

Kapitel 20: Physikalische Chemie I - Grundlagen der Thermodynamik und des Energieumsatzes



Beim Schmelzen des Eises vergrößert sich die Entropie des Systems

Freies Lehrbuch der anorganischen Chemie von H. Hoffmeister und C. Ziegler
(unter GNU Free Documentation License, Version 1.2 (GPL)).

Die jeweils aktuellste Fassung finden Sie unter: <https://hoffmeister.it/index.php/chemiebuch-anorganik>

Inhalt

Kapitel 20: Physikalische Chemie I - Grundlagen der Thermodynamik und des Energieumsatzes.....	1
Inhalt.....	2
Erinnerung - was ist eine chemische Reaktion?.....	3
Der Kennzeichen einer chemischen Reaktion:.....	3
Beispiel: Fällungsreaktion von AgCl:.....	3
Physikalische Chemie.....	4
Gasgesetze der Thermodynamik.....	5
Gasgesetz von R. Boyle & E. Mariotte.....	5
Gasgesetz von Gay-Lusac.....	5
Gasgesetz von Avogadro.....	5
=> das allgemeine Gasgesetz: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$	5
Energie, Enthalpie, Entropie.....	6
a) Energieformen.....	6
Energiewandlung.....	6
Die „Triebkraft“ chemischer Reaktionen.....	7
Man unterscheidet drei Arten chemischer Systeme:.....	7
Die innere Energie (U).....	8
Ein Vergleich zur Erklärung: 3 Möglichkeiten einen Felsblock zu Tal zu bringen:.....	8
1. Hauptsatz der Thermodynamik:.....	9
Enthalpie (H).....	10
Energiebeteiligung bei chemischen Reaktionen - das Energiediagramm.....	11
a) Energiediagramm (exotherme Reaktion).....	11
b) Energiediagramm (endotherme Reaktion).....	11
Entropie S - ein Maß für die Unordnung von Teilchen.....	13
Unordnung; Entropie (Standard- und Reaktionsentropie):.....	13
Konsequenzen:.....	14
Die freie Enthalpie G (= Gibbs'sche Energie).....	15
Beispiele für das Zusammenspiel von ΔH und ΔS :.....	15
Reaktionskinetik: Mathematische Betrachtungen.....	17
Änderung der freien Enthalpie beim Ablauf von Gleichgewichtsreaktionen:.....	17
Vorhersagen über spontan ablaufende Reaktionen.....	18
Berechnung von ΔH und ΔS	18
Vorhersage.....	18
Energetische Betrachtung der Verbrennung von Glucose.....	19
Die Oxidation der Glucose:.....	19
Energetische Kopplung in der Natur.....	20
Strukturelle Gründe für das hohe Gruppenübertragungspotential des ATP:.....	20
Wiederholungsaufgaben zum Thema „Reaktionskinetik“.....	21
Anhang: Standardbildungsenthalpien.....	22

Erinnerung - was ist eine chemische Reaktion?**Zu Beginn etwas rotes Feuer:**

V: Kaliumchlorat, Zucker und Strontiumnitrat werden vermischt und mit etwas Schwefelsäure zur Reaktion gebracht.

B: rote Stichflamme.

S: Spontan ablaufende Reaktion.

Was sind die Grundlagen einer chemischen Reaktion?**Der Kennzeichen einer chemischen Reaktion:**

Definition Mittelstufenunterricht:

„Bei chemischen Reaktionen finden eine Stoffumwandlung und eine Energieumwandlung statt“.

Definition Oberstufe:

Chemische Reaktionen erkennt man z.B. durch:

- Elektronenübertragung** (=> Redoxreaktionen, Elektrolysen)
- Protonenübertragung** (=> Protolyse, Säure-Base-Reaktion)
- Spaltung von Stoffen** (Cracken, Explosion z.B. TNT)
- Umlagerung von Gitterbausteinen** (z.B. monokliner - rhombischer Schwefel / Graphit - Diamant)

Beispiel: Fällungsreaktion von AgCl:

Bisher fand im Chemieunterricht vor allem eine Untersuchung der beteiligten Stoffe und der beteiligten Energie statt. Aber man kann eine Reaktion auch unter weiteren Aspekten betrachten.

In Zukunft werden Reaktionsgeschwindigkeiten ebenfalls beobachtet und analysiert.

Schnelle Reaktionen: Knallgasprobe, Ausfällung von AgCl

Langsame Reaktionen: Rosten von Eisen, alkoholische Gärung, Assimilation grüner Pflanzen

Physikalische Chemie

Bisher hat sich der Chemieunterricht immer sehr viel mit den Stoffumwandlungen auseinandergesetzt. Energetische Betrachtungen wurden z.B. bei Verbrennungen gemacht.

Um nun bei chemischen Reaktionen genauer hinzuschauen und vor allem, um ein tieferes Verständnis zu erlangen, muss man energetische Aspekte nun genauer verstehen.

Diese Art der Chemie wird physikalische Chemie genannt. Sie ist die dritte Teildisziplin neben der anorganischen und organischen Chemie.

Die „physikalische Chemie“ beschäftigt sich mit Thermodynamik, Reaktionsgeschwindigkeit, Volumenarbeit, Aggregatzuständen und mit Lösungen und Lösungsvorgängen. Der gemeinsame Punkt all dieser Themen ist „Energie“.

