

Energetik und Kinetik chemischer Reaktionen

Reaktionsenergetik als Teil der Thermodynamik

- wann läuft eine chemische Reaktion freiwillig ab?
- in welchem Umfang läuft eine Reaktion ab?
- wie viel Energie wird dabei frei oder aufgenommen?
- Beziehung zwischen verschiedenen Energieformen

Reaktionskinetik

- wie schnell laufen Reaktionen ab
- welche Faktoren beeinflussen die Reaktionsgeschw.

Viele Reaktionen, vor allem Reaktionen in Lebewesen, würden bei Körpertemperatur nur sehr langsam ablaufen. Um sie zu beschleunigen, verwendet man Katalysatoren. Lebewesen produzieren ihre eigenen Katalysatoren: Die *Enzyme*.

Energieumsatz chemischer Reaktionen

Bei einer chemischen Reaktion treten nicht nur stoffliche sondern auch energetische Änderungen auf.

Stoffänderung und Energieumsatz sind miteinander gekoppelt.

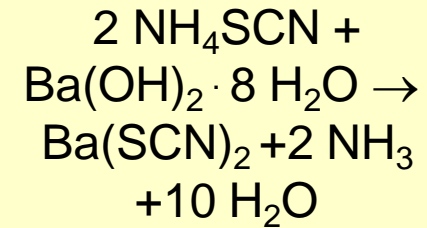
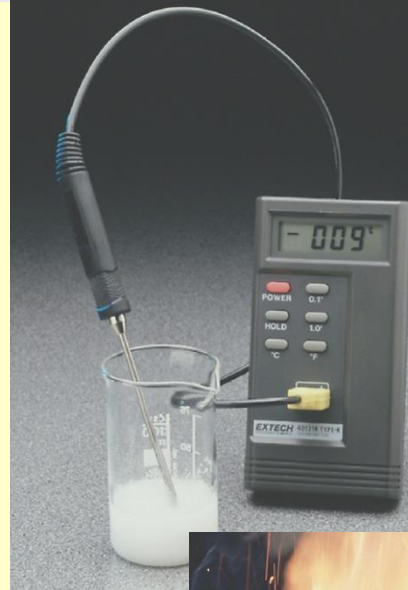
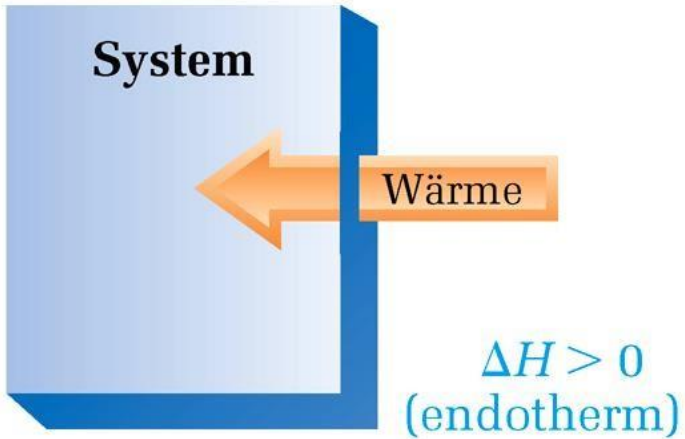


Verbrennen von
Magnesiumband an Luft.

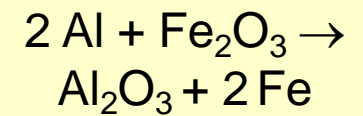
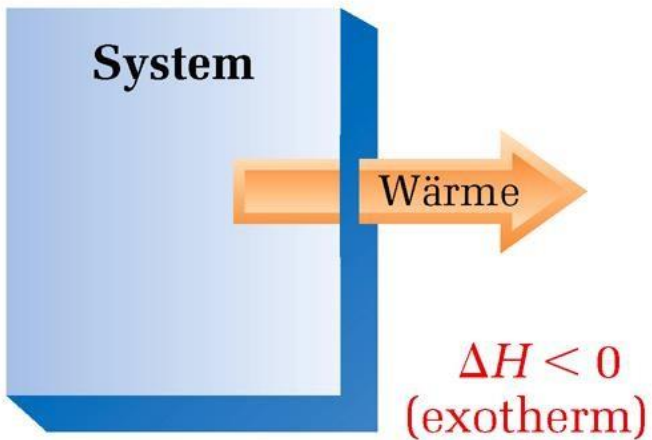


Energieumsatz chemischer Reaktionen

Umgebung



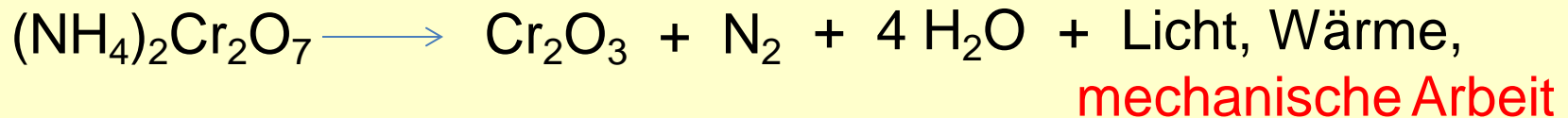
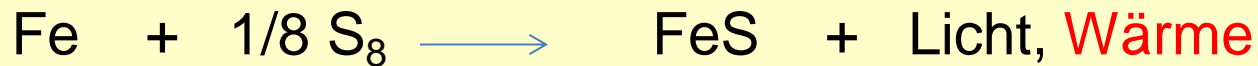
Umgebung



