

Kapitel 7

Kalorimetrie

- 7.1 Allgemeines
- 7.2 Typen von Kalorimetern
- 7.3 Thermodynamik der Kalorimetrie

Wärmemengen Q , innere Energie U und Enthalpie H
Reaktionsenergie und Reaktionsenthalpie
Standardzustand und thermodynamische Standardfunktionen
Satz von KIRCHHOFF
Satz von HESS

- 7.4 Kalorimetrie im Praktikum

Relevante Praktikumsversuche: - Versuch Nr. 11: Neutralisationsenthalpie
- Versuch Nr. 12: Verbrennungsenthalpie

- **Begriff Kalorimetrie:** (lat. „calor“ = Wärme)

Umfasst alle experimentellen Methoden, um die thermischen Effekte bei einer beliebigen Zustandsänderung eines thermodynamischen Systems zu messen. Das Ergebnis der Messung ist die mit der Zustandsänderung verbundene **Wärmemenge Q** .
 - Es gibt eine Vielzahl von **Zustandsänderungen**, deren thermodynamische Daten in der Chemie außerordentlich wichtig sind. Außerdem können diese auf sehr **unterschiedlichen Zeitskalen** stattfinden. Einige Prozesse laufen in Sekundenbruchteilen ab, andere können Stunden oder Tage dauern. Dementsprechend sind eine Vielzahl unterschiedlicher Messmethoden entwickelt worden, um Daten zu gewinnen. Wichtige in der Kalorimetrie untersuchte Zustandsänderungen sind u.a.:
 - Umwandlungsenthalpien bei Phasenübergängen, z.B. Schmelzenthalpie, Verdampfungsenthalpie, Sublimationsenthalpie
 - Reaktionsenthalpien, z.B. Neutralisationsenthalpie, Verbrennungsenthalpie
 - Mischungs- oder Lösungsenthalpie
 - Bildungsenthalpie
 - molare Wärmekapazitäten $C_{p,m}$ oder $C_{V,m}$ von Substanzen
 - ...
- ➔ Meist untersucht man also die Wärmetönung von Phasenübergängen oder chemischen Reaktionen.

Maßeinheiten in der Kalorimetrie:

- Wärme bzw. Energie nutzen die **SI-Einheit 1 Joule (1 J)**. Sie wurde benannt nach James Prescott Joule (1818 – 1889), Bierbrauer und Physiker, der Experimente zum Verhältnis zwischen den physikalischen Größen Arbeit und Wärme durchführte. Diese Einheit ist heute verbindlich.
- Früher genutzte Einheit (auch heute noch teilweise in Gebrauch): **1 Kalorie (1 cal)**. Sie resultierte aus den o.g. Experimenten, bei denen es meist darum ging, die Energie zu bestimmen, die benötigt wird, um eine bestimmte Menge Wasser von einer bestimmten Ausgangstemperatur auf eine bestimmte Endtemperatur zu erhitzen.

Diese Maßeinheit war unterschiedlich definiert, daraus ergeben sich historisch bedingt verschiedene Umrechnungsfaktoren zwischen Joule und Kalorie.

- In den Naturwissenschaften verbindlich ist die sog. „**Internationale Tafel-Kalorie cal_{IT}**“ (festgelegt 1956 auf der 5. Internationalen Konferenz über die Eigenschaften von Wasser und Dampf ICPWS)

$$1 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J}$$

- Andere Definitionen/Umrechnungen:

thermochemische Kalorie: $1 \text{ cal}_{\text{th}} = 4,184 \text{ J}$

15-°C-Kalorie: $1 \text{ cal}_{15} \approx 4,1855 \text{ J}$

mittlere Kalorie: $1 \text{ cal} = 4,1897 \text{ J}$ (mittlere spezifische Wärmekapazität von flüssigem Wasser zw. 0 °C und 100 °C)

Messprinzip in der Kalorimetrie:

- Grundsätzlich wird die Wärmemenge Q , die beim untersuchten Prozess (Phasenübergang, chemische Reaktion) ausgetauscht wird, auf ein **Kalorimeter** übertragen. Die Messung von Q kann prinzipiell auf zwei verschiedene Arten erfolgen:



1. Man misst die Temperaturänderung ΔT des Kalorimeters.



2. Unter isothermen Bedingungen bestimmt man die latente Wärme aus der Änderung der Stoffmengen bei Phasenübergängen.

- Für das erste Prinzip (auch in den Praktikumsversuchen verwendet) findet die wichtige **Grundgleichung der Kalorimetrie** Anwendung:

$$\begin{aligned}dQ &= C_K \cdot dT \\ Q &= C_K \cdot \Delta T\end{aligned}$$

C_K – Wärmekapazität des Kalorimeters
(Kalorimeterkonstante)

- Für jedes Experiment muss die Kalorimeterkonstante C_K exakt bekannt sein. Sie setzt sich additiv aus den Wärmekapazitäten C_i aller Teile des Kalorimeters zusammen. Sie muss vorher durch eine **Kalibriermessung mit exakt gleichem Aufbau** bestimmt werden. Auch dazu gibt es zwei Wege:
 - Man führt eine genau definierte Wärmemenge Q elektrisch zu.
 - Man untersucht eine Zustandsänderung mit bekannter Wärmetönung (Kalibriersubstanz).

Auf Basis der beiden zuvor genannten Messprinzipien können folgende Arten von Kalorimetern unterschieden werden:

1. Anisothermes Kalorimeter: (Messprinzip 1, Praktikum)

Diese sind grundsätzlich gegenüber der Umgebung isoliert. Der Wärmeaustausch erfolgt mit einer Kalorimeterflüssigkeit (oft Wasser + Additive) oder mit einem Metallblock. Aus der Temperaturänderung ΔT wird Q bestimmt.

$$Q = C_K \cdot \Delta T$$

2. Isothermes Kalorimeter: (Messprinzip 2)

Die Temperatur des Kalorimeters wird durch einen dem untersuchten Vorgang entgegengesetzten Prozess konstant gehalten (elektrische Heizung). Q wird aus diesem Kompensationseffekt bestimmt. Q wird aus den Stoffmengen bzw. Massen bestimmt, die beim untersuchten Prozess umgesetzt werden. Sehr häufig erfolgt bei diesem Prozess ein Phasenübergang.

- **Anisotherme Kalorimeter** verfolgen unterschiedliche Prinzipien der Isolierung des Systems gegen die Umgebung, um den Wärmeaustausch möglichst nur zwischen Gefäß und Kalorimeterflüssigkeit stattfinden zu lassen:
 - adiabatisches Kalorimeter: Die Temperaturdifferenz zwischen der Kalorimeterflüssigkeit und dem isolierenden Außenmantel wird **aktiv** durch Heizen oder Kühlen mit gleicher Geschwindigkeit ständig ausgeglichen.
 - quasi-adiabatisches (oder auch isoperiboles) Kalorimeter:
Hier wird der Wärmeaustausch mit der Umgebung durch möglichst gute **passive** Isolierung gegen die Umgebung oder den Einbau von Hilfssystemen minimiert.
isoperibol = griech. für „konstante Umgebung“
- Begriff „**adiabatisch**“: Ein Prozess verläuft adiabatisch, wenn zwischen System und Umgebung keine Wärme bzw. Energie ausgetauscht wird ($\Delta Q = 0$).
- Im Sinne der Thermodynamik gilt:
 - Das Kalorimetergefäß und sein Inhalt bilden ein **geschlossenes System**, d.h. es tauscht Wärme (Energie) mit der umgebenden Kalorimeterflüssigkeit aus.
 - Das Kalorimetergefäß, sein Inhalt und die umgebende Kalorimeterflüssigkeit bilden ein **isoliertes** bzw. **abgeschlossenes System** ohne Wärmeaustausch nach außen wegen der adiabatischen Wände ($\Delta Q = 0$).