Gasgesetze der Thermodynamik

Gasgesetz von R. Boyle & E. Mariotte

R. Boyle & E. Mariotte entdeckten unabhängig voneinander die allgemeinen Gasgesetze:

$$V \sim 1/p$$

$$\Rightarrow p \cdot V = \text{konstant}$$

Gasgesetz von Gay-Lusac

Durch Einführung der absoluten Temperaturskala in Kelvin wurde damit folgende Aussage möglich (Gesetz von Gay-Lusac):

$$V \sim T$$

$$\Rightarrow V/T = \text{konstant}$$

$$\Rightarrow p \cdot V / T = \text{konstant}$$

Gasgesetz von Avogadro

Durch Avogadro wurde die Stoffmenge eingeführt und er bestimmte, dass bei verschiedenen Gasen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in gleichen Gasvolumina logischerweise auch die Stoffmenge gleich sein muss:

$$p \cdot V / T = n \cdot \text{Konstante}$$

Diese Konstante wurde als allgemeine Gaskonstante bestimmt (R):

Sie beträgt: $R = 8,314 \text{ J/k}\cdot\text{mol}$

\Rightarrow das allgemeine Gasgesetz: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$

Das allgemeine Gasgesetz gilt streng genommen nur für ideale Gase. Für reale Gase erhält man v.a. bei hohen Drücken stark abweichende Werte. Für Rechnungen in der Schule ist aber immer von idealen Gasen auszugehen!

Energie, Enthalpie, Entropie

a) Energieformen

Energie ist eine physikalische Größe mit der SI-Einheit Joule [J]. In geschlossenen Systemen ist sie unveränderlich (Energieerhaltungssatz)

Eine verbreitete (und veraltete) Definition: **Fähigkeit eines Systems, Arbeit zu verrichten.**

Man kann die Energie in sechs verschiedenen Energieformen einteilen:

1. Mechanische Energie (=Summe von kinetischer und potenzieller Energie)

- Kinetische Energie (=Bewegungsenergie) - $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} mv^2$
- Potentielle Energie (=Lageenergie)
- Schwingungsenergie (Schwingungen sind ein periodischer Wechsel zwischen zwei Energieformen. z.B. Pendel potentielle Energie wechselt bei maximaler Auslenkung mit der gleich großen kinetischen Energie während des Durchgangs durch die Ruhelage ab.)
- Elastische Energie (bei elastisch deformierbaren Körpern)
- Schallenergie
- Wellenenergie (z. B. Wasserwellen, Stoßwellen und elektromagnetische Wellen)

2. Elektrische und magnetische Energie

- Elektrische Energie
- Magnetische Energie

3. Bindungsenergie

- Chemische Energie (=Energie, welche in chemischen Bindungen zwischen Atomen bzw. Molekülen enthalten ist). Exotherme Reaktionen setzen diese zum Teil frei.
- Kernenergie

4. Thermische Energie

Die thermische Energie ist in der ungeordneten Eigenbewegung der Atome bzw. Moleküle eines Stoffes gespeichert. Achtung: Der thermodynamische Begriff der „Wärme“ (Q) hat nichts mit der umgangssprachlichen Wärme/ Kälte zu tun. Vielmehr beschreibt er die über eine Systemgrenze hinweg transportierte thermische Energie (bzw. Wärmemenge).

5. Innere Energie

Die Summe aus thermischer Energie, Schwingungsenergie im Körper und Bindungsenergie bezeichnet man als Innere Energie.

6. Masse

Nach Einsteins spezieller Relativitätstheorie gilt für ein ruhendes Teilchen: $E = mc^2$

Energiewandlung

Energie kann nicht erzeugt oder verbraucht werden! Dies ist nach dem Energieerhaltungssatz unmöglich. Sie kann aber in unterschiedliche Erscheinungsformen umgewandelt werden.

So wandelt Bremsen beim Fahrrad die kinetische Energie in Wärmeenergie um. Eine Glühlampe wandelt elektrische Energie in Licht und Wärmeenergie um.

Es gibt aber Grenzen der Wandlung. Die Entropie ist ein Maß für die Wandlung der in einem geschlossenen System enthaltenen Energie. Solange sich die Entropie nicht (oder wenig ändert) sind Wandlungen leicht möglich.

Zusatzinformationen:

<https://de.wikipedia.org/wiki/Energiewandlung>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Portal:Energie>

<https://de.wikipedia.org/wiki/Energie>

Die „Triebkraft“ chemischer Reaktionen

Arten chemischer Systeme

Jede chemische Reaktion umfasst **Stoffumsatz** und **Energieumsatz**. Stoffaustausch ohne Energieaustausch ist nicht möglich! Die Energie kann dabei in unterschiedlichen Formen auftreten:

Wärmeenergie, Lichtenergie, elektrische Energie, mechanische Energie, innere Energie

Es werden immer nur Veränderungen in einem räumlich begrenzten Gebiet, dem System, betrachtet.

