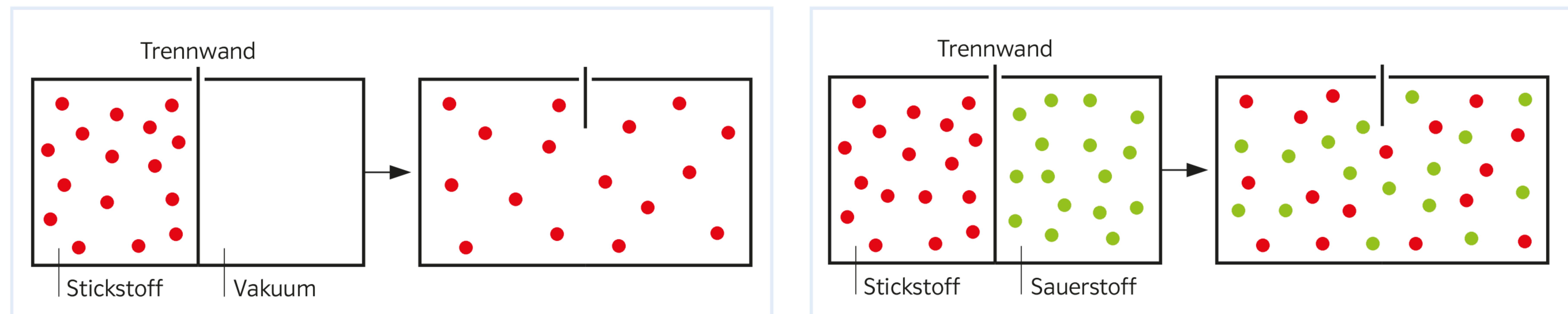
Diese Beispiele zeigen, dass die freigesetzte Wärme nicht der einzige Faktor sein kann, der die Richtung physikalischer Vorgänge oder chemischer Reaktionen bestimmt.

Betrachtet man solche Vorgänge genauer, kann man eine wichtige Gemeinsamkeit feststellen: Die Teilchen der Produkte sind im Vergleich zu denen der Reaktanten weniger geordnet. Offenbar ist die Ordnung bzw. «Unordnung» der Teilchen der zweite entscheidende Faktor, der neben der Energie für den spontanen Ablauf von Reaktionen eine Rolle spielt.

Entropie. Als Mass für die Unordnung eines Systems dient die **Entropie**. Zu ihrer anschaulichen Deutung betrachten wir zunächst zwei einfache, spontan verlaufende Vorgänge [B23]. Denkt man sich in den skizzierten Versuchsdarstellungen die Trennwände herausgezogen, strömt das Gas im ersten Beispiel sofort in das Vakuum, im zweiten durchmischen sich die Gase vollständig. Offenbar «versuchen» die Teilchen den ganzen ihnen zur Verfügung stehenden Raum möglichst regellos und gleichmäßig auszufüllen.

Dieses Phänomen findet man bei allen Gasen und Lösungen. So verteilt sich z.B. Parfümduft mit der Zeit gleichmäßig im gesamten Zimmer und konzentriert sich nicht von selbst in einer Ecke des

9



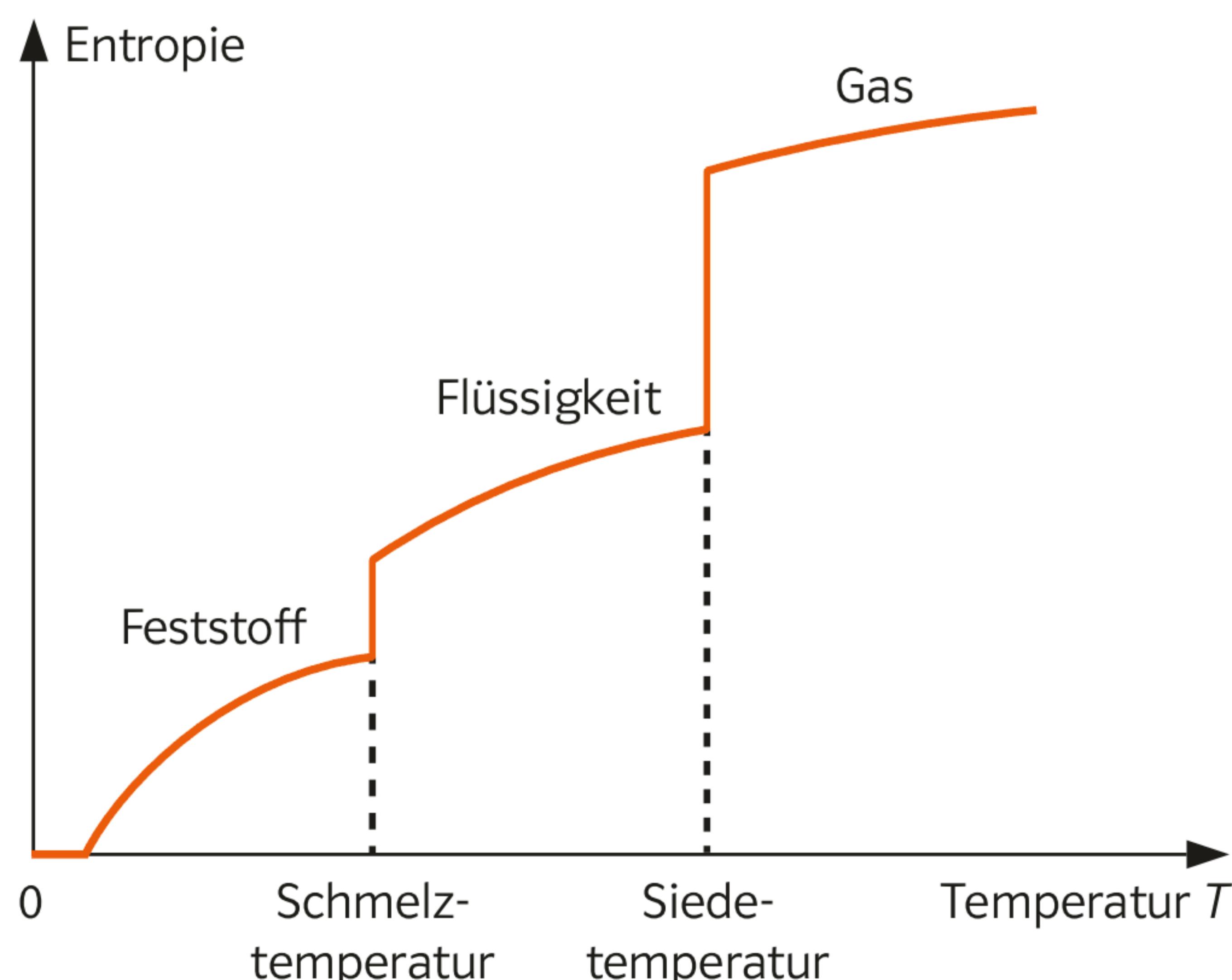
B23 Zwei spontane Vorgänge

Raums. Durch die gleichmässige Verteilung der Teilchen gerät das System «in Unordnung». Getrennte Gase bzw. Gas im einen, Vakuum im anderen Raum haben einen höheren Ordnungsgrad – eine kleinere Entropie – als Gase, die gleichmässig auf beide Räume verteilt sind.

Die Entropie ist ein abstrakter physikalischer Begriff und kann hier nicht exakt definiert werden. Wir können uns aber merken, dass die Entropie erhöht wird,

- wenn Teilchen sich regellos im verfügbaren Raum verteilen (z.B. beim Lösen, Diffundieren),
- wenn die Anzahl der Teilchen bei einer Reaktion zunimmt,
- wenn bei der Reaktion Gase entstehen bzw. die Molzahl gasförmiger Stoffe zunimmt,
- wenn Temperatur- oder Konzentrationsunterschiede ausgeglichen werden,
- bei einer Temperaturzunahme,
- beim Schmelzen, Verdampfen und Sublimieren [B24].

Dass Systeme spontan von einem geordneten in einen weniger geordneten Zustand übergehen, ist uns aus der alltäglichen Erfahrung bekannt. Doch gibt es dazu auch Ausnahmen. So nimmt beim Kristallisieren eines Salzes oder beim Erstarren einer Flüssigkeit die Ordnung zu; die Entropie sinkt. Um diesen scheinbaren Widerspruch zu klären, müssen wir zwischen der *Systementropie* – in der Chemie ist das im Allgemeinen die Entropie des Teilchensystems von Reaktanten und Produkten – und der *Umgebungsentropie* unterscheiden.



B24 Temperaturabhängigkeit der Entropie: Bei Temperaturerhöhung nimmt die Entropie eines Feststoffs zu. Wenn der Feststoff schmilzt, also in die weniger geordnete Form der Flüssigkeit übergeht, tritt eine sprunghafte Entropiezunahme ein. Die Entropie steigt dann stetig weiter bis zur Siedetemperatur. Bei der Siedetemperatur tritt ein zweiter, noch gröserer Entropiesprung auf.

Bei spontanen Vorgängen kann nämlich im System oder in der Umgebung jeweils für sich eine Entropieabnahme eintreten, wenn die Entropiezunahme im anderen Teil überwiegt. Entscheidend für den spontanen Ablauf eines Vorgangs ist, dass *die Entropie insgesamt zunimmt, d.h. in System und Umgebung zusammen*. Dieser Sachverhalt wird als **2. Hauptsatz der Thermodynamik** bezeichnet und stellt ein fundamentales Naturgesetz dar.

2. Hauptsatz der Thermodynamik: Jeder spontane Vorgang ist mit einer Zunahme der Gesamtentropie verbunden.

Enthalpie- und Entropieänderungen. *Enthalpieänderungen* beeinflussen den spontanen Ablauf von Reaktionen nur deshalb, weil durch den Wärmeübergang die System- und die Umgebungsentropie verändert werden. Bei einem exothermen Vorgang gibt das System Wärme an die Umgebung ab. Dadurch nimmt die chaotische Bewegung der Teilchen in der Umgebung zu; die Umgebungsentropie steigt; gleichzeitig sinkt die Systementropie. Bei einem endothermen Vorgang ist es gerade umgekehrt.

Im Folgenden betrachten wir alle möglichen Kombinationen von *Enthalpie- und Entropieänderungen* eines Systems bei spontanen Vorgängen. Diese sind in B25 schematisch dargestellt:

a) *Exothermer Vorgang, Abnahme der Systementropie:* Bei exothermen Reaktionen führt die abgegebene Wärme zu einer Erhöhung der Umgebungsentropie. Nimmt die Systementropie bei der Reaktion ab, ergibt sich eine Zunahme der Gesamtentropie nur dann, wenn die Entropie der Umgebung durch den Übergang einer grossen Wärmemenge genügend stark zunimmt. Dies ist z.B. bei der stark exothermen Bildung von (flüssigem) Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff der Fall.

b) *Exothermer Vorgang, Zunahme der Systementropie:* Wenn bei einer exothermen Reaktion die Systementropie zunimmt, ist die Zunahme der Gesamtentropie immer gegeben. Solche Vorgänge sind daher in jedem Fall spontan. Beispiele hierfür sind die Verbrennungen fester oder flüssiger Brennstoffe (z.B. Kohle, Benzin). Eine besonders starke Zunahme der Systementropie erfolgt bei der Explosion eines Sprengstoffs, da sich dabei aus festen oder flüssigen Ausgangsstoffen ausschliesslich gasförmige Produkte bilden.

c) *Endothermer Vorgang, Zunahme der Systementropie:* Bei endothermen Reaktionen nimmt die Entropie der Umgebung durch den Wärmeübergang ab. Damit bei einem solchen Vorgang trotz-

dem eine Zunahme der Gesamtentropie eintritt, muss die Systementropie genügend stark zunehmen. So löst sich z.B. eine Brausetablette nur deshalb endotherm, weil bei der Reaktion gasförmiges Kohlenstoffdioxid entsteht und dabei eine starke Entropiezunahme des Systems eintritt. Viele endotherme Reaktionen laufen erst bei hohen Temperaturen spontan ab. Offenbar hängt der Einfluss der Entropieänderung beim Wärmeübergang von der Temperatur ab. Die Temperatur bestimmt, wie gross die Entropieänderung ist, die die Übertragung einer bestimmten Wärmemenge verursacht. Wenn die Umgebung eine hohe Temperatur aufweist, befinden sich ihre Teilchen bereits in einer chaotischen Bewegung; eine kleine zusätzliche Wärmemenge, die das System liefert, hat deshalb nur geringe Auswirkungen [B26a]. Hat die Umgebung jedoch eine tiefe Temperatur, dann sind ihre Teilchen recht gut geordnet, sodass dieselbe Wärmemenge eine beträchtliche Unordnung verursachen kann [B26b]. Charakteristisch für endotherme Reaktionen, die bei Raumtemperatur spontan ablaufen, ist eine starke Zunahme der Systementropie; bei solchen Reaktionen werden meist gasförmige Produkte gebildet. Die meisten endothermen Reaktionen sind jedoch erst bei höheren Temperaturen spontan, da die Entropieabnahme der Umgebung erst *oberhalb* einer bestimmten Grenztemperatur so gering ist, dass die Gesamtentropie zunimmt. Umgekehrt laufen exotherme Reaktionen, bei denen die Systementropie abnimmt, erst *unterhalb* einer bestimmten Grenztemperatur spontan ab. So wandelt sich Wasser nur unterhalb von 0 °C

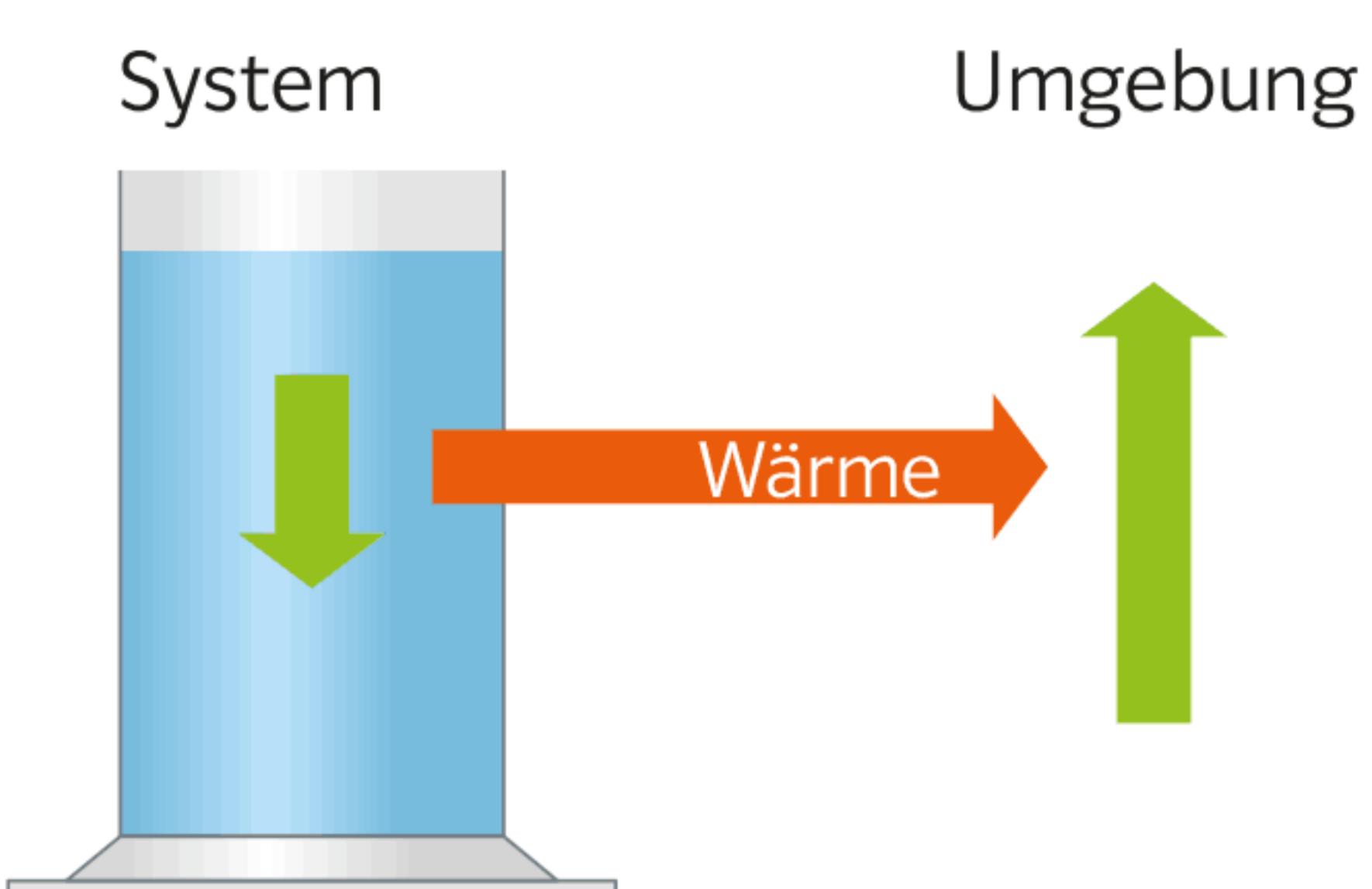
spontan in Eis um, da nur unterhalb dieser Temperatur die beim Erstarren freigesetzte Wärme eine genügend grosse Zunahme der Umgebungsentropie bewirkt.

A19 Kann ein endothermer Vorgang spontan sein, wenn dabei die Systementropie abnimmt? Begründen Sie.

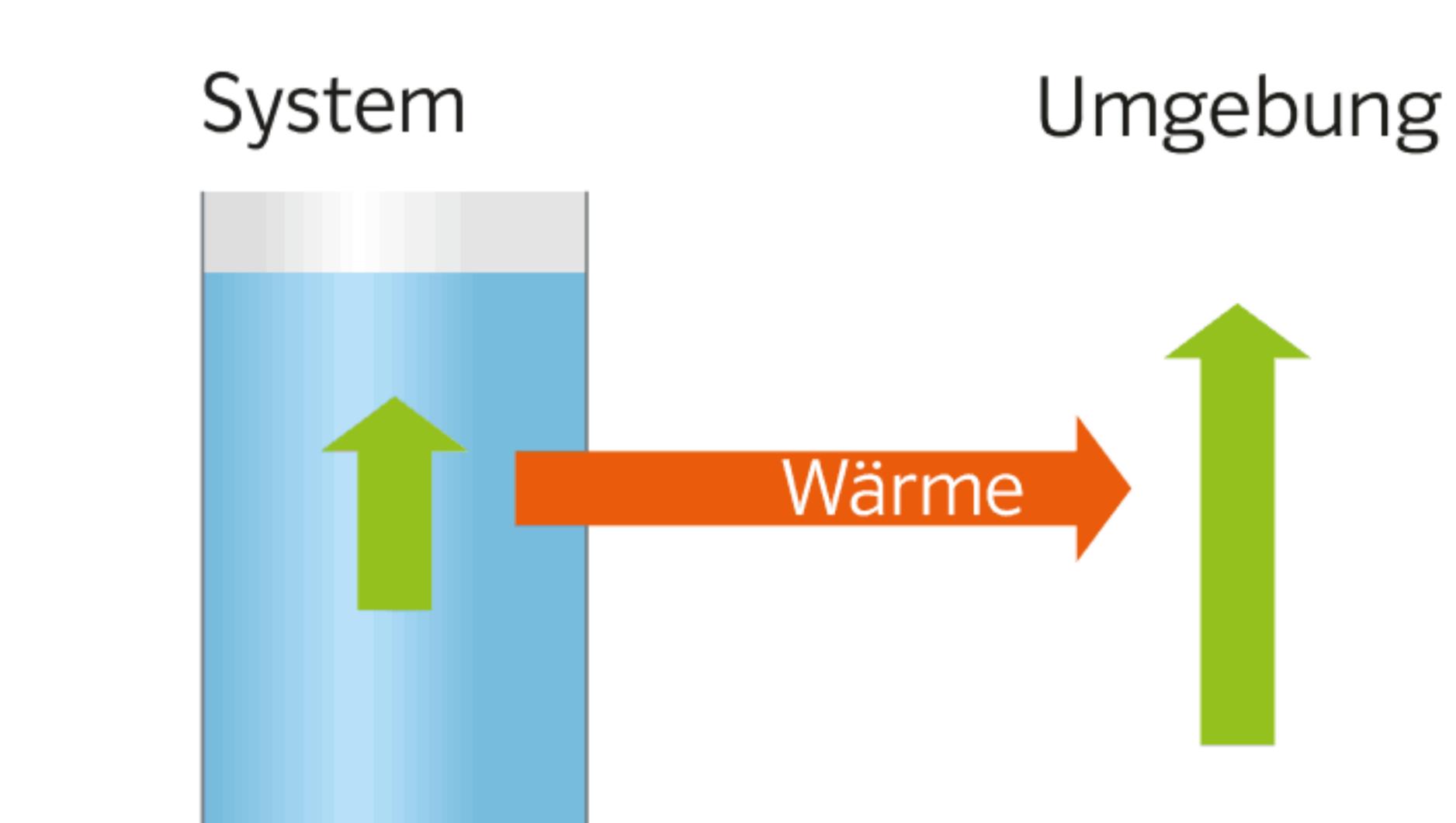
A20 Geben Sie einen Grund dafür an, dass spontane endotherme Reaktionen weniger häufig sind als exotherme.

A21 Eine Reaktion, die bei Raumtemperatur spontan abläuft, ist die Umsetzung von Bariumhydroxid-Octahydrat mit Ammoniumthiocyanat: $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{NH}_4\text{SCN}(\text{s}) \rightarrow \text{Ba}(\text{SCN})_2(\text{aq}) + 2\text{NH}_3(\text{g}) + 10\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Die beiden Feststoffe reagieren, wenn man sie z.B. in einem Glaskolben mischt. Die bei der Reaktion absorbierte Wärmemenge ist so gross, dass sich an der Aussenwand des Kolbens Eiskristalle aus der Luftfeuchtigkeit bilden. Erklären Sie anhand der Reaktionsgleichung, weshalb diese endotherme Reaktion bei Raumtemperatur spontan abläuft.

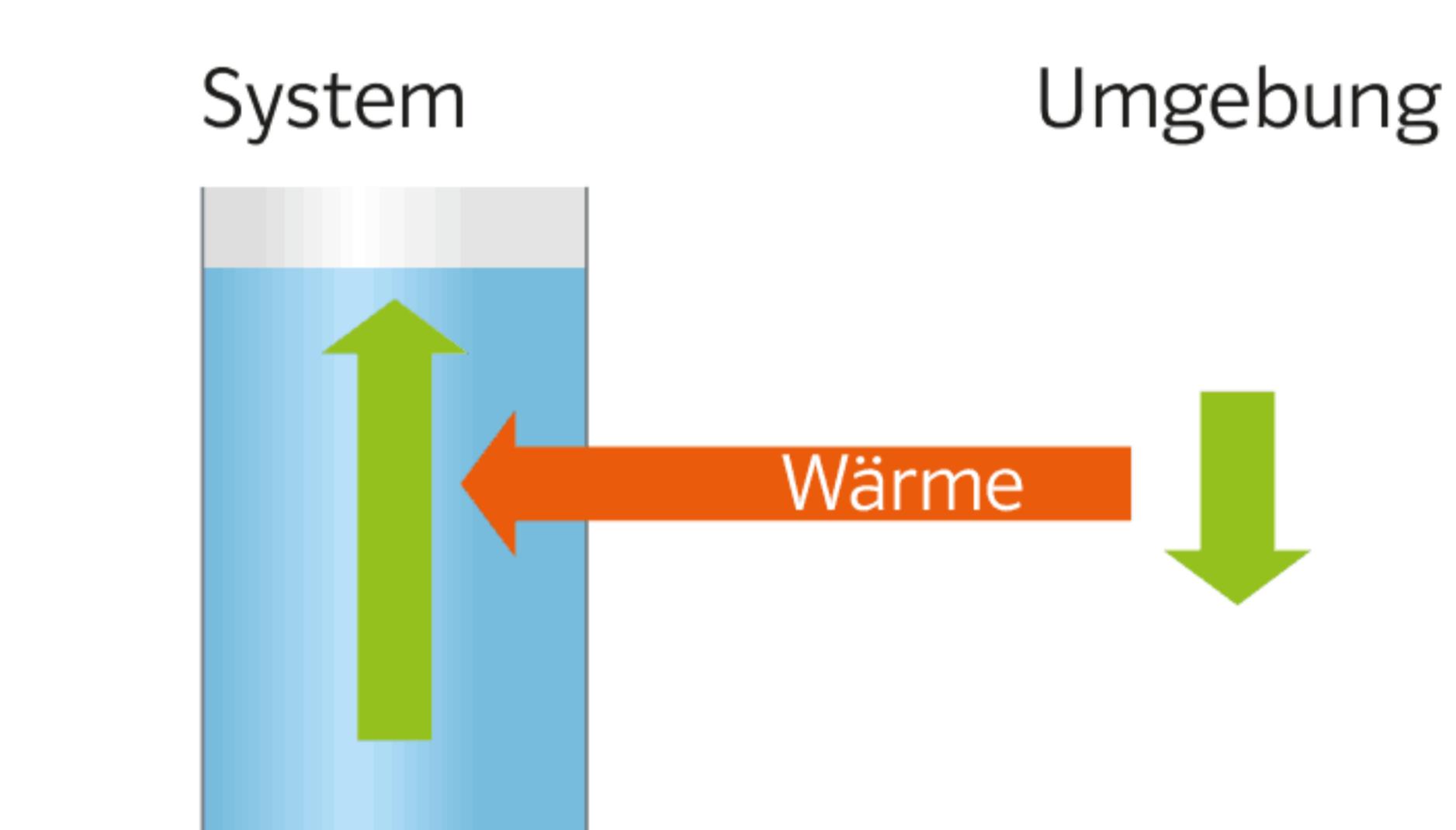
A22 Viele endotherme Reaktionen laufen erst bei hoher Temperatur spontan ab. So zersetzt sich z.B. Calciumcarbonat erst oberhalb von 840 °C in Calciumoxid und Kohlenstoffdioxid: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. Erklären Sie, welchen Einfluss eine Temperaturerhöhung in diesem Fall auf die Änderung der Gesamtentropie hat und weshalb die Reaktion nur oberhalb einer bestimmten Grenztemperatur spontan ist.



a) Exotherme Reaktion mit Entropieabnahme im System

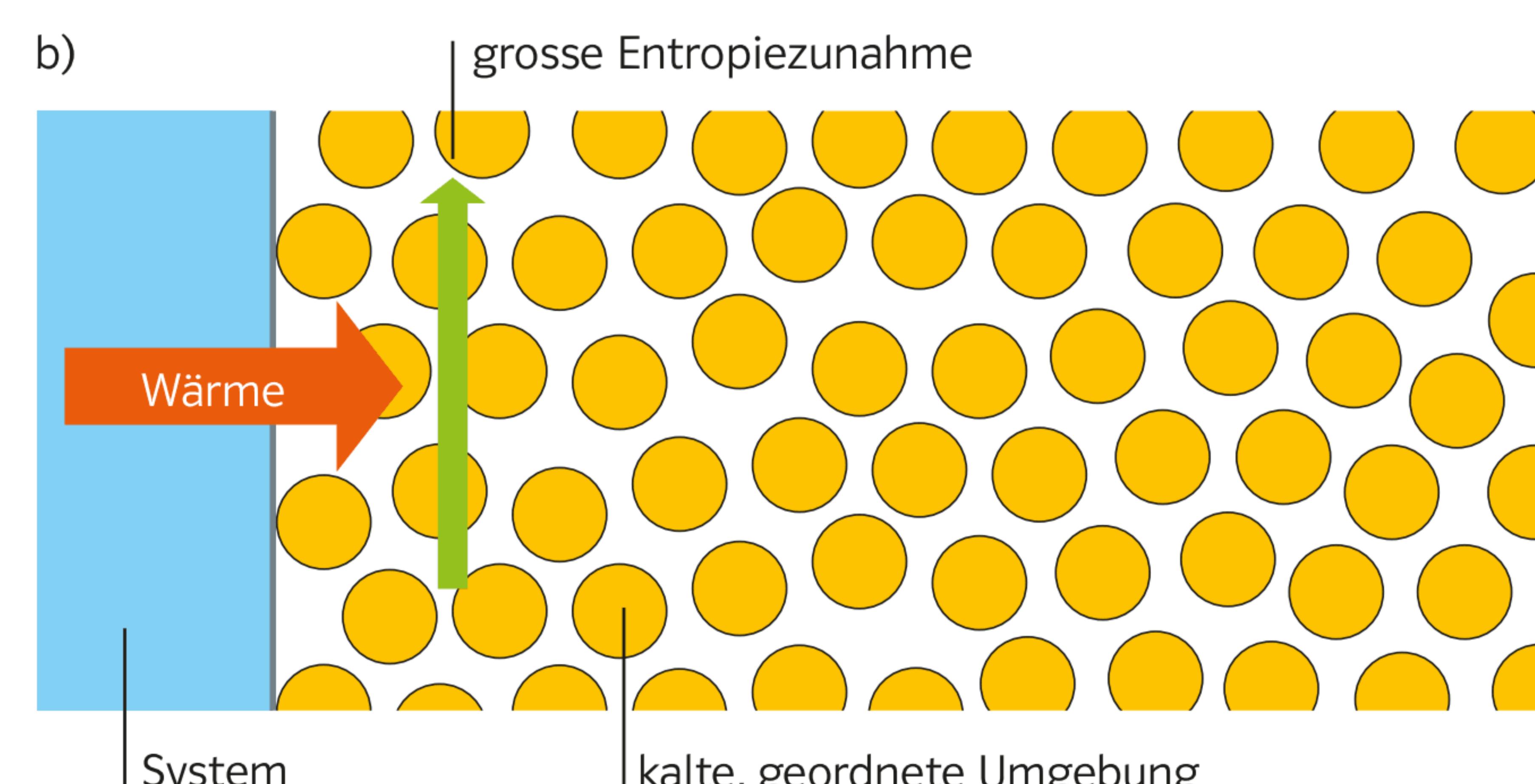
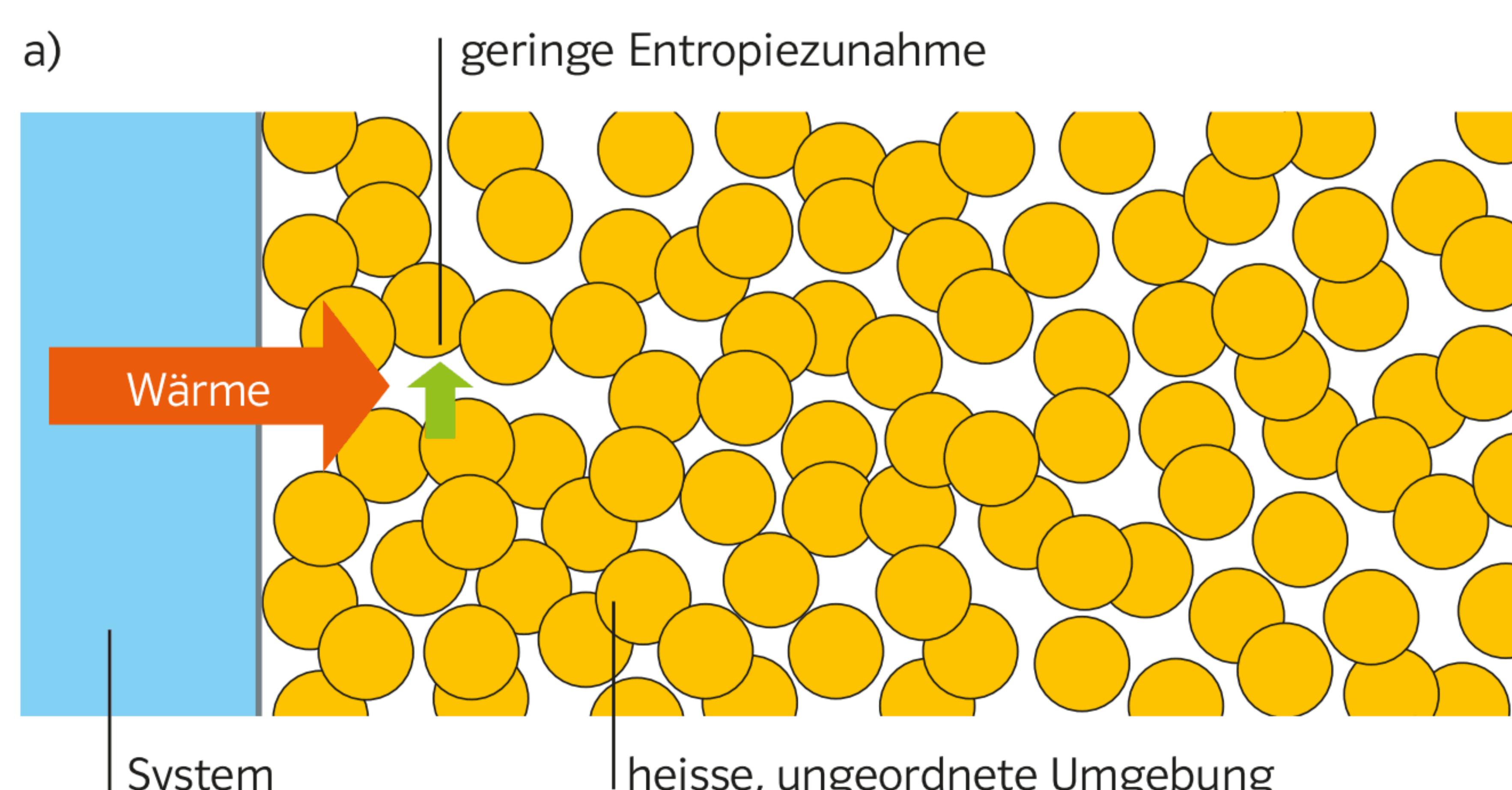


b) Exotherme Reaktion mit Entropiezunahme im System



c) Endotherme Reaktion

B25 Entropieänderungen bei spontanen Reaktionen: Die Änderungen der Systementropie und der Umgebungsentropie sind durch die Richtung und Länge der grünen Pfeile veranschaulicht. Bei allen spontanen Vorgängen nimmt die Gesamtentropie zu, d.h., die Summe der Änderungen der Systementropie und der Umgebungsentropie ist jeweils positiv.



B26 Entropieänderungen hängen von der Temperatur ab: a) Beim Übergang einer bestimmten Wärmemenge in eine heiße Umgebung ist die Entropiezunahme gering. b) Der Übergang derselben Wärmemenge in eine kalte Umgebung führt zu einer deutlich grösseren Entropiezunahme.

Überprüfung und Vertiefung

- Ü1** Bei der Photosynthese entstehen Glucose (Traubenzucker) und Sauerstoff:

$$6 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6 \text{O}_2(\text{g});$$

$$\Delta H = +2\,808 \text{ kJ}$$
. **a)** Wie gross ist die Enthalpieänderung ΔH bei der Umsetzung von 1 g Kohlenstoffdioxid? **b)** Die Umkehrung der Photosynthese entspricht der «Verbrennung» von Glucose im Organismus (Zellatmung). Wie viel Energie wird frei, wenn 100 g Glucose mit der Nahrung aufgenommen und im Körper zu Kohlenstoffdioxid und Wasser abgebaut («veratmet») werden?
- Ü2** Bei der vollständigen Verbrennung von Ethan, $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$, und von Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$, bilden sich $\text{CO}_2(\text{g})$ und $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. **a)** Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für diese Verbrennungsreaktionen. **b)** Berechnen Sie die Reaktionsenthalpien ΔH mithilfe der in B15 tabellierten ΔH_f^0 -Werte. Wie lassen sich die unterschiedlichen Werte bei den beiden Reaktionen erklären?
- Ü3** Phosphor, $\text{P}(\text{s})$, reagiert mit Chlor, $\text{Cl}_2(\text{g})$, zu Phosphortrichlorid, $\text{PCl}_3(\text{l})$. Lässt man die Reaktion in einem offenen Gefäß ablaufen, so wird bei der Umsetzung von 4,62 g Phosphor eine Wärmemenge von 47,8 kJ frei. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung mit ganzzahligen Koeffizienten und geben Sie die zugehörige Reaktionsenthalpie ΔH an.
- Ü4** Ein Mensch benötigt im Durchschnitt rund 12 000 kJ pro Tag. Wie viel Gramm Zucker (Saccharose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) müsste mit der Nahrung aufgenommen werden, um den gesamten Energiebedarf zu decken? Die molare Verbrennungsenthalpie von Saccharose ist 5 670 kJ/mol.
- Ü5** Die molare Standard-Bildungsenthalpie von Ammoniak (NH_3) ist $\Delta H_f^0 = -46 \text{ kJ/mol}$. Wie gross ist die Reaktionsenthalpie ΔH der Reaktion $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$?
- Ü6** Bei der Bildung von flüssigem Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff reagieren zwei Gase zu einer Flüssigkeit. Die Reaktanten haben eine viel grössere Entropie als das Produkt. Trotzdem läuft die Reaktion spontan ab. Widerspricht dies dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik? Begründen Sie.
- Ü7** Beim Auflösen von Kalk mit Essig wird Kohlenstoffdioxid gebildet. Die Reaktion verläuft exotherm und kann entweder bei konstantem Druck (in einem offenen Gefäß) oder bei konstantem Volumen (in einem geschlossenen Gefäß) durchgeführt werden. Bei welcher Variante wird bei jeweils gleichen Stoffmengen mehr Wärme an die Umgebung abgegeben? Begründen Sie.
- Ü8** Bei der Verdunstung von Wasser auf der Haut spürt man eine Abkühlung. Der Vorgang verläuft endotherm. Wie ist es zu erklären, dass er «trotzdem» spontan abläuft?
- Ü9** Verbrennungen liefern Wärme. Weshalb sagt man dann, dass die Reaktionsenthalpie bei einer Verbrennung «negativ» ist?

Wichtige Begriffe

- 1. Hauptsatz der Thermodynamik (Energieerhaltungssatz)
- Wirkungsgrad η
- System (offen, geschlossen, isoliert)
- Umgebung
- innere Energie
- Enthalpie
- Reaktionsenthalpie (ΔH)
- Satz von Hess (Gesetz der konstanten Wärmesummen)
- molare Standard-Bildungsenthalpie
- molare Standard-Bindungsenthalpie
- Verbrennungsenthalpie
- Brennwert (physikalischer, physiologischer)
- spontane Reaktion
- Entropie
- 2. Hauptsatz der Thermodynamik