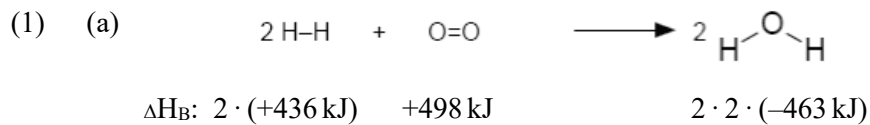


## Lösungen zu den Aufgaben auf der den Seiten 19/20



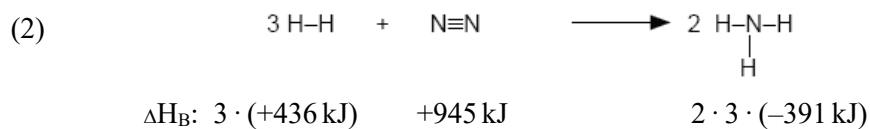
"+": Energieaufwand, um Bindungen zu trennen  
 "-": Energiefreisetzung beim Bilden neuer Bindungen

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_B (\text{Edukte}) + \sum \Delta H_B (\text{Produkte}) = -482 \text{ kJ} / 2 \text{ mol} = \underline{-241 \text{ kJ/mol H}_2\text{O} = \Delta H_R}$$

Vergleich mit Tabellenwert S. 10 bzw. Formelsammlung S. 222:  $\Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -242 \text{ kJ/mol}$  – die Bindungsenthalpien gelten für gasförmige Stoffe, deshalb dient der Wert für  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  als Referenz und nicht jener für  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ .  $\Delta H_R^0 = \Delta H_f^0$ , da Elementarstoffe als Edukte vorliegen. Die geringe Differenz ( $-241 \text{ kJ/mol}$  vs.  $-242 \text{ kJ/mol}$ ) ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei den Bindungsenthalpien bereits um auf ganze Zahlen gerundete Werte handelt.

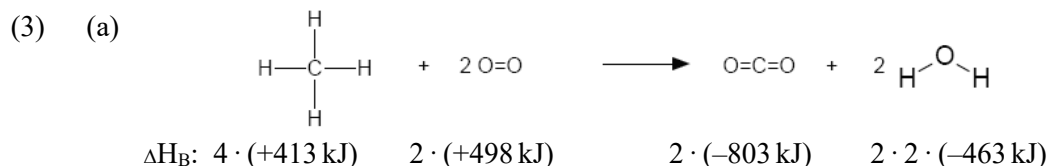
$$(b) \quad 1 \text{ mol H}_2\text{O} = 18 \text{ g} = -241 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ g} = -241 \text{ kJ} / 18 \text{ g} = \underline{13.4 \text{ kJ/g} = \Delta H}$$



$$\Delta H_R = \sum \Delta H_B (\text{Edukte}) + \sum \Delta H_B (\text{Produkte}) = -93 \text{ kJ} / 2 \text{ mol} = \underline{-47 \text{ kJ/mol NH}_3 = \Delta H_R}$$

Vergleich mit Tabellenwert:  $\Delta H_f^0 (\text{NH}_3(\text{g})) = -46 \text{ kJ/mol}$  – die Bindungsenthalpien gelten für gasförmige Stoffe. Es gilt:  $\Delta H_R^0 = \Delta H_f^0$ , da Elementarstoffe als Edukte vorliegen. Die geringe Differenz ( $-47 \text{ kJ/mol}$  vs.  $-46 \text{ kJ/mol}$ ) ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei den Bindungsenthalpien bereits um auf ganze Zahlen gerundete Werte handelt.



$$\Delta H_R = \sum \Delta H_B (\text{Edukte}) + \sum \Delta H_B (\text{Produkte}) = \underline{-810 \text{ kJ/mol CH}_4 = \Delta H_R}$$



$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 (\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{Edukte}) = -393 \text{ kJ} + 2 \cdot (-242 \text{ kJ}) + 75 \text{ kJ} = \underline{-802 \text{ kJ/mol} = \Delta H_R}$$

(c) Wenn man bei (b) die Berechnung mit flüssigem Wasser ( $\Delta H_f^0 = -286 \text{ kJ}$ ) statt mit gasförmigem Wasser durchführt, kriegt man den erwähnten Tabellenwert ( $890 \text{ kJ/mol}$ ):

$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 (\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{Edukte}) = -393 \text{ kJ} + 2 \cdot (-286 \text{ kJ}) + 75 \text{ kJ} = \underline{-890 \text{ kJ/mol} = \Delta H_R}$$

(4) (a) Die Bindungsenthalpie nimmt von H-F zu H-I ab. Das heißt, das Spalten der H-F-Bindung braucht mehr Energie als die Trennung der H-I-Bindung. Damit nimmt die Bindungsstärke von H-F zu H-I ab. Die unterschiedliche Bindungsenthalpie ist auf die unterschiedliche Polarität der Bindung zwischen den Halogenatomen und dem elektropositiveren H-Atom zurückzuführen ( $\Delta \text{EN}$  nimmt von H-F zu H-I ab).

