minærva

CL 1

SKRIPT

Chemische Energetik

Erklärskript

Die Aufgaben 36–85 zu diesem Skript stehen im Aufgabenskript, die Lösungen im Lösungsskript. Verweise auf Aufgaben sind Links.

Chemie – Leistungsfach Kursstufe

Pirmin Gohn

Nutzungshinweis: Dieses Skript darf nur im Rahmen des Unterrichts verwendet werden; insbesondere ist die eigenständige Weitergabe untersagt.

Lernen mit minærva

Dieses Skript ist ein Teil von minærva. Alles gehört zusammen: Jedes Thema führt von der Erklärung zum Üben, zum Ausprobieren und ins große Bild.

minaerva.de

Skripte Verstehen
Der Stoff zum Nachlesen: Erklärungen, Herleitungen, Beispiele und typische Fehler.
minaerva.de

noctua Üben
Fragen zu jedem Abschnitt, mit sofortiger Rückmeldung.
noctua.minaerva.de

fabrica Ausprobieren
Versuche und Anschauungen zum Selbermessen und Anfassen, ohne Konto, auch auf dem iPad.
fabrica.minaerva.de

tela Vernetzen
Das Wissensnetz: worauf ein Thema aufbaut und wohin es führt.
tela.minaerva.de

So greifen die Skripte ineinander

Erklärskripte	Chemie-Leistungsfach: CL0 mit den Grundlagen aus der Mittelstufe und acht Themenskripte CL1–CL8 nach den Themenbereichen des Bildungsplans, mit dem Stoff, aber ohne Aufgaben. Unter jeder Abschnittsüberschrift steht, zu welcher Teilkompetenz des Bildungsplans er gehört.
Aufgabenskript	Ein gemeinsames Aufgabenskript für alle Themen. Die Erklärskripte verweisen darauf; jede Aufgaben-, Abbildungs- und Tabellennummer gibt es in der Reihe nur einmal.
Lösungsskript	Die Lösungen zu allen Aufgaben, mit denselben Nummern.
Kompakt	CL-K: alle Formeln, Reaktionen und wichtigen Abbildungen auf wenigen Seiten, zum schnellen Wiederholen.

Am Ende vieler Abschnitte stehen Links zur passenden Übung, zum Versuch und ins Wissensnetz. In der PDF-Datei lassen sie sich direkt antippen.

Inhaltsverzeichnis

Worum es geht 4
1 Systeme und der Erste Hauptsatz 5
1.1 System und Umgebung 5
1.2 Innere Energie und Erster Hauptsatz 5
1.3 Volumenarbeit und Enthalpie 6
2 Energieumsatz bei chemischen Reaktionen 8
2.1 Exotherm und endotherm 8
2.2 Energiediagramme und Aktivierungsenergie 8
2.3 Woher die Energie kommt: Bindungsenthalpien 9
2.4 Stoffliche und energetische Betrachtung zusammen 10
3 Kalorimetrie 12
3.1 Das Kalorimeter 12
3.2 Auswertung: Wärme und Reaktionsenthalpie 12
3.3 Die Temperaturänderung richtig ermitteln 12
3.4 Verbrennungsenthalpien und das Bombenkalorimeter 14
3.5 Fehlerquellen und Planung einer Messung 14
4 Satz von Hess und Bildungsenthalpien 16
4.1 Der Satz von Hess 16
4.2 Rechnen mit thermochemischen Gleichungen 16
4.3 Standardbildungsenthalpien 17
4.4 Experiment: Bildungsenthalpie von Magnesiumoxid 19
5 Brennwert, Heizwert und Energieträger 20
5.1 Brennwert und Heizwert 20
5.2 Die Brennwerttechnik 20
5.3 Energieträger im Vergleich 21
6 Entropie 22
6.1 Ein Gas breitet sich aus 22
6.2 Die Entropie 23
6.3 Entropie und Energie 23
6.4 Standardentropien 23
7 Entropieänderungen und der Zweite Hauptsatz 25
7.1 Reaktionsentropie 25
7.2 Der Zweite Hauptsatz 25
7.3 Exotherme und endotherme Vorgänge im Licht des Zweiten Hauptsatzes 26
8 Freie Enthalpie und Gibbs-Helmholtz-Gleichung 27
8.1 Herleitung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung 27
8.2 Exergonisch, endergonisch – und der Einfluss der Temperatur 27
8.3 Vorgehen bei Rechnungen 28
8.4 Freie Enthalpie als nutzbare Energie 29
9 Grenzen der energetischen Betrachtung 30
9.1 Metastabile Zustände 30
9.2 Katalyse 30
9.3 Unvollständig ablaufende Reaktionen 32
9.4 Was die Energetik nicht leistet 32

