

## 4 THERMOCHEMIE

Die Anwendung des ersten Hauptsatzes auf chemische Reaktionen wird als Thermochemie bezeichnet.

### 4.1 Reaktionswärmen

Unter der Reaktionswärme versteht man die Wärme, die bei einer chemischen Reaktion frei wird.

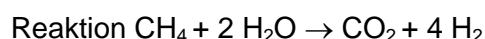
#### 4.1.1 Messung von Reaktionswärmen

Bei der Messung von Reaktionswärmen kommt es darauf an, dass die Reaktionen

- schnell (um Wärmeverlust gering zu halten)
- komplett (um Korrekturen für unreaktiertes Material zu vermeiden) und
- sauber (damit mögliche Seitenreaktionen das Ergebnis nicht verfälschen)

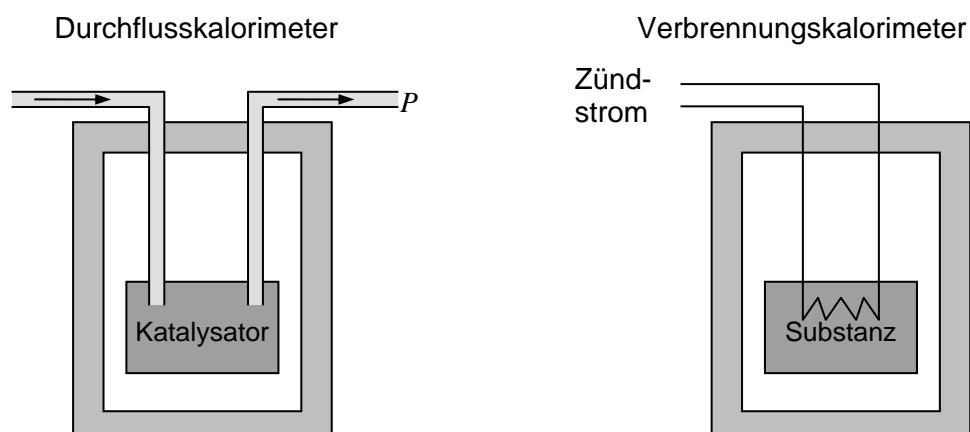
ablaufen. Nur dann kann man die Reaktionswärmen genau bestimmen. Gemessen werden Reaktionswärmen in Kalorimetern.

Beispiel: **Durchflußkalorimeter**



Bei konstantem Druck fließt eine bestimmte Menge Gas durch das Kalorimeter. Ein Katalysator initiiert die Reaktion. Dort wird die Wärme frei und fließt in die Umhüllung mit bekannter Wärmekapazität. Die Temperaturerhöhung der Umhüllung wird gemessen.

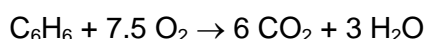
**Bei konstantem Druck entspricht die frei werdende Wärme der Enthalpiedifferenz**



$$Q|_P = -\Delta H$$

Beispiel: **Verbrennungskalorimeter**

Verbrennung flüssigen Benzols

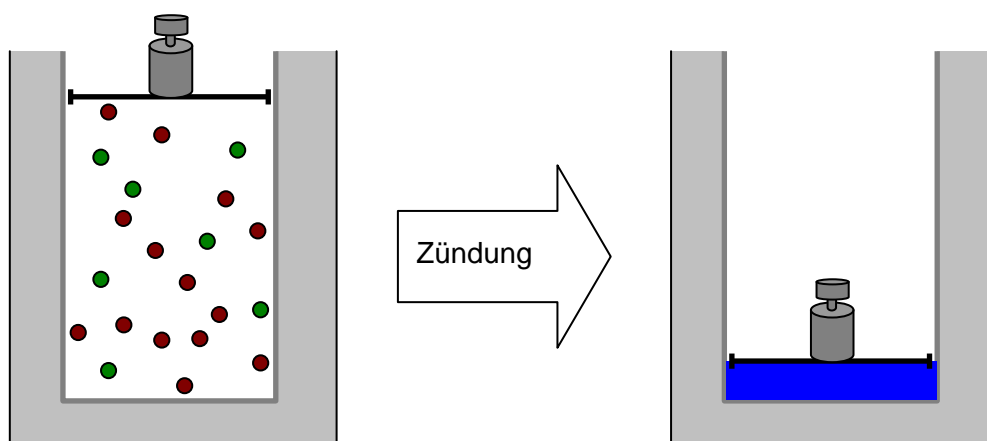
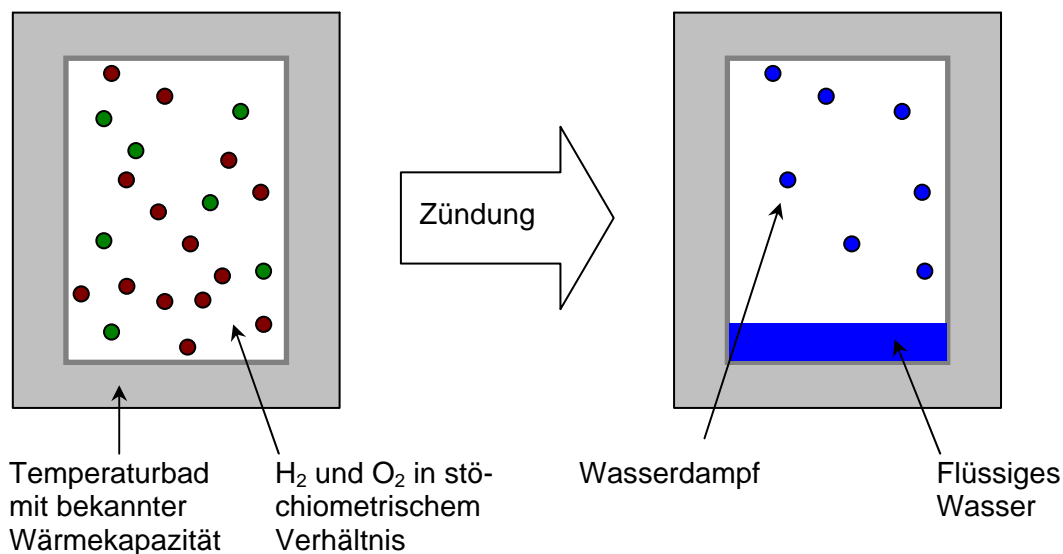


