

1 Chemische Energetik

1.18 Durchblick: Zusammenfassung und Übung

Zu den Aufgaben

A1

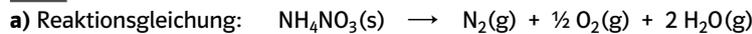
Formale Erklärung:

- Die Reaktionsenergie $\Delta_r U$ ist bei beiden Varianten gleich groß, da es sich um dieselbe Reaktion handelt.
- Bei konstantem Volumen ist die Reaktionswärme gleich der Reaktionsenergie: $Q_{r,V} = \Delta_r U$
- Bei konstantem Druck ist die Reaktionswärme: $Q_{r,p} = \Delta_r H = \Delta_r U + p \cdot \Delta V$
- Da bei der Reaktion gasförmiger Wasserstoff entsteht, ist $\Delta V > 0$ und damit auch $p \cdot \Delta V > 0$.
- Folglich ist $Q_{r,p} > Q_{r,V}$. Die Reaktion ist jedoch exotherm, d.h., beide Reaktionswärmern sind negativ. Wenn man die Beträge betrachtet, ist $|Q_{r,p}| < |Q_{r,V}|$. Bei konstantem Druck wird folglich *weniger* Wärme abgegeben.

Anschauliche Erklärung:

- Bei konstantem Volumen wird die gesamte Reaktionsenergie in Wärme umgewandelt.
- Bei konstantem Druck wird das Volumen durch die Gasentwicklung größer, d.h., das System verrichtet Arbeit an der Umgebung. Ein Teil der Reaktionsenergie wird also in Arbeit umgewandelt und nicht in Wärme. Folglich wird bei konstantem Druck *weniger* Wärme abgegeben.

A2



b) Volumenarbeit W : $W = -p \cdot \Delta V$

Druck p bei Standardbedingungen: $p = 1000 \text{ hPa} = 100\,000 \text{ N/m}^2$

Volumenänderung ΔV bei Standardbedingungen:

$$\Delta V = n(\text{Gas}) \cdot V_m \approx n(\text{Gas}) \cdot 25 \text{ l/mol} = n(\text{Gas}) \cdot 0,025 \text{ m}^3/\text{mol}$$

Aus der Reaktionsgleichung folgt, dass aus 1 Mol Feststoff 3,5 Mol Gas entstehen:

$$n(\text{Gas}) = 3,5 \cdot n(\text{Feststoff})$$

Stoffmenge des Feststoffs Ammoniumchlorid:

$$n(\text{Feststoff}) = \frac{m(\text{Feststoff})}{M(\text{NH}_4\text{NO}_3)} = \frac{1000 \text{ g}}{80,04 \text{ g/mol}} = 12,49 \text{ mol}$$

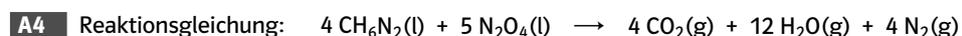
Einsetzen in die Gleichung für die Volumenarbeit ergibt:

$$\begin{aligned} W &= -p \cdot \Delta V = -p \cdot n(\text{Gas}) \cdot V_m = -p \cdot 3,5 \cdot n(\text{Feststoff}) \cdot V_m \\ &\approx -100\,000 \text{ N/m}^2 \cdot 3,5 \cdot 12,49 \text{ mol} \cdot 0,025 \text{ m}^3/\text{mol} \\ &\approx -1,1 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m} \\ &\approx -110 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Hinweise:

- Der Wert $V_m \approx 25 \text{ l/mol}$ ist im Schulbuch in Kap. 1.2 angegeben. Er folgt aus der thermischen Zustandsgleichung idealer Gase (allgemeine Gasgleichung) $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$.
- Das Volumen des Feststoffs Ammoniumchlorid wird vernachlässigt, da es im Vergleich zum Gasvolumen sehr klein ist.
- Das negative Vorzeichen von W bedeutet, dass die Volumenarbeit an der Umgebung verrichtet wird.
- Eine „genauere“ Rechnung ergibt $W \approx -109 \text{ kJ}$. Da jedoch V_m nur mit zwei gültigen Ziffern angegeben ist, wurde das Ergebnis entsprechend gerundet.

