

Bestandsaufnahme

Bisher unterscheiden wir in endotherme und exotherme Reaktionen, wobei der Energieumsatz der Indikator für den einen oder den anderen Reaktionstyp ist.

Wie rechts zu sehen ist, muss dem System ausgehend vom Energieniveau der Edukte aus Aktivierungsenergie zugeführt werden, bevor dann das Energieniveau des Produkts erreicht wird. Die dabei scheinbar „verlorene“ Energie entweicht dem System meist als Wärme.

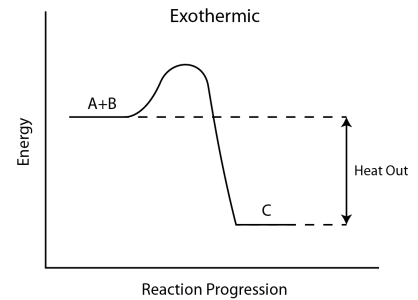


Abb. 1 — Energiediagramm einer exothermen Reaktion

Die Sache mit der Messbarkeit

Messinstrumente

Leider existiert kein Messinstrument, das den Energiegehalt an eines chemischen Systems so einfach messen kann wie die Temperatur (Thermometer) oder Spannenergie (z.B. Federkraftmesser). Eine direkte Messung scheidet als Möglichkeit also aus.

Energieumwandlung

Als Alternative bietet sich an, die bei einer Reaktion benötigte oder frei werdende Wärmeenergie zu bestimmen. Dafür gibt es Messinstrumente. Wir müssen jedoch die Grundzusammenhänge der Energieumwandlung beachten:



1. Hauptsatz der Thermodynamik

Die Energie eines abgeschlossenen Systems bleibt unverändert. Verschiedene Energieformen können sich demnach ineinander umwandeln, aber Energie kann weder aus dem Nichts erzeugt noch kann sie vernichtet werden.

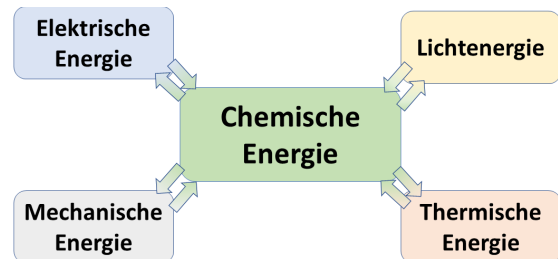


Abb. 2 — Für uns relevante Energieumwandlungen

1. HS in Formeln: $dU = dQ + dW$
 dU : innere Energie des Systems, dQ : ausgetauschte Energie, dW : Arbeit (meist: Volumen)

Energie kann also niemals "verloren" gehen - wenn wir ein niedrigeres Niveau chemischer Energie erreichen, muss im gleichen Zug das Niveau einer anderen Energie steigen (eine weitere Einschränkung durch den 2. Hauptsatz der Thermodynamik betrachten wir später).

- ① Manche Salze erwärmen Wasser beim Lösevorgang oder kühlen es ab. Die Temperaturänderung erlaubt uns hier, die frei gewordene thermische Energie zu quantifizieren.
 - Entwickle einen Versuchsaufbau, mit dem die beschriebene Temperaturänderung so genau wie möglich gemessen werden kann.
 - Prüfe Deinen Versuchsaufbau anhand der Kriterienliste rechts (alternativ: <https://t1p.de/ASS-QualiKalori>)



Kalorimetrie und Wärmemenge

Funktionsprinzip: Kalorimeter

Um die mit der Umgebung ausgetauschte Wärmeenergie ("Reaktionswärme") zu bestimmen, wird das Verfahren der Kalorimetrie angewandt. Dabei wird in einem abgeschlossenen Reaktionsraum eine Reaktion durchgeführt und die Temperaturänderung eines umgebenden Wasserbades gemessen (bei Lösevorgängen kann u.U. auch direkt im Solvens gemessen werden).

Kalorimetrie eignet sich nur für Reaktionen, die (annähernd) vollständig, schnell und mit deutlich messbarer Temperatur-änderung ablaufen.

Für die Messung muss neben den genauen Stoffmengen der Edukte und den Temperaturen vor und nach der Reaktion auch die genaue Masse des enthaltenen Wassers bekannt sein, um von dessen Temperaturänderung die übertragene Energie berechnen zu können.

② Vergleiche das Prinzip mit Deinem Versuchsaufbau.