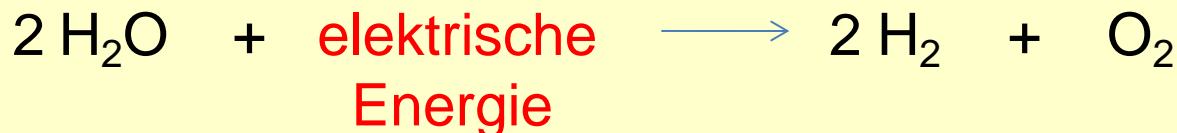
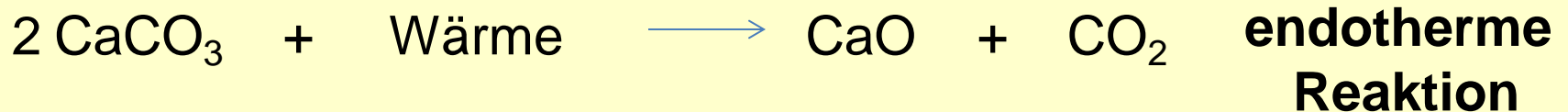
Energieumsatz chemischer Reaktionen



**exotherme
Reaktionen**



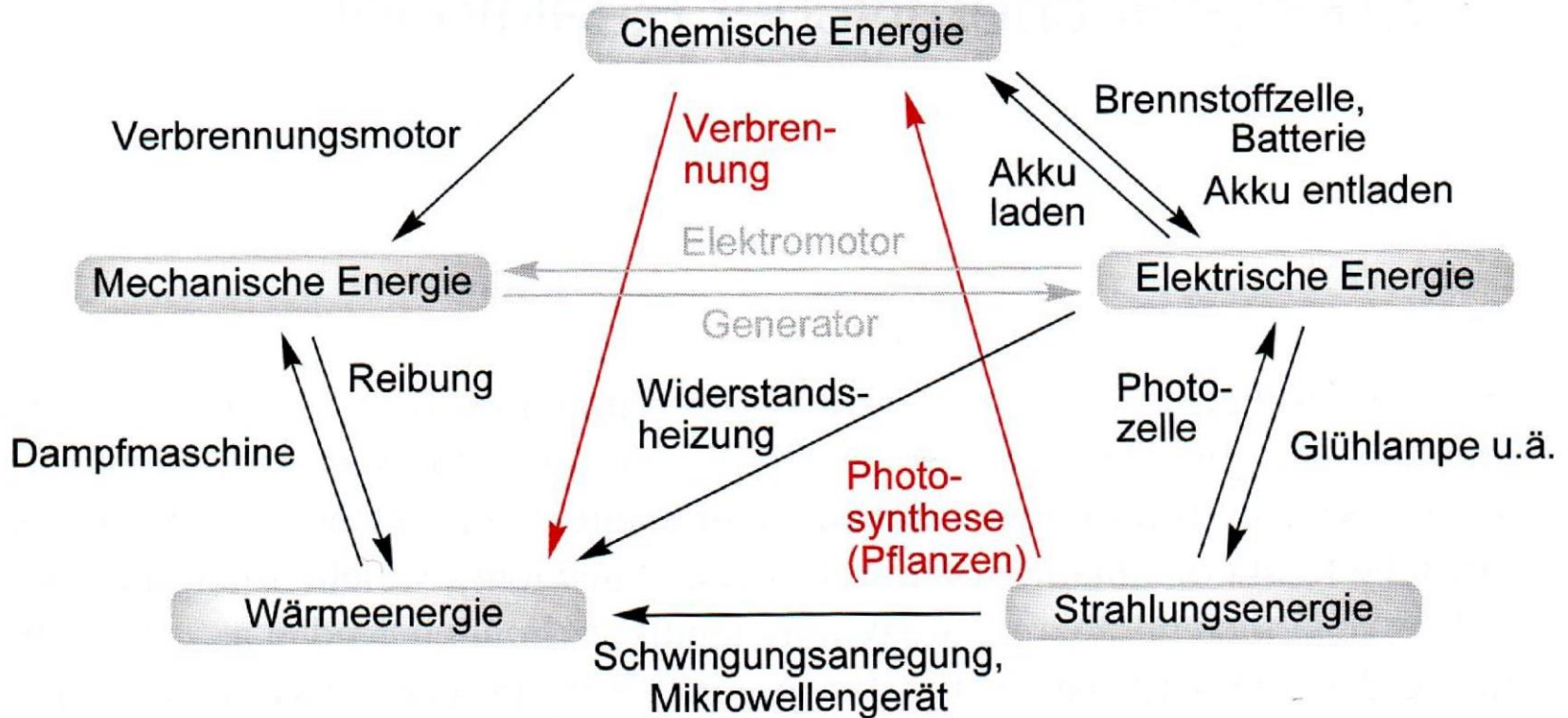
Chemische Reaktionen, die Energie in Form von Wärme freisetzen, werden als exotherm bezeichnet.