System: betrachteter Teil des „Universums“ (= Reaktionsraum)

Umgebung: Rest des „Universums“

Man unterscheidet drei Arten chemischer Systeme:

Art des chemischen Systems	Beziehung zur Umgebung	Beispiele
offenes System	Stoff- und Energieaustausch mit der Umgebung	Reaktion im offenen Gefäß (z.B. Verbrennung) Reaktion in einem Reaktionsraum bei ständigem Stoffdurchsatz (z.B. Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch) z.B.: Auto, Lebewesen
geschlossenes System	Energieaustausch mit der Umgebung, aber kein Stoffaustausch	Reaktion im offenen Gefäß, wenn bei den herrschenden Bedingungen kein Stoff entweicht (z.B. Salz in Wasser auflösen) Durchführung einer Reaktion im fest verschlossenen Raum (z.B. Verschiebung des Gleichgewichts von NO_2 und N_2O_4 im zugeschmolzenen Reagenzglas durch Erwärmen bzw. Abkühlen) z.B.: Weltraumkapsel
abgeschlossenes System = isoliertes System	weder Energie- noch Stoffaustausch mit der Umgebung	Durchführung einer Reaktion in einem Gefäß mit wärmeisolierenden Wänden (z.B. Auflösen eines Salzes in Wasser in einem Dewargefäß ohne Bildung gasförmiger Stoffe) z.B.: Universum

Die innere Energie (U)

Die Summe aller Energien eines abgeschlossenen Systems bezeichnet man allgemein als innere Energie U. Der absolute Wert der inneren Energie lässt sich nicht bestimmen, da sich die innere Energie aus verschiedenen Energieformen zusammensetzt, deren Werte nur schwer festzustellen sind.

Der Zustand eines Systems hingegen lässt sich durch verschiedene Zustandsgrößen beschreiben: z.B.: p, V, T, c, U

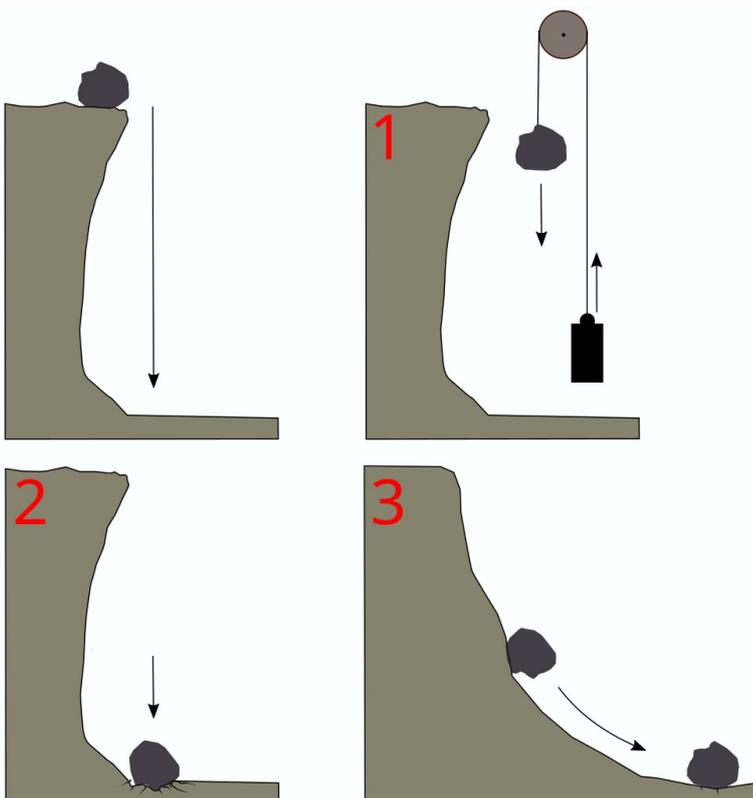
Größen, die nur vom Endzustand eines Teilchensystems abhängen, also nicht vom Weg, auf dem dieser Zustand erreicht wurde, heißen Zustandsgrößen.

Aufgaben:

1. Was passiert mit der inneren Energie eines Systems bei einer Reaktion?
2. Anfangs und Endzustand einer Reaktion sind verschieden. Was heißt das für die innere Energie?
3. Gibt es verschiedene Wege den Endzustand zu erreichen?

Ein Vergleich zur Erklärung: 3 Möglichkeiten einen Felsblock zu Tal zu bringen:

1. **Rolle:** Ein anderer, gleich großer Steinblock oder ein Gegengewicht wird gehoben, Arbeit wird geleistet, kaum Wärme entwickelt oder verbraucht.
2. **Zu Tal werfen:** weniger oder gar keine Arbeit wird geleistet, aber Wärmeentwicklung, starke mechanische Verformung des Bodens.
3. **Gleitbahn:** weniger oder gar keine Arbeit wird geleistet, aber Wärmeentwicklung durch Reibung und geringe mechanische Verformung des Bodens



Beliebig viele unterschiedliche Wege sind denkbar.

=> unterschiedliche Arbeitsleistung und Wärmefreisetzung

=> Unterschiede im Wärmeaustausch und in der geleisteten Arbeit

Veränderung der inneren Energie eines Systems:

- durch Wärmeaustausch mit der Umgebung
- wenn es Arbeit an der Umgebung verrichtet (bzw. umgekehrt)

1. Hauptsatz der Thermodynamik:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

Im abgeschlossenen System gilt: $\Delta U = 0$

U = Innere Energie (eine Zustandsgröße). Es sind keine absoluten Werte messbar (das ist auch nicht notwendig, da Chemiker sich nur für Energieänderungen interessieren. Der Bezugspunkt ist folglich willkürlich).

d.h. Energie kann weder erzeugt noch vernichtet werden.
(=> Ausschluss eines Perpetuum mobile)

Enthalpie (H)

V: Zn wird mit HCl zur Reaktion gebracht. Das entstehende Gas wird damit in einem Kolbenprober aufgefangen.