(b) Von allen vier Molekülen ist damit HF das stabilste und energieärmste Molekül.

(5)

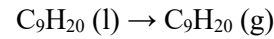
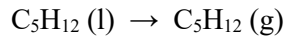


Um die Atombindungen des C-Verbands zu lösen, d.h.  $\text{C(s)} \rightarrow \text{C(g)}$  werden 717kJ/mol benötigt (vgl. Tab. S. 10)

$$\Delta H_B: 2 \cdot (+717 \text{ kJ}) \quad 2 \cdot (+436 \text{ kJ}) \quad 1/2 \cdot (+498 \text{ kJ}) \quad 4 \cdot (-413 \text{ kJ}) \quad -348 \text{ kJ} \quad -745 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_B (\text{Edukte}) + \sum \Delta H_B (\text{Produkte}) = \underline{-190 \text{ kJ/mol}} = \Delta H_f^0 \quad (\Delta H_R = \Delta H^0, \text{ da Elementarstoffe als Edukte})$$

(6) (a)



$$\Delta H_f^0: -173 \text{ kJ} \quad -146 \text{ kJ} \quad (\text{Tabelle S. 11})$$

$$-275 \text{ kJ} \quad -229 \text{ kJ} \quad (\text{Tabelle S. 11})$$

$$\Delta H_{\text{Verdampf}}^0 = \sum \Delta H_f^0 (\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{Edukte})$$

$$-146 \text{ kJ} + 173 \text{ kJ} = \underline{+27 \text{ kJ/mol}} = \Delta H_{\text{Verdampf}}^0 (\text{Pentan})$$

$$-229 \text{ kJ} + 275 \text{ kJ} = \underline{+46 \text{ kJ/mol}} = \Delta H_{\text{Verdampf}}^0 (\text{Nonan})$$

Die Verdampfungsenthalpie von Nonan ist grösser als jene von Pentan. D.h., es braucht mehr Energie, um die ZMK zwischen den Nonanmolekülen zu überwinden. Das liegt daran, dass die Nonanmoleküle länger sind als die Pentanmoleküle und somit stärkere VdW-Kräfte wirken.

(b) Bei der molaren Erstarrungsenthalpie handelt es sich um die Wärmemenge, die beim Übergang von einem Mol Teilchen von der flüssigen Phase zur festen Phase frei wird. Beispiel: Wenn flüssiges Brom abgekühlt wird, bewegen sich die Brommoleküle immer langsamer. Dadurch werden die mittleren Abstände zwischen den Brommolekülen immer kleiner. Bei  $-7^\circ\text{C}$  (= Erstarrungspunkt bzw. Schmelzpunkt) sind die Abstände so gering, dass die Moleküle sich genügend stark anziehen, sodass sie ein Gitter bilden. Wenn Teilchen sich genügend nahekommen, sodass Anziehungskräfte wirken können, dann wird Energie frei. Die Erstarrungsenthalpie hat also ein negatives Vorzeichen ( $\Delta H_{\text{Erstarr}} < 0$ ) und entspricht vom Betrag her der Schmelzenthalpie ( $\Delta H_{\text{Schm}}$ ).

(c) Bei der molaren Kristallisationsenthalpie handelt es sich um die Wärmemenge, die bei der Kristallisation von Teilchen aus einer Schmelze, einer Lösung oder Gasphase zu einem Mol Feststoff frei wird. Die Kristallisationsenthalpie hat also ein negatives Vorzeichen ( $\Delta H_{\text{Krist}} < 0$ ). Wird unter Standardbedingungen gemessen, so handelt es sich um die Standard-Kristallisationsenthalpie.