Worum es geht

Ein Streichholz reicht, und ein Gasherd brennt stundenlang. Ein Kältepack aus der Sporttasche wird eiskalt, sobald man innen einen Beutel zerdrückt; ein Taschenwärmer wird warm, sobald man die Folie aufreißt. Ein Diamant dagegen ist „für immer“, obwohl er sich, wie dieses Skript zeigen wird, eigentlich in Graphit verwandeln müsste. Und ein Gemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff kann jahrelang ruhig in einer Flasche stehen, bis ein Funke es explodieren lässt.

Hinter all dem stehen dieselben Fragen: Wie viel Energie setzt eine Reaktion frei oder nimmt sie auf? Wie misst man das, wie berechnet man es? Und warum laufen manche Reaktionen von selbst ab, andere nicht, obwohl sie Energie freisetzen würden, und wieder andere doch, obwohl sie Energie verbrauchen? Die **chemische Energetik** beantwortet die ersten Fragen mit der Enthalpie, die letzte mit der Entropie und der freien Enthalpie. Am Ende steht die Gibbs-Helmholtz-Gleichung, mit der man vorhersagen kann, ob eine Reaktion bei einer bestimmten Temperatur freiwillig ablaufen kann – und das Wissen darüber, was diese Vorhersage nicht leistet: Sie sagt nichts darüber, **wie schnell** eine Reaktion abläuft. Hier kommen metastabile Zustände und Katalysatoren ins Spiel.

Chemische Energetik im Lehrplan. Bildungsplan Chemie (Fassung 2022), Leistungsfach: 3.4.1 (1)–(8). Die Marken unter den Überschriften sagen genau, welcher Abschnitt zu welcher Teilkompetenz gehört.

Lehrplan-Marken. Unter jeder Abschnittsüberschrift steht, zu welcher Teilkompetenz des Bildungsplans Chemie (Baden-Württemberg, Fassung 2022, Leistungsfach, Abschnitt 3.4) der Abschnitt gehört, z. B. `BP 3.4.3 (5)`. In Chemie gibt es 2027 keine Schwerpunktthemen: Schriftlich geprüft wird der ganze Plan (Marke `Abi 2027`), nur Themenbereich 3.4.8 kommt allein in der mündlichen Prüfung dran (Marke `2027 nur mündlich`). Hilfsmittel im Abitur sind die Formelsammlung des IQB und der Taschenrechner. Ihr Anhang enthält ein Periodensystem, Tabellen mit pK_S-Werten, Indikatoren und Standardpotenzialen; Bildungsenthalpien und Standardentropien stehen nicht darin – diese Daten liefert die Aufgabe.

Die Aufgaben zu diesem Skript stehen im Aufgabenskript der Reihe, die Lösungen im Lösungsskript; in der Vollfassung folgen beide auf den Erklärteil. Jedes Kapitel endet mit einem Kasten der Fachbegriffe und einem Verweis auf passende Übungen in **noctua**. Die Formelzeichen folgen der Formelsammlung des IQB, die im Abitur ausliegt. Werte wie Bildungsenthalpien und Entropien stehen dort nicht; die Tabelle in Kapitel 4 bringt die Werte, die dieses Skript braucht. In Prüfungsaufgaben stehen die nötigen Daten im Material.