B: Gasentwicklung => Druck => Volumenarbeit

S: Volumenarbeit (bei $p = \text{konstant}$):

$$(1) \Delta W = - p \cdot \Delta V$$

Die Summe der einem System von außen zugeführten Wärme ΔQ und der an ihm verrichteten Arbeit ΔW ist gleich der Zunahme der inneren Energie:

$$(2) \Delta U = \Delta Q + \Delta W \text{ (erster Hauptsatz der Thermodynamik)}$$

aus (1) und (2) folgt:

$$\Rightarrow \Delta U = \Delta Q - p \cdot \Delta V$$

$$\Leftrightarrow \Delta Q = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

$$\Rightarrow \text{Enthalpie: } \Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

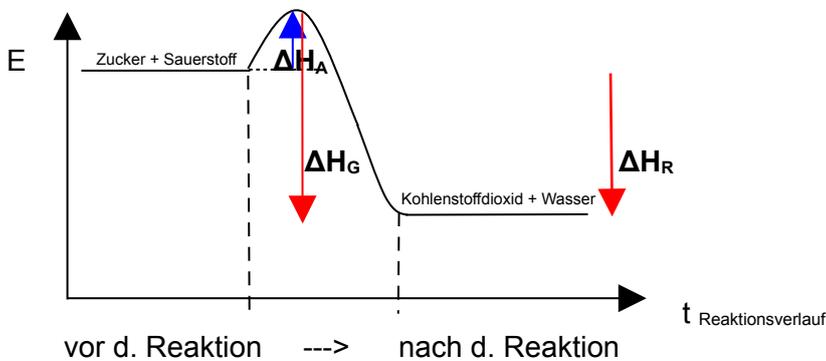
Die Enthalpie H (früher auch Wärmehalt) eines thermodynamischen Systems ist die Summe aus der inneren Energie U des Systems und dem Produkt aus Druck p und Volumen V des Systems.

Die Reaktionswärme bei konstantem Druck heißt Enthalpie.

Energiebeteiligung bei chemischen Reaktionen - das Energiediagramm

Bei jeder chemischen Reaktion spielt die Umwandlung von Energie eine Rolle. Entweder wird Energie freigesetzt, die z.B. vorher in den Ausgangsstoffen enthalten war, oder Energie wird zum Ablauf der Reaktion benötigt und somit dem System entzogen.

a) Energiediagramm (exotherme Reaktion)



Aktivierungsenthalpie (ΔH_A), Energie, welche notwendig zum Auslösen der Reaktion ist.

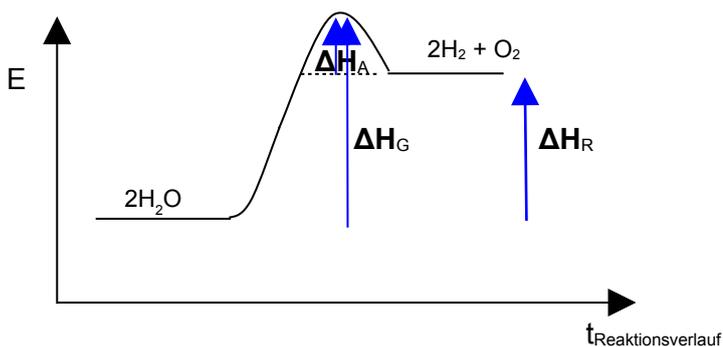
Reaktionsenthalpie (ΔH_R), Energieüberschuss, der bei exothermen Reaktionen frei wird.

Gesamt freiwerdende Energie (ΔH_G)

Chemische Reaktionen, die unter Energieabgabe ablaufen, heißen **exotherme** Reaktionen. Die freiwerdende Energie kann dabei als Wärme, Licht oder in anderen Formen freigesetzt werden. Sie wird auch als Reaktionsenthalpie (ΔH) bezeichnet.

$\Delta H_R < 0 \Rightarrow$ Produkte energieärmer als Edukte

b) Energiediagramm (endotherme Reaktion)



Chemische Reaktionen, bei denen ständig Energie zugeführt werden muss, damit sie überhaupt ablaufen, nennt man **endotherme** Reaktionen.

$\Delta H_R > 0 \Rightarrow$ Produkte energiereicher als Edukte

Vorsicht: übliche Vorstellung: Prinzip des Energieminimums

Chemische Reaktionen laufen dann freiwillig ab, wenn dabei Enthalpie frei wird.

V: Ammoniumthiocyanat + Bariumhydroxid mischen

B: Temperatur sinkt von 20°C auf -15°C ab

S: Reaktion ist endotherm, läuft aber trotzdem freiwillig ab. Es liegt also ein Widerspruch zur üblichen Vorstellung vor!



Überlege: Müsste bei einer Katalyse nicht der E_A Berg kleiner sein, da die Reaktion schneller läuft?

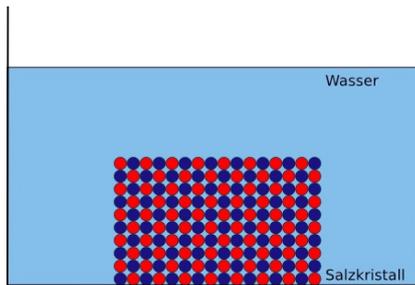
Entropie S - ein Maß für die Unordnung von Teilchen

Unordnung: Entropie (Standard- und Reaktionsentropie):

1850 führte Rudolf Clausius eine neue thermodynamische Größe ein, welche dieses Problem erklären konnte. Diese Größe beschreibt den Unordnungszustand eines chemischen Systems. Er nannte diese Größe „Entropie“ (S) [griechisch: en tropos = im Wechsel].