Chemische Reaktionen, die Energie in Form von Wärme verbrauchen, werden als endotherm bezeichnet.

Energieumsatz chemischer Reaktionen

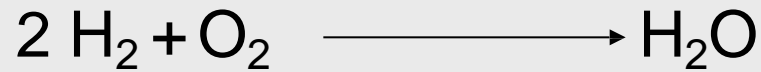
Energieerhaltung - Umwandlung von Energieformen



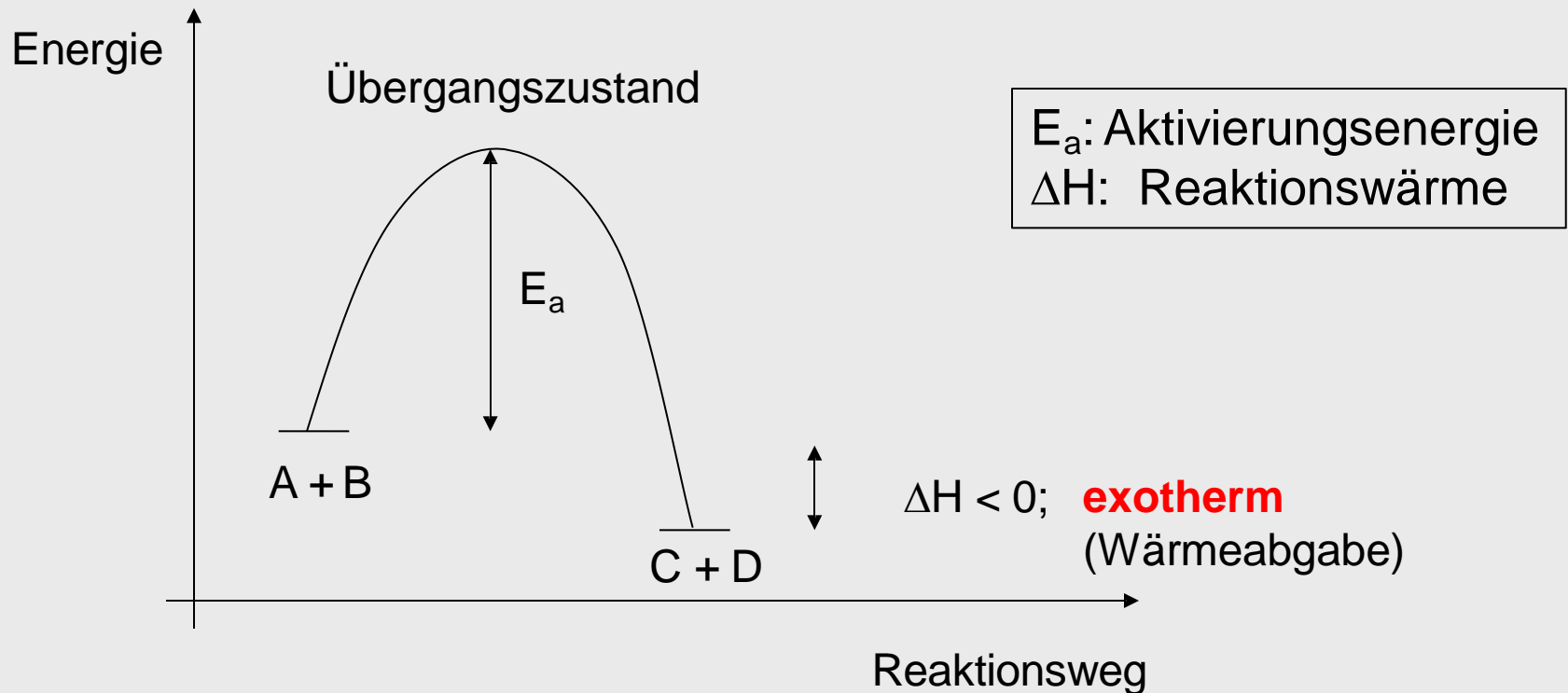
1. Hauptsatz der Thermodynamik:

Energie kann von einer Form in eine andere umgewandelt werden, sie kann jedoch weder erschaffen noch vernichtet werden