- Wenn Dir die Beschreibung zu abstrakt ist, kann dieses Video helfen:

<https://t1p.de/ASS-KaloriSolv> (beachte, dass die Isolierung hier weggelassen wurde)

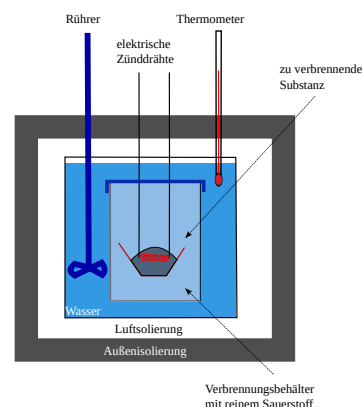


Abb. 3 — Schema: Kalorimeter (hier für eine Verbrennungsreaktion)

Definition und Berechnung der Wärmemenge

Da die Temperaturänderung von Reaktionsgemischen oft nicht gut messbar ist, wird stattdessen die Erwärmung des umgebenden Wassers gemessen. Wichtig ist dabei, dass die Temperaturdifferenz $\Delta T (=T_2 - T_1)$ proportional zur vom Wasser aufgenommenen Energiemenge ist: Je aufgenommene 4,18 Joule Energie kann 1 Gramm Wasser um 1 °C erhitzt werden. Dieser stoffabhängige Proportionalitätsfaktor wird als spezifische Wärmekapazität bezeichnet (hier: von Wasser).



Spezifische Wärmekapazität von Wasser $c_p(\text{Wasser})$

$$c_p(\text{Wasser}) = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

J : Joule, K: Kelvin

Anhand der gemessenen Temperaturdifferenz des Wassers im Kalorimeter kann nun die bei der Reaktion freigesetzte (bzw. verbrauchte) und an das Wasser weitergegebene (bzw. diesem entzogene) Wärmemenge q_r berechnet werden:

$$q_r = c_p(\text{Wasser}) \cdot m(\text{Wasser}) \cdot \Delta T$$

③ Prüfe Dein Verständnis

- Erkläre die Formel mit eigenen Worten (Tipp: „Warum lässt sich so die Energie berechnen?“)
- Bei der Zugabe von Zinkpulver in Kupfer(II)sulfatlösung wird in einem Kalorimeter mit 100 g Wasser eine Temperaturerhöhung von 293,15 K auf 296,65 K gemessen. Berechne q_r .



Lösungen

Die Lösungen findest Du auf der nächsten Seite.

Lösungen

Für jedes Grad, das ein Gramm Wasser erwärmt wurde, wurden 4,18 Joule aufgenommen. Multipliziert man diese Energiemenge mit der Masse des Wassers in Gramm, erhält man die aufgenommene Wärmeenergie in Joule.

gegeben:

$$m(\text{Wasser}) = 100\text{g}, \Delta T = 3,5\text{K}, c_p(\text{Wasser}) = 4,18\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Berechnung:

$$q_r = c_p(\text{Wasser}) \cdot m(\text{Wasser}) \cdot \Delta T$$

$$q_r = 4,18\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 100\text{g} \cdot 3,5\text{K}$$

$$q_r = 1463\text{J}$$

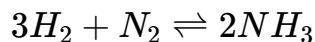
Da diese Energie dem Reaktionsgemisch verloren ging, ist das Vorzeichen umzukehren: $q_r = -1463\text{J}$.

Stoffmenge berücksichtigen: molare Reaktionswärme Q_r

Eigentlich fehlt in dem Beispiel eine Angabe: Der Stoffumsatz, angegeben als molarer Formelumsatz. Dieser wird wie folgt ermittelt:

- 1.: Die Reaktionsgleichung wird so formuliert, dass die stöchiometrischen Koeffizienten minimal, aber noch ganzzahlig sind.
- 2.: Jeder stöchiometrische Faktor wird mit einem Mol multipliziert.
- 3.: Bezogen auf einen Stoff beträgt der Formelumsatz 1 Mol, wenn genau die errechnete Stoffmenge an der Reaktion beteiligt ist.

Beispiel:



Koeffizienten sind minimal & ganzzahlig

Ein Formelumsatz von einem Mol (FU = 1 Mol) liegt vor, wenn 3 Mol Wasserstoffmoleküle (oder 1 Mol Stickstoffmoleküle) reagieren. Reagieren 6 Mol Wasserstoffmoleküle, so beträgt der Formelumsatz 2 Mol.

Berechnung der molaren Reaktionswärme Q_r

Die errechnete Wärmemenge q_r wird durch die Anzahl der molaren Formelumsätze geteilt, um die molare Reaktionswärme Q_r zu erhalten:

$$Q_r = c_p(\text{Wasser}) \cdot m(\text{Wasser}) \cdot \Delta T \cdot \text{FU}^{-1}$$

Die Einheit der molaren Reaktionswärme lautet damit J / Mol.