Falls Ionen direkt aus der Gasphase ein Gitter bilden, so entspricht die Kristallisationsenthalpie vom Betrag her der Gitterenergie. Bsp.: Bildung von NaCl-Kristallen aus der Gasphase von  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen im Rahmen der NaCl-Synthese aus den Elementarstoffen Natrium und Chlor (vgl. S. 18).

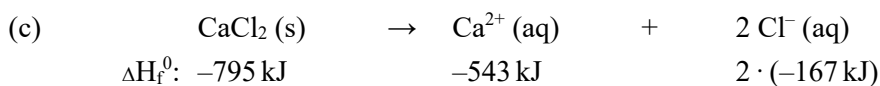
Falls Ionen aus einer (wässrigen) Lösung ein Gitter bilden, so entspricht die Kristallisationsenthalpie vom Betrag der Lösungsenthalpie (die Kristallisation aus einer Lösung ist hier der Umkehrvorgang des Lösens eines Salzes). Bsp. Bildung von NaCl-Kristallen aus einer NaCl-Lösung.

Falls Teilchen aus einer Schmelze ein Gitter bilden, so entspricht die Kristallisationsenthalpie der Erstarrungsenthalpie. Bsp.: Bildung von Eis aus flüssigem Wasser; Bildung von NaCl-Kristallen aus einer NaCl-Schmelze unterhalb  $800^\circ\text{C}$

(7) (a) Bei  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  liegen die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen im Gitter bereits als Aquakomplexe, d.h. partiell hydratisiert vor. Es können also beim Auflösen weniger  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle an die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen angelagert werden als beim wasserfreien Salz, wodurch weniger Anziehungskräfte wirksam werden können. Die Hydratationsenthalpie ist somit geringer als beim wasserfreien Calciumchlorid.

(b) Exothermes Lösen bei  $\text{CaCl}_2$ :  $|\Delta H_{\text{Hydr}}| > |\Delta H_{\text{Gitter}}|$

Endothermes Lösen bei  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :  $|\Delta H_{\text{Hydr}}| < |\Delta H_{\text{Gitter}}|$



DMK S. 222

(i) 
$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 (\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{Edukte}) = \underline{-82 \text{ kJ/mol}} = \Delta H_{\text{Loes}}$$

$$\begin{aligned}
 \text{(ii)} \quad \Delta H_{\text{Lös}} &= |\Delta H_{\text{Gitter}}(\text{CaCl}_2)| - |\Delta H_{\text{Hydr}}(\text{Ca}^{2+}) + 2 \Delta H_{\text{Hydr}}(\text{Cl}^-)| \\
 \Delta H_{\text{Lös}} &= |-2146 \text{ kJ/mol}| - |-1577 \text{ kJ/mol} + 2 \cdot (-376 \text{ kJ/mol})| \\
 \underline{\Delta H_{\text{Lös}} &= -183 \text{ kJ/mol}}
 \end{aligned}$$

DMK S. 225

(8) Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta H_f^0$ :  $-601 \text{ kJ/mol}$  (Tab. S. 10)  $\text{Mg (s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{MgO (s)}$   
 Die Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta H_f^0$  (MgO) lässt sich aus den folg. Energiegrößen berechnen:  
 Sublimationsenthalpie  $\Delta H_{\text{Subl}}(\text{Mg})$ :  $+146 \text{ kJ/mol}$  (Tab. S. 11)  $\text{Mg (s)} \rightarrow \text{Mg (g)}$   
 Bindungsenthalpie  $\Delta H_{\text{B}}(\text{O}_2)$ :  $\frac{1}{2} \cdot (+498 \text{ kJ/mol})$  (Tab. S. 12)  $\frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{O (g)}$   
 Ionisierungsenergie  $\Delta H_{\text{Ion}}(\text{Mg})$ :  $+2188 \text{ kJ/mol}$  (geg.)  $\text{Mg (g)} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \text{ (g)} + 2\text{e}^-$   
 Elektronenaffinität  $\Delta H_{\text{EA}}(\text{O})$ :  $? \text{ kJ/mol}$  (ges.)  $\text{O (g)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-} \text{ (g)}$   
 Gitterenergie  $\Delta H_{\text{Gitter}}(\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-})$ :  $-3929 \text{ kJ/mol}$  (Tab. S. 13)  $\text{Mg}^{2+} \text{ (g)} + \text{O}^{2-} \text{ (g)} \rightarrow \text{MgO (s)}$

$$\begin{aligned}
 \Delta H_f(\text{MgO (s)}) &= \Delta H_{\text{Subl}}(\text{Mg}) + \Delta H_{\text{B}}(\text{O}_2) + \Delta H_{\text{Ion}}(\text{Mg}) + \Delta H_{\text{EA}}(\text{O}) + \Delta H_{\text{Gitter}}(\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-}) \\
 -601 \text{ kJ} &= 146 \text{ kJ} + \frac{1}{2} \cdot 498 \text{ kJ} + 2188 \text{ kJ} + \Delta H_{\text{EA}}(\text{O}) - 3929 \text{ kJ} \\
 \Rightarrow \underline{\Delta H_{\text{EA}} &= +745 \text{ kJ/mol}}
 \end{aligned}$$