A3 Als Bezugszustand für Kohlenstoff wurde die Modifikation Graphit gewählt. Die molare Standardbildungsenthalpie von Graphit ist null. Da Diamant eine andere Struktur hat und folglich die Bindungsenthalpien der C-C-Bindungen anders sind, ist für Diamant auch eine andere molare Standardbildungsenthalpie zu erwarten.

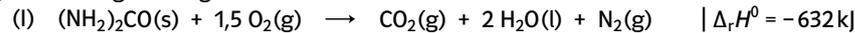


$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= 4 \text{ mol} \cdot \Delta_f H_m^0(\text{CO}_2, \text{g}) + 12 \text{ mol} \cdot \Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - [4 \text{ mol} \cdot \Delta_f H_m^0(\text{CH}_6\text{N}_2, \text{l}) + 5 \text{ mol} \cdot \Delta_f H_m^0(\text{N}_2\text{O}_4, \text{l})] \\ &= 4 \text{ mol} \cdot (-393 \text{ kJ/mol}) + 12 \text{ mol} \cdot (-242 \text{ kJ/mol}) - [4 \text{ mol} \cdot 54 \text{ kJ/mol} + 5 \text{ mol} \cdot (-20 \text{ kJ/mol})] \\ &= -4592 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Hinweis: $\Delta_f H_m^0(\text{N}_2, \text{g}) = 0$, deshalb wurde es in der Gleichung weggelassen.

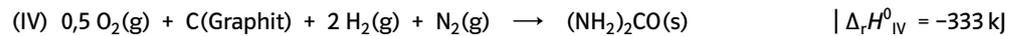
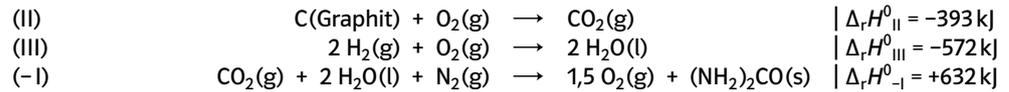
A5

a) Reaktionsgleichung:



b), c) Die formale Reaktionsgleichung (IV) für die Bildung von 1 mol Harnstoff aus den elementaren Stoffen erhält man durch die Addition der Reaktionsgleichungen für die Bildung von 1 mol Kohlenstoffdioxid (II) und von 2 mol Wasser (III) sowie der Umkehrung von (I).

Hinweis: Die Reaktionsenthalpien von (II) und (III) lassen sich sehr einfach aus den Bildungsenthalpien berechnen: $\Delta_r H^0_{II} = 1 \text{ mol} \cdot \Delta_f H^0_m(\text{CO}_2) = -393 \text{ kJ/mol}$
 $\Delta_r H^0_{III} = 2 \text{ mol} \cdot \Delta_f H^0_m(\text{H}_2\text{O}) = -572 \text{ kJ/mol}$



Die Addition der Reaktionsenthalpien ergibt die Reaktionsenthalpie für die Bildung von 1 mol Harnstoff aus den elementaren Stoffen: $\Delta_r H^0_{IV} = -333 \text{ kJ}$

$$\text{Molare Standardbildungsenthalpie: } \Delta_f H^0_m((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = \frac{\Delta_r H^0_{IV}}{1 \text{ mol}} = -333 \text{ kJ/mol}$$

A6a) Reaktionsgleichung: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l) + 3 \text{ O}_2(g) \rightarrow 2 \text{ CO}_2(g) + 3 \text{ H}_2\text{O}(g) \quad | \Delta_r H^0 = -1235 \text{ kJ}$ b) Es gilt: $\Delta_r H^0 = 2 \text{ mol} \cdot \Delta_f H^0_m(\text{CO}_2) + 3 \text{ mol} \cdot \Delta_f H^0_m(\text{H}_2\text{O}) - 1 \text{ mol} \cdot \Delta_f H^0_m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow \Delta_f H^0_m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) &= -\Delta_r H^0 / (1 \text{ mol}) + 2 \cdot \Delta_f H^0_m(\text{CO}_2) + 3 \cdot \Delta_f H^0_m(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 1235 \text{ kJ/mol} + 2 \cdot (-393 \text{ kJ/mol}) + 3 \cdot (-242 \text{ kJ/mol}) \\ &= -277 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Hinweis: $\Delta_f H^0_m(\text{O}_2, g) = 0$, deshalb wurde es in der Gleichung weggelassen.