Exotherme Reaktion

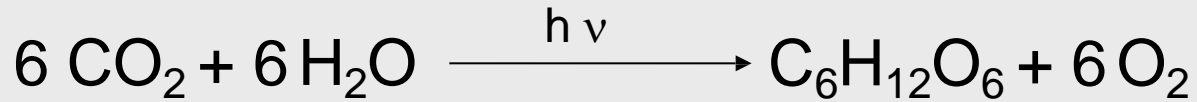


ΔH : - 289 kJ/mol

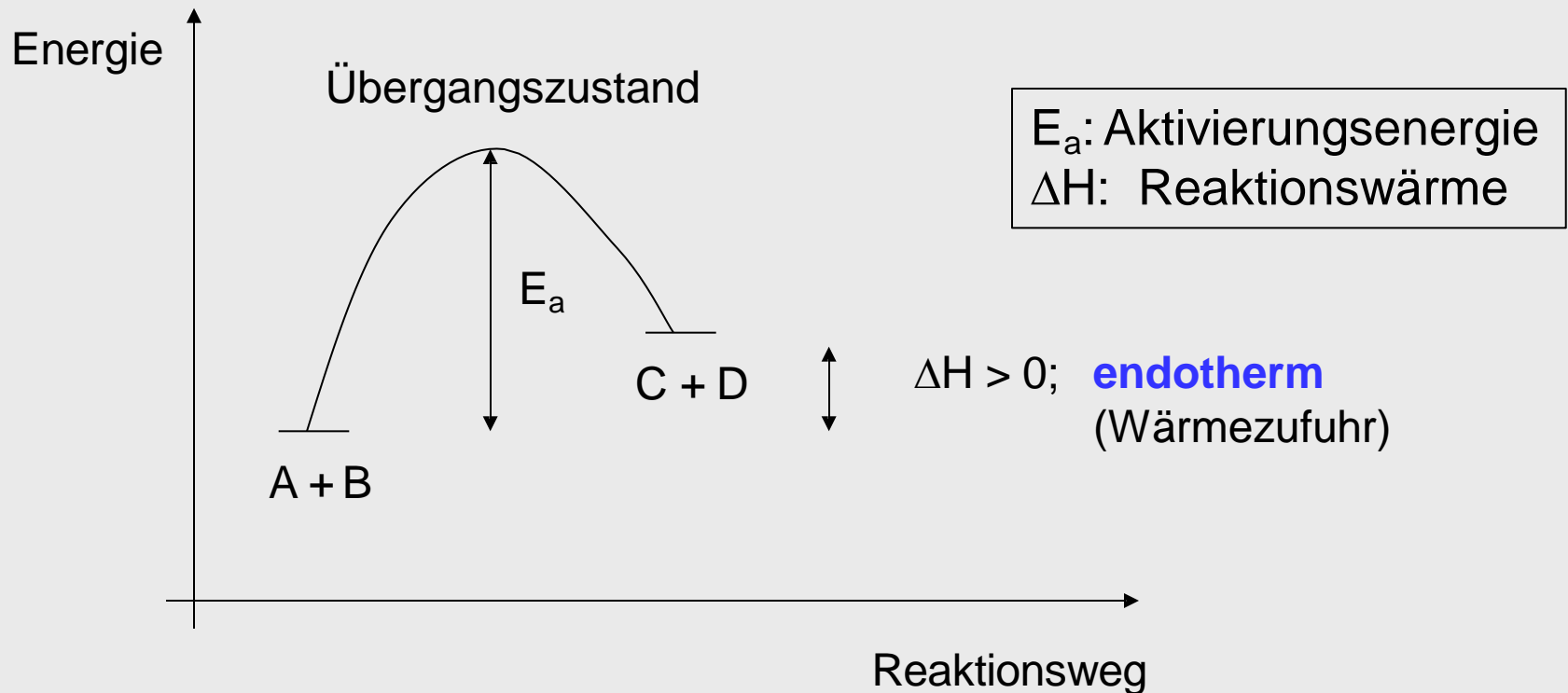


Endotherme Reaktion

Photosynthese



ΔH : + 2815 kJ/mol



Energieumsatz chemischer Reaktionen

Enthalpie (H): Die Energie eines Systems wird als Enthalpie bezeichnet, wenn der Druck p konstant gehalten wird.

Innere Energie (U): Die Energie eines Systems wird als innere Energie bezeichnet, wenn das Volumen V konstant gehalten wird.

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

$p \cdot V =$ Volumenarbeit

Reaktionsenthalpie (ΔH): Änderung der Enthalpie während einer chemischen Reaktion unter konstantem Druck

$$\Delta H = \sum H(\text{Produkte}) - \sum H(\text{Edukte})$$

Bestimmung von ΔU – das Bombenkalorimeter

Wärmekapazität (C) :

Die Wärmemenge, die benötigt wird, um einen Körper um 1 Grad zu erwärmen.