- Man misst im Kalorimeter prinzipiell einen Temperatursprung zwischen Anfangs- und Endtemperatur. Ergebnis ist ein sog. **Thermogramm** mit drei Abschnitten: Vorperiode, Hauptperiode (oder auch Sprunggebiet genannt) und Nachperiode.
- Die Verteilung der Reaktionswärme im Kalorimeter benötigt allerdings eine gewisse Zeit $t > 0$. In einem ideal adiabatischen Kalorimeter erhält man damit den Temperatur-Zeit-Verlauf in Abb. 7.1. Nach Start der Reaktion zum Zeitpunkt t_0 verläuft dieser gemäß folgender Gleichung:

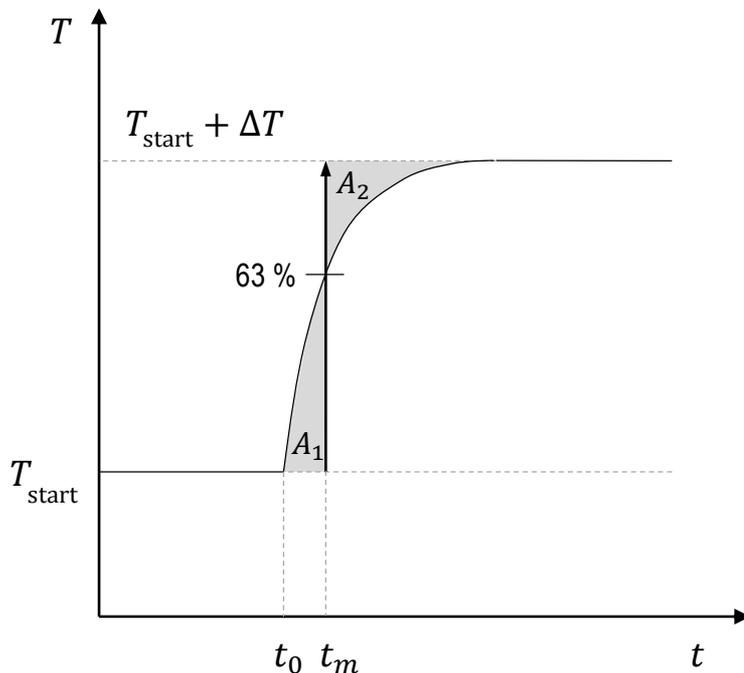


Abb. 7.1: Temperatursprung in einem ideal adiabatischen Kalorimeter.

$$\text{für } t > t_0 : \quad T = T_{\text{start}} + \Delta T \left(1 - e^{-k(t-t_0)} \right)$$

- Man legt nun eine senkrechte Gerade derart in die Hauptperiode, dass die Flächenstücke A_1 und A_2 gleich groß sind. Für diese gilt dann:

$$\underbrace{\int_{t_0}^{t_m} (T(t) - T_{\text{start}}) dt}_{A_1} = \underbrace{\int_{t_m}^{\infty} (T_{\text{start}} + \Delta T - T(t)) dt}_{A_2}$$

- Diese Bedingung ist dann erfüllt, wenn die Gerade die Kurve bei der relativen Höhe $\Delta T(1 - e^{-1})$ schneidet. Das entspricht dem Wert $0,63 \cdot \Delta T$.

7.2 Typen von Kalorimetern

- Im ideal adiabatischen Kalorimeter ist ΔT aufgrund der Temperaturkonstanz in Vor- und Nachperiode einfach zu bestimmen. Im quasi-adiabatischen Kalorimeter erhält man jedoch einen Temperaturverlauf wie in Abb. 7.2.
- ➔ Vor der Messung ist das System noch nicht vollständig equilibriert. Danach ist die Temperatur des Kalorimetergefäßes verschieden von der Umgebungstemperatur.
- Ursache für den Gradienten $d\vartheta/dt$ ist der Wärmeaustausch mit der Umgebung und im Kalorimeter erzeugte Wärme (Rührer).

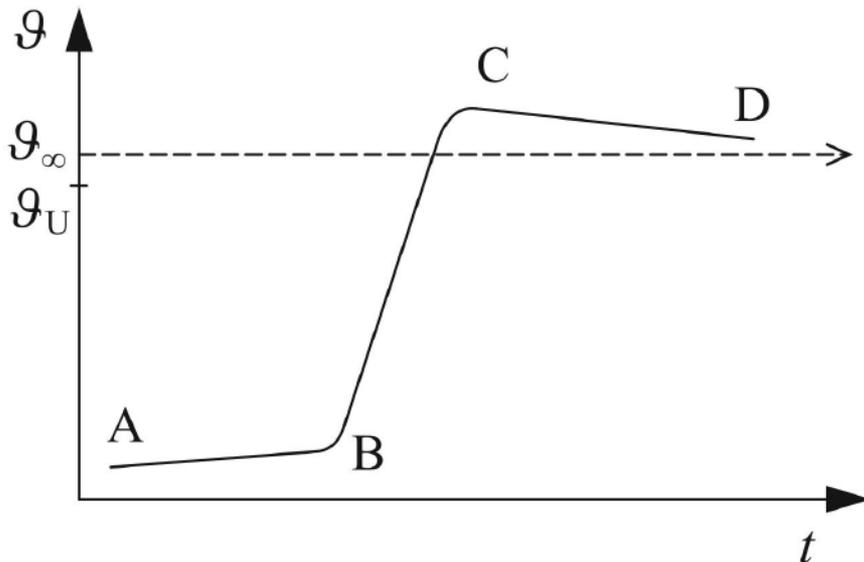


Abb. 7.2: Temperatur-Zeit-Verlauf einer exothermen Reaktion in einem quasi-adiabatischen (isoperibolen) Kalorimeter.

- Will man für ein solches Experiment ΔT bestimmen, hilft die auf der Folie zuvor beschriebene analytische Lösung:
- ➔ Man konstruiert gemäß der Methode von DICKINSON Hilfsgeraden (vgl. Kapitel 1.4), so dass das Kriterium der Flächengleichheit wie in Abb. 7.1 erfüllt ist.
- Das Vorzeichen des Temperaturanstiegs ΔT hängt von der Reaktionsenthalpie der untersuchten Reaktion ab:
 - exotherme Reaktion:** $\Delta_R H < 0$, $\Delta T > 0$
Abgabe von Wärme an das Wasserbad.
 - endotherme Reaktion:** $\Delta_R H > 0$, $\Delta T < 0$
Aufnahme von Wärme aus dem Wasserbad.