A7

a) Reaktion (I): $\text{CH}_4(g) + 2 \text{ O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g) + 2 \text{ H}_2\text{O}(g)$
 Reaktion (II): $\text{C}_7\text{H}_{16}(l) + 11 \text{ O}_2(g) \rightarrow 7 \text{ CO}_2(g) + 8 \text{ H}_2\text{O}(g)$

b) $\Delta_r H^0(I) = 1 \text{ mol} \cdot \Delta_f H^0_m(\text{CO}_2, g) + 2 \text{ mol} \cdot \Delta_f H^0_m(\text{H}_2\text{O}, g) - [1 \text{ mol} \cdot \Delta_f H^0_m(\text{CH}_4, g) + 2 \text{ mol} \cdot \Delta_f H^0_m(\text{O}_2, g)]$
 $= 1 \text{ mol} \cdot (-393 \text{ kJ/mol}) + 2 \text{ mol} \cdot (-242 \text{ kJ/mol}) - [1 \text{ mol} \cdot (-75 \text{ kJ/mol}) + 2 \text{ mol} \cdot 0 \text{ kJ/mol}]$
 $= -802 \text{ kJ}$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0(II) &= 7 \text{ mol} \cdot \Delta_f H^0_m(\text{CO}_2, g) + 8 \text{ mol} \cdot \Delta_f H^0_m(\text{H}_2\text{O}, g) - [1 \text{ mol} \cdot \Delta_f H^0_m(\text{C}_7\text{H}_{16}, l) + 11 \text{ mol} \cdot \Delta_f H^0_m(\text{O}_2, g)] \\ &= 7 \text{ mol} \cdot (-393 \text{ kJ/mol}) + 8 \text{ mol} \cdot (-242 \text{ kJ/mol}) - [1 \text{ mol} \cdot (-224 \text{ kJ/mol}) + 11 \text{ mol} \cdot 0 \text{ kJ/mol}] \\ &= -4463 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Da beide Standardreaktionsenthalpien für 1 mol Brennstoff berechnet sind, gilt:

$$\begin{aligned} \Delta_c H^0(\text{CH}_4, g) &= \Delta_r H^0(I) : 1 \text{ mol} = -802 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_c H^0(\text{C}_7\text{H}_{16}, l) &= \Delta_r H^0(II) : 1 \text{ mol} = -4463 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

c) Die Heizwerte sind die Beträge der molaren Standardverbrennungsenthalpien, dividiert durch die molaren Massen:

$$\begin{aligned} H_f(\text{mass, CH}_4, g) &= |-802 \text{ kJ/mol}| : 16,0 \text{ g/mol} \approx 50 \text{ kJ/g} = 50 \text{ MJ/kg} \\ H_f(\text{mass, C}_7\text{H}_{16}, l) &= |-4463 \text{ kJ/mol}| : 100,2 \text{ g/mol} \approx 45 \text{ kJ/g} = 45 \text{ MJ/kg} \end{aligned}$$

d) Methan: $Q = 802 \text{ kJ} : (1 \text{ mol CO}_2) = 802 \text{ kJ}/(1 \text{ mol CO}_2)$
 Heptan: $Q = 4463 \text{ kJ} : (7 \text{ mol CO}_2) \approx 637 \text{ kJ}/(1 \text{ mol CO}_2)$

e) Aus (d) folgt: Bei gleichem CO₂-Ausstoß gewinnt man aus Methan mehr Energie als aus Heptan. Es ist also zu erwarten, dass ein Erdgas-Auto einen geringeren CO₂-Ausstoß als ein Benzin-Auto gleicher Leistung hat. Da die Erzeugung von CO₂ aus fossilen Brennstoffen den anthropogenen Treibhauseffekt verstärkt, ist ein geringerer CO₂-Ausstoß weniger klimaschädlich – dies spricht für die Verwendung von Erdgas statt Benzin.