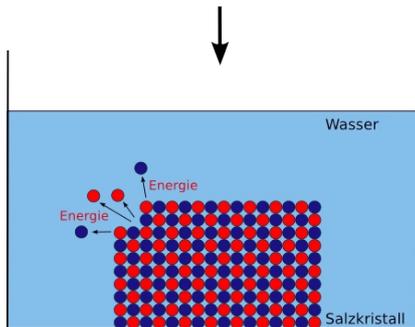
Er definierte: Liegt in einem System eine große Unordnung der Teilchen vor (z.B. bei gasförmigen Systemen), dann ist der Zahlenwert der Entropie groß!

Geordnete Systeme, z.B. Reaktionen, bei denen Feststoffe (z.B. Ionengitter) entstehen, haben eine geringe Entropie.



Der Lösungsvorgang eines Natriumchlorid-Salzkrystals in Wasser kann die Entropie veranschaulichen: Der NaCl-Salzkrystal hat als Feststoff einen sehr hohen Ordnungsgrad, die Ionen (Na^+ und Cl^-) liegen im Ionengitter abwechselnd angeordnet vor.

Gelangt der Kristall in ein mit Wasser gefülltes Gefäß, so kommt es zu einer Interaktion der Ionen mit den Wassermolekülen. Diese „drängeln“ sich in die Zwischenräume und lösen Ionen heraus. Dieser Schritt ist endotherm, da die Gitterenergie überwunden werden muss! Die dazu notwendige Energie kommt aus dem Wasser, da dieses ja eine Temperatur von ca. 293K hat. Als Folge kühlt sich das Wasser ab!



Die Wassermoleküle ordnen sich dann um die Ionen an und bilden eine Hydrathülle. Dabei wird etwas Energie freigesetzt.

Aber warum läuft das Lösen nun überhaupt ab, wenn der erste Schritt endotherm ist?

Ganz einfach ;-)

Gelöst liegen die Ionen viel ungeordneter als im festen Kristall vor. Der Unordnungsgrad nimmt zu, die Entropie bekommt einen höheren Wert, sodass der Term „ $T \cdot \Delta S$ “ größer wird. Dadurch wird mehr von positiven Wert ΔH abgezogen (die Reaktion ist ja endotherm) und somit wird ΔG negativ. Das Lösen von NaCl ist also ein exergonischer Vorgang. Er läuft spontan ab.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \text{ (zur Erklärung siehe nächste Seiten)}$$

Weitere Beispiele:

- Trocknen von gefrorener Wäsche im Winter
- Verdunsten von Wasser oder Benzin
- Kälte beim Auflösen von Salzen

Was haben alle diese Reaktionen gemeinsam?

Die „Unordnung“ (Entropie, siehe nächste Seite) der Teilchen nimmt zu.

=> Zunahme der „Unordnung“ führt zu freiwillig ablaufenden endothermen Reaktionen

=> Prinzip der maximalen Unordnung

Die Freiwilligkeit einer Reaktion ist abhängig vom Prinzip des Energieminimums sowie vom Prinzip der maximalen Unordnung!

2. Hauptsatz der Thermodynamik

$\Delta S > 0$: Jedes System, das sich selbst überlassen wird, strebt nach einem Zustand größter Wahrscheinlichkeiten. D.h. die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.

Der 2. Hauptsatz wäre ein geeignetes Kriterium für den spontanen Ablauf einer Reaktion (Entropie!) - aber: Anwendung sehr unbequem. Die Entropieänderung der reagierenden Substanzen und der Umgebung müsste untersucht werden. Beschränkung auf den Vorgang selbst wäre wünschenswert. Die Freie Enthalpie ist dafür eine Lösung:

Betrachtet man natürliche Systeme, so fällt auf, dass nicht jede exotherme Reaktion auch spontan abläuft. Außerdem gibt es auch endotherme Reaktionen, die von alleine ablaufen! (z.B. lösen sich manche Salze in Wasser unter Abkühlung auf:



Folglich muss es neben der Reaktionsenthalpie weitere Ursache geben, welche einen Einfluss auf die spontane Umsetzung bei Reaktionen haben!

Konsequenzen:

Daraus ergibt sich nun eine Reihe Konsequenzen für die zukünftige Betrachtung der Chemie:

1. Der Wert der Entropie ist ein Indikator für die Stabilität eines chemischen Systems: Je größer der Zahlenwert der Entropie ist, desto weniger spontane Änderungen sind möglich und desto stabiler ist das chemische System!

2. Die Entropie ist für Chemiker vor allem als Zustandsgröße interessant. Absolute Beträge interessieren uns eigentlich kaum:

$$\Delta S = S_{\text{Endzustand}} - S_{\text{Anfangszustand}}$$

=> Die Entropie wird nicht absolut gemessen, sondern nur die Differenz von Reaktionsbeginn zu Reaktionsende.

3. Die Maßeinheit ist kJ/mol.

4. Bei spontan ablaufenden Reaktion steigt die Entropie in der Regel an (d.h. keine Reaktion wird ablaufen, bei der sich die Stoffe von selbst in geordnetere Zustände begeben.