Als Reaktionsgefäß dient ein druckfester verschraubbarer Behälter. Die Reaktion wird mit einem kurzen Stromstoß initiiert. Die Reaktion erfolgt bei konstantem Volumen. Wieder mißt man die Temperaturerhöhung der Umhüllung, deren Wärmekapazität man kennen muss.

**Bei konstantem Volumen entspricht die frei werdende Wärme der Änderung der inneren Energie**

$$Q|_V = -\Delta U$$

Der Unterschied ist in der folgenden Abbildung für die Knallgasreaktion verdeutlicht.



Reaktionen bei denen Wärme frei wird ( $\Delta H$  oder  $\Delta U < 0$ ), heißen **exotherm**. Wird Wärme vom System aufgenommen, nennt man eine Reaktion **endotherm** ( $\Delta H$  oder  $\Delta U > 0$ ).

Da Reaktionen normalerweise bei konstantem Druck ablaufen, werden eher Reaktionsenthalpien angegeben.

#### 4.1.2 Beziehung zwischen $\Delta H$ und $\Delta U$

Wie kann man  $\Delta H$  in  $\Delta U$  umrechnen und umgekehrt? Ausgangspunkt:

$$H = U + PV \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

$\Delta H$  und  $\Delta U$  unterscheiden sich also um  $\Delta(PV)$ . Sind nur Festkörper und Flüssigkeiten an der Reaktion beteiligt, ist  $\Delta(PV)$  normalerweise vernachlässigbar. Bei Gasen ist der Term wichtig. Ideales Verhalten vorausgesetzt gilt

$$PV = n_g RT$$

$n_g$  ist die Zahl der Mole Gas. Sind Gase involviert gilt näherungsweise

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g \cdot RT$$

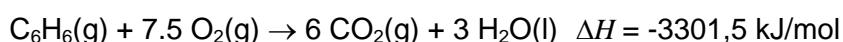
Beispiel:  $2 \text{CO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2 \text{CO}_2\text{(g)}$  bei 293 K. Im Verbrennungskalorimeter entstand bei der Umsetzung von 2 mol CO eine Wärme von 563,5 kJ. Da dies bei konstantem Volumen geschah, gilt  $\Delta U = -563,5 \text{ kJ}$ . Mit  $\Delta n_g = -1 \text{ mol}$  und  $RT = 2,44 \text{ kJ/mol}$  ist  $\Delta H = \Delta U - 2,44 \text{ kJ} = 565,9 \text{ kJ}$ . Der Beitrag des  $\Delta(PV)$  Terms ist also nicht groß.

### 4.1.3 Thermochemische Reaktionsgleichungen

Wie gibt man Reaktionswärmen an? Man schreibt zunächst die Reaktionsgleichung hin. Dabei sollte der spezielle Zustand der Substanzen (gasförmig, flüssig, fest, unterschiedliche kristalline Formen,...) spezifiziert sein. Dahinter schreibt man die Änderung von  $H$  oder  $U$ . Beispiele:



Normalerweise bezieht man sich auf die Umsetzung von 1 mol des interessierenden Stoffs. Bei der Reaktion



interessiert beispielsweise Benzol und man bezieht man sich auf 1 mol Benzol. Dazu ist es oft notwendig, den Anteil der anderen Substanzen in Brüchen anzugeben, wie  $\text{O}_2$  in bei der Verbrennung des Benzols.