Hinweise:

- Aus (c) folgt: Der massenbezogene Heizwert von Methan ist etwas höher als der von Heptan. Für eine bestimmte Reichweite muss man also eine kleinere Masse Methan tanken als Heptan,

- d.h., es ist zunächst zu erwarten, dass ein Erdgas-Auto etwas leichter ist, was den Energiebedarf verringert. Dabei ist allerdings zu bedenken, dass Erdgas kein reines Methan ist, sondern (je nach Sorte) kleine Mengen nicht brennbarer Gase (Kohlenstoffdioxid und Stickstoff) enthält, die ebenfalls im Tank mitgenommen werden müssen. Außerdem benötigt man für Erdgas einen Drucktank, der wahrscheinlich schwerer ist als ein Benzintank.
- Für eine Gesamtbewertung müsste auch die Herstellung (Förderung und Aufbereitung) und der Transport des Kraftstoffs berücksichtigt werden, außerdem die Energie, die zum Komprimieren des Erdgases notwendig ist.
 - Es gibt die prinzipielle Möglichkeit, Methan mithilfe von regenerativer Energie zu erzeugen (Power-to-Gas, s. Kap. 1.15): Man elektrolysiert z.B. mit überschüssiger Windenergie Wasser. Der so erzeugte Wasserstoff wird dann an einem Katalysator mit Kohlenstoffdioxid zur Reaktion gebracht (Sabatier-Prozess); es entsteht Methan.

A8 Bei der Neutralisation von Salzsäure oder Salpetersäure mit Natriumhydroxid- oder Kaliumhydroxid-Lösung reagieren jeweils nur Oxonium-Ionen mit Hydroxid-Ionen zu Wasser. In den angegebenen Beispielen reagieren jeweils Stoffportionen gleicher Stoffmengen. Daher hat die Reaktionsenthalpie jeweils den gleichen Wert; dies führt beim selben Kalorimeter jeweils zur gleichen Temperaturerhöhung.

Hinweis: Man bezeichnet diese Reaktionsenthalpie als Neutralisationsenthalpie. Kleine Abweichungen (abgesehen von zufälligen Messfehlern) entstehen aus folgenden Gründen:

- Die Reaktionsgemische unterscheiden sich geringfügig in der spezifischen Wärmekapazität. Dies führt bei gleicher Reaktionsenthalpie zu einer unterschiedlichen Temperaturerhöhung.
- Salpetersäure ist nicht ganz vollständig dissoziiert, z.B. ist bei $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ der Dissoziationsgrad $\alpha = 0,95 = 95\%$. Bei der Neutralisation dissoziieren die restlichen 5 Prozent der HNO_3 -Moleküle; dies ist ein endothermer Vorgang.
- Beim Verdünnen vieler Ionen (z.B. K^+) wird Energie abgegeben.

A9 Reaktionsgleichung: $2 \text{NaHCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Die Entropie nimmt zu, da bei der Reaktion gasförmige Stoffe entstehen.

Hinweis: Die Berechnung ergibt:

$$\Delta_r S^0 = 1 \text{ mol} \cdot 139 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) + 1 \text{ mol} \cdot 214 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) + 1 \text{ mol} \cdot 189 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) - 2 \text{ mol} \cdot 102 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}) = +338 \text{ J}/\text{K}$$

A10

a) Verdunstung einer Wasserportion mit $m = 100 \text{ g}$ bei 25°C :

Beim Verdunsten nimmt das Wasser die Wärme $Q = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot [\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l})]$ auf.

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} S(25^\circ\text{C}) &= \frac{Q}{T} = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l})}{T} = \frac{m(\text{Wasser})}{M(\text{H}_2\text{O})} \cdot \frac{\Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l})}{T} \\ &= \frac{100 \text{ g}}{18,02 \text{ g/mol}} \cdot \frac{-242 \text{ kJ/mol} - (-286 \text{ kJ/mol})}{298 \text{ K}} = 5,55 \text{ mol} \cdot \frac{44 \text{ kJ/mol}}{298 \text{ K}} \\ &= 0,82 \text{ kJ}/\text{K} \approx 820 \text{ J}/\text{K} \end{aligned}$$

Hinweis: Denkbar wäre auch die folgende – allerdings falsche – Lösung:

$$\Delta_{\text{vap}} S(25^\circ\text{C}) = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot [S_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - S_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] = 5,55 \text{ mol} \cdot [189 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) - 70 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})] = 660 \text{ J}/\text{K}$$

Diese Rechnung wäre nur für den (hypothetischen) Fall richtig, dass nach dem Verdunsten der Wasserdampf beim Standarddruck 1000 hPa vorliegt. Er liegt jedoch bei einem Druck von nur $31,66 \text{ hPa}$ vor (Dampfdruck des Wassers bei 25°C). Das Volumen des Wasserdampfs ist folglich wesentlich größer als bei Standarddruck, d.h., den Teilchen steht ein größerer Raum zur Verfügung. Die Entropie des Wasserdampfs ist folglich größer als seine Standardentropie.