5. Nimmt in einer Reaktion die Entropie ab, muss sie an anderer Stelle zunehmen!

6. Nach Clausius strebt das Universum einem endgültigen Gleichgewichtszustand entgegen, an dem die Entropie ihren höchsten Wert erreicht hat und keine spontanen Reaktionen mehr ablaufen können. Dies dürfte das Ende des Universums sein... warten wir es ab, ob er Recht hatte...

=> Wärmetod des Universums... bedauerlich, dauert aber noch!

Zusatzinformationen:

https://de.wikipedia.org/wiki/Rudolf_Clausius

https://de.wikipedia.org/wiki/Entropie_%28Thermodynamik%29

Die freie Enthalpie G (= Gibbs'sche Energie)

Das freiwillige Ablaufen einer chemischen Reaktion wird durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung vorausgesagt. Diese Gleichung bestimmt die freie Enthalpie (ΔG), welche nicht mit der Reaktionsenthalpie (ΔH) verwechselt werden sollte.

Gibbs und Helmholtz gelang die Kombination des 1. und 2. Hauptsatzes der Thermodynamik:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

ΔS gibt in dieser Gleichung übrigens die natürliche „Unordnung“ an, die Entropie.
 ΔH ist die (dir schon lange bekannte) Reaktionsenthalpie (exotherm oder endotherm).
 T ist die Temperatur in Kelvin angegeben.

Die Freie Enthalpie (= Freie Energie) ist die Energie, die maximal als nutzbringende Arbeit bei einer chemischen Reaktion gewonnen werden kann.

Das Vorzeichen von ΔG (freie Enthalpie) zeigt die „Triebkraft“ einer Reaktion. Je größer der negative Betrag (also je kleiner der Wert) ist, desto größer ist die Triebkraft der Reaktion.

Wenn $\Delta G < 0$ ist, kann die Reaktion freiwillig ablaufen. Solche Reaktionen nennt man exergonisch.

Dies ist besonders bei exothermen Reaktionen der Fall, da sie einen negativen Wert für ΔH haben und somit der Wert für ΔG in der Regel negativ wird (siehe unten).

Endergonische Reaktionen hingegen laufen nicht freiwillig ab.

Merke:

- $\Delta G < 0 \Rightarrow$ (ΔG negativ) exergonische Reaktion, freiwilliger Verlauf.
- $\Delta G = 0 \Rightarrow$ Reaktion ist im Gleichgewicht, keine Triebkraft.
- $\Delta G > 0 \Rightarrow$ endergonische Reaktion, kein Verlauf ohne Zwang (z.B. permanente Energiezufuhr). Die Rückreaktion hingegen ist freiwillig. ($\Delta S = S_{\text{Endzustand}} - S_{\text{Anfangszustand}}$)

Beispiele für das Zusammenspiel von ΔH und ΔS :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Welche Bedingungen müssen vorliegen, damit ΔG möglichst klein ist, sodass die Reaktion freiwillig abläuft?

- Die Enthalpie wird innerhalb der Reaktion negativer, sodass der Wert ΔH negativ wird (exotherme Reaktion)
- Die Entropie sollte zunehmen. Je höher der Wert ist, desto positiver wird ΔS .

Während die Temperatur für alle Reaktionen variabel ist, so sind ΔH und ΔS für jede Reaktion fest und unveränderbar. Vier Fälle lassen sich für Vorhersagen unterscheiden:

Eindeutige (einfach zu treffende) Vorhersagen:

1. $\Delta H > 0$ und $\Delta S < 0$ \Rightarrow Reaktion ist immer **endergonisch**
(unfreiwillig, Reaktion läuft nicht ab)

endothem und Entropieabnahme
(Ordnung entsteht!)
2. $\Delta H < 0$ und $\Delta S > 0$ \Rightarrow Reaktion ist immer **exergonisch**
(freiwillig und u.U. spontan)

exotherm und Entropiezunahme
(Unordnung entsteht!)

Vorhersagen schwierig:

1. $\Delta H > 0$ und $\Delta S > 0$ \Rightarrow Ob die Reaktion **endergonisch** oder **exergonisch** ist, hängt nun von der Temperatur, bei der die Reaktion stattfindet, ab.

endothem und Entropiezunahme
(Unordnung entsteht!)
2. $\Delta H < 0$ und $\Delta S < 0$ \Rightarrow Ob die Reaktion **endergonisch** oder **exergonisch** ist, hängt nun von der Temperatur, bei der die Reaktion stattfindet, ab.

exotherm und Entropieabnahme
(Ordnung entsteht!)

