

## Energie bei chemischen Reaktionen

Chemische Reaktionen sind Stoffumwandlungen bei denen Teilchen umgeordnet und chemische Bindungen gespalten und neu geknüpft werden, wodurch neue Stoffe mit neuen Eigenschaften entstehen. Die Umordnung der Teilchen und die Veränderung der chemischen Bindungen erfordert Energie bzw. setzt Energie frei. Dies ermöglicht die Einteilung chemischer Reaktionen in exotherme und endotherme Reaktionen.

### Exotherme und endotherme Reaktionen

Energiediagramme unter Berücksichtigung der Aktivierungsenergie



#### exotherme Reaktion

Es wird Energie frei

#### endotherme Reaktion

Es wird Energie benötigt

© Thomas Seilnacht

Abb. 1: Exotherme und endotherme Reaktionen

Quelle: <http://www.seilnacht.com/Lexikon/aktivi.htm#diagramm>

Exotherme Reaktionen setzen Energie in die Umgebung frei. Dabei wird chemische Energie der Ausgangsstoffe in andere Energieformen umgewandelt. Die chemische Energie der Reaktionsprodukte ist deshalb niedriger, als die der Ausgangsstoffe.

#### Was ist chemische Energie?

Chemische Energie ist nur ein Teil der Energie eines stofflichen Systems (Stoffes). Sie umfasst die kinetische Energie der Elektronen und die elektrische Energie der Wechselwirkungen Elektronen und Protonen. (Quelle: [http://de.wikipedia.org/wiki/Energie#Chemische\\_Energie](http://de.wikipedia.org/wiki/Energie#Chemische_Energie))

Endotherme Reaktionen benötigen Energie aus der Umgebung. Dabei können unterschiedliche Energieformen in chemische Energie umgewandelt und gespeichert werden. Die chemische Energie der Reaktionsprodukte ist deshalb höher, als die der Ausgangsstoffe.

Chemische Reaktionen sind also Vorgänge bei denen neben Stoffumwandlungen und Umordnung der Teilchen mit Veränderung der chemischen Bindungen auch, Energieumwandlungen stattfinden. Die Energieumwandlung können auf unterschiedliche Weise erfolgen:

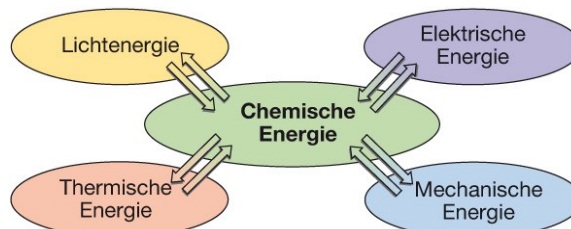


Abb. 2: Energieumwandlungen in chemischen Systemen

Für alle Energieumwandlungen gilt der Energieerhaltungssatz:

#### Energieerhaltungssatz (1. Hauptsatz der Thermodynamik):

Die Gesamtenergie eines abgeschlossenen (isolierten) Systems verändert sich nicht. Es kann weder Energie erzeugt noch vernichtet werden, sie wird lediglich in andere Energieformen umgewandelt. (Quelle: Vgl. <http://de.wikipedia.org/wiki/Energieerhaltungssatz>)

Es ist aber zu beachten, dass die Umwandlung von einer Energie in eine andere nicht vollständig erfolgen kann. Bei chemischen Reaktionen wird chemische Energie stets in mehrere andere Energieformen umgewandelt.

*Beispiele für Energieumwandlungen bei chemischen Reaktionen:*

- Redoxreaktionen - elektrische & thermische Energie
- Verbrennungen - thermische Energie und & Strahlungsenergie