Mit der – im Schulbuch nicht behandelten – Abhängigkeit der Entropie eines Gases vom Druck kann man diese falsche Rechnung korrigieren (Wasserdampf wird vereinfacht als ideales Gas betrachtet, R ist die universelle Gaskonstante):

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} S(25^\circ\text{C}) &= n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \left[S_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - S_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - R \cdot \ln \frac{31,66 \text{ hPa}}{1000 \text{ hPa}} \right] \\ &= 5,55 \text{ mol} \cdot [189 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) - 70 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) - (-29 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}))] = 821 \text{ J}/\text{K} \end{aligned}$$

Man erhält also nahezu das gleiche Ergebnis wie bei der Rechnung weiter oben. (Die Abweichung kommt von Rundungsfehlern und evtl. auch davon, dass Wasserdampf kein ideales Gas ist.)

b) Verdampfen einer Wasserportion mit $m = 100 \text{ g}$ bei 100°C :

Beim Verdampfen nimmt das Wasser die Wärme $Q = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta_{\text{vap}}H_m(\text{H}_2\text{O})$ auf.

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{vap}}S(100^\circ\text{C}) &= \frac{Q}{T} = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m(\text{H}_2\text{O})}{T} = \frac{m(\text{Wasser})}{M(\text{H}_2\text{O})} \cdot \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m(\text{H}_2\text{O})}{T} \\ &= \frac{100 \text{ g}}{18,02 \text{ g/mol}} \cdot \frac{40,7 \text{ kJ/mol}}{373 \text{ K}} = 5,55 \text{ mol} \cdot \frac{40,7 \text{ kJ/mol}}{373 \text{ K}} = 0,606 \text{ kJ/K} = 606 \text{ J/K}\end{aligned}$$

Hinweis:

Vergleicht man die Ergebnisse der Teilaufgaben a und b, so stellt man fest, dass die Verdampfungsentropie bei 25°C deutlich größer ist als bei 100°C . Dies kann man qualitativ und quantitativ auf zwei Effekte zurückführen: Das Volumen von Wasserdampf ist (bei konstantem Druck) abhängig von der Temperatur, und die Temperaturabhängigkeiten der Entropien von flüssigem Wasser und von Wasserdampf sind unterschiedlich.

Um die folgenden Rechnungen zu vereinfachen, werden ab jetzt die molaren Werte verglichen:

$$\Delta_{\text{vap}}S_m(25^\circ\text{C}) = \frac{44 \text{ kJ/mol}}{298 \text{ K}} = 0,148 \text{ kJ}/(\text{K}\cdot\text{mol}) = 148 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$$

$$\Delta_{\text{vap}}S_m(100^\circ\text{C}) = \frac{40,7 \text{ kJ/mol}}{373 \text{ K}} = 0,109 \text{ kJ}/(\text{K}\cdot\text{mol}) = 109 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$$

Die molare Verdampfungsentropie bei 25°C ist also um $(148 - 109) \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol}) = 39 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ größer.

Einen großen Teil dieses Unterschieds kann man darauf zurückführen, dass der Dampfdruck des Wassers bei 25°C nur $31,66 \text{ hPa}$ beträgt (bei 100°C ist der Dampfdruck gleich dem Standarddruck 1000 hPa). Eine Stoffmenge von 1 mol Wasser, die bei 25°C verdunstet ist, nimmt daher ein wesentlich größeres Volumen ein und hat damit auch eine größere Entropie. Die Entropiezunahme bei der Expansion des Wasserdampfs von 1013 hPa auf $31,66 \text{ hPa}$ kann man berechnen (im Schulbuch nicht behandelt, vgl. Hinweis zur Teilaufgabe (a)):

$$\Delta_{\text{Expansion}}S_m = -R \cdot \ln \frac{31,66 \text{ hPa}}{1000 \text{ hPa}} = +29 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$$