Im Praktikumsversuch Nr. 11 „Neutralisationsenthalpie“ wurde ein quasi-adiabatisch arbeitendes Kalorimeter genutzt. Es ist nach dem Zwiebelschalenprinzip aufgebaut:

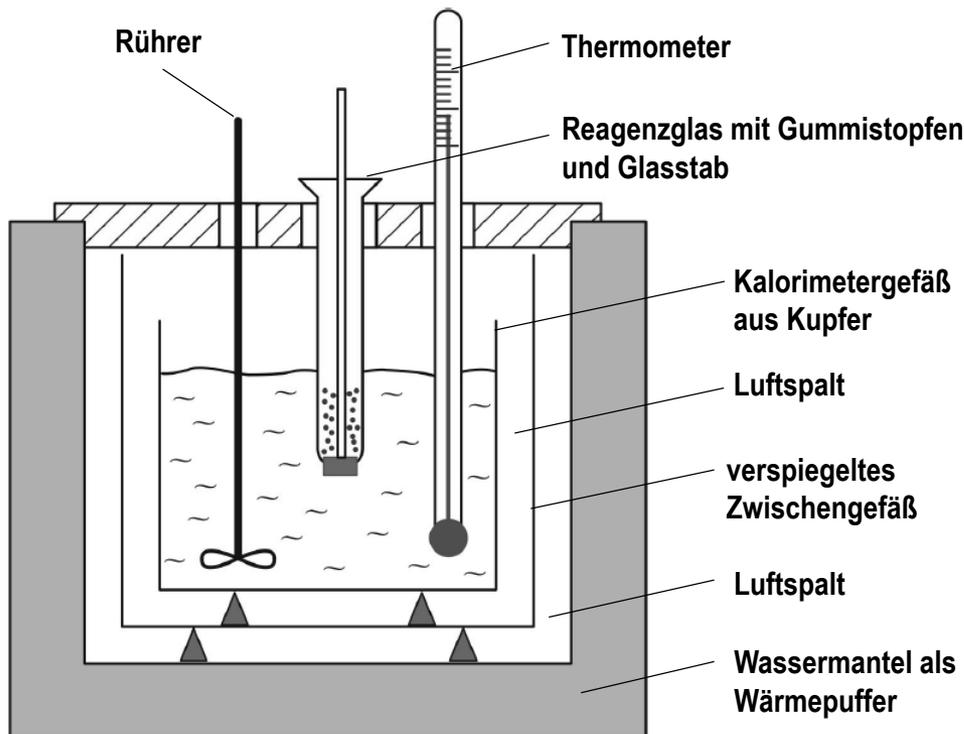


Abb. 7.3: Schematischer Aufbau eines quasi-adiabatischen Kalorimeters.

- Der Wärmeaustausch mit der Umgebung soll durch passive Maßnahmen minimiert werden. Er kann auf drei Arten erfolgen:
 - Wärmeleitung
 - Wärmestrahlung
 - Konvektion (Strömung eines Wärmeträgers)
- Luftspalte minimieren Wärmeleitung (noch besser: Vakuum).
- Verspiegeltes Zwischengefäß minimiert den Verlust durch Wärmestrahlung.
- Der Wassermantel puffert durch die hohe Wärmekapazität des Wassers weitere Verluste nach außen sowie Schwankungen der Umgebungstemperatur.

7. Kalorimetrie

7.2 Kalorimetertypen

Im Praktikumsversuch Nr. 12 „Verbrennungsenthalpie“ wurde ein adiabatisch arbeitendes **Bombenkalorimeter** genutzt.

Anwendung: Zur Bestimmung der Reaktionsenthalpien von Verbrennungsreaktionen wird die Substanz in einer reinen Sauerstoffatmosphäre mit einem Überschuss an Sauerstoff (Druck 30 – 40 bar) **vollständig** verbrannt.

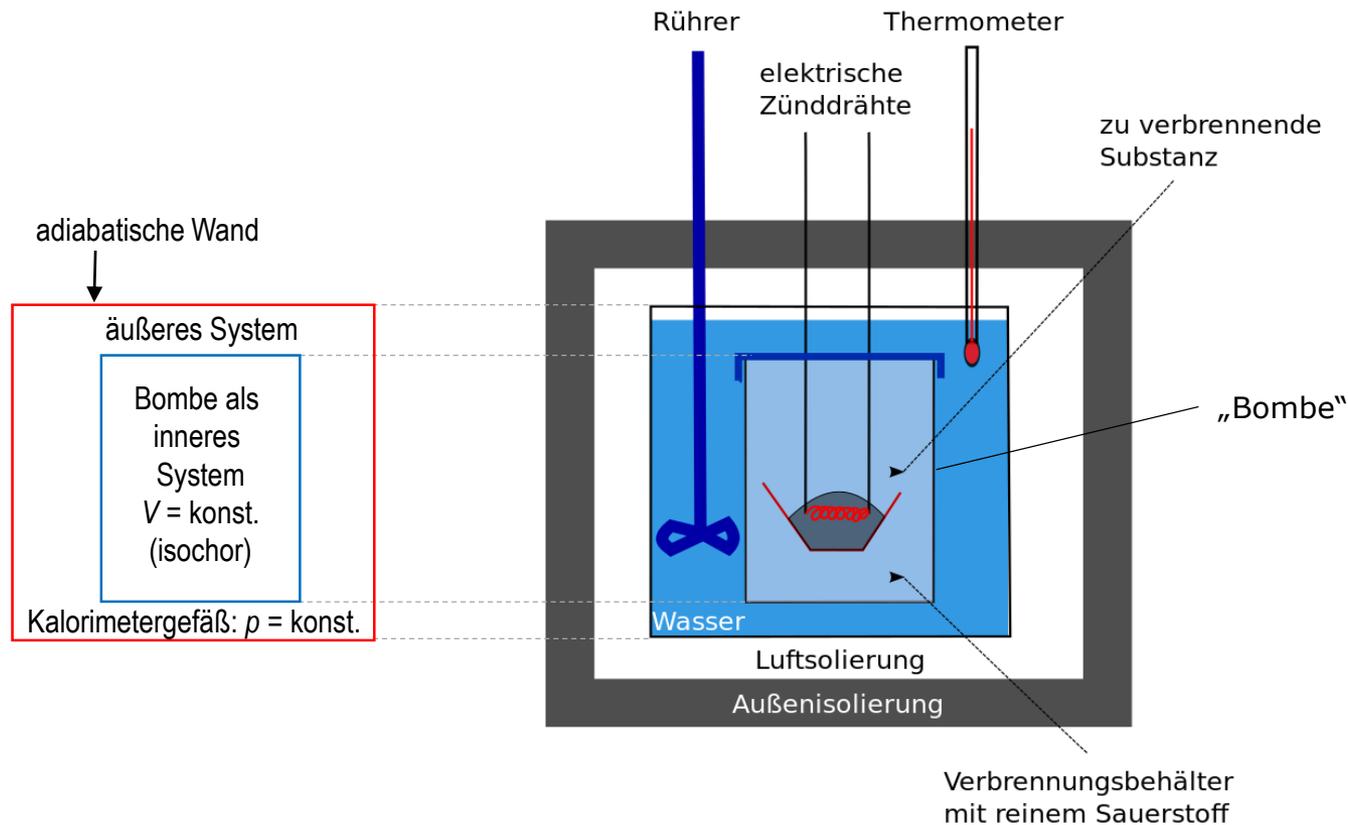


Abb. 7.4: Schematischer Aufbau eines adiabatischen Bombenkalorimeters.

