

Reaktionsenergie und Reaktionsenthalpie

Chemische Reaktionen können in der Praxis unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt werden:

bei konstantem Volumen (isochore Prozeßführung)

nach den 1. Hauptsatz der Thermodynamik gilt:

$$\Delta_R u = q + w = q - p \cdot \Delta_R V \quad (\Delta_R \dots \text{Änderung während der Reaktion})$$

bei isochoren Prozessen ist $\Delta_R V = 0$, dadurch vereinfacht sich diese Beziehung zu:

$$\Delta_R u = q \quad (\text{für } V = \text{konstant})$$

d. h.: Bei konstantem Volumen ist die Reaktionswärme q gleich der **Reaktionsenergie** $\Delta_R u$.

Diese Beziehung gilt nur für Reaktionen, die in einem Druckbehälter (Autoklaven) durchgeführt werden und an denen nur gasförmige Stoffe teilnehmen. Da solche Prozesse sehr selten sind ist die Reaktionsenergie für die Praxis ungeeignet.

bei konstantem Druck (isobare Prozeßführung)

nach den 1. Hauptsatz der Thermodynamik gilt wieder:

$$\Delta_R u = q + w = q - p \cdot \Delta_R V$$

dabei gelten folgende Beziehungen: $\Delta_R u = u_{RP} - u_{AS}$ und $\Delta_R V = V_{RP} - V_{AS}$

eingesetzt und umgeformt ergibt sich: $q = (u_{RP} + p \cdot V_{RP}) - (u_{AS} + p \cdot V_{AS})$

Definition einer neuen Zustandsgröße „Enthalpie h “:

$$h = u + p \cdot V$$

d. h.: Die **Enthalpie h** (von *enthalpein* = griech. für erwärmen, *h* von *heat* = engl. Hitze) ist die **Summe aus** der **inneren Energie u** und der „**Volumenenergie**“ $p \cdot V$.

eingesetzt in die Beziehung $q = (u_{RP} + p \cdot V_{RP}) - (u_{AS} + p \cdot V_{AS})$ ergibt sich:

$$\Delta_R h = q \quad (\text{für } p = \text{konstant})$$

d. h.: Bei konstantem Druck ist die Reaktionswärme q gleich der **Reaktionsenthalpie** $\Delta_R h$.

Die meisten chemischen Reaktionen verlaufen bei konstantem Druck (*offene Systeme oder geschlossene Systeme, bei denen der Druck konstant gehalten wird*). Daher ist die Reaktionsenthalpie für die Praxis sehr gut geeignet.

Molare Reaktionsgrößen

Δ_{Ru} und Δ_{Rh} sind extensive Größen, d. h. sie sind von der umgesetzten Stoffmenge abhängig. Folgendes Beispiel soll das verdeutlichen:

Für die Reaktion $\text{Cu} + \text{S} \longrightarrow \text{CuS}$ gilt:

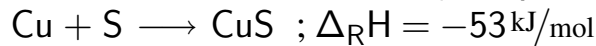
$n_{\text{Cu, S oder CuS}}$ in mol	Δ_{Rh} in kJ
1	-53
0,2	-10,6
0,1	-5,3

Um vergleichbare Werte zu erhalten, werden Reaktionsenthalpie (und Reaktionsenergie) auf **ein Mol Formelumsatz laut Reaktionsgleichung** bezogen:

$$\text{Molare Reaktionsenthalpie } \Delta_{RH} = \frac{\Delta_{Rh}}{n_F}$$

Da Reaktionsgleichungen prinzipiell mit unterschiedlichen Stöchiometriezahlen geschrieben werden können (z. B.: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$) werden molare Werte (molare Reaktionsenthalpie Δ_{RH} , molares Volumen Δ_{RV_m} usw.) **immer** in Verbindung mit der zugehörigen Reaktionsgleichung angegeben!

Für die Bildung von Kupfer(II)-sulfid aus den Elementen (Beispiel oben) schreibt man demzufolge:



Ermittlung von molaren Reaktionsenthalpien

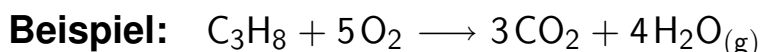
1. Molare Reaktionsenthalpien können mit Hilfe eines **Kalorimeters** experimentell bestimmt werden (Kalorimetrie). \Rightarrow Folie „Kalorimetrie“
2. Molare Reaktionsenthalpien können für Standardbedingungen mit Hilfe **molarer Standard-Bildungsenthalpien** (Tafelwerk) unter Verwendung des **Satzes von HESS** berechnet werden. \Rightarrow Folie „Satz von Hess“

Dabei gilt folgende Berechnungsformel:

$$\Delta_{RH}^\ominus = \sum(v_{RP} \cdot \Delta_{BH}_{RP}^\ominus) - \sum(v_{AS} \cdot \Delta_{BH}_{AS}^\ominus)$$

d. h.: Die Standardreaktionsenthalpie ergibt sich aus der Differenz aus der Summe der Standardbildungsenthalpien der Reaktionsprodukte und der Summe der Standardbildungsenthalpien der Ausgangsstoffe unter Berücksichtigung der Stöchiometriezahlen.

Dabei gilt: $\Delta_{BH}_{\text{Elementsubstanzen}}^\ominus \stackrel{\text{Def.}}{=} 0 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta_{BH}_{\text{Verbindungen}}^\ominus$ siehe Tafelwerk



$$\Delta_{RH}^\ominus = (3 \cdot \Delta_{BH}_{\text{CO}_2}^\ominus + 4 \cdot \Delta_{BH}_{\text{H}_2\text{O}_{(g)}}^\ominus) - (\Delta_{BH}_{\text{C}_3\text{H}_8}^\ominus + 5 \cdot \Delta_{BH}_{\text{O}_2}^\ominus)$$

$$\Delta_{RH}^\ominus = (3 \cdot (-393) + 4 \cdot (-242)) - (-103,63 + 5 \cdot 0) = \underline{\underline{-2043,37 \text{ kJ/mol}}}$$