Einen weiteren Teil des Unterschieds kann man damit erklären, dass die Entropien von flüssigem Wasser und von Wasserdampf unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten haben (s. Kap. 1.9 „Zur Abbildung B5 Temperatur und Entropie eines Stoffes“). Die molare Entropie von Wasser nimmt beim Erwärmen von 25°C auf 100°C bei konstantem Druck folgendermaßen zu (Tabellenwerte aus CRC Handbook for Physics and Chemistry, 91st Ed.; für den Druck von 1 bar ; der Wert von Wasserdampf bei 100°C ist interpoliert):

$$S_m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 100^\circ\text{C}) - S_m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 25^\circ\text{C}) = 87 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol}) - 70 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol}) = 17 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$$

$$S_m(\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 100^\circ\text{C}) - S_m(\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 25^\circ\text{C}) = 197 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol}) - 189 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol}) = 8 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{Erwärmung}}S_m = 17 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol}) - 8 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol}) = 9 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$$

Beim Erwärmen von 1 mol flüssigem Wasser von 25°C auf 100°C steigt die Entropie also um $9 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ mehr an, als wenn man 1 mol Wasserdampf erwärmt. Um diesen Betrag ist die Verdampfungsentropie größer, wenn das Wasser bei 25°C statt bei 100°C verdunstet bzw. verdampft.

Summiert man beide Effekte, so erhält man:

$$\Delta_{\text{Expansion}}S_m + \Delta_{\text{Erwärmung}}S_m = 29 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol}) + 9 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol}) = 38 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$$

Innerhalb der Genauigkeit der Rechnungen ist damit der Unterschied von $39 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ erklärt. (Die Abweichung kommt von Rundungsfehlern und evtl. auch davon, dass Wasserdampf kein ideales Gas ist.)

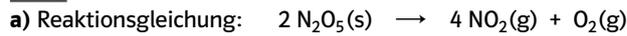
Rechenprobe: Die Entropie ist eine Zustandsgröße, eine Entropieänderung muss also unabhängig vom Weg sein. Dies ist mit den berechneten Zahlen (mit dem Rundungsfehler von 1 J/K) gegeben.

Weg 1: 1 mol flüssiges Wasser wird von 25°C auf 100°C erhitzt und dann bei 1000 hPa verdampft.

$$\Rightarrow \Delta S = +17 \text{ J/K} + 109 \text{ J/K} = 126 \text{ J/K}$$

Weg 2: 1 mol flüssiges Wasser verdunstet bei 25°C . Der Wasserdampf wird auf 100°C erhitzt und dann auf das Volumen bei 1000 hPa komprimiert.

$$\Rightarrow \Delta S = +148 \text{ J/K} + 8 \text{ J/K} + (-29 \text{ J/K}) = 127 \text{ J/K}$$

A11

b) Die Entropie nimmt zu, da bei der Reaktion aus 2 mol eines Feststoffes 5 mol Gase gebildet werden.

$$\begin{aligned}\Delta_r S^0 &= 4 \text{ mol} \cdot S_m^0(\text{NO}_2) + 1 \text{ mol} \cdot S_m^0(\text{O}_2) - 2 \text{ mol} \cdot S_m^0(\text{N}_2\text{O}_5) \\ &= 4 \text{ mol} \cdot 240 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) + 1 \text{ mol} \cdot 205 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) - 2 \text{ mol} \cdot 178 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \\ &= +809 \text{ J}/\text{K}\end{aligned}$$

c) Da in der Aufgabenstellung nur $\Delta_f H_m^0(\text{N}_2\text{O}_5)$ angegeben ist, berechnet man zunächst $\Delta_r H^0$ und dann $\Delta_r G^0$ mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung und dem Ergebnis aus der Teilaufgabe b:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= 4 \text{ mol} \cdot \Delta_f H_m^0(\text{NO}_2) + 1 \text{ mol} \cdot \Delta_f H_m^0(\text{O}_2) - 2 \text{ mol} \cdot \Delta_f H_m^0(\text{N}_2\text{O}_5) \\ &= 4 \text{ mol} \cdot 33 \text{ kJ}/\text{mol} + 1 \text{ mol} \cdot 0 \text{ kJ}/\text{mol} - 2 \text{ mol} \cdot (-43 \text{ kJ}/\text{mol}) \\ &= +218 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G^0 = +218 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot 0,809 \text{ kJ}/\text{K} = +218 \text{ kJ} - 241 \text{ kJ} = -23 \text{ kJ}$$