7.3 Thermodynamik der Kalorimetrie

➔ Ziel des kalorimetrischen Experiments ist es, aus den experimentell bestimmten Wärmemengen wichtige thermodynamische Größen wie Reaktionsenthalpien $\Delta_{\text{R}}H$ oder Reaktionsenergien $\Delta_{\text{R}}U$ ermitteln zu können.

- Aus der Diskussion des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik erinnern wir uns, dass die **Enthalpie** einer Reaktionsmischung eine Funktion von T , p und den Stoffmengen n_i der beteiligten Stoffe ist:

$$H = H(T, p, n_i)$$

- Die **innere Energie** hingegen ist eine Funktion von T , V und den Stoffmengen n_i :

$$U = U(T, V, n_i)$$

Welche Größe aus dem kalorimetrischen Experiment gewonnen wird, hängt maßgeblich von den beteiligten Reaktionspartnern ab.

➔ Sind an der Reaktion **keine Gase beteiligt**, arbeitet man kalorimetrisch unter konstantem Druck, also **isobar**. Aus den im Experiment bestimmten Wärmemengen gewinnt man $\Delta_{\text{R}}H$. Dies war der Fall im Versuch „Neutralisationsenthalpie“.

➔ Sind an der Reaktion **Gase beteiligt**, arbeitet man bei konstantem Volumen, also **isochor**. Aus den im Experiment bestimmten Wärmemengen gewinnt man zunächst $\Delta_{\text{R}}U$. Dies war der Fall im Versuch „Verbrennungsenthalpie“.

Wie kommt man nun von den im kalorimetrischen Experiment bestimmten Wärmemengen Q zu den Reaktionsenergien $\Delta_{\text{R}}U$ bzw. Reaktionsenthalpien $\Delta_{\text{R}}H$?

- Zwei wichtige Punkte sind zu beachten:
 1. Die experimentell bestimmte Wärmemenge **Q ist eine extensive Größe**. Sie hängt also von der Menge der im Experiment eingesetzten Stoffe ab.
 2. Die gesuchten Größen $\Delta_{\text{R}}H$, $\Delta_{\text{R}}U$ und auch molare Wärmekapazitäten **$C_{p,m}$ und $C_{v,m}$ sind temperaturabhängig**.
- ➔ Die für das kalorimetrische Experiment einzuwiegenden Mengen müssen so bemessen sein, dass einerseits der Messbereich des Kalorimeters optimal genutzt wird (Temperaturskalierung), andererseits das Temperaturintervall ΔT der Messung möglichst klein ist, so dass in diesem kleinen Intervall die gesuchten Größen als näherungsweise unabhängig von der Temperatur angesehen werden können.

Beziehungen zwischen Q und U bzw. zwischen Q und H :

- Ausgangspunkt ist der **1. Hauptsatz der Thermodynamik**:

$$dU = \delta Q + \delta w$$

- In thermodynamischen Experimenten entspricht die Arbeit δw , die das System mit der Umgebung austauscht, der **Volumenarbeit** $\delta w = -p dV$. In einem isochoren Prozess findet keine Änderung des Volumens statt, damit gilt für die Volumenarbeit $-p dV = 0$.

$$dU = \delta Q - p dV = \delta Q_V \quad (\text{isochorer Prozess, } dV = 0)$$

- Häufiger hat man es mit isobaren Prozessen zu tun. In diesem Fall definiert man die **Enthalpie H** :

$$H = U + p \cdot V$$

- Die Änderung der Enthalpie dH für einen solchen isobaren Prozess ergibt sich dann wie folgt:

$$dH = dU + d(p \cdot V)$$

$$dH = \delta Q - p dV + V dp + p dV$$

$$dH = \delta Q + V dp$$

$$dH = \delta Q_p \quad (\text{isobarer Prozess, } dp = 0)$$

Beziehungen zwischen Q und U bzw. zwischen Q und H :

Damit sind nun zunächst die Wärmemengen mit den Änderungen von innerer Energie bei isochoren und der Änderung der Enthalpie bei isobaren Prozessen verknüpft:

$$\Delta U = Q_V$$

$$\Delta H = Q_p$$

- Wie für alle thermodynamischen Zustandsgrößen können die Änderungen von innerer Energie U und Enthalpie H als totales Differential formuliert werden:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} dn_i$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i$$

- Betrachtet man nun einen isochoren bzw. isobaren Prozess, bei dem zunächst auch keine Änderung der Stoffmengen im System erfolgt ($dn_i = 0$), bleibt für dU bzw. dH letztlich nur der erste Term übrig:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$$

7.3 Thermodynamik der Kalorimetrie

Beziehungen zwischen Q und U bzw. zwischen Q und H :

Insgesamt erhält man für die Änderung von innerer Energie bzw. Enthalpie folgende Ausdrücke:

$$dU = \delta Q_V$$

$$dH = \delta Q_p$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$$

- Diese beiden Ausdrücke kann man jeweils gleichsetzen und erhält:

$$\delta Q_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

$$\delta Q_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$$

- Daraus wiederum ergeben sich die Definitionen der **Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_V** bzw. **Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p** :

$$\left(\frac{\delta Q_V}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \equiv C_V$$

$$\left(\frac{\delta Q_p}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \equiv C_p$$

- In der Praxis arbeitet man meist mit den entsprechenden **molaren Größen**:

$$\left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_{V_m} \equiv C_{V,m}$$

$$\left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p \equiv C_{p,m}$$

7.3 Thermodynamik der Kalorimetrie

Beziehungen zwischen Q und U bzw. zwischen Q und H :

- Über die beiden Größen C_V und C_p ist dann die **Temperaturabhängigkeit** von innerer Energie bzw. Enthalpie gegeben:

$$dU = C_V dT$$

$$dH = C_p dT$$

- Beachtet man, dass auch die molaren Wärmekapazitäten temperaturabhängig sind, ergibt sich:

$$\int_{U(T_1)}^{U(T_2)} dU = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT$$

$$\int_{H(T_1)}^{H(T_2)} dH = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

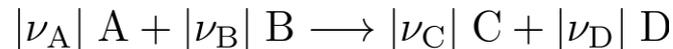
$$U(T_2) = U(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_V(T) dT$$

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

- ➔ Kennt man die innere Energie bzw. Enthalpie des Systems bei einer Temperatur T_1 sowie die entsprechenden molaren Wärmekapazitäten, so lassen sich beide für eine Temperatur T_2 berechnen. **Mit thermodynamischen Methoden ist es jedoch nicht möglich, Absolutwerte für Zustandsgrößen zu berechnen, sondern nur Differenzen.** Man braucht also immer einen Referenzwert!

7.3 Thermodynamik der Kalorimetrie

- Nun betrachten wir im kalorimetrischen Experiment chemische Reaktionen. Diese kann man allgemein formulieren als:



Dabei sind ν_i die **stöchiometrischen Koeffizienten**, die für Edukte ein negatives, für Produkte ein positives Vorzeichen haben.