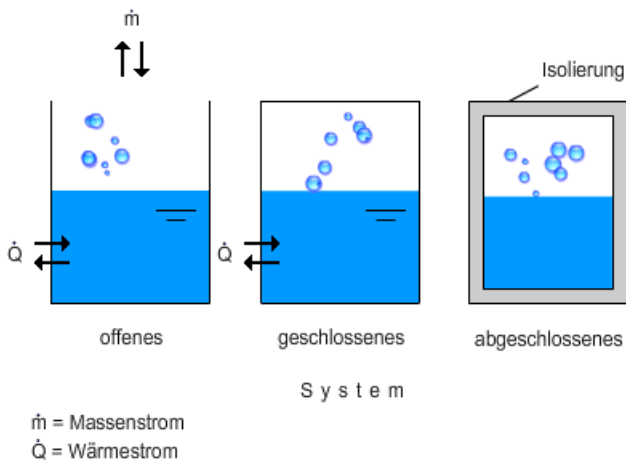
Da die Energieumwandlungen nie vollständig in eine bestimmte Energieform erfolgen, wird im 2. Hauptsatz der Thermodynamik beschrieben.

*2. Hauptsatz der Thermodynamik – Formulierung nach Kelvin und Planck:*

*Es ist unmöglich, eine periodisch arbeitende Maschine zu konstruieren, die weiter nichts bewirkt als Hebung einer Last und Abkühlung eines Wärmereservoirs.*

*(Quelle: [http://de.wikipedia.org/wiki/Thermodynamik#Zweiter\\_Hauptsatz](http://de.wikipedia.org/wiki/Thermodynamik#Zweiter_Hauptsatz))*

Überblick: thermodynamische Systeme:



*Abb. 3: Überblick: thermodynamische Systeme:*

*Quelle: <http://econtent.fhtw-berlin.de/img/default/HyLOs/content/Materialien/luecke/Bilder/Thermodynamik/system.png?x=500&y=-1>*

## Reaktionswärme bei chemischen Reaktionen

Chemische Reaktionen werden in exotherme und endotherme Reaktionen unterschieden. Exotherme Reaktionen setzen Energie in die Umgebung frei, was zu einem bedeutenden Teil als Wärme erfolgt und zu einer Temperaturerhöhung führt. Endotherme Reaktionen entnehmen der Umgebung Wärme und führen deshalb zu einer Temperaturniedrigung. Die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme wird als **Reaktionswärme  $Q_r$**  bezeichnet.

### Experimentelle Bestimmung der Reaktionswärme

Da die ausgetauschte Reaktionswärme nur durch die Temperaturänderung gemessen werden kann, wird die Bestimmung der Reaktionswärme in sogenannten Kalorimetern (lat. calor: Wärme) durchgeführt.

Zur Bestimmung der Reaktionswärme muss die Masse des im Thermogefäß enthaltenen Wassers, sowie die Temperatur des Wassers vor und nach der Reaktion gemessen werden. Weil die vom Wasser aufgenommene Reaktionswärme  $Q_r$  proportional zu Temperaturdifferenz ( $\Delta T = T_2 - T_1$ ) und zur Masse des Wassers ist, kann die Reaktionswärme  $Q_r$  mit folgender Beziehung berechnet werden.

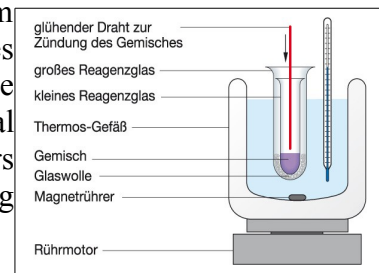


Abb.

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

$c_p$  = spez. Wärmekapazität

$\Delta T$  = Temperaturdiff. in K

4: Einfaches Kalorimeter

Der Proportionalitätsfaktor  $c_p$  bezeichnet man als spezifische Wärmekapazität. Für Wasser gilt bei Normaldruck  $c_p = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Dieser Wert bedeutet, dass ein Gramm Wasser eine Energie von 4,18 J aufnimmt, wenn die Temperatur um 1 K ansteigt.

Voraussetzungen zur Bestimmung der Reaktionsenergie seitens der chemischen Reaktion:

- Reaktion muss vollständig ablaufen
- Reaktion muss deutlich messbare Temperaturdifferenz bewirken
- Reaktion muss schnell ablaufen

### Rechenbeispiel:

Bei der Zugabe von Zinkpulver in Kupfer(II)-sulfatlösung wird eine Temperaturerhöhung um 3,5 K in einem Kalorimeter mit 100 ml Wasser gemessen.