Wärmemenge (Q):

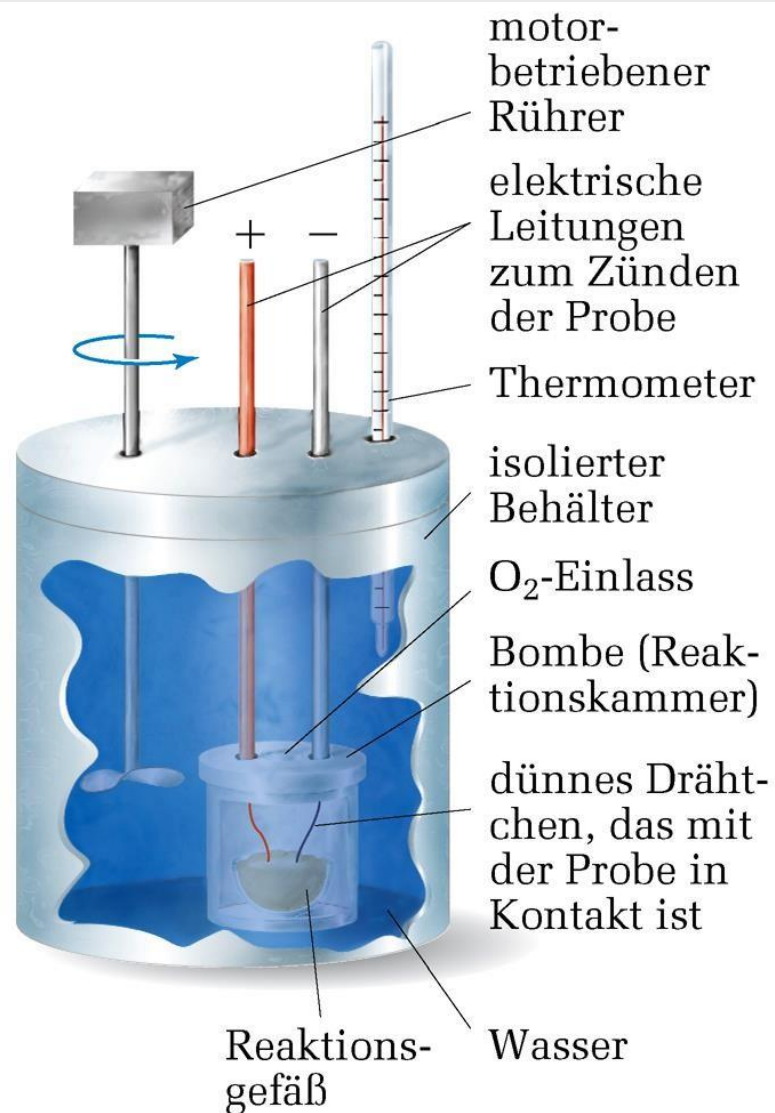
Wird benötigt, um einen Körper von Temperatur 1 auf Temperatur 2 zu erwärmen.

$$Q = C (T_2 - T_1)$$

Reaktionsenergie (ΔU):

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$$\Delta U = C_v \Delta T$$



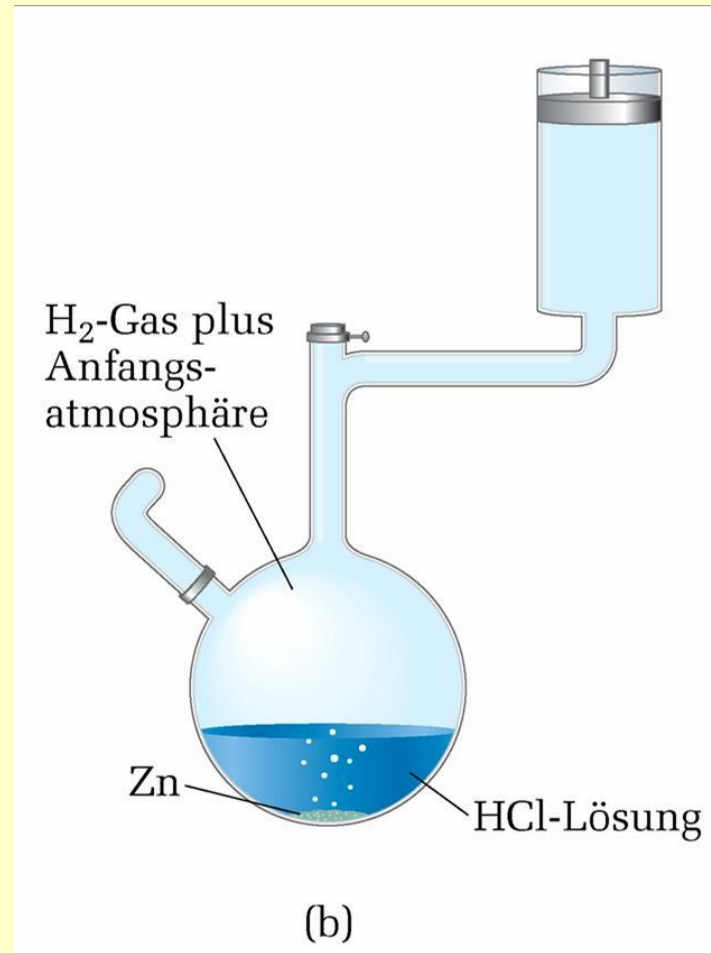
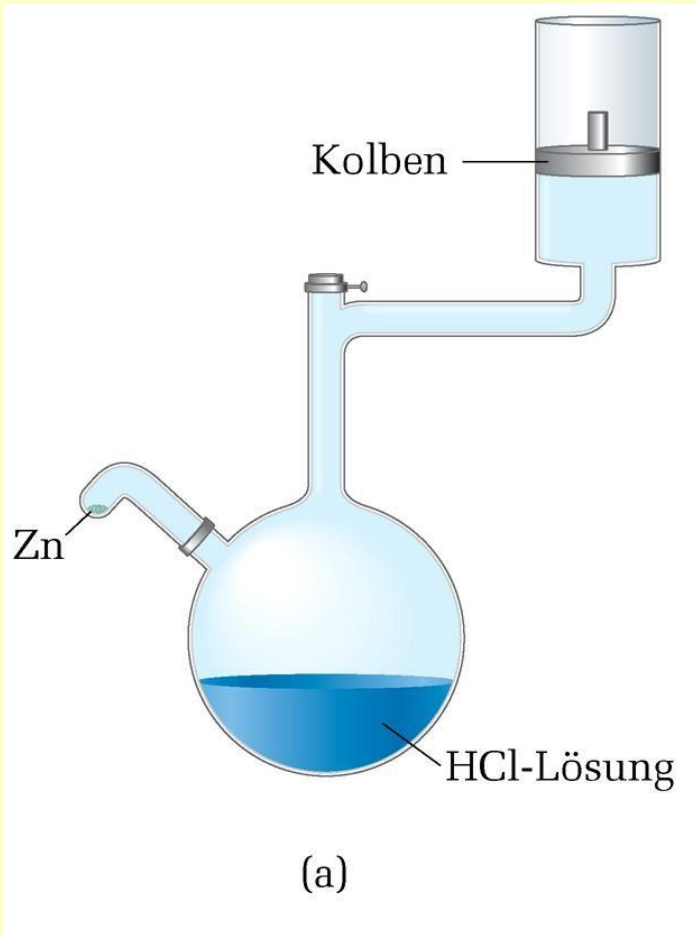
Energieumsatz chemischer Reaktionen