(9) (a)  $\text{CaCO}_3 \text{ (s)} \rightarrow \text{CaO (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$   
 $\Delta H_f^0$ :  $-1207 \text{ kJ}$   $-635 \text{ kJ}$   $-393 \text{ kJ}$  (Tab. S. 10)  
 $\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0(\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^0(\text{Edukte}) = -635 \text{ kJ} - 393 \text{ kJ} + 1207 \text{ kJ} = \underline{+179 \text{ kJ/mol} = \Delta H_R}$

(b) Bei  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaO}$  handelt es sich um Metall-Nichtmetall-Verbindungen, d.h. um Ionenverbindungen, nicht um Moleküle. Die Atome sind also nicht kovalent gebunden (Atombindung), sondern durch Ionenbindung. Die Bindungsenthalpien beziehen sich jedoch auf Atombindungen.  
 Nur die Atome im  $\text{CO}_2$ -Molekül und im Carbonat-Ion ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), einem Molekülion, sind kovalent verbunden.

(10) (a)  $\text{C}_5\text{H}_{12} \text{ (g)} + 8 \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 5 \text{CO}_2 \text{ (g)} + 6 \text{H}_2\text{O (g)}$   
 $\Delta H_f^0$ :  $-146 \text{ kJ}$   $0 \text{ kJ}$   $5 \cdot (-393 \text{ kJ})$   $6 \cdot (-242 \text{ kJ})$  (Tabelle S. 10/11)  
 $S^0$ :  $349 \text{ J/K}$   $8 \cdot 205 \text{ J/K}$   $5 \cdot 214 \text{ J/K}$   $6 \cdot 189 \text{ J/K}$  (Tabelle S. 10/11)

$$\begin{aligned}
 \Delta H_R^0 &= \sum \Delta H_f^0(\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^0(\text{Edukte}) \\
 &= 5 \cdot (-393 \text{ kJ}) + 6 \cdot (-242 \text{ kJ}) + 146 \text{ kJ} = \underline{-3271 \text{ kJ} = \Delta H_R}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta S_R^0 &= \sum S^0(\text{Produkte}) - \sum S^0(\text{Edukte}) \\
 &= 5 \cdot 214 \text{ J/K} + 6 \cdot 189 \text{ J/K} - 349 \text{ J/K} - (8 \cdot 205 \text{ J/K}) = 215 \text{ J/K} = \underline{0.215 \text{ kJ/K} = \Delta S_R^0}
 \end{aligned}$$

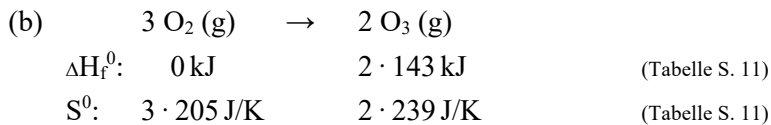
$$\begin{aligned}
 \Delta G &= \Delta H - T \cdot \Delta S \\
 &= -3271 \text{ kJ} - (298 \text{ K} \cdot 0.215 \text{ kJ/K}) = \underline{-3335 \text{ kJ} = \Delta G}
 \end{aligned}$$

Da  $\Delta G < 0$  ist, läuft die Verbrennung von Pentan bei Zimmertemperatur respektive bei Standardbedingungen exergonisch und damit freiwillig ab.

Um beurteilen zu können, ab welcher Temperatur die Reaktion nicht mehr freiwillig verläuft, muss man  $\Delta G = 0$  setzen:

$$\begin{aligned}
 \Delta G = 0 &= \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \Rightarrow \quad \Delta H / \Delta S = T \\
 &= -3271 \text{ kJ} / 0.215 \text{ kJ/K} = -15'214 \text{ K} = T \text{ (nicht definiert)}
 \end{aligned}$$

So tiefe Temperaturen sind nicht möglich respektive nicht definiert (der absolute Nullpunkt liegt bei 0 K). D.h., die Reaktion verläuft immer exergonisch.