Was aus der Mittelstufe vorausgesetzt wird (Stoffmenge, molare Masse, Reaktionsgleichungen, Bindungsarten, zwischenmolekulare Kräfte), steht in CL0. Wie schnell Reaktionen ablaufen und wie sich Gleichgewichte einstellen, behandelt CL2; die Brennstoffzelle als Energiewandler folgt in CL7.

1 Systeme und der Erste Hauptsatz

BP 3.4.1 (1), 3.4.1 (4) Abi 2027

Wer die Energie einer Reaktion messen oder berechnen will, muss zuerst sagen, **wovon** er spricht: von den reagierenden Stoffen, vom Becherglas samt Inhalt oder vom ganzen Labor? Die Thermodynamik, die Lehre von der Energie und ihren Umwandlungen, zerlegt die Welt deshalb gedanklich in zwei Teile: das System, das man untersucht, und den Rest, die Umgebung.

1.1 System und Umgebung

Ein **System** ist der Teil der Welt, den man betrachtet, zum Beispiel das Reaktionsgemisch in einem Becherglas. Alles andere ist die **Umgebung**. Zwischen System und Umgebung liegt eine – gedachte oder wirkliche – Grenze, die Systemgrenze. Je nachdem, was über diese Grenze gelangen kann, unterscheidet man drei Arten von Systemen (Abbildung 22):

- Ein **offenes System** tauscht mit der Umgebung **Stoffe und Energie** aus. Beispiel: Wasser kocht in einem offenen Topf. Wärme strömt vom Herd hinein, Wasserdampf entweicht. Auch ein Lebewesen ist ein offenes System: Es nimmt Nahrung und Sauerstoff auf, gibt Kohlenstoffdioxid, Wasser und Wärme ab. Eine Reaktion in einem offenen Becherglas, bei der ein Gas entsteht, ist ebenfalls ein offenes System.
- Ein **geschlossenes System** tauscht nur **Energie** aus, aber keine Stoffe. Beispiel: eine verschlossene Ampulle oder ein zugeschmolzenes Reagenzglas, das man im Wasserbad erwärmt. Die Masse des Systems bleibt gleich, seine Energie kann sich ändern.
- Ein **isoliertes System** tauscht **weder Stoffe noch Energie** mit der Umgebung aus. Streng isolierte Systeme gibt es nur als Grenzfall; eine gut verschlossene Thermoskanne kommt dem für einige Stunden nahe. Ein Kalorimeter (Kapitel 3) ist so gebaut, dass es für die Dauer der Messung möglichst ein isoliertes System ist. Das Universum als Ganzes gilt als isoliertes System.

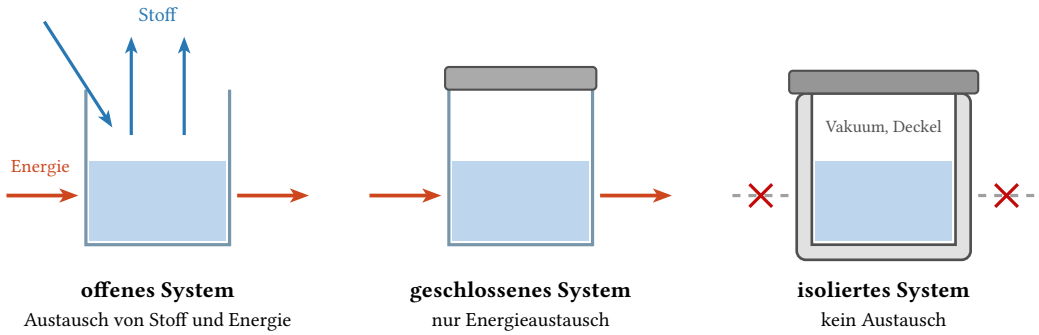


Abbildung 22: Offenes, geschlossenes und isoliertes System. Rote Pfeile: Energieaustausch (zum Beispiel Wärme), blaue Pfeile: Stoffaustausch.