- Läuft die Reaktion nun ab, kann man für jeden der Reaktanden die dabei umgesetzte Stoffmenge Δn_i berechnen. Diese ist proportional zu den stöchiometrischen Koeffizienten. Die zugehörige Proportionalitätskonstante bezeichnet man als **Reaktionslaufzahl** ξ :

$$\Delta n_i = n_i - n_i^0 \equiv \nu_i \xi$$

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

- ξ beschreibt den Fortlauf einer Reaktion, d.h. für $\Delta \xi = 1$ haben sich die Edukte gemäß der o.g. Reaktionsgleichung umgesetzt. Man spricht von **einem Formelumsatz**.
- Innere Energie U und Enthalpie H des Systems sind nun also Funktionen folgender Größen:

$$U = U(T, V, n_i^0, \xi)$$

$$H = H(T, p, n_i^0, \xi)$$

Die n_i^0 sind die Stoffmengen der Reaktionspartner am Beginn der Reaktion und konstant.

7.3 Thermodynamik der Kalorimetrie

- Die zuvor (vgl. Folie 15) formulierten totalen Differentiale für innere Energie und Enthalpie kann man nun wie folgt schreiben :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} dn_i$$

$$\rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T, V} d\xi$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i$$

$$\rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, \xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, p} d\xi$$

- Für die partielle Ableitung nach der Reaktionslaufzahl im letzten Summanden führt man eine neue Schreibweise ein, einen Operator:

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \equiv \Delta_R$$

7.3 Thermodynamik der Kalorimetrie

- Die entsprechenden partiellen Ableitungen von U und H bezeichnet man nun als **Reaktionsenergie** $\Delta_{\text{R}}U$ und **Reaktionsenthalpie** $\Delta_{\text{R}}H$. Sie beziehen sich wegen der Reaktionslaufzahl ξ stets auf **einen Formelumsatz** ($\Delta\xi = 1$):

$$\sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \sum_i \nu_i U_{m,i} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \Delta_{\text{R}}U$$

$$\sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \sum_i \nu_i H_{m,i} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta_{\text{R}}H$$

- Die Reaktionsenergie bzw. Reaktionsenthalpie **bei einer bestimmten Temperatur T** sind also definiert als die Summen der partiellen molaren inneren Energien bzw. Enthalpien der an der Reaktion beteiligten Reaktanden unter Berücksichtigung der Stöchiometrie der Reaktion.
- Für einen isochoren Prozess bei einer konstanten Temperatur T ($dT = 0$) und analog für einen isobaren Prozess ebenfalls bei einer konstanten Temperatur T erhält man damit:

$$dU = \delta Q_V = \Delta_{\text{R}}U d\xi$$

$$dH = \delta Q_p = \Delta_{\text{R}}H d\xi$$

- ➔ Auf diese Weise gewinnt man aus den in der Kalorimetrie bestimmten Wärmemengen einer Reaktion die Reaktionsenergie bzw. Reaktionsenthalpie.

7.3 Thermodynamik der Kalorimetrie

Zusammenhang zwischen $\Delta_{\text{R}}U$ und $\Delta_{\text{R}}H$:

- Ob im kalorimetrischen Experiment isochor oder isobar gearbeitet wird, hängt von der untersuchten Reaktion und dem dafür verwendeten Kalorimeter ab. Bei isochorer Arbeitsweise gewinnt man aus dem Experiment zunächst $\Delta_{\text{R}}U$. Üblich ist aber meist die Angabe von $\Delta_{\text{R}}H$ für alle Reaktionen.

➔ Wie kann man aus der Reaktionsenergie $\Delta_{\text{R}}U$ die Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}H$ gewinnen?

- Man notiert zunächst für die Änderung der Enthalpie dH wieder das totale Differential. Für einen isothermen und isobaren Prozess erhält man schließlich:

$$\Delta_{\text{R}}H = \Delta_{\text{R}}U + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} + p \right] \Delta_{\text{R}}V$$

- Sind an der Reaktion **Gase beteiligt** und nimmt man **ideales Gasverhalten** an, dann ist $(\partial U / \partial V)_{T,\xi} = 0$ und man erhält:

$$\Delta_{\text{R}}H = \Delta_{\text{R}}U + p \cdot \Delta_{\text{R}}V$$

- Den Ausdruck $\Delta_{\text{R}}V$ kann man genauso wie Energie und Enthalpie ausdrücken als Summe der Molvolumina $V_{m,i}$ der Komponenten. $V_{m,i}$ ist einfach das Molvolumen eines idealen Gases und man erhält:

$$\Delta_{\text{R}}H = \Delta_{\text{R}}U + p \cdot \sum_i \nu_i V_{m,i} = \Delta_{\text{R}}U + \sum_i \nu_i V_{m,i} \cdot p = \Delta_{\text{R}}U + \sum_i \nu_i RT$$

Zusammenhang zwischen $\Delta_{\text{R}}U$ und $\Delta_{\text{R}}H$:

$$\Delta_{\text{R}}H = \Delta_{\text{R}}U + RT \sum_i \nu_i$$

Ideale Gase an der Reaktion beteiligt

- Dieser Ausdruck ist analog zur Gleichung (12.4) im Praktikumsmanuskript und dient in der Verbrennungskalorimetrie (Versuch Nr. 12) zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie aus der Reaktionsenergie.
- Sind hingegen nur Festkörper und/oder Flüssigkeiten an der untersuchten Reaktion beteiligt, wie z.B. im Versuch „Neutralisationsenthalpie“, dann sind die Volumenänderungen während der Reaktion so gering, dass man näherungsweise schreiben kann:

$$\Delta_{\text{R}}H \approx \Delta_{\text{R}}U$$

Keinerlei Gase sind an der Reaktion beteiligt.

7.3 Thermodynamik der Kalorimetrie

Standardfunktionen für chemische Reaktionen $\Delta_{\text{R}}U^{\ominus}$ und $\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}$

Reaktionsenergien und Reaktionsenthalpien sind i.a. temperatur- und druckabhängig. Um diese Daten aus unterschiedlichen Quellen und Experimenten in der Literatur vergleichbar zu machen, definiert man sog. **Standardbedingungen**.

Die thermodynamischen Funktionen werden dann entsprechend als Standardreaktionsenergie bzw. Standardreaktionsenthalpie bezeichnet.

- Als **Standardzustand einer Substanz** gilt die 1982 durch die IUPAC getroffene Festlegung:

Der Standardzustand einer reinen Substanz ist ihre bei einem Druck von $p = 1$ bar und einer beliebigen Temperatur T stabile Form.

- Als **Standardreaktionsenthalpie** bezeichnet man dann die Enthalpieänderung bei der Reaktion reiner unvermischter Edukte im Standardzustand zu reinen unvermischten Produkten im Standardzustand, alle bei der gleichen Temperatur T .
- Die Angabe von Standardreaktionsenthalpien erfolgt durch Kennzeichnung mit einem Index. Verwendet werden z.B. $\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}$, $\Delta_{\text{R}}H^0$ oder $\Delta_{\text{R}}H^{\circ}$.
- Wichtig ist immer auch die Angabe der zugehörigen Temperatur T . Meist sind Werte für $\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}$ bei $T = 298,15$ K angegeben. Diese Angabe schreibt man dann als $\Delta_{\text{R}}H_{298}^{\ominus}$ oder $\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}(298 \text{ K})$.