Die Temperaturänderung im Kalorimeter ist proportional zur abgegebenen Wärmemenge. Durch Messung von ΔT bei bekannter Kalorimeterkonstante kann auf Q und damit auf ΔU geschlossen werden.

Komplikation:

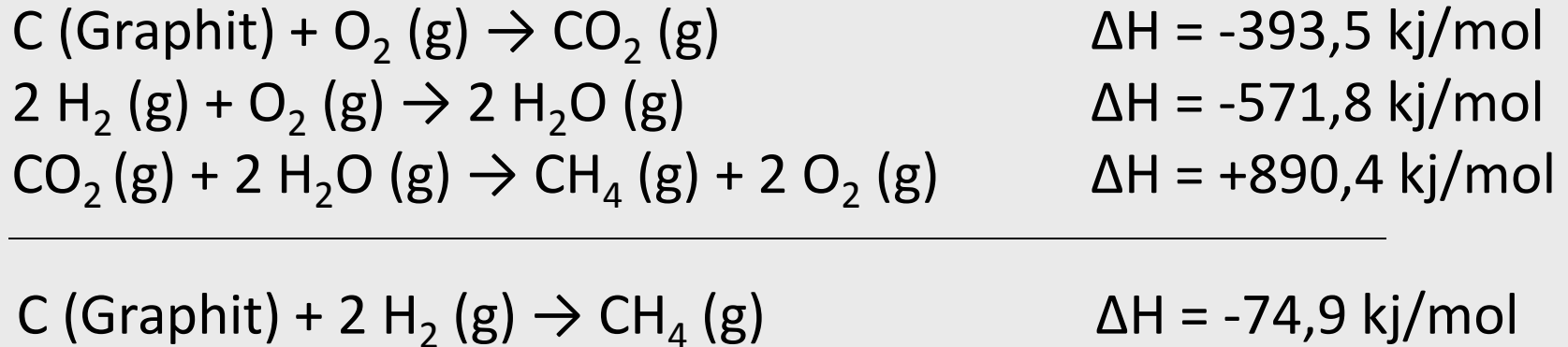
Wenn das Volumen des Systems nicht konstant gehalten wird und bei der Reaktion ein Gas entsteht ist die Änderung der inneren Energie nicht mehr gleich der zugeführten Wärmemenge.