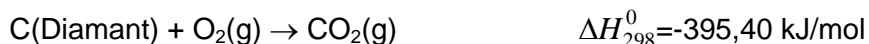
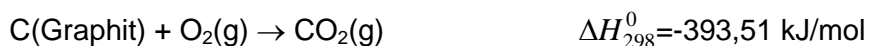
Außerdem sollten die Bedingungen ( $P$ ,  $T$ ,...) unter denen eine Reaktion abläuft angegeben werden. Falls nichts weiter spezifiziert ist bezieht man sich auf den Standard- und Normalzustand. Der **Standardzustand** ist der Zustand eines Stoffes der bei  $P=1 \text{ atm} = 101.325 \text{ Pa}$  thermodynamisch stabil ist. Beispiele: C(Graphit), He(Gas), Mg(fest),  $\text{O}_2$ (Gas). Unter **Normalzustand** versteht man den Zustand bei  $T=298 \text{ K}$ . Reaktionsenthalpien werden z.B. geschrieben als  $\Delta H_{298}^0$ , wobei „ $^0$ “ angibt, dass es um eine Reaktion bei 1 atm handelt und „ $_{298}$ “ die Temperatur in Kelvin bezeichnet.

## 4.2 Bildungsenthalpien

### 4.2.1 Indirekte Bestimmung von Bildungsenthalpien

Oft kann man eine Reaktion nicht direkt durchführen. In diesem Fall kann eine indirekte Bestimmung zum Ziel führen.

Beispiel: Die Reaktion  $\text{C(Graphit)} \rightarrow \text{C(Diamant)}$  lässt sich schwer durchführen. Daher kann  $\Delta H$  nicht direkt bestimmt werden. Man kann aber leicht folgende Verbrennungsreaktionen durchführen:



Die Reaktionsenthalpie kann ich auch schreiben als

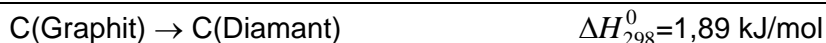
$$H_{\text{CO}_2} - H_{\text{C(Graphit)}} - H_{\text{O}_2} = -393,51 \text{ kJ/mol}$$

$$H_{\text{CO}_2} - H_{\text{C(Diamant)}} - H_{\text{O}_2} = -395,40 \text{ kJ/mol}$$

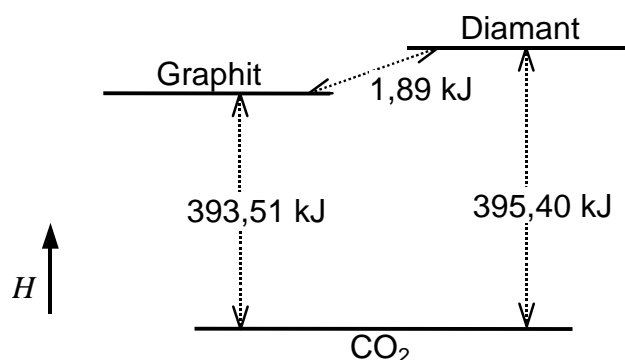
wobei deutlich wird, dass der Unterschied auf den unterschiedlichen Enthalpien von Graphit und Diamant beruht. Ziehe ich die beiden Gleichungen voneinander ab, dann erhalte ich den gesuchten Wert:

$$H_{\text{C(Diamant)}} - H_{\text{C(Graphit)}} = 1,89 \text{ kJ/mol}$$

D.h.



Die Enthalpien der Zustände kann man sich wie folgt veranschaulichen:



Warum darf man einen indirekten Weg gehen? Das geht, weil die Enthalpie eine Zustandsfunktion ist. Dass man diesen indirekt Weg gehen darf, wurde schon 1840 von Heß<sup>1</sup> beobachtet und ist als Heßscher Satz bekannt. Jetzt weiß man, dass der Heßsche Satz aus dem ersten Hauptsatz folgt.

#### 4.2.2 Die Standardbildungsenthalpie

Es gibt viele mögliche Reaktionen. Wie lassen sich Bildungsenthalpien sammeln und tabellieren? Dies gelingt über die Definition der Standardbildungsenthalpie. Dabei geht man vom Standardzustand der reinen Elemente aus. Diesem Zustand kann man eine Enthalpie zuschreiben. Man hat sich geeinigt, den reinen Elementen im Standardzustand die Enthalpie Null zu geben. Diese Freiheit habe ich für alle Elemente, da eine chemische Umwandlung von einem Element in ein anderes unmöglich ist.

Hat man die Enthalpie der Elemente festgelegt, haben alle Verbindungen eine feste, meßbare Enthalpie. Die Enthalpie, die nötig ist 1 mol der Substanz unter Standardbedingungen zu bilden, wird „Standardbildungsenthalpie“ oder „Standardbildungswärme“ genannt. Oft wird das Symbol  $\Delta H_f^0$  verwendet („f“ für *formation*).



Dies entspricht der Standardbildungsenthalpie von CO<sub>2</sub> minus den Standardbildungsenthalpien von O<sub>2</sub> und Graphit. Da die beiden letzten Null sind, ist -393,51 kJ/mol die Standardbildungsenthalpie von CO<sub>2</sub>.