Standardbildungsenthalpien

- Formal lässt sich für jede beliebige Verbindung eine Reaktionsgleichung formulieren, bei der diese Verbindung aus den Elementen hergestellt wird. Die Reaktionsenthalpie dieser Reaktion ist die sog. **Bildungsenthalpie** $\Delta_f H$ (Index f = „formation“).
- Auch die Bildungsenthalpien werden meist für Standardbedingungen angegeben. Dies sind dann die **Standardbildungsenthalpien** $\Delta_f H^\ominus$.

Die Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^\ominus$ einer Verbindung ist die Reaktionsenthalpie bei der Bildung von 1 mol dieser Substanz im Standardzustand ($p = 1$ bar, Temperatur T) aus den getrennten Elementen, die sich bei $p = 1$ bar und der gleichen Temperatur T in ihrer Referenzphase befinden: $\Delta_R H^\ominus(T) = \Delta_f H^\ominus(T)$

- Per Definition ist die **Standardbildungsenthalpie eines Elements** in seiner Referenzphase bei $p = 1$ bar und der Temperatur T **gleich Null**, da sich bei der Bildung eines Elements aus sich selbst heraus nichts ändert.

für Elemente gilt: $\Delta_f H^\ominus(T) = 0$

- Begriff **Referenzphase**: Diejenige Phase bzw. Modifikation, in der das Element bei $p = 1$ bar und der Temperatur T thermodynamisch stabil ist.

Standardbildungsenthalpien

- Beispiele für Referenzphasen bzw. Referenzzustände:

Stickstoff bei 298,15 K: zweiatomiges Gas N₂

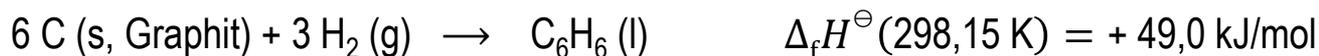
Quecksilber bei 298,15 K: flüssiges Quecksilber

Kohlenstoff: Graphit

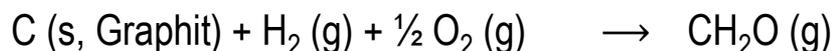
Phosphor: weißer Phosphor

- Beispiele für Standardbildungsenthalpien:

flüssiges Benzol bei 298,15 K und 1 bar:



gasförmiges Formaldehyd bei 298,15 K und 1 bar:



$$\Delta_f H^\ominus (298,15 \text{ K}) = - 108,6 \text{ kJ/mol}$$

7.3 Thermodynamik der Kalorimetrie

Temperaturabhängigkeit von Reaktionsenergie $\Delta_{\text{R}}U$ und Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}H$

- $\Delta_{\text{R}}U$ und $\Delta_{\text{R}}H$ sind ebenso Zustandsfunktionen wie U und H allgemein. Mit Hilfe des Satzes von SCHWARZ kann man zeigen, dass nicht nur gilt

$$(dU)_{V,n_i} = C_V dT \qquad (dH)_{p,n_i} = C_p dT$$

sondern auch

$$\partial(\Delta_{\text{R}}U) = \Delta_{\text{R}}C_V dT \qquad \partial(\Delta_{\text{R}}H) = \Delta_{\text{R}}C_p dT$$

mit den pro Formelumsatz auftretenden Änderungen der molaren Wärmekapazitäten

$$\Delta_{\text{R}}C_V = \sum_i \nu_i \cdot C_{V,m,i} \qquad \Delta_{\text{R}}C_p = \sum_i \nu_i \cdot C_{p,m,i}$$

- Völlig analog zu den Betrachtungen auf Folie 17 kann man demnach schreiben:

$$\Delta_{\text{R}}U(T_2) = \Delta_{\text{R}}U(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{R}}C_V(T) dT$$

$$\Delta_{\text{R}}H(T_2) = \Delta_{\text{R}}H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{R}}C_p(T) dT$$

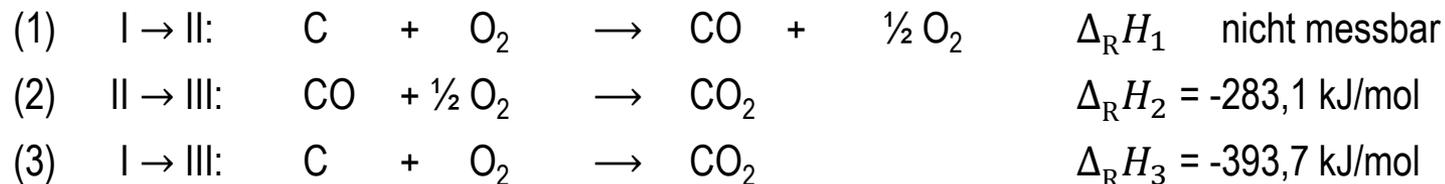
KIRCHHOFF'scher Satz

- ➔ Mit Hilfe des KIRCHHOFF'schen Satzes lässt sich also die Reaktionsenthalpie bei einer gewünschten Temperatur T_2 berechnen, wenn sie zuvor bei einer anderen Temperatur T_1 bestimmt wurde und die molare Wärmekapazität $\Delta_{\text{R}}C_p$ für einen Formelumsatz bekannt ist.

7.3 Thermodynamik der Kalorimetrie

Der Satz von HESS

- Die Tatsache, dass $\Delta_{\text{R}}H$ eine Zustandsfunktion ist, lässt sich auch noch anderweitig ausnutzen. Häufig findet man Reaktionen, deren Reaktionsenthalpien nicht ohne weiteres experimentell bestimmt werden können. Ein Beispiel:



Kohlenstoff lässt sich nicht allein zu CO oxidieren. Man erhält stattdessen immer ein Gemisch aus CO und CO₂ (BOUDOUARD-Gleichgewicht). Die Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}H_1$ für die erste Reaktion lässt sich demnach nicht experimentell bestimmen.

- Setzt man Kohlenstoff mit einem Überschuss an Sauerstoff um, kann man hingegen $\Delta_{\text{R}}H_2$ und $\Delta_{\text{R}}H_3$ ermitteln. Aus der stöchiometrischen Bilanz der drei Reaktionen (1) + (2) = (3) folgt:

$$\Delta_{\text{R}}H_3 = \Delta_{\text{R}}H_1 + \Delta_{\text{R}}H_2$$

- Wegen der Wegunabhängigkeit von Zustandsfunktionen kann folglich also die unbekannte Reaktionsenthalpie einfach berechnet werden:

$$\Delta_{\text{R}}H_1 = \Delta_{\text{R}}H_3 - \Delta_{\text{R}}H_2 = -393,7 \text{ kJ/mol} - (-283,1) \text{ kJ/mol} = -110,6 \text{ kJ/mol}$$

Der Satz von HESS

- Dieses Prinzip der Zerlegung von Reaktionen bezeichnet man auch als den **Satz von HESS**:

Die Enthalpie einer Reaktion ist gleich der Summe der Enthalpien einer Folge von Reaktionen, in die sich die betreffende Reaktion formal zerlegen lässt.