Energieumsatz chemischer Reaktionen - Volumenarbeit



$$p \cdot \Delta V = \text{Volumenarbeit}$$

Der Satz von Hess



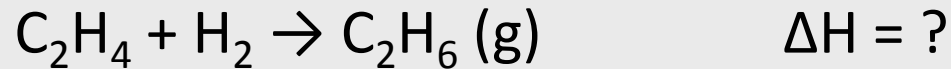
Standard-Bildungsenthalpien

Tab. 5.1

Verbindung	$\Delta H_f^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
AgCl(s)	-127,0
Al ₂ O ₃ (s)	-1669,8
BaCO ₃ (s)	-1218
BaO(s)	-588,1
CaCO ₃ (s)	-1206,9
CaO(s)	-635,5
Ca(OH) ₂ (s)	-986,59
Ca ₃ P ₂ (s)	-504,17
CF ₄ (g)	-913,4
CH ₄ (g)	-74,85
C ₂ H ₂ (g)	+226,7
C ₂ H ₄ (g)	+52,30
C ₂ H ₆ (g)	-84,68
C ₆ H ₆ (l)	+49,04
CH ₃ Cl(l)	-132
H ₃ CNH ₂ (g)	-28
H ₃ COH(g)	-201,2
H ₃ COH(l)	-238,6
H ₅ C ₂ OH(l)	-277,6
CO(g)	-110,5
CO ₂ (g)	-393,5
COCl ₂ (g)	-223

ΔH_f^0 ist der ΔH -Wert, der zur Bildung von 1 mol reiner Substanz aus den reinen Elementen unter Standard-Bedingungen gehört.

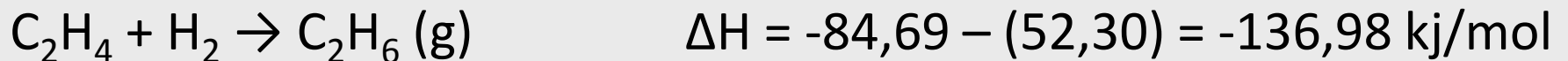
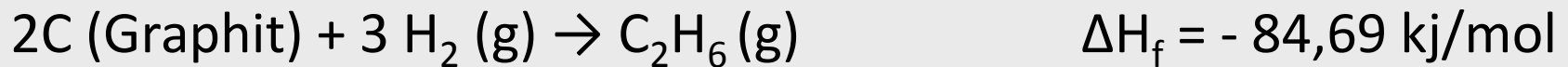
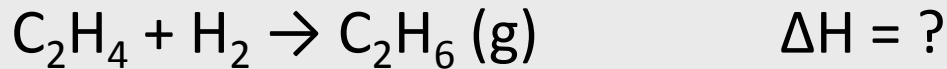
$$\Delta H = \Sigma H(\text{Produkte}) - \Sigma H(\text{Edukte})$$



Energieumsatz chemischer Reaktionen

Reaktionsenthalpie (ΔH): Änderung der Enthalpie während einer chemischen Reaktion unter konstantem Druck

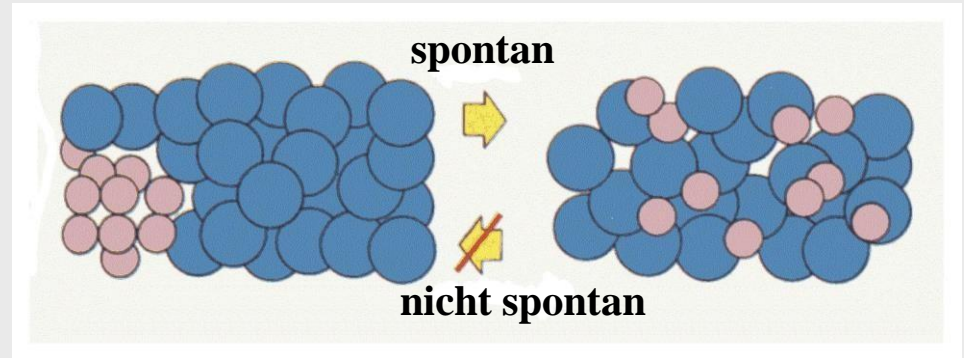
$$\Delta H = \Sigma H(\text{Produkte}) - \Sigma H(\text{Edukte})$$



Energieumsatz chemischer Reaktionen – die Entropie



Ludwig Boltzmann
österreichischer
Physiker
(1844 – 1906)