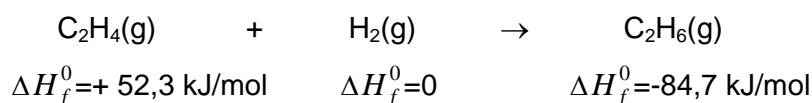
Einige Standardbildungsenthalpien in kJ/mol sind:

H(g)	NaCl(s)	MgO(cubic)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cubic)
217,9	-411,0	-601,8	52,3	-84,7	-1669,8

Mit Hilfe der Standardbildungsenthalpien lassen sich Reaktionsenthalpien voraussagen.

Beispiel:

Hydrierung von Ethylen bei 298 K



$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_6) - \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{H}_4) - \Delta H_f^0(\text{H}_2) = -137 \text{ kJ/mol}$$

<sup>1</sup> Hermann Heinrich Hess, 1802-1850, Prof. in Petersburg.

### 4.2.3 Temperaturabhängigkeit von Reaktionsenthalpien

Reaktionsenthalpien und -energien für Standardbedingungen und bei Normaltemperatur (25°C) kann man in Tabellen nachschlagen. Was, wenn man die Reaktionsenthalpie bei einer anderen Temperatur wissen möchte?

Ausgangspunkt ist die Definitionsgleichung der Reaktionsenthalpie

$$\Delta H_T^0 = H_{\text{Prod}} - H_{\text{Edukt}}$$

Differenziert man jetzt nach  $T$  bei konstantem Druck und erinnert sich an die Definition der Wärmekapazität, dann erhält man

$$\left. \frac{\partial(\Delta H_T^0)}{\partial T} \right|_P = \left. \frac{\partial H_{\text{Prod}}}{\partial T} \right|_P - \left. \frac{\partial H_{\text{Edukt}}}{\partial T} \right|_P = c_P^{\text{Prod}} - c_P^{\text{Edukt}}$$

Um die Reaktionsenthalpie bei einer bestimmten Temperatur  $T$  zu erhalten, brauche ich den Ausdruck nur von 25°C bis  $T$  integrieren und erhalte pro mol:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298K}^0 + \int_{298K}^T \left. \frac{\partial(\Delta H_T^0)}{\partial T} \right|_P \cdot dT = \Delta H_{298K}^0 + \int_{298K}^T (c_P^{\text{Prod}} - c_P^{\text{Edukt}}) \cdot dT$$

Diese Gleichung wird auch **Kirchhoffscher Satz** genannt. Kennt man die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten, kann man die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie berechnen.

Entsprechend gilt für die Reaktionsenergie

$$\Delta U_T^0 = \Delta U_{298K}^0 + \int_{298K}^T (c_V^{\text{Prod}} - c_V^{\text{Edukt}}) \cdot dT$$

Experimentell bestimmte Wärmekapazitäten lassen sich in verschiedener Form angeben. Oft gilt in guter Näherung

$$c_P = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

Werte für die Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  sind tabelliert.

**Beispiel:**  $\text{C}(\text{Graphit}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g})$

Wie groß ist die Reaktionsenthalpie pro mol bei 120°C?

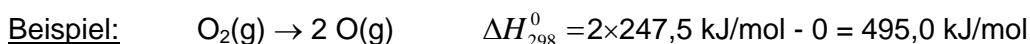
Die Reaktionsenthalpie bei 25°C entspricht in diesem Fall der Standardbildungsenthalpie, da die Ausgangssubstanzen Elemente im Standardzustand sind.  $\Delta H_f^0 = -74,85$  kJ/mol. Die Koeffizienten sind:

C(Graphit):	$a=16,86 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$b=0,00477 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$	$c=-854000 \text{ J K mol}^{-1}$
H <sub>2</sub> (g):	$a=27,28 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$b=0,00326 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$	$c= -50000 \text{ J K mol}^{-1}$
CH <sub>4</sub> (g):	$a=23,64 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$b=0,04786 \text{ J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}$	$c=-192000 \text{ J K mol}^{-1}$

$$\begin{aligned}
\Delta H_{393}^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298K}^{393K} \left[ (a_{CH_4} - a_C - 2a_{H_2}) + (b_{CH_4} - b_C - 2b_{H_2})T + \frac{c_{CH_4} - c_C - 2c_{H_2}}{T^2} \right] dT \\
&= \Delta H_{298}^0 + (a_{CH_4} - a_C - 2a_{H_2}) \cdot 120K + (b_{CH_4} - b_C - 2b_{H_2}) \cdot \frac{(393^2 - 298^2)K^2}{2} \\
&\quad - (c_{CH_4} - c_C - 2c_{H_2}) \cdot \left( \frac{1}{393K} - \frac{1}{298K} \right) \\
&= -74850 \frac{J}{mol} - 47,78 \frac{J}{Kmol} \cdot 95K + 0,03657 \frac{J}{K^2mol} \cdot 32823K^2 + 762000 \frac{JK}{mol} \cdot 0,00081 \frac{1}{K} \\
&= (-74850 - 4539 + 1200 + 62) \frac{J}{mol} = -78127 \frac{J}{mol}
\end{aligned}$$

#### 4.2.4 Bindungsenthalpien und -energien

Bei einer chemischen Reaktion werden Bindungen gebrochen und neue Bindungen entstehen. Man kann die Reaktionsenergie (und -enthalpie) als Summe der Bindungsenergien interpretieren. Es gibt chemische Reaktionen, die direkt Auskunft über die Energien von bestimmten Bindungen geben. Das sind solche Reaktionen, bei denen ein Molekül vollständig in die einzelnen Atome zerlegt wird.