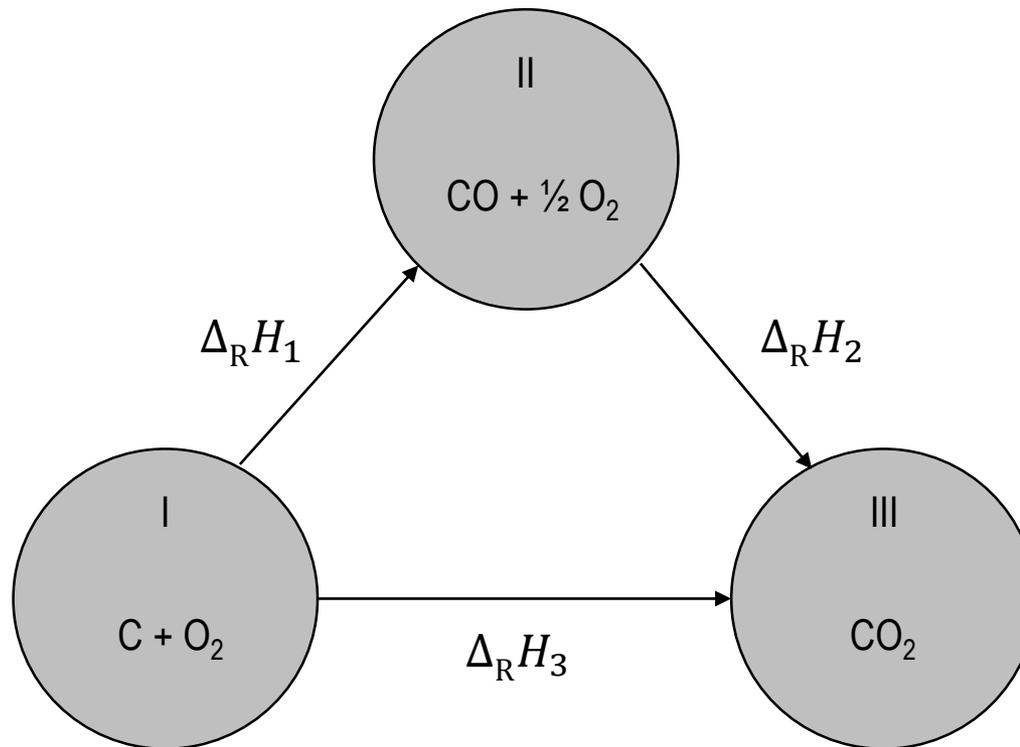


Abb. 7.5: Schematische Zerlegung einer Reaktion nach dem Satz von HESS.

7.3 Thermodynamik der Kalorimetrie

Berechnung von Standardreaktionsenthalpien aus Standardbildungsenthalpien

- Mit dem Wissen um die Standardbildungsenthalpie lässt sich das Prinzip des Satzes von HESS verallgemeinern. Will man keine stöchiometrisch komplizierten Teilreaktionen formulieren, um die Standardreaktionsenthalpie einer beliebigen Reaktion zu bestimmen, kann man grundsätzlich immer wie folgt vorgehen:
 1. Man stellt zunächst die Edukte der Reaktion aus ihren Elementen her.
 2. Man stellt dann die Produkte der Reaktion aus ihren Elementen her.
 3. Die gesuchte Reaktionsenthalpie ist die Differenz aus den Bildungsenthalpien der Produkte und den Bildungsenthalpien der Edukte.
- Für eine beliebige Reaktion gilt dann ($\nu_A, \nu_B < 0$ und $\nu_C, \nu_D > 0$):



$$\Delta_R H^\ominus = \nu_A \cdot \Delta_f H^\ominus(A) + \nu_B \cdot \Delta_f H^\ominus(B) + \nu_C \cdot \Delta_f H^\ominus(C) + \nu_D \cdot \Delta_f H^\ominus(D)$$

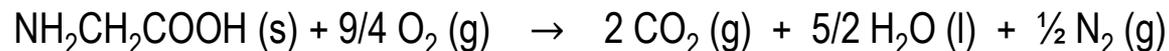
$$\Delta_R H^\ominus(T) = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_f H_i^\ominus(T)$$

- ➔ Die Standardreaktionsenthalpie einer Reaktion ist die Summe aus den Standardbildungsenthalpien der Edukte und Produkte, multipliziert mit ihren stöchiometrischen Koeffizienten.

7.3 Thermodynamik der Kalorimetrie

Berechnung von Standardreaktionsenthalpien aus Standardbildungsenthalpien

- Beispiel: Berechnung der Standardreaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}H^{\ominus}$ bei 298,15 K für die vollständige Verbrennung von Glycin:



$$\begin{aligned} \Delta_{\text{R}}H^{\ominus} &= 2 \cdot \Delta_{\text{f}}H^{\ominus}(\text{CO}_2) + \frac{5}{2} \cdot \Delta_{\text{f}}H^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}) + \frac{1}{2} \cdot \Delta_{\text{f}}H^{\ominus}(\text{N}_2) \\ &\quad - \Delta_{\text{f}}H^{\ominus}(\text{Glycin}) - \frac{9}{4} \cdot \Delta_{\text{f}}H^{\ominus}(\text{O}_2) \end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{R}}H^{\ominus} = \left(2 \cdot (-393,509) + \frac{5}{2} \cdot (-285,83) + \frac{1}{2} \cdot 0 - (-528,10) - \frac{9}{4} \cdot 0 \right) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_{\text{R}}H^{\ominus} = -973,493 \text{ kJ/mol}$$

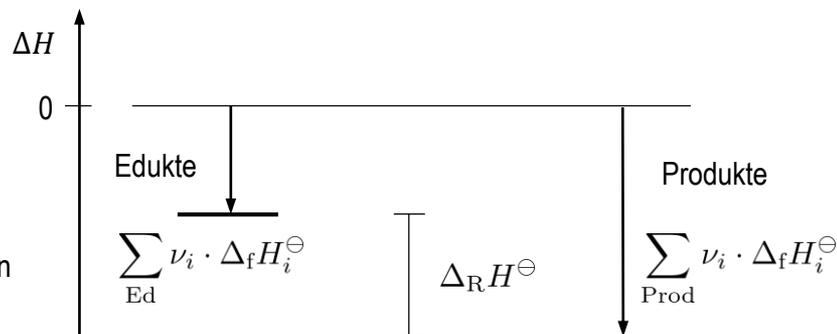
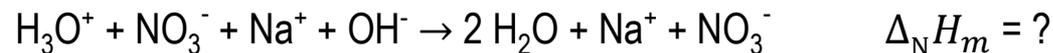


Abb. 7.6: Prinzip der Berechnung von Standardreaktionsenthalpien aus Standardbildungsenthalpien.

Versuch Nr. 11 „Neutralisationsenthalpie“

- Es soll die molare Neutralisationsenthalpie für folgende Reaktion bestimmt werden:



- Zunächst muss man, um die Grundgleichung der Kalorimetrie anwenden zu können, die Kalorimeterkonstante C_K bestimmen. Hierzu nutzt man die Auflösung von KCl in Wasser, dessen Lösungsenthalpie bekannt ist:



- ➔ Die Temperaturänderung ΔT für die Auflösung von 0,2 mol KCl wird gemessen. Mit Hilfe des bekannten Wertes für $\Delta_{\text{L}}H_m$ kann die für die Auflösung benötigte Wärmemenge Q berechnet werden und aus der Grundgleichung der Kalorimetrie damit schließlich C_K .

Da $\Delta_{\text{L}}H_m > 0$ ist, die Auflösung von KCl also ein endothermer Vorgang, sinkt während dieses Experiments die Temperatur im Kalorimeter.