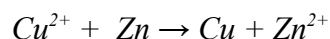
Gegeben:

$$m (\text{Wasser}) = 100 \text{ g}$$

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

$$\Delta T = 3,5 \text{ K}$$

Gesucht:  $Q_r$



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

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

$$= \underline{1463 \text{ J}} \rightarrow \text{exotherme Reaktion } \underline{-1463 \text{ J}}$$

### Aufgaben:

1. In einem mit 1,2 Liter gefüllten Kalorimeter werden 3g Glucose verbrannt. Die Temperatur steigt um 9,4 K. Berechnen Sie die Reaktionswärme.
2. In 50 ml Wasser wird Natriumhydroxid gelöst. Die Temperatur steigt um 5 K. Berechnen Sie die Reaktionswärme.
3. Es werden 50 ml Salzsäure ( $c = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) mit 50 ml Natronlauge ( $c = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) neutralisiert. Die Temperatur der Lösung steigt um 3,1 K. Berechnen Sie die Reaktionswärme.
4. Ammoniumchlorid wird in 200g Wasser gelöst, es kommt zu einer Temperaturniedrigung um 4 K. Berechnen Sie die aufgenommene Reaktionswärme.

## Vom Experiment zur molaren Reaktionsenthalpie

### Was ist die Reaktionsenthalpie?

Die Reaktionswärme wird bei chemischen Reaktionen die bei konstantem Druck ablaufen als Reaktionsenthalpie bezeichnet und damit von Reaktionen die bei konstantem Volumen ablaufen abgegrenzt. Da die Mehrzahl der chemischen Reaktionen unter konstantem Druck (Normaldruck) ablaufen, betrachten wir im folgenden nur die **Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H$** .

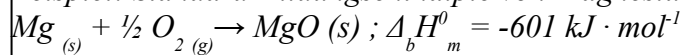
Bei Reaktionen unter konstantem Druck, z.B. die Reaktionen von Zink mit Kupfer(II)-salzlösung im offenen Reagenzglas, entspricht die Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H$  der Reaktionswärme  $Q_r$  ( $\Delta_r H = Q_r$ ). Die freigesetzte Reaktionsenthalpie hängt allerdings von der Stoffmenge der eingesetzten Stoffe ab. So führt eine geringere Menge an Zink zu einer geringeren Temperaturerhöhung als eine größere Menge an Zink. Um den Vergleich von Reaktionsenthalpien zu erleichtern, bezieht man die Werte von Experimenten und Berechnungen stets auf 1 mol eines Reaktionspartners. Um diese Festlegung auch symbolisch zu verdeutlichen bekommt die Symbol  $\Delta_r H$  den zusätzlichen Index m und wird zu  **$\Delta_r H_m$**  und wird als **molare Reaktionsenthalpie** bezeichnet. Da neben der Konzentration auch die Temperatur und der Druck den Verlauf von chemischen Reaktionen beeinflussen, wird für Reaktionen die unter Standardbedingungen ablaufen, die **Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H_m^0$**  (oder  $\Delta_r H^0$ ) angegeben.

Fazit: Für chemische Reaktionen die unter Standardbedingungen und bei konstantem Druck ablaufen, wird die Reaktionswärme  $Q_r$  als Standard-Reaktionsenthalpie  **$\Delta_r H_m^0$**  bezeichnet.

### Was ist die Standard-Bildungsenthalpie?

Bei chemischen Reaktionen, bei denen als Ausgangsstoffe Elemente vorliegen, die zu einer chemischen Verbindung reagieren, wird die Reaktionswärme unter Standardbedingungen als Standard-Bildungsenthalpie  **$\Delta_b H_m^0$**  (oder  $\Delta_b H^0$ ) oder auch ( $\Delta_f H_m^0$  (oder  $\Delta_f H^0$ )) bezeichnet.

*Beispiel: Standard-Bildungsenthalpie von Magnesiumoxid (MgO)*



Für elementare Stoffe kann keine Bildungsenthalpie ermittelt werden, deshalb wird Sie für Elemente im Standardzustand auf  $\Delta_b H_m^0 = 0$  festgelegt.