Energie kann auf zwei Arten über die Systemgrenze gelangen: als **Wärme** Q, wenn ein Temperaturunterschied zwischen System und Umgebung besteht, und als **Arbeit** W, zum Beispiel wenn ein entstehendes Gas die Luft wegschiebt. Für beide Größen gilt dieselbe Vorzeichenregel: **Was dem System zugeführt wird, ist positiv; was das System abgibt, ist negativ.** Gibt eine Reaktion Wärme an die Umgebung ab, ist $Q < 0$.

Typischer Fehler

Falsch: „Bei einer exothermen Reaktion ist Q positiv, weil Wärme entsteht."

Richtig: Die Vorzeichen beziehen sich immer auf das **System**. Gibt das System Wärme ab, verliert es Energie: $Q < 0$.

In der Kalorimetrie misst man die Wärme, die das Wasser im Kalorimeter **aufnimmt**. Für das Wasser ist sie positiv, für die Reaktion negativ. Daher kommt das Minuszeichen in $\Delta_r H = -\frac{Q}{n}$ (Kapitel 3).

1.2 Innere Energie und Erster Hauptsatz

Jedes System enthält Energie: Bewegungsenergie der Teilchen (Translation, Rotation, Schwingung), Energie in den chemischen Bindungen, Energie der Anziehung zwischen den Teilchen. Die Summe all dieser Beiträge heißt **innere Energie** U. Ihren Absolutwert kann man nicht messen, wohl aber ihre Änderung ΔU, wenn das System Wärme oder Arbeit mit der Umgebung austauscht.

Energie kann weder erzeugt noch vernichtet werden, sie kann nur von einer Form in eine andere umgewandelt oder von einem System auf ein anderes übertragen werden. Dieser **Satz von der Erhaltung der Energie** heißt in der Thermodynamik **Erster Hauptsatz der Thermodynamik**:

Merksatz

Erster Hauptsatz der Thermodynamik. Für ein geschlossenes System gilt

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

Die innere Energie eines Systems ändert sich genau um die zugeführte Wärme Q und die zugeführte Arbeit W. In einem isolierten System ($Q = 0$, $W = 0$) bleibt die innere Energie konstant.

Eine Folgerung ist wichtig für alles Weitere: Die innere Energie hängt nur vom **Zustand** des Systems ab (Stoffe, Stoffmengen, Temperatur, Druck), nicht davon, auf welchem Weg dieser Zustand erreicht wurde. Solche Größen heißen **Zustandsgrößen**. Wärme und Arbeit sind dagegen keine Zustandsgrößen: Wie viel Wärme und wie viel Arbeit bei einem Vorgang ausgetauscht werden, hängt vom Weg ab. Ihre Summe ist aber immer gleich ΔU. Wäre es anders, könnte man auf einem Weg hin und auf einem anderen zurück Energie aus dem Nichts gewinnen – ein Perpetuum mobile, das es nicht gibt.

1.3 Volumenarbeit und Enthalpie

Die meisten Reaktionen im Labor laufen in offenen Gefäßen ab, also bei konstantem Luftdruck p. Entsteht dabei ein Gas, muss es die umgebende Luft zur Seite schieben. Das System verrichtet dabei **Volumenarbeit**:

$$W = -p \cdot \Delta V.$$

Das Minuszeichen folgt aus der Vorzeichenregel: Dehnt sich das System aus ($\Delta V > 0$), gibt es Arbeit ab ($W < 0$).