Die Umgebungstemperatur bzw. die zugeführte Temperatur spielt bei diesen Fällen eine entscheidende Rolle

Beachte:

- ΔG hängt nicht nur von den beteiligten Stoffen ab, sondern auch von den Reaktionsbedingungen (Konzentration, Temperatur, pH-Wert usw.)
- ΔG° = Freie Enthalpie im Standardzustand: alle Konzentrationen 1 mol/l, 25°C
- $\Delta G^{\circ'}$ für pH 7 (in lebenden Geweben)

Zusatzinformationen:

https://de.wikipedia.org/wiki/Freie_Enthalpie
<https://de.wikipedia.org/wiki/Enthalpie>
<https://de.wikipedia.org/wiki/Gibbs-Helmholtz-Gleichung>
<https://de.wikipedia.org/wiki/Reaktionsenthalpie>
<https://de.wikipedia.org/wiki/Normalbedingungen>
<https://de.wikipedia.org/wiki/Standardbedingungen>

Reaktionskinetik: Mathematische Betrachtungen

Chemische Reaktionen laufen nur dann freiwillig (spontan) ab, wenn die freie Reaktionsenthalpie einen negativen Wert aufweist: $\Delta G < 0$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Um solche freien Enthalpien zu berechnen, bezieht man sich in der Regel auf den Standardzustand ($c = 1 \text{ mol/l}$, $T = 25^\circ\text{C}$ also $298,15\text{K}$, $p=1013 \text{ hPa}$)

Die freie Standardenthalpie wird mit einer 0 gekennzeichnet: ΔG^0

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln K$$

K = Gleichgewichtskonstante

$R = 8,314 \text{ J/k}\cdot\text{mol}$ (allgemeine Gaskonstante)

Die freie Reaktionsenthalpie ist keine konstante Größe! Ihr Wert nimmt bei einer Reaktion ab, bis sie das Minimum von 0 erreicht:

$$\text{Dann gilt: } 0 = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln K$$

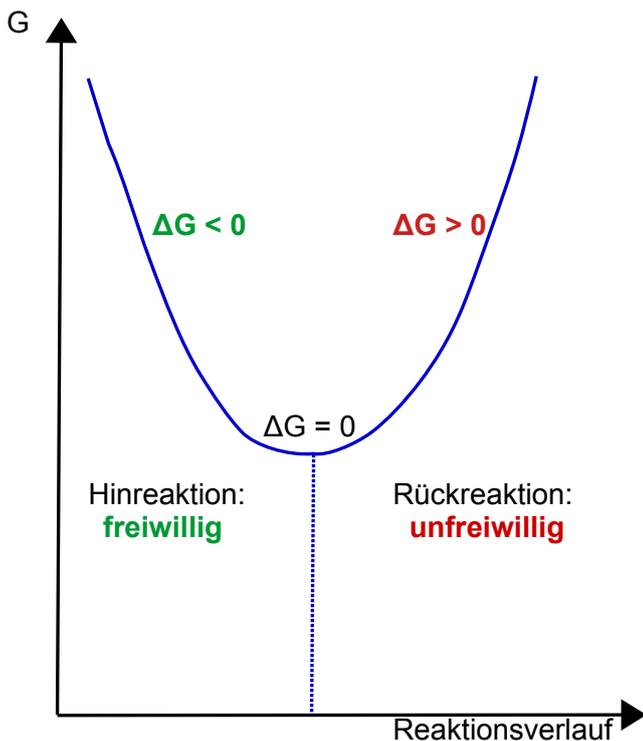
$$\Rightarrow -\Delta G^0 = R \cdot T \cdot \ln K$$

Der natürliche Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten ist somit der freien Enthalpie direkt proportional.

Änderung der freien Enthalpie beim Ablauf von Gleichgewichtsreaktionen:

Bei Gleichgewichtsreaktionen gilt fast immer, dass eine Reaktion freiwillig abläuft und die Rückreaktion nicht. Für dieses Beispiel definieren wir:

- Hinreaktion: freiwillig
- Rückreaktion: unfreiwillig



Vorhersagen über spontan ablaufende Reaktionen

Beispiel: bei einer Reaktion bilden zwei Gase einen Feststoff, die Reaktion ist exotherm:



Berechnung von ΔH und ΔS

ΔH Reaktion = ΔH Produkte - ΔH Edukte

ΔS Reaktion = ΔS Produkte - ΔS Edukte

Vorhersage

Die Entropie wird sich in der Reaktion verringern, da die ursprünglich vorhandenen Gase mehr Platz benötigen als der entstehende Feststoff und somit die „Unordnung“ im System abnimmt. Der Wert der Entropie bekommt somit ein negatives Vorzeichen.

$$\Rightarrow \Delta S \text{ Reaktion} = \Delta S \text{ Produkte} - \Delta S \text{ Edukte} \Rightarrow \Delta S < 0$$

Setzt man diesen negativen Wert in die Gleichung ($\Delta G = \Delta H - T \Delta S$) ein, dann ist also ΔS negativ und somit der ganze rechte Term (ΔS multipliziert mit der Temperatur) auch. Dieser negative Wert wird von der Reaktionsenthalpie subtrahiert (also im Grunde addiert, da zwei negative Vorzeichen vorliegen: subtrahieren einer negativen Zahl = addieren!). Somit wird ΔG nur dann < 0 sein, wenn die Reaktion stark exotherm ist oder die Temperatur sehr gering ist)

Eselsbrücke: Ein geordneter Endzustand bedeutet eine negatives ΔS .

Es gilt also vereinfacht:

- Wenn ΔS positiv ist und ΔH negativ ist, läuft eine Reaktion spontan ab.
- Wenn ΔS positiv ist und ΔH positiv, läuft eine Reaktion spontan bei hohen Temperaturen ab.
- Wenn ΔS negativ ist und ΔH negativ ist, läuft eine Reaktion bei geringen Temperaturen spontan ab, solange sie exotherm ist
- Wenn ΔS negativ ist und ΔH positiv, dann läuft die Reaktion niemals spontan ab, aber die Umkehrreaktion bestimmt!