### Berechnung der Reaktionsenthalpien von chemischen Reaktionen

Sind die molaren Standard-Bildungsenthalpien von allen an einer Reaktion beteiligten Stoffe bekannt, lässt sich die molare Reaktionsenthalpie bei Standard-Bedingungen, auf der Grundlage des Energieerhaltungssatzes (*Die Gesamtenergie eines abgeschlossenen (isolierten) Systems verändert sich nicht (ist konstant.)*) berechnen.

$$\Delta_r H_m^0 = \sum \Delta_b H_m^0 (\text{Produkte}) - \sum \Delta_b H_m^0 (\text{Ausgangsstoffe})$$

#### Aufgaben:

1. Berechnen Sie die Standard-Reaktionsenthalpie für die Reaktion von Zink mit Kupfer(II)-Ionen.
2. Berechnen Sie für die Synthese von Benzoesäure die molare Reaktionsenthalpie:  
Methylbenzol + Sauerstoff  $\rightleftharpoons$  Benzoesäure + Wasser (Abitur 2013)  
 $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 3 \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
3. Berechnen Sie die Standard-Reaktionsenthalpien für folgende Reaktionen:
  - a)  $4 \text{NH}_3_{(g)} + 5 \text{O}_2 \rightleftharpoons 4 \text{NO}_{(g)} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
  - b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3_{(s)} + 3 \text{CO}_{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}_{(s)} + 3 \text{CO}_2_{(g)}$

### Was ist die Standard-Verbrennungsenthalpie?

Die Standard-Verbrennungsenthalpie  $\Delta_v H^0_m$  (oder  $\Delta_v H^0$ ) oder auch ( $\Delta_c H^0_m$  bzw.  $\Delta_c H^0$ ) entspricht der Reaktionswärme, die bei einer vollständigen Verbrennung von einem Mol eines Ausgangsstoffs, mit der dafür benötigten Menge an Sauerstoff, frei wird.

### Satz von Hess

Ein wichtiger Spezialfall wurde bereits 2 Jahre vor Formulierung des Energieerhaltungssatzes durch Germain Henri Hess beschrieben. Er fasste seine Ergebnisse zur Untersuchung der Energieumsätze bei chemischen Reaktionen wie folgt zusammen: Die Reaktionswärme einer chemischen Reaktion ist unabhängig vom Weg.

*Satz von Hess (Gesetz konstanter Wärmesummen):  
Die Reaktionswärme einer chemischen Reaktion ist unabhängig vom Weg.*

Dieser Zusammenhang wird deutlicher, wenn man die Reaktionsenthalpien für die Bildung von Kohlenstoffdioxid auf dem direkten Weg A und dem indirekten Weg B, über das Zwischenprodukte Kohlenstoffmonooxid miteinander vergleicht.

Weg A	Weg B
$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}; \Delta_r H^0_m = - 394 \text{ kJ/mol}$	(B1) $C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{(g)}; \Delta_r H^0_m = - 111 \text{ kJ/mol}$ (B2) $CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}; \Delta_r H^0_m = - 283 \text{ kJ/mol}$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^0_m (\text{Weg A}) &= \Delta_r H^0_m (\text{Weg B1}) + \Delta_r H^0_m (\text{Weg B2}) \\ - 394 \text{ kJ/mol} &= - 111 \text{ kJ/mol} + - 283 \text{ kJ/mol} \\ - 394 \text{ kJ/mol} &= - 394 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Dem Satz von Hess entsprechend stimmt die Standard-Reaktionsenthalpie für den Weg A mit der Summe der Standard-Reaktionsenthalpien für den Weg B1 und B2 über ein.

Auf dieser Grundlage können Reaktionen in hypothetische Teilreaktionen zerlegt werden und damit Reaktionsenthalpien von chemischen Reaktionen berechnet werden, die experimentell nicht ermittelt werden können.

### Brennwert und Heizwert

Um die Wärme die ein Brennstoff in einer Heizanlage entwickelt zu ermitteln, sind Bildungs- und Verbrennungsenthalpien weniger gut geeignet. In der Praxis bezieht man sich auf die Masse bzw. das Volumen eines vorliegenden Brennstoffes.