Für eine Reaktion bei konstantem Druck setzt man das in den Ersten Hauptsatz ein. Die dabei ausgetauschte Wärme heißt Q_p:

$$\Delta U = Q_\mathrm{p} - p \cdot \Delta V \quad \Leftrightarrow \quad Q_\mathrm{p} = \Delta U + p \cdot \Delta V.$$

Die rechte Seite ist die Änderung einer neuen Zustandsgröße, der **Enthalpie** $H = U + p \cdot V$. Bei konstantem Druck gilt $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$, und damit:

Merksatz

Bei konstantem Druck ist die Enthalpieänderung gleich der ausgetauschten Wärme:

$$\Delta H = Q_\mathrm{p}.$$

Die **Reaktionsenthalpie** $\Delta_\mathrm{r} H$ ist die Wärme, die eine Reaktion bei konstantem Druck mit der Umgebung austauscht, bezogen auf den Formelumsatz der Reaktionsgleichung. Sie wird in $\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ angegeben (oder in kJ für den Formelumsatz).

Die Enthalpie ist also nichts Geheimnisvolles: Sie ist die innere Energie, „korrigiert“ um die Volumenarbeit, die bei konstantem Druck ohnehin anfällt. Weil im Labor fast immer bei konstantem Druck gearbeitet wird, ist die Enthalpie die Größe, mit der Chemiker rechnen. Der Unterschied zwischen ΔH und ΔU ist meist klein, wie das folgende Beispiel zeigt.

Beispiel 1

Enthalpie und innere Energie bei der Verbrennung von Propan. Für $\mathrm{C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \rightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(l)}$ ist $\Delta_\mathrm{r} H = -2219{,}9\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ (bei 25 °C, Wasser flüssig). Wie groß ist $\Delta_\mathrm{r} U$?

Volumenarbeit: Nur die Gase tragen nennenswert zum Volumen bei. Die Stoffmenge an Gas ändert sich um $\Delta n(\mathrm{Gas}) = 3 - 6 = -3$ mol je Formelumsatz. Mit der Zustandsgleichung idealer Gase $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ gilt bei konstantem Druck und konstanter Temperatur

$$p \cdot \Delta V = \Delta n(\mathrm{Gas}) \cdot R \cdot T = -3\ \mathrm{mol} \cdot 8{,}314\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}} \cdot 298{,}15\ \mathrm{K} = -7437\ \mathrm{J} \approx -7{,}4\ \mathrm{kJ}.$$

Innere Energie: $\Delta_\mathrm{r} U = \Delta_\mathrm{r} H - p \cdot \Delta V = -2219{,}9\ \mathrm{kJ} - (-7{,}4\ \mathrm{kJ}) = -2212{,}5\ \mathrm{kJ}$ je Formelumsatz.

Der Unterschied beträgt nur etwa 0,3 %. Weil das Gasvolumen abnimmt, schiebt die Luft das System zusammen und verrichtet Arbeit **am** System; deshalb gibt die Reaktion bei konstantem Druck etwas mehr Wärme ab, als ihre innere Energie abnimmt.

Fachbegriffe

System, Umgebung: der betrachtete Teil der Welt und alles andere, getrennt durch die Systemgrenze.
offenes, geschlossenes, isoliertes System: Austausch von Stoff und Energie; nur von Energie; von nichts.
innere Energie U: Summe aller Energien der Teilchen eines Systems; Zustandsgröße.
Erster Hauptsatz: Energieerhaltung, $\Delta U = Q + W$; in einem isolierten System ist U konstant.
Volumenarbeit: Arbeit beim Ausdehnen gegen den äußeren Druck, $W = -p \cdot \Delta V$.
Enthalpie H: $H = U + p \cdot V$; bei konstantem Druck gilt $\Delta H = Q_\mathrm{p}$.