Entropie S - ein Maß für die Unordnung



hohe Entropie, Unordnung
= stabiler



niedrige Entropie, Ordnung
= instabiler

Entropie

Entropie S

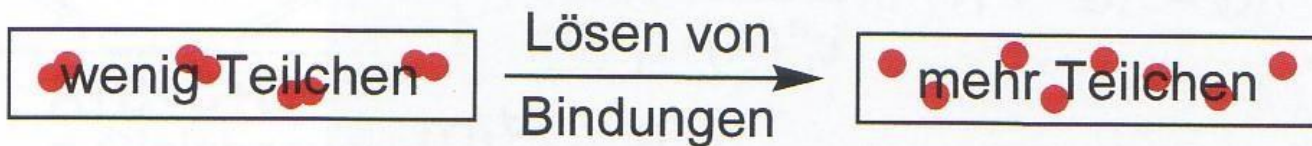
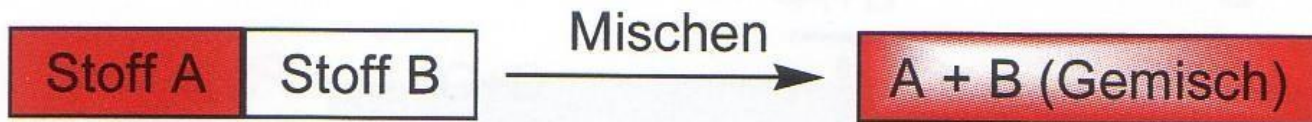
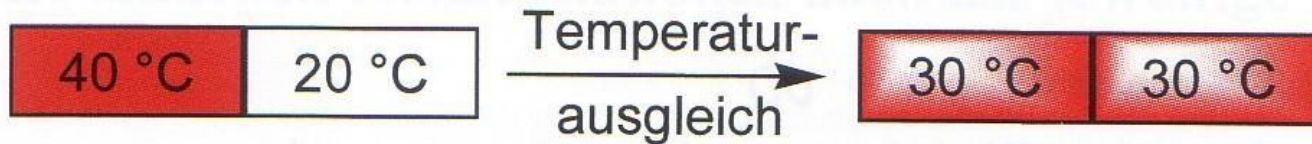
- vereinfacht: Maß für die Unordnung eines Systems
- genauer: Maß für die Zahl der möglichen, voneinander unabhängigen Anordnungen in einem System



Mit zunehmender "Unordnung" eines System s steigt seine Entropie

Festkörper, besonders Kristalle, haben daher eine kleinere Entropie als Flüssigkeiten und Flüssigkeiten eine kleinere als Gase.

Prozesse mit Entropiezunahme



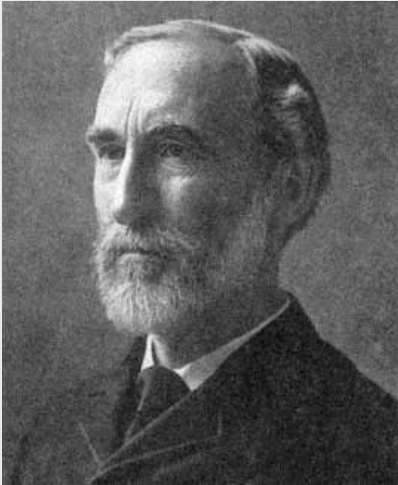
Entropiezunahme, Zunahme der Unordnung

Energieumsatz chemischer Reaktionen

Typen chemischer Reaktionen

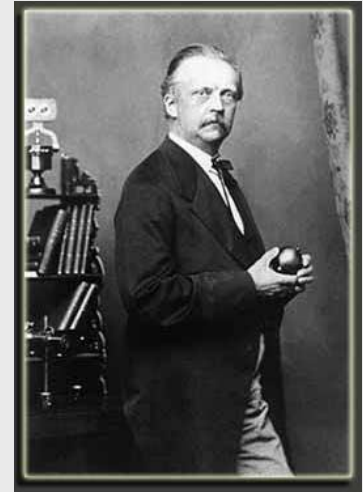
Typ	ΔH	ΔS	läuft freiwillig ab
(1)	< 0	< 0	?
(2)	< 0	> 0	Ja
(3)	> 0	< 0	Nein
(4)	> 0	> 0	?

Energieumsatz chemischer Reaktionen



J. W. Gibbs
amerik. Physiker
(1839 – 1903)

H. v. Helmholtz
dt. Arzt u. Physiker
(1821 – 1894)



$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{Gibbs-Helmholtz-Gleichung})$$

$\Delta G < 0$ Reaktion läuft ab, exergonisch

$\Delta G > 0$ Reaktion läuft nicht freiwillig ab, endergonisch

$\Delta G = 0$ Reaktion ist im Gleichgewicht

G: freie Enthalpie, Gibbs'sche Energie / J

H: Enthalpie / J, S: Entropie / J/K, T: Temperatur / K

ΔG ist ein Maß für die Triebkraft einer Reaktion

Energieumsatz chemischer Reaktionen

Typ	ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	läuft freiwillig ab
(1)	-	-	- +	Bei niedrigen Temperaturen freiwillig, bei hohen nicht.
(2)	-	+	-	Ja, stets freiwillig
(3)	+	-	+	Nein
(4)	+	+	+ -	Bei hohen Temperaturen freiwillig, bei niedrigen nicht.

Zusammenfassung

- Chemische Umsetzungen sind von einem **Energieumsatz** begleitet
 - a) **exotherme** Reaktionen ($\Delta H < 0$) setzen Wärme frei
 - b) **endotherme** Reaktionen ($\Delta H > 0$) nehmen Wärme auf
- Umsetzungen werden ebenso begleitet von einer Zu- oder Abnahme von S, der **Entropie**. Ein Prozess läuft freiwillig ab, wenn die Entropie zunimmt.
- Ob eine Reaktion freiwillig bei einer bestimmten Temperatur ablaufen kann zeigt die nur die kombinierte Betrachtung durch die **Gibbssche freie Enthalpie ΔG**
 - α) $\Delta G < 0$: ist **exergonisch** und kann ablaufen
 - β) $\Delta G > 0$: ist **endergonisch** und kann nicht freiwillig ablaufen
- Die Gleichung $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ fasst dies zusammen.