495 kJ/mol kann man als die Bindungsenthalpie der Doppelbindung zwischen zwei Molen Sauerstoffatomen interpretieren.

Bindungsenthalpien und -energien sind nicht präzise bestimmbar. Die C-H-Bindung z.B. hängt auch von benachbarten Atomen ab. Entsprechend gibt es zu einer Bindung mehrere Reaktionswege. Als Bindungsenthalpie gibt man einen mittleren Wert an. Einige Bindungsenthalpien in kJ/mol sind:

H-H	436	N-H	391	F-F	158	O-H	463
H-F	563	N-F	270	Cl-Cl	243	O-O	143
H-Cl	432	N-Cl	200	Br-Br	193	O-F	212
H-Br	366	N-N	159	I-I	151		
H-I	299	N-O	175				
C-H	415	C=C	615	N=N	418	S-H	368
C-C	344	C≡C	812	N≡N	946	S-S	266
C-O	350	C=O	724				
C-Cl	325						
C-N	292						

### 4.3 Verdampfungs-, Schmelz- und Sublimationsenthalpie

#### 4.3.1 Die Verdampfungsenthalpie

Verdampfe ich 1 mol einer Substanz unter konstantem Druck, dann sagt der erste Hauptsatz: Die zugeführte Wärme ist

$$\begin{aligned}
Q &= \Delta_{vap}U + P\Delta_{vap}V \\
&= U_{Gas} - U_{Fl} + P \cdot (V_{Gas} - V_{Fl}) = H_{Gas} - H_{Fl} = \Delta_{vap}H
\end{aligned}$$

$U_{Gas}-U_{Fl}$  : Bei Verdampfung zu verrichtende Arbeit gegen die Attraktionskräfte zwischen den Molekülen. Wird auch **Verdampfungsenergie** genannt.

$P(V_{Gas}-V_{Fl})$ : Verdrängungsarbeit.

Die **Verdampfungsenthalpie**  $\Delta_{vap}H$  ist die bei konstantem Druck zur Verdampfung notwendige Wärme. Der Index „vap“ kommt vom Englischen „vaporization“.

Beispiel: Die Verdampfungsenthalpie von  $N_2$  beträgt  $\Delta_{vap}H=5,58$  kJ/mol. Wie groß ist die Verdampfungsenergie bei Normaldruck am Siedepunkt?

$$\Delta_{vap}U = \Delta_{vap}H - P \cdot (V_{Gas} - V_{Fl}) \approx \Delta_{vap}H - PV_{Gas}$$

Angenommen  $N_2(g)$  verhält sich wie ein ideales Gas  $\Rightarrow PV_{Gas} = RT_b$ , wobei  $T_b$  die Siedetemperatur (*boiling point*) ist. Unter Standardbedingungen ist  $T_b=77,3$  K. D.h.

$$\Delta_{vap}U = \Delta_{vap}H - RT_b = (5,58-0,64) \text{ kJ/mol}=4,94 \text{ kJ/mol}$$

Messen kann man die Verdampfungsenthalpie z.B. mit einem Tauchsieder. Ist  $\Delta t$  die Zeit, die ein Tauchsieder mit dem Widerstand  $R$  bei der Stromstärke  $I$  benötigt, um 1 mol zu verdampfen, dann beträgt die Verdampfungsenthalpie  $\Delta_{vap}H = I^2 \cdot R \cdot \Delta t$ .

Für viele Substanzen gilt die **Troutonsche Regel** (siehe Tabelle). Sie besagt, dass

$$\frac{\Delta_{vap}H}{T_b} \approx 85 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Bemerkung: Später wird gezeigt, dass  $\Delta_{vap}H/T_b=\Delta_{vap}S$  der Entropieänderung und damit der Änderung in der Unordnung beim Verdampfen entspricht. Die Troutonsche Regel besagt, dass sich die Entropie beim Verdampfen immer ähnlich vergrößert. Ausnahme: Wasserstoffbrückenbindungen in der Flüssigkeit, z.B. bei Wasser und Methanol, die zu einer hohen Ordnung führen.

### 4.3.2 Die Schmelzenthalpie

Beim Schmelzen geht Fernordnung verloren. Eine Nahordnung bleibt erhalten. Die Moleküle gewinnen Beweglichkeit, insbesondere können sie rotieren. Die Schmelzenthalpie  $\Delta_{fus}H$ , bzw. -energie  $\Delta_{fus}U$  ist die zum Schmelzen notwendige Wärme bei konstantem äußeren Druck bzw. Volumen. Der Index „fus“ steht für *fusion*. Da sich das Volumen beim Schmelzen meist nicht drastisch ändert sind beide Werte ähnlich.