Man erkennt an den Zahlenwerten und an den Vorzeichen, dass es sich um eine stark endotherme, aber trotzdem exergonische Reaktion handelt.

Hinweis: Aus den Tabellenwerten $\Delta_f G_m^0(\text{N}_2\text{O}_5) = 114 \text{ kJ}/\text{mol}$ und $\Delta_f G_m^0(\text{NO}_2) = 51 \text{ kJ}/\text{mol}$ ergibt sich $\Delta_r G^0 = -24 \text{ kJ}$. Die Abweichung zur Berechnung mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung kommt von Rundungsfehlern.

A12 $\Delta_r G^0 = -W_{\text{el}} = -475 \text{ kJ}$ und $\Delta_r H^0 = -572 \text{ kJ}$

Mit $T = 298 \text{ K}$ kann man aus diesen Angaben durch Umstellen der Gibbs-Helmholtz-Gleichung die Standardreaktionsentropie berechnen:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0 &= \Delta_r H^0 - 298 \text{ K} \cdot \Delta_r S^0 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta_r S^0 = -\frac{\Delta_r G^0 - \Delta_r H^0}{298 \text{ K}} \\ \Delta_r S^0 &= -\frac{-475 \text{ kJ} - (-572 \text{ kJ})}{298 \text{ K}} = -0,326 \text{ kJ}/\text{K} = -326 \text{ J}/\text{K}\end{aligned}$$

Hinweise:

Die Standardreaktionsentropie kann auch aus Tabellenwerten von S_m^0 berechnet werden:

Reaktionsgleichung: $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

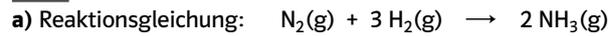
$$\begin{aligned}\Delta_r S^0 &= 2 \text{ mol} \cdot S_m^0(\text{H}_2\text{O}) - [2 \text{ mol} \cdot S_m^0(\text{H}_2) + 1 \text{ mol} \cdot S_m^0(\text{O}_2)] \\ &= 2 \text{ mol} \cdot 70 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) - [2 \text{ mol} \cdot 131 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) + 1 \text{ mol} \cdot 205 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})] \\ &= -327 \text{ J}/\text{K}\end{aligned}$$

Die Abweichung zur Berechnung mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung kommt von Rundungsfehlern.

Bei dieser Reaktion werden 4 mol Elektronen übertragen, deren Ladung ist

$Q = 4 \text{ mol} \cdot F = 4 \cdot 96485 \text{ As}$. Mit $W_{\text{el}} = -\Delta_r G^0 = 475 \text{ kJ}$ kann man daraus die Spannung der „idealen“ Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle bei Standardbedingungen berechnen:

$$U = \frac{W_{\text{el}}}{Q} = \frac{475 \text{ kJ}}{4 \cdot 96485 \text{ As}} = 0,00123 \text{ kJ}/\text{As} = 1,23 \text{ J}/\text{As} = 1,23 \text{ V}$$

A13

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0 &= 2 \text{ mol} \cdot \Delta_f H_m^0(\text{NH}_3) - [1 \text{ mol} \cdot \Delta_f H_m^0(\text{N}_2) + 3 \text{ mol} \cdot \Delta_f H_m^0(\text{H}_2)] \\ &= 2 \text{ mol} \cdot (-46 \text{ kJ/mol}) - [1 \text{ mol} \cdot 0 \text{ kJ/mol} + 3 \text{ mol} \cdot 0 \text{ kJ/mol}] \\ &= -92 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^0 &= 2 \text{ mol} \cdot S_m^0(\text{NH}_3) - [1 \text{ mol} \cdot S_m^0(\text{N}_2) + 3 \text{ mol} \cdot S_m^0(\text{H}_2)] \\ &= 2 \text{ mol} \cdot 193 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} - [1 \text{ mol} \cdot 192 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} + 3 \text{ mol} \cdot 131 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}] \\ &= -199 \text{ J/K} = -0,199 \text{ kJ/K} \end{aligned}$$