Zusatzinformationen:

https://de.wikipedia.org/wiki/Entropie_%28Thermodynamik%29

Energetische Betrachtung der Verbrennung von Glucose

Die Oxidation der Glucose:



Verbrennt man 1 Mol Glucose (=180g) bei 298K, dann wird eine Wärmemenge von 2808 kJ freigesetzt.
=> 1kg Glucose entspricht -15600 kJ

Dabei ist es egal, ob die Oxidation der Glucose in einem Schritt stattfindet (z.B. bei einer Verbrennung), oder in mehreren Einzelschritten, wie bei der Zellatmung. Die freiwerdende Energie bleibt gleich!

Der Satz von Hess:

Die Standardenthalpie einer Reaktion ist gleich der Summe der Standardenthalpien einer Folge von Reaktionen, in die die betreffende Reaktion formal zerlegt werden kann.

Das bedeutet, dass Standardenthalpien bei umfangreichen und komplexen chemischen Reaktionen leicht durch geeignete Kombinationen der Enthalpien einfacher Teilreaktionen auszurechnen sind.

Dabei gilt: Die Teilreaktionen müssen im Labor nicht unbedingt praktisch realisierbar sein. Genauso können hypothetische Reaktionen vorliegen. Solange die Reaktionsgleichungen korrekt ausgeglichen sind, gilt der Satz von Hess!

Der thermodynamische Hintergrund ist der 1. Hauptsatz der Thermodynamik: Da die Enthalpie eine Zustandsfunktion ist und ihr Wert damit wegunabhängig ist, gilt der Satz von Hess solange Edukte und Produkte der Bruttoreaktion gleich bleiben.

Energetische Kopplung in der Natur

Lebewesen sind hoch geordnete Organismen, welche demzufolge die Notwendigkeit einer äußeren Energiequelle zur Aufrechterhaltung des Ordnungszustandes haben. Nur so können sie der Zunahme an Entropie entgegenwirken.

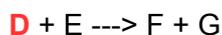
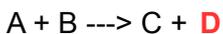
=> endergonische Synthesen benötigen Energie aus anderen chemischen Systemen.

=> Kopplung exergonischer und endergonischer Reaktionen.

Voraussetzung für Energieübertragung:

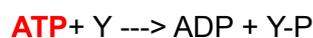
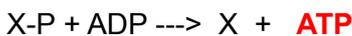
- Übertragung von Reaktionswärme ---> zeitgleicher Ablauf nötig
- Kopplung über ein gemeinsames Zwischenprodukt

Stoff tritt in einer chemischen Reaktion als Produkt auftritt in einer zweiten Reaktion als Ausgangsstoff:

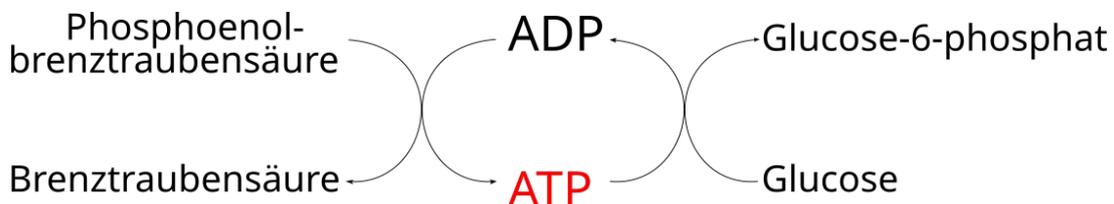


Ein solcher Stoff ist Adenosintriphosphat (**ATP**). Es ist in der Natur bei allen Lebewesen das wichtigste energieliefernde Zwischenprodukt bei biochemischen Reaktionen!

Dabei kann **ATP** zu ADP und Phosphat reagieren. Diese Reaktion ist umkehrbar. Das Phosphat kann bei der Bildung von einem Stoff (hier X) abgegeben werden. Bei der Reaktion zu ADP wird dann die Energie frei, die notwendig ist einen zweiten Stoff (hier Y) mit Phosphat zu verbinden.



Beispiel:



Das ATP-System wirkt als:

- Energieüberträger
- Energiespeicher

Strukturelle Gründe für das hohe Gruppenübertragungspotential des ATP:

- Elektrostatische Abstoßung zwischen den negativen Ladungen der Phosphatgruppen (vergl. Feder)
- Größere Resonanzstabilisierung des Phosphats gegenüber ATP.

ATP besitzt ein hohes Gruppenübertragungspotential für Phosphatgruppen, d.h. das terminale Phosphat wird abgespalten, wann immer es möglich ist (Übertragung auf einen geeigneten Akzeptor)

Gruppenübertragungspotential:

Änderung der Freien Energie bei der Übertragung einer Gruppe auf den Standardakzeptor Wasser (unter Standardreaktionsbedingungen)



Wiederholungsaufgaben zum Thema „Reaktionskinetik“

1. Nenne Kennzeichen chemischer Reaktionen.
2. Welche Aussagen kann ein Energiediagramm treffen?
3. Erstelle für jeweils frei gewählte Reaktionen ein exothermes und ein endothermes Energiediagramm
4. Wie unterscheiden sich Standard- und Normalbedingungen?
5. Was versteht man unter Gibb'scher freier Enthalpie und unter Entropie?

Anhang: Standardbildungsenthalpien

Siehe: https://de.wikibooks.org/wiki/Tabellensammlung_Chemie/Enthalpie_und_Bindungsenergie