Bei **Metallen** bleibt die Art der Bindung und damit die Kraft zwischen den Molekülen beim Schmelzen erhalten. Die Bindung wird erst beim Verdampfen gebrochen. Deshalb gilt  $\Delta_{vap}H \gg \Delta_{fus}H$ .

Bei **Valenzkristallen** geht mit dem Schmelzen die Bindung im allgemeine kaputt, daher gilt  $\Delta_{vap}H \approx \Delta_{fus}H$ . Manchmal schmelzen Valenzkristalle gar nicht, sondern sublimieren gleich. Beispiel: Graphit mit  $T_b=3800^\circ\text{C}$  wird nur unter Druck flüssig.

Ionenkristalle und Kristalle die durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden, nehmen eine Mittelstellung ein.

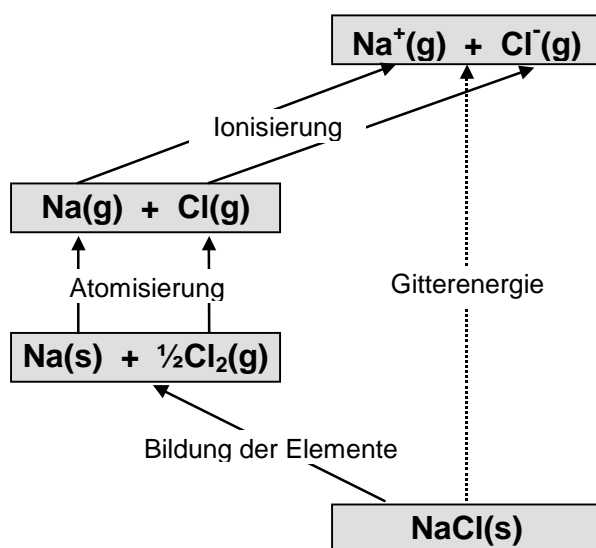
## 4.4 Die Gitterenergie von Ionenkristallen

Bei Ionenkristallen lassen sich keine Bindungsenergien für einzelne Bindungen angeben, da jedes Ion mit vielen anderen Ionen wechselwirkt. Es lässt sich aber die Bindungsenergie des Kristalls messen und mit einem einfachen Modell berechnen.

### 4.4.1 Der Born-Haber-Zyklus

Die Bindungsenergie eines Ionenkristalls lässt sich nicht direkt messen. Deshalb muß man einen indirekten Weg gehen, den Born-Haber-Zyklus.

Beispiel: NaCl. Die Gitterenergie, die nötig ist, die Ionen im Kristall auseinanderzubringen.



Indirekter Weg:

- Bildung der Elemente der beiden Komponenten im Standardzustand. Notwendige Enthalpie entspricht dem negativen der Bildungsenthalpie von NaCl

$$-\Delta H_f^0(\text{NaCl})$$

- Die Elemente im Standardzustand werden in den freien (gasförmigen) atomaren Zustand gebracht. Dazu sublimiert Na und dissoziiert Cl<sub>2</sub>. Notwendige Enthalpie:

$$\Delta_{\text{Sub}}H(\text{Na}) + \frac{1}{2}D_0 + \frac{1}{2}RT$$

$D_0$  ist die Dissoziationsenergie,  $\frac{1}{2}$ , da pro Mol Cl nur  $\frac{1}{2}$  mol Cl<sub>2</sub> dissoziieren muss. Da insgesamt  $\frac{1}{2}$  mol Gas entsteht, muss noch  $\frac{1}{2}RT$  zur Energie addiert werden.

- Um in den ionisierten Zustand zu gelangen, muss Na ein Elektron abgeben und Cl ein Elektron aufnehmen. Die dazu notwendige Energien sind das Ionisationspotential von Na,  $I$ , und die negative Elektronenaffinität von Cl,  $A$ . Die Energie entspricht der Enthalpie, da sich das Volumen nicht ändert. Die resultierende Enthalpieänderung beträgt

$$I - A$$

Die gesamte Gitterenthalpie von NaCl pro Mol beträgt also

$$\Delta H = -\Delta H_f^0(\text{NaCl}) + \Delta_{\text{Sub}}H(\text{Na}) + \frac{1}{2}D_0 + \frac{1}{2}RT + I - A$$

---

 Enthalpiebeiträge zum Born-Haber-Zyklus in kJ/mol.
 