Üben: **noctua** ↗

2 Energieumsatz bei chemischen Reaktionen

BP 3.4.1 (2) Abi 2027

Jede chemische Reaktion hat zwei Seiten. Auf der **stofflichen** Seite entstehen aus Edukten neue Stoffe mit neuen Eigenschaften: Aus einem farblosen Gas und einem grünlich-gelben Gas wird ein stechend riechendes, gut wasserlösliches Gas. Auf der **energetischen** Seite wird dabei Energie mit der Umgebung ausgetauscht: Das Gemisch aus Wasserstoff und Chlor reagiert im Licht explosionsartig, die Umgebung wird warm. Beide Seiten gehören zur vollständigen Beschreibung einer Reaktion.

2.1 Exotherm und endotherm

Gibt eine Reaktion bei konstantem Druck Wärme an die Umgebung ab, heißt sie **exotherm** ihre Reaktionsenthalpie ist negativ, $\Delta_\mathrm{r}H < 0$. Die Produkte haben eine kleinere Enthalpie als die Edukte; der Unterschied geht als Wärme in die Umgebung. Nimmt eine Reaktion Wärme aus der Umgebung auf, heißt sie **endotherm** es gilt $\Delta_\mathrm{r}H > 0$. Läuft eine endotherme Reaktion in einem Gefäß ohne Wärmezufuhr ab, kühlt sich das Gemisch ab.

	exotherm	endotherm
Wärme	wird an die Umgebung abgegeben	wird aus der Umgebung aufgenommen
Vorzeichen	$\Delta_\mathrm{r}H < 0$	$\Delta_\mathrm{r}H > 0$
Enthalpie	$H(\text{Produkte}) < H(\text{Edukte})$	$H(\text{Produkte}) > H(\text{Edukte})$
Beispiele	Verbrennungen, Neutralisation, Rosten, Kalklöschen, Atmung	Kalkbrennen, Photosynthese, Elektrolyse von Wasser, Lösen von Ammoniumchlorid

Reaktionsgleichungen mit Enthalpieangabe heißen thermochemische Gleichungen. Dabei müssen die Zustände der Stoffe angegeben sein, weil sie die Enthalpie beeinflussen:

$$\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{H_2O(l)} \quad \Delta_\mathrm{r}H = -285{,}8\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$$

$$\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{H_2O(g)} \quad \Delta_\mathrm{r}H = -241{,}8\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$$

Der Unterschied von 44,0 $\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ ist die Enthalpie, die beim Kondensieren von einem Mol Wasserdampf frei wird. Er spielt beim Brennwert eine Rolle (Kapitel 5). Die Angabe „je mol“ bezieht sich auf den **Formelumsatz**, also auf die Stoffmengen, die die Koeffizienten der Gleichung angeben. Verdoppelt man alle Koeffizienten, verdoppelt sich $\Delta_\mathrm{r}H$; kehrt man die Reaktion um, ändert sich das Vorzeichen.

2.2 Energiediagramme und Aktivierungsenergie

Ein **Energiediagramm** stellt die Enthalpie des Systems im Verlauf der Reaktion dar (Abbildung 23). Links steht das Niveau der Edukte, rechts das der Produkte; der Höhenunterschied ist $\Delta_\mathrm{r}H$. Dazwischen liegt ein Berg: Damit Edukte reagieren, müssen Bindungen gelockert oder gespalten werden, bevor neue entstehen können. Der energiereichste Zustand auf dem Weg heißt **Übergangszustand**, der nötige Energiebetrag **Aktivierungsenergie** E_A.