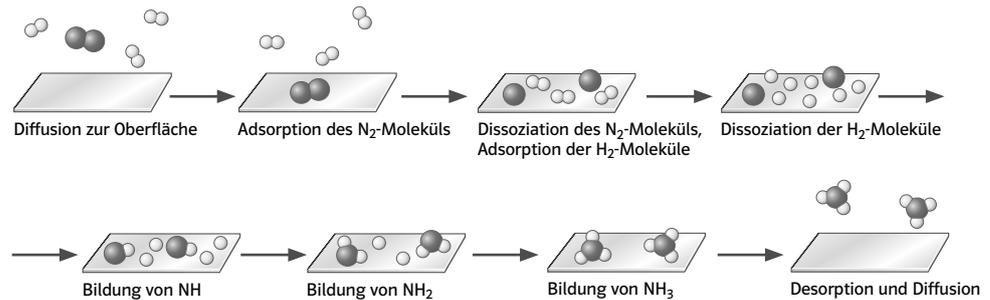
$$\Delta_r G = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0 = -92 \text{ kJ} - T \cdot (-0,199 \text{ kJ/K}) = -92 \text{ kJ} + T \cdot 0,199 \text{ kJ/K}$$

Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung zeigt, dass $\Delta_r G$ bei Temperaturerhöhung größer wird, d. h., die Ammoniak-Synthese wird bei Temperaturerhöhung schwächer exergonisch bzw. bei hohen Temperaturen endergonisch.

b) Die Einfachbindung zwischen den Wasserstoff-Atomen im H_2 -Molekül muss gespalten werden, bevor sie an Stickstoff-Atomen angreifen können. Im N_2 -Molekül sind die beiden Stickstoff-Atome durch eine Dreifachbindung verknüpft. Diese muss mindestens teilweise gespalten werden, bevor Wasserstoff-Atome angreifen können.

Für die Bindungsspaltungen sind hohe Energiebeträge notwendig; diese sind ein Teil der freien Aktivierungsenthalpie.

c) Ein mögliches Modell für den Reaktionsablauf:



Es handelt sich um eine heterogene Katalyse.

Begründung: Die Edukte, das Produkt und der Katalysator bilden ein heterogenes System. Die Edukt-Moleküle diffundieren aus der Gasphase zur Oberfläche des festen Katalysators. Die Produkt-Moleküle werden von der Katalysatoroberfläche desorbiert und gelangen in die Gasphase. Die Reaktion findet also nur an der Grenzfläche zwischen der gasförmigen und der festen Phase statt.

© Ernst Klett Verlag GmbH, Stuttgart 2022. Alle Rechte vorbehalten. www.klett.de
Von dieser Druckvorlage ist die Vervielfältigung für den eigenen Unterrichtsgebrauch gestattet. Die Kopiergebühren sind abgegolten.

Autorinnen und Autoren: Prof. Ulrich Bee, Oliver Blauth, Paul Gietz, Prof. Heike Maier, Prof. Karsten Wiese
Bei der Erstellung dieses Unterrichtswerkes wurde auch auf andere Titel des Ernst Klett Verlags zurückgegriffen.
Deren Autorinnen und Autoren sind: Prof. Ulrich Bee, Oliver Blauth, Edgar Brückl, Prof. Werner Eisner, Paul Gietz, Heike Große, Dr. Erhard Irmer, Axel Justus, Prof. Dr. Klaus Laitenberger, Prof. Heike Maier, Dr. Martina Mihlan, Peter Nelle, Hildegard Nickolay, Dr. Carsten Penz, Horst Schaschke, Prof. Dr. Werner Schierle (†), Bärbel Schmidt, Andrea Schuck, Michael Sternberg, Dr. Jutta Töhl-Borsdorf, Prof. Karsten Wiese, Peter Zehentmeier, Dr. Thorsten Zippel.

Illustrationen: Marzell, Alfred, Schwäbisch Gmünd: 6.1