---

	$\Delta H_f^0$	$\Delta_{Sub}H$	$\frac{1}{2}D_0 + \frac{1}{2}RT$	$I$	$A$	$\Delta H$
NaCl	-411	108	122	496	349	788
KCl	-436	89	122	419	349	717
NaBr	-376	108	97	496	325	752
KBr	-408	89	97	419	325	688

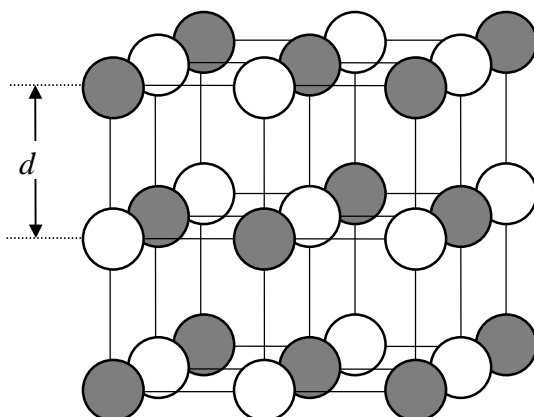
---

#### 4.4.2 Berechnung der Gitterenergie

Einfache Salzkristalle bestehen aus einer geordneten Struktur von Anionen (positiv geladen) und Kationen (negativ geladen). Die Anziehung wird dominiert von der elektrostatischen Kraft. Ist die Struktur eines Kristalls bekannt, z.B. aus Röntgenbeugungsexperimenten, so kann die Gitterenergie berechnet werden.

Beispiel: NaCl

Jedes Kation ist von sechs Anionen im Abstand  $d$  umgeben und vice versa.



Die Gesamtenergie erhält man durch Summierung der Wechselwirkungsenergien zwischen den Ionen.

Einschub:

#### Die elektrostatische Kraft

**Coulomb<sup>2</sup>-Gesetz:** Zwischen zwei elektrische Ladungen  $Q_1$  und  $Q_2$ , die einen Abstand  $r$  haben, wirkt entlang der Verbindungslinie eine Kraft

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2}$$

$\epsilon_0$  Vakuum Dielektrizitätskonstante  $8.854 \times 10^{-12} \text{ AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$   
 $\epsilon$  Dielektrizitätskonstante.  $\epsilon=1$  in Vakuum, 78 in Wasser.

Daraus erhält man die (potentielle) Energie, die notwendig ist, die beiden Ladungen von unendlichem Abstand bis zum Abstand  $r$  zusammenzubringen:

$$U = -\int_{\infty}^r F \cdot dr' = -\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \int_{\infty}^r \frac{1}{r'^2} \cdot dr' = -\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \left[ -\frac{1}{r'} \right]_{\infty}^r = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}$$

Beispiel:

---

<sup>2</sup> Charles Augustin de Coulomb, 1736-1806.

Vakuum

$Q_1 = +1e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ As}, Q_2 = -1e = -1.602 \times 10^{-19} \text{ As}, r = 10^{-9} \text{ m}$

$$F = - \frac{1.602 \cdot 10^{-19} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ A}^2 \text{ s}^2 \text{ Vm}}{4\pi \cdot 8.854 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-18} \text{ As} \cdot \text{m}^2} = 2.3 \cdot 10^{-10} \text{ N} = 0.23 \text{ nN}$$

Superpositionsprinzip: Elektrostatische Kräfte und Energien kann man addieren.

Wie groß ist die elektrostatische Energie eines Ions in NaCl, z.B. von Na<sup>+</sup>?

- 6 nächste Nachbarn:

$$Q_1 = +e, Q_2 = -e, \quad \text{Abstand } d \quad U = -6 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

- 12 übernächste Nachbarn:

$$Q_1 = +e, Q_2 = +e, \quad \text{Abstand } \sqrt{2}d \quad U = 12 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{2}d}$$

- 8 überübernächste Nachbarn:

$$Q_1 = +e, Q_2 = -e, \quad \text{Abstand } \sqrt{3}d \quad U = -8 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{3}d}$$

Usw. Die gesamte elektrostatische Energie eines Ions ist also

$$U_{el}^{ion} = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \cdot \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} \pm \dots \right) = - \frac{M \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

Die Summe in der Klammer konvergiert gegen einen bestimmten Wert. Diesen Wert, M, nennt man **Madelung-Konstante**. Die Madelung-Konstante hängt von der Struktur eines Kristalls ab, nicht aber von seiner spezifischen chemischen Zusammensetzung.

<u>Beispiele:</u>	NaCl	M = 1,7476
	CsCl	M = 1,7627
	ZnS	M = 1,6381

Die elektrostatische Energie eines Mols NaCl beträgt

$$U_{el} = -2 \cdot N_L \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \cdot M$$

- 2 da pro Mol NaCl 2 Mol Ionen
- ½ damit nicht jede Ion-Ion-Wechselwirkung doppelt gezählt wird

Allgemein ist die elektrostatische Energie von einem Mol Salz welches aus den Ionen mit den Valenzen Z<sup>+</sup> und Z<sup>-</sup> gebildet wird:

$$U_{el} = -N_L \cdot M \cdot \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

