

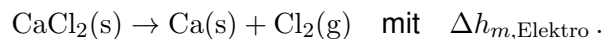
#### Aufgabe 4 F19 Teile A und B (13 + 19 Punkte)

A) Die Gitterenergie<sup>1)</sup> von Ionenkristallen, wie beispielsweise Calcium(II)chlorid  $\text{CaCl}_2$ , ist diejenige Energie, die theoretisch frei wird, wenn sich die Ionen aus unendlicher Entfernung (Gaszustand) zum Kristallgitter zusammenfinden. Diese Gitterenergie ist nicht direkt messbar.

Born und Haber haben deshalb zur Bestimmung der Gitterenergie einen isobaren Kreisprozess ersonnen, in dem die Gitterenergie als Prozessschritt auftaucht, wobei alle anderen Prozessschritte bekannte Reaktionsenthalpien, die entweder mess- oder berechenbar sind, besitzen. Im Folgenden steht (s) für Feststoff (solid) und (g) für gasförmig (gaseous).

Die Reaktionsenthalpien der Teilschritte des Born-Haber-Kreisprozesses beim Beispiel  $\text{CaCl}_2$  sind:

1. die gemessene Enthalpie  $\Delta h_{m,\text{Elektro}}$  der Schmelzflusselektrolyse zur Bestimmung der Enthalpie der Reaktion



und

2. die Sublimationenthalpie  $\Delta h_{m,\text{Subl}}$  beim Übergang festen Calciums  $\text{Ca}(\text{s})$  zum gasförmigen  $\text{Ca}(\text{g})$ ,
3. die Ionisationsenthalpie  $\Delta h_{m,\text{Ca}^{2+}}$  der zweifachen Ionisation des Ca-Atoms,
4. die Dissoziationsenthalpie  $\Delta h_{m,\text{Diss}}$  des  $\text{Cl}_2(\text{g})$ -Moleküls in  $\text{Cl}(\text{g})$ -Atome,
5. die Ionisationsenthalpie  $\Delta h_{m,\text{Cl}^-}$  der Reduktion des  $\text{Cl}(\text{g})$ -Atoms,
6. die gesuchte Gitterenthalpie  $\Delta h_{m,\text{Gitter}}$  zur Vereinigung der gasförmigen Ionen zum Festkörper  $\text{CaCl}_2(\text{s})$

Geg.:  $h_{m,\text{Ca}(\text{s})}$ ,  $h_{m,\text{Cl}(\text{g})}$ ,  $\Delta h_{m,\text{Subl}}$ ,  $\Delta h_{m,\text{Ca}^{2+}}$ ,  $\Delta h_{m,\text{Diss}}$ ,  $\Delta h_{m,\text{Cl}^-}$ ,  $\Delta h_{m,\text{Elektro}}$

Ges.:

Enthalpieniveaus | Enthalpiedifferenzen

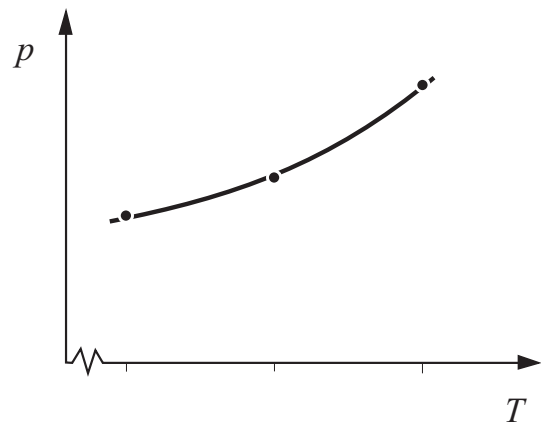
$h_m$  ↑

- a) Wie groß ist die molare Bildungsenthalpie  $h_{m,\text{CaCl}_2(\text{s})}$  von Calcium(II)chlorid  $\text{CaCl}_2$ ?
- b) Stellen Sie ein Reaktionsschema für die jeweiligen Prozessschritte des Born-Haber-Kreisprozesses für  $\text{CaCl}_2(\text{s})$  auf und geben Sie für jede Reaktion die Reaktionsenthalpie an!  
Hinweis: Zu- oder abgegebene Elektronen werden üblicherweise mit  $e^-$  in den Reaktionsgleichungen bezeichnet.
- c) Stellen Sie die Enthalpie-Niveaus des Born-Haber-Kreisprozesses bezogen auf die vorgegebene  $h_m$ -Achse qualitativ dar! Bezeichnen Sie die Enthalpie-Niveaus links der Achse und tragen sie die Enthalpiedifferenzen der Prozessschritte rechts der Achse im Diagramm ein!  
Empfehlung: Nehmen Sie für eine übersichtliche Darstellung an, dass bis auf die Gitterenergie alle genannten Enthalpiedifferenzen positiv sind!
- d) Leiten Sie daraus eine Enthalpiebilanz zur Berechnung der molaren Gitterenthalpie kristallinen  $\text{CaCl}_2(\text{s})$  ab!  
Auf welcher Idee beruht Ihre Bilanz?

<sup>1)</sup>Im isobaren Fall besser mit Gitterenthalpie bezeichnet.

B) Manche Gase dissoziieren bei hohen Temperaturen, zum Beispiel Jod  $I_2$ . Die Gasphase enthält dann  $I_2$  und  $I$ . Die Gleichgewichtskonstante der Dissoziationsreaktion und die molare Reaktionsenthalpie können durch Druckmessung  $p(T)$  bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden. Dazu wird eine vorgegebene Anfangsmenge  $n_{I_2,0}$  an Jod in eine Messzelle mit Volumen  $V_M$  eingefüllt und auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Der gemessene Druckverlauf lt. nebenstehendem Diagramm soll durch die Funktion

$$p = p_0 (1 + aT) \quad \text{mit} \quad p_0 = \frac{n_{I_2,0} \mathcal{R} T}{V_M}$$



angenähert werden können.

Zur Bestimmung der molaren Reaktionsenthalpie steht ferner die Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta_r g_m}{T} \right) \right)_p = - \frac{\Delta_r h_m}{T^2}$$

zur Verfügung.

Annahme: Die Stoffe sollen sich wie ideale Gase verhalten.

Geg.:  $\mathcal{R}$ ,  $p^\circ$ ,  $n_{I_2,0}$ ,  $n_{I,0} = 0$ ,  $V_M$ ,  $p = p_0 (1 + aT)$  mit  $p_0 = \frac{n_{I_2,0} \mathcal{R} T}{V_M}$  und konstantem Parameter  $a$

Ges.:

a) Geben Sie die Stoffmengen  $n_{I_2}$  und  $n_I$  in der Messzelle als Funktion des Dissoziationsgrades

$$\alpha = \frac{\Delta n_{I_2}}{n_{I_2,0}} > 0 \quad \text{mit} \quad \Delta n_{I_2} = n_{I_2,0} - n_{I_2}$$

an!

b) Bestimmen Sie den Druck in der Messzelle vom Volumen  $V_M$  als Funktion des Dissoziationsgrades und der Temperatur  $T$ !

c) Wie ist der Parameter  $a$  in der Funktion  $p = p_0 (1 + aT)$  mit dem Dissoziationsgrad verknüpft und wofür steht der Parameter  $p_0$ ?

d) Bestimmen Sie die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  als Funktion des Dissoziationsgrades!

e) Wie wirkt sich eine Erhöhung der Ausgangsstoffmenge  $n_{I_2,0}$  auf die Dissoziation aus? Begründung!

f) Geben Sie mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung den funktionalen Zusammenhang zwischen molarer Reaktionsenthalpie  $\Delta_r h_m^{\circ}$  und der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten an!

g) Wie errechnet sich mit den bisherigen Ergebnissen die molare Reaktionsentropie  $\Delta_r s_m^{\circ}$  der Dissoziationsreaktion als Funktion von  $K_p(T)$  und  $T$ ?

h) Verifizieren Sie die Gibbs-Helmholtz-Gleichung in der Form

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{g_m}{T} \right) \right)_p = - \frac{h_m}{T^2} !$$

Hinweis: Differenzieren Sie in einem ersten Schritt die partielle Ableitung aus und ersetzen Sie dann die verbleibenden Terme mit bekannten Beziehungen.