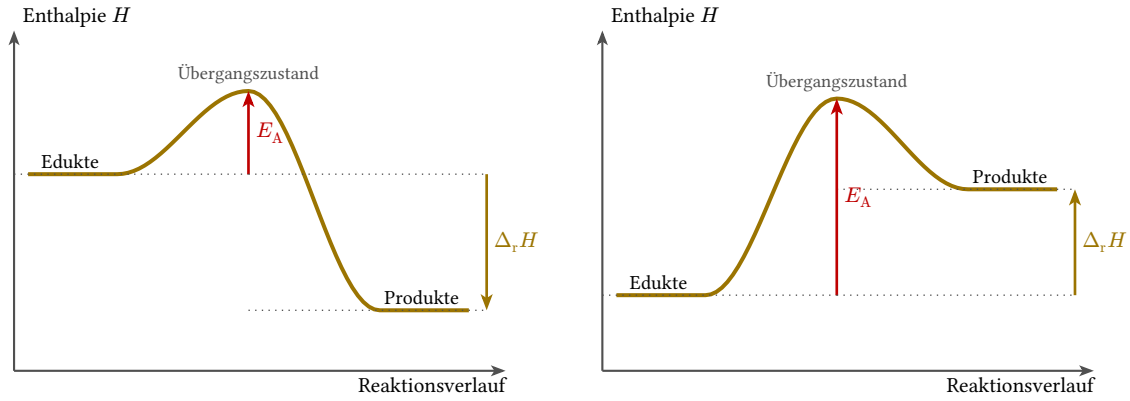


Abbildung 23: Energiediagramme einer exothermen und einer endothermen Reaktion. Die Aktivierungsenergie E_A muss zugeführt werden, damit die Reaktion in Gang kommt; die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ ist der Unterschied zwischen Produkt- und Eduktniveau.

Die Aktivierungsenergie erklärt, warum viele exotherme Reaktionen nicht von selbst beginnen: Ein Streichholz entzündet sich erst durch Reibung, Erdgas brennt erst nach dem Zünden. Ist die Reaktion einmal in Gang, liefert sie selbst die Energie, um weitere Teilchen zu aktivieren. Wie groß die Aktivierungsenergie ist, bestimmt, wie schnell eine Reaktion abläuft – das ist ein Thema der Kinetik (CL2). Für die Energetik ist wichtig: E_A und $\Delta_r H$ sind voneinander unabhängig. Eine stark exotherme Reaktion kann eine hohe Aktivierungsenergie haben und deshalb praktisch nicht ablaufen (Kapitel 9).

2.3 Woher die Energie kommt: Bindungsenthalpien

Auf der Teilchenebene lässt sich die Reaktionsenthalpie als Bilanz von Bindungsspaltung und Bindungsbildung verstehen. Um eine Bindung zu spalten, muss Energie zugeführt werden; wird eine Bindung geknüpft, wird dieselbe Energie frei. Die Energie, die man braucht, um ein Mol einer bestimmten Bindung im Gaszustand zu spalten, heißt **Bindungsenthalpie**. Für zweiatomige Moleküle ist sie genau bestimmt (H–H: 436 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$); für Bindungen in größeren Molekülen gibt man **mittlere Bindungsenthalpien** an, weil zum Beispiel eine C–H-Bindung in Methan etwas anders ist als in Ethanol.

Bindung	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	Bindung	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	Bindung	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
H–H	436	C–H	413	O=O	498
Cl–Cl	242	C–C	348	O–H	463
H–Cl	431	C=C	614	N≡N	945
N–H	391	C=O (im CO_2)	799		

Tabelle 11: Mittlere Bindungsenthalpien (gerundete Lehrbuchwerte).

Beispiel 2

Chlorwasserstoff aus den Elementen. Für $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2\ HCl(g)$ müssen eine H–H-Bindung und eine Cl–Cl-Bindung gespalten werden; zwei H–Cl-Bindungen entstehen (Abbildung 24):

$$\Delta_r H \approx \underbrace{(436 + 242)\ \text{kJ}}_{\text{gespaltene Bindungen}} - \underbrace{2 \cdot 431\ \text{kJ}}_{\text{geknüpfte Bindungen}} = -184\ \text{kJ}.$$

Der Tabellenwert ist $2 \cdot \left(-92{,}3\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -184{,}6\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Die Reaktion ist exotherm, weil die beiden neuen H–Cl-Bindungen zusammen stärker sind als die gespaltenen Bindungen.