Bisher haben wir nur die anziehende Coulomb-Kraft berücksichtigt. Bei sehr kleinen Abständen stoßen sich die Atome ab. Das geschieht, wenn die Elektronenwolken der beiden Atome überlappen. Diese Abstoßung wird oft durch eine Exponentialfunktion oder durch

$$U_{rep} = \frac{c}{r^n}$$

beschrieben mit  $n=9\dots 12$ . Dabei ist  $c$  eine Konstante. Abstoßungsenergie für 1 Mol

$$U_{rep} = N_L \cdot \frac{c}{r^n}$$

Die Gesamtenergie ist die Summe aus der elektrostatischen Anziehung und der Abstoßung. Bei der Abstoßung berücksichtigt man normalerweise nur nächste Nachbarn, da die Abstoßung extrem schnell abfällt. Damit

$$U = -\frac{N_L M Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + N_L \cdot \frac{c}{r^n}$$

Der Gleichgewichtsabstand  $d$  wird sich so einstellen, dass die Gesamtenergie minimal wird, d.h.

$$\frac{dU}{dr} = 0 \Rightarrow \frac{N_L M Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 d^2} - n \cdot N_L \cdot \frac{c}{d^{n+1}} = 0 \Rightarrow c = \frac{M Z^+ Z^- e^2 d^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n}$$

Einsetzen ergibt schließlich die gesamte innere Gitterenergie:

$$U = -\frac{N_L M Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

#### 4.4.3 Vergleich berechneter und gemessener Gitterenthalpien

Möchte man die berechnete Gitterenergie mit der gemessenen Gitterenthalpie vergleichen, muss man berücksichtigen, daß 2 Mol Gas pro Mol Salz entstehen (zumindest bei symmetrischen Salzen). D.h.

$$\Delta H = \Delta U + 2RT$$

Gemessene und mit  $n=10$  berechnete Gitterenthalpien von einigen symmetrischen Salzen

	$D$	Born-Haber	Berechnet
NaCl	2,81 Å	788 kJ/mol	795 kJ/mol
KCl	3,14	717	724
LiF	2,01	1051	1038
NaJ	3,23	705	715

Die Übereinstimmung ist trotz des einfachen Modells gut. Dies zeigt, dass alle relevanten Wechselwirkungsarten berücksichtigt wurden. Die elektrostatische Energie ist bei Salzkristallen also die dominierende Anziehung. Kovalente Bindungseffekte können vernachlässigt werden.

## 4.5 Fragen und Tabellen

Wie misst man Reaktionswärmen?

Die Wärme entspricht unter bestimmten Bedingungen der Änderung einer Zustandsgröße. Welcher und unter welchen Bedingungen?

Was versteht man unter der Standardbildungsenthalpie?

Die Standardbildungsenthalpie von  $\text{CO}_2$  ist  $-393,5$  kJ/mol. Zu welcher Reaktion gehört dieser Wert?

Was ist und wie messen Sie die Gitterenergie eines Ionenkristalls?

Wie berechnet man die Gitterenergie eines Ionenkristalls? Was ist die Madelung-Konstante?

Siedetemperatur und Verdampfungswärme bei Normal und Standardzustand. Zim Vergleich mit der Troutonschen Regel ist auch der Quotient aus beiden tabelliert.

Flüssigkeit		Siedetemp. K	$\Delta_{\text{vap}}H$ kJ/mol	$\Delta_{\text{vap}}H/T_b$ J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
Helium	He	4.21	0.84	20
Stickstoff	N <sub>2</sub>	77.3	5.56	72
Methan	CH <sub>4</sub>	111.7	9.27	83
Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	184.5	14.71	80
Schwefelw.	H <sub>2</sub> S	213.5	18.8	88
Schwefeldiox.	SO <sub>2</sub>	263.1	24.92	95
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	337.8	35.27	104
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	353.2	30.76	87
Wasser	H <sub>2</sub> O	373.2	40.67	109
Blei	Pb	2023	180	89

Schmelztemperatur, Schmelzwärme, Siedetemperatur und Verdampfungswärme.

	$T_f$ K	$\Delta_{\text{fus}}H$ kcal/mol	$T_b$ K	$\Delta_{\text{vap}}H$ kcal/mol	$\Delta_{\text{vap}}H/\Delta_{\text{fus}}H$
Ar	84.0	0.28	87.5	1.56	5.5
Rb	311.7	0.53	973	17.9	34
N <sub>2</sub>	63.2	0.17	77.4	1.32	7.8
Na	370.7	0.63	1153	23.4	37
K	335.5	0.57	1033	18.9	33
Al	933	2.49	2073	69.6	28
Fe	1808	3.7	3300	84	23
Pt	2047	4.7	4600	112	24
Cu	1356	3.1	2600	72.8	23
Au	1336	3.15	2900	81.8	26
NaCl	1073	7.41	1686	40.8	5.5
NaBr	1028	6.14	1663	38.0	6.2
KCl	1049	6.41	1773	38.8	6.1
MgCl <sub>2</sub>	985	8.1	1685	32.7	4.0
H <sub>2</sub> O	273.2	1.44	393.2	5.3	3.7
Si	1693	11.1	2900	72.6	6.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2323	26	2520	116	4.5
Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	695	4.89	1639	11.9	2.4