- ④ In einem isolierten Becherglas wurden 50 mL Kupfer(II)sulfatlösung ($c = 0,05\text{ mol/L}$) vorgelegt, die Temperatur wurde mit 291,5 K bestimmt. Nach der Zugabe von 1,5 g Zinkpulver stieg die Temperatur auf 292 K.

- Bestimme die molare Reaktionswärme Q_r .
- Warum muss das Zinkpulver nicht so genau abgewogen werden? Warum sollte dennoch nicht viel zu viel Zink zugegeben werden?



<https://t1p.de/ASS-KaloriMol>

Von der Reaktionswärme zur Reaktionsenthalpie

Die Reaktionswärme gibt nicht vor, ob die Reaktion bei konstantem Volumen oder bei konstantem Druck vor sich geht. Die bei konstantem Druck ermittelte Reaktionswärme wird auch als Reaktionsenthalpie ΔH_R (bzw., auf 1 mol Formelumsatz berechnet, $\Delta_r H_m$) bezeichnet.

Findet die Reaktion zudem bei Standardbedingungen (SATP, 25°C, 1 bar) statt, liegt sogar die molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H_m^0$ vor.

Nulllevel und Standardbildungsenthalpie

Wie schon erwähnt wurde, kann der aktuelle Gehalt an chemischer Energie nicht gemessen werden. Mit der Reaktionsenthalpie (und der Kalorimetrie) existiert aber eine Möglichkeit, die Änderung der inneren Energie zu ermitteln.

Reagieren Elemente bei Standardbedingungen zu einer Verbindung, dann ist die bei der Bildung von einem Mol dieses Produkts beobachtete Enthalpieänderung gleichzeitig die so genannte molare Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H_m^0$ (auch $\Delta_B H_m^0$, $\Delta_B H^0$ oder $\Delta_f H^0$).

Um einen Bezugspunkt zu haben, wird die molare Standardbildungsenthalpie für Elemente willkürlich auf 0 J/mol festgelegt. Existieren verschiebene elementare Ausprägungen (wie Diamant und Graphit bei Kohlenstoff), so erhält die stabilste Modifikation (hier: Graphit) die molare Standardbildungsenthalpie 0 J/mol. Für (fast) alle anderen Verbindungen lässt sich die molare Standardbildungsenthalpie im Tafelwerk nachschlagen.

Der Weg ist egal: Satz von Hess

Germain Henri Hess stellte den Hess'schen Wärmesatz (auch: Satz von Hess) auf, der besagt, dass die Reaktionsenthalpie nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems (hier: Produkten und Edukten), nicht aber vom Reaktionsweg abhängt.

Ob Kohlenstoff (hier: Graphit) also in einem Schritt oder über das Zwischenprodukt Kohlenstoffmonooxid zu Kohlenstoffdioxid reagiert, ist für die dabei frei werdende Energie unerheblich (Abb. 4).

Die Reaktionsenthalpie für die direkte Bildung von CO_2 entspricht der Summe der Reaktionsenthalpien für die schrittweise Bildung über das Zwischenprodukt CO.

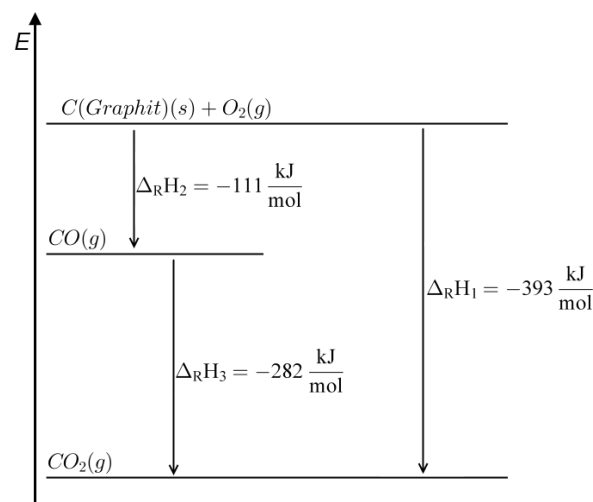


Abb. 4 — Visualisierung: Satz von Hess

Anwendung: Berechnung der Reaktionsenthalpie

- ⑤ Mit dem Satz von Hess lässt sich auch für Reaktionen, die für die Kalorimetrie ungeeignet sind, die Reaktionsenthalpie berechnen.

Probiere das anhand der rechts verlinkten Übungsaufgaben des Spalatingymnasiums einmal aus.



<https://t1p.de/Spalatin-Hess>

Achtung: ersetze in der 1. Lösung O_2 durch Cl_2