- Die gesamte Wärme, die bei der Neutralisation von HNO_3 mit NaOH frei wird, setzt sich additiv aus zwei Teilbeträgen zusammen:

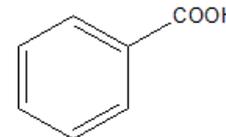
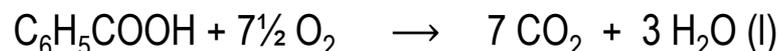
$$Q_{\text{ges}} = Q_{\text{Neutralisation}} + Q_{\text{Verdünnung}}$$

Versuch Nr. 11 „Neutralisationsenthalpie“

- ➔ Zunächst wird $Q_{\text{Verdünnung}}$ bestimmt, indem HNO_3 in Wasser gegeben wird und für diese Verdünnung wieder die Temperaturänderung ΔT gemessen wird. Anschließend bestimmt man in einem nächsten Experiment die Wärmetönung der Gesamtreaktion Q_{ges} indem die gleiche Menge HNO_3 in eine NaOH -Lösung gegeben wird, deren Volumen genauso groß sein muss (!), wie das des Wassers im Verdünnungsexperiment.
- Die gesuchte Wärme $Q_{\text{Neutralisation}}$ ergibt sich dann als Differenz aus den Ergebnissen dieser beiden Telexperimente.
 - Dieser kalorimetrische Versuch findet unter **isobaren Bedingungen** statt und es sind **keine Gase** an den Reaktionen beteiligt, d.h. aus den ermittelten Wärmemengen Q erhält man unmittelbar die **Reaktionsenthalpien** $\Delta_{\text{R}}H$ der Teilreaktionen.
 - Da die eingesetzten Stoffmengen bekannt sind, lässt sich aus den Wärmemengen $Q_{\text{Verdünnung}}$ und $Q_{\text{Neutralisation}}$ die molare Verdünnungsenthalpie $\Delta_{\text{Verd}}H_m$ und die molare Neutralisationsenthalpie $\Delta_{\text{N}}H_m$ berechnen.
 - Näherung: Die Verdünnungswärme beim Verdünnen der NaOH -Lösung wird vernachlässigt, da sie für eine Ausgangslösung der Konzentration 1 mol/l sehr klein ist im Vergleich zur Messgenauigkeit des Kalorimeters.

Versuch Nr. 12 „Verbrennungsenthalpie“

- Die Untersuchung von Verbrennungsreaktionen in einem Bombenkalorimeter erfolgt als **isochorer Prozess**, also bei konstantem Volumen (Volumen der kalorimetrischen Bombe).
- Man arbeitet in reiner Sauerstoffatmosphäre unter erhöhtem Druck (30 – 40 bar), um eine **vollständige Verbrennung** zu gewährleisten. Reaktionsprodukte sind also CO_2 und Wasser.
- Die Kalorimeterkonstante C_K ist hier bereits im Gerät gespeichert. Sie wurde anhand der Verbrennung einer Kalibriersubstanz (hier: Benzoesäure) bestimmt.



- Untersucht werden feste oder flüssige Kohlenwasserstoffe, deren exakte Menge zuvor eingewogen werden muss. Zunächst wird der Temperaturanstieg ΔT im Kalorimeter bei der Verbrennung der eingewogenen Substanzmenge gemessen. Mit der Grundgleichung der Kalorimetrie kann nun die frei gewordene spezifische Wärme Q_{spez} berechnet werden.
- Kennt man die molare Masse der Substanz, erhält man daraus nun zunächst die **molare Verbrennungsenergie** $\Delta_C U_m$ (Index C = „combustion“):

$$\Delta_C U_m = -Q_{\text{spez}} \cdot M = -\frac{Q}{m} \cdot M = -\frac{Q}{n}$$

Beachte: Bei der Verbrennung wird im Kalorimeter Wärme frei ($Q > 0$). Die **Reaktion** ist aber natürlich **exotherm**, d.h. $\Delta_C U < 0$, deswegen das Minuszeichen.

Versuch Nr. 12 „Verbrennungsenthalpie“

- Nun liegt der Fall einer Reaktion vor, an der Gase (O_2 , CO_2) beteiligt sind. Anders als bei der Bestimmung der Neutralisationsenthalpie muss nun aus der Reaktionsenergie $\Delta_C U_m$ die **Reaktionsenthalpie** $\Delta_C H_m$ unter der Annahme idealen Gasverhaltens berechnet werden. (vgl. Folien 11 und 21):

$$\Delta_C H_m = \Delta_C U_m + p \cdot \Delta_C V_m \approx \Delta_C U_m + RT \sum_i \nu_i$$

- Nun soll die bestimmte Reaktionsenthalpie $\Delta_C H_m$ zweckmäßigerweise als **Standardreaktionsenthalpie** $\Delta_C H_m^\ominus$ angegeben werden ($p = 1$ bar, Temperatur T wird als 298,15 K gewählt). Druck- und Temperaturabhängigkeit müssen also nun betrachtet werden.
- ➔ Bei Annahme idealen Gasverhaltens ist $\Delta_C H_m^\ominus$ unabhängig vom Druck.
- ➔ Die Berechnung von $\Delta_C H_m^\ominus$ für 298,15 K erfolgt mit Hilfe des KIRCHHOFF'schen Satzes:

$$\Delta_C H_m^\ominus(T_2) = \Delta_C H_m^\ominus(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R C_{p,m}(T) dT$$

T_1 ist die mittlere Temperatur des Experiments und $T_2 = 298,15$ K. Da diese sich nicht sehr unterscheiden, ist die Näherung gerechtfertigt, dass $\Delta_R C_{p,m}$ in diesem kleinen Intervall **unabhängig von der Temperatur** ist.

Versuch Nr. 6 „Verbrennungsenthalpie“

- Damit kann die Standardreaktionsenthalpie bei $T_2 = 298,15 \text{ K}$ nun wie folgt bestimmt werden:

$$\Delta_{\text{C}}H_{\text{m}}^{\ominus}(T_2) = \Delta_{\text{C}}H_{\text{m}}^{\ominus}(T_1) + (T_2 - T_1) \cdot \Delta_{\text{R}}C_{p,m}$$

$$\Delta_{\text{C}}H_{\text{m}}^{\ominus}(T_2) = \Delta_{\text{C}}H_{\text{m}}^{\ominus}(T_1) + (T_2 - T_1) \cdot \sum_i \nu_i \cdot C_{p,m,i}$$

- Kennt man die Standardbildungsenthalpien aller Reaktionsteilnehmer, kann man alternativ die Standardreaktionsenthalpie berechnen (vgl. Folie 29):

$$\Delta_{\text{C}}H_{\text{m}}^{\ominus}(T_2) = \sum_i \nu_i \cdot \Delta_{\text{f}}H_i^{\ominus}(T_2)$$

- ➔ Da nun jedoch die Standardreaktionsenthalpie aus dem Experiment bestimmt wurde, lässt sich dies umgekehrt nutzen, um die unbekannte Standardbildungsenthalpie der verbrannten Probensubstanz zu berechnen, da die Bildungsenthalpien aller anderen Reaktionsteilnehmer i.d.R. bekannt sind.
- ➔ **Die Verbrennungskalorimetrie ist eine gebräuchliche Methode zur Bestimmung von Standardbildungsenthalpien.**