Der **Brennwert** bezeichnet die Wärmemenge, die bei der Verbrennung eines Kilogramms, Kubikmeters oder Liters eines Brennstoffes und anschließender Abkühlung der Abgase auf 25°C frei wird. Er entspricht dem maximal zu erzielenden Energiegewinn.

Der **Heizwert** ist um die Wärmemenge des Brennwertes reduziert, die bei der Kondensation des Wassers frei wird. Er bezeichnet als die Wärmemenge, die bei Freisetzung der Abgase nutzbar wird.

Der höhere Wirkungsgrad von modernen Brennwertkesseln gegen über älteren Heizanlagen, wird durch die Kondensation des gasförmigen Wassers in den Verbrennungsgasen erreicht. Dadurch können bis zu 30% des Brennstoffs eingespart werden.

Auch für Lebensmittel gibt es Brennwerte – physiologische Brennwert bzw. Nährwert genannt. Er wird auf die Masse von Nahrungsmitteln bzw. Nährstoffen bezogen und entspricht dem Energiegewinn bei der Zellatmung im Organismus. Vergleicht man die Nährwerte mit den Verbrennungsenthalpien der Stoffe, so sind die Nährwerte oft geringer als die im Kalorimeter

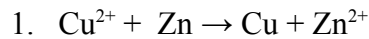
ermittelten Werte. Das liegt daran, dass die Produkte der Verdauung (unter Sauerstoffmangel = Fäulnis) energiereicher sind, als die bei der vollständigen Verbrennung im Kalorimeter anfallenden Produkte.

Lösungen:

Aufgaben Kalorimetrie:

1. 47150,4 J (47,15 kJ)
2. 1045 J (1,045 kJ)
3. 1295,8 J (1,295 kJ)
4. 3344 J (3,344 kJ)

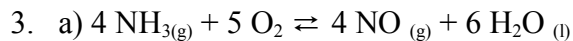
Aufgaben Reaktionsenthalpie:



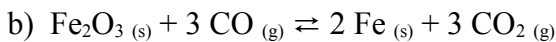
$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^0 &= \Delta_b H_m^0(\text{Cu} + \text{Zn}^{2+}) - \Delta_b H_m^0(\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}) \\ &= 0 + (-154 \text{ kJ/mol}) - (+65 \text{ kJ/mol} + 0) \\ &= -154 \text{ kJ/mol} - 65 \text{ kJ/mol} \\ &= \underline{\underline{-219 \text{ kJ/mol}}} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^0 &= \Delta_b H_m^0(2 \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}) - \Delta_b H_m^0(2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 3 \text{O}_2) \\ &= (2 \cdot -380 \text{ kJ/mol} + 2 \cdot -242 \text{ kJ/mol}) - (2 \cdot 15,1 \text{ kJ/mol} + 3 \cdot 0) \\ &= (-1244 \text{ kJ/mol}) - (30,2 \text{ kJ/mol}) \\ &= \underline{\underline{-1274,2 \text{ kJ/mol}}} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^0 &= \Delta_b H_m^0(4 \text{NO}_{(g)} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(l)}) - \Delta_b H_m^0(4 \text{NH}_3_{(g)} + 5 \text{O}_2) \\ &= (4 \cdot 90 \text{ kJ/mol} + 6 \cdot -285 \text{ kJ/mol}) - (4 \cdot -46 \text{ kJ/mol} + 5 \cdot 0) \\ &= (-1350 \text{ kJ/mol}) - (-184 \text{ kJ/mol}) \\ &= \underline{\underline{-1166 \text{ kJ/mol}}} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^0 &= \Delta_b H_m^0(2 \text{Fe}_{(s)} + 3 \text{CO}_2_{(g)}) - \Delta_b H_m^0(\text{Fe}_2\text{O}_3_{(s)} + 3 \text{CO}_{(g)}) \\ &= (2 \cdot 0 + 3 \cdot -393 \text{ kJ/mol}) - (-824 \text{ kJ/mol} + 3 \cdot -111 \text{ kJ/mol}) \\ &= (-1179 \text{ kJ/mol}) - (-1157 \text{ kJ/mol}) \\ &= \underline{\underline{-22 \text{ kJ/mol}}} \end{aligned}$$