$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 (\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{Edukte}) = 2 \cdot 143 \text{ kJ} - 0 \text{ kJ} = \underline{286 \text{ kJ}} = \Delta H_R$$

$$\Delta S_R^0 = \sum S^0 (\text{Produkte}) - \sum S^0 (\text{Edukte}) = 2 \cdot 239 \text{ J/K} - 3 \cdot 205 \text{ J/K} = -137 \text{ J/K} = \underline{-0.137 \text{ kJ/K}} = \Delta S_R^0$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 286 \text{ kJ} + (298 \text{ K} \cdot 0.137 \text{ kJ/K}) = \underline{327 \text{ kJ}} = \Delta G$$

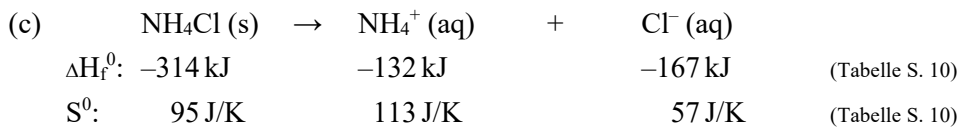
Da  $\Delta G > 0$  ist, verläuft die Bildung von Ozon bei Zimmertemperatur respektive bei Standardbedingungen endergonisch und damit nicht freiwillig.

Da die Reaktionsgleichung sich auf die Bildung von Ozon aus dem Elementarstoff  $\text{O}_2$  bezieht, handelt es sich beim errechneten  $\Delta G$  um die Standard-Bildungs-Gibbs-Energie, welche tabelliert ist (vgl. S. 11). Berücksichtigt man, dass der oben berechnete  $\Delta G$ -Wert sich auf die Bildung von 2 mol Ozon bezieht und dividiert diesen Wert somit durch 2, so erhält man den Tabellenwert ( $\Delta G_f^0 = 163 \text{ kJ/mol}$ ). Man hätte also für  $\Delta G$  den Wert auch direkt aus dem Tabellenwerk (S. 11) entnehmen können.

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T \cdot \Delta S \Rightarrow \Delta H / \Delta S = T$$

$$286 \text{ kJ} / -0.137 \text{ kJ/K} = -2088 \text{ K} = T \text{ (nicht definiert)}$$

Immer wenn der Term  $\Delta H / \Delta S$  negativ wird, sind wir ausserhalb des Definitionsbereichs (es gibt keine negativen Temperaturen). D.h., die Reaktion verläuft immer endergonisch.



$$\Delta H_R^0 = \sum \Delta H_f^0 (\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^0 (\text{Edukte}) = \underline{+15 \text{ kJ}} = \Delta H_R$$

$$\Delta S_R^0 = \sum S^0 (\text{Produkte}) - \sum S^0 (\text{Edukte}) = 75 \text{ J/K} = \underline{0.075 \text{ kJ/K}} = \Delta S_R^0$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = 15 \text{ kJ} - (298 \text{ K} \cdot 0.075 \text{ kJ/K}) = \underline{-7 \text{ kJ}} = \Delta G$$

Da  $\Delta G < 0$  ist, löst sich Ammoniumchlorid bei Zimmertemperatur respektive bei Standardbedingungen exergonisch und damit freiwillig in Wasser.

$$\Delta G = 0 = \Delta H - T \cdot \Delta S \Rightarrow \Delta H / \Delta S = T$$

$$15 \text{ kJ} / 0.075 \text{ kJ/K} = 200 \text{ K} = -73 \text{ }^\circ\text{C} = T$$

D.h., die Reaktion verläuft exergonisch, solange  $T > -73 \text{ }^\circ\text{C}$ . Das endotherme Lösen von Ammoniumchlorid funktioniert nur bis zu einer Temperatur von  $-73 \text{ }^\circ\text{C}$  – solange dominiert die Entropiezunahme (Ionen lösen sich aus einem Gitter und verteilen sich in Wasser) über die Enthalpieabnahme (endothermes Lösen bedeutet, dass die Gitterenergie grösser als die Hydratationsenergie ist).

Für exergonische endotherme Reaktionen gilt:  $T > \Delta H / \Delta S$

Für exergonische exotherme Reaktionen gilt:  $T < \Delta H / \Delta S$