

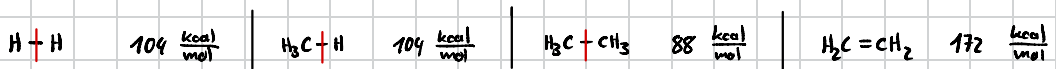
ÜS 8 - Thermochemie I

Thermochemie ist ein Untergbiet der Thermodynamik (PCI) und beschäftigt sich mit der Energie bzw. Wärme, die während einer Reaktion frei wird bzw. benötigt wird. Wichtige thermodynamische Grundlage:

"Die Lage des Energienullpunkts ist arbiträr" → Wir messen nur Energiedifferenzen

Dissoziationsenergie und Energieeinheit der OC

Die **Dissoziationsenergie** ist diejenige Energie, die benötigt wird, um eine Bindung im Molekül zu spalten.



In der OC nutzt man anders, als in der PC als Einheit für molare Energien $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ und nicht $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Die lassen sich aber ca. mit Faktor 4 ineinander umrechnen ($1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = 4.184 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$). Die thermische Energie bei r.t. ist $15-20 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.

Enthalpie

In der Thermodynamik gibt es vier wichtige Energien: Innere Energie U , Enthalpie H , Freie Helmholtzenergie A und Freie Gibbsenergie G , wobei wir präparativ eigentlich nur H und G verwenden. H und G sind Energien bei konst. Druck und U und A bei konst. Volumen.

Enthalpie: "Reaktionswärme" ist die Energieänderung einer Reaktion bei konst. Volumen

Gibbsenergie: Tatsächlich nutzbarer Teil der Enthalpie. (Enthalpie ohne entropisch gespeicherte Energie)

$$G = H - TS \quad \text{bzw.} \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{bzw.} \quad \Delta_{\text{rxn}} G = \Delta_{\text{rxn}} H - \Delta_{\text{rxn}} S \cdot T$$

exotherm: $\Delta_{\text{rxn}} H < 0$ ⇒ Reaktion gibt Energie ab

endotherm: $\Delta_{\text{rxn}} H > 0$ ⇒ Reaktion nimmt Energie auf.

exergon: $\Delta_{\text{rxn}} G < 0$ spontane Reaktion

endergon: $\Delta_{\text{rxn}} G > 0$ n. spontane Reaktion

Standardbildungsentnergie

Die Standardbildungsentnergie $\Delta_f H^\circ$ oder ΔH_f° ist ein tabellierter (gemessener) Wert für jede chemische Verbindung. Definitionsgemäss ist sie die Reaktionsenthalpie der Synthese der Verbindung aus den reinen Elementen:



Per Definition ist $\Delta H_f^\circ = 0$ für die stabilste Modifikation des Elements:

$$\Delta_f H^\circ (\text{Graphit}) = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{Diamant}) = 1.9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

(instabiler als Graphit)

$$\Delta_f H^\circ (\text{O}_2) = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{O}_3) = 286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

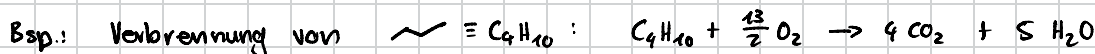
Hess'scher Wärmesatz

Wir können die Reaktionsenthalpie einer Reaktion berechnen, wenn wir alle Standardbildungsenthalpien der Produkte und Edukte kennen.

$$\Delta_{\text{rxn}} H = \sum_{\text{Prod.}} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{stöch.} \\ \text{Koeff.}}}{v_i} \cdot \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Standard-} \\ \text{bildungsenth.}}}{\Delta_f H_i^\circ} - \sum_{\text{Ed.}} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{stöch.} \\ \text{Koeff.}}}{v_i} \cdot \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Standard-} \\ \text{bildungsenth.}}}{\Delta_f H_i^\circ}$$



$$\Delta_{\text{rxn}} H = 4 \cdot \Delta_f H^\circ (\text{C}) + 3 \cdot \Delta_f H^\circ (\text{D}) - (2 \cdot \Delta_f H^\circ (\text{A}) + \Delta_f H^\circ (\text{B}))$$



$$\Delta_{\text{rxn}} H^\circ = 4 \Delta_f H^\circ (\text{CO}_2) + 5 \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \frac{13}{2} \Delta_f H^\circ (\text{O}_2) - \Delta_f H^\circ (\text{C}_9\text{H}_{10})$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ (\text{C}_9\text{H}_{10}) &= 4 \Delta_f H^\circ (\text{CO}_2) + 5 \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_{\text{verb.}} (\text{C}_9\text{H}_{10}) \\ &= 4 \cdot (-99 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}) + 5 \cdot (-68 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}) - (-689 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}) \\ &= -27 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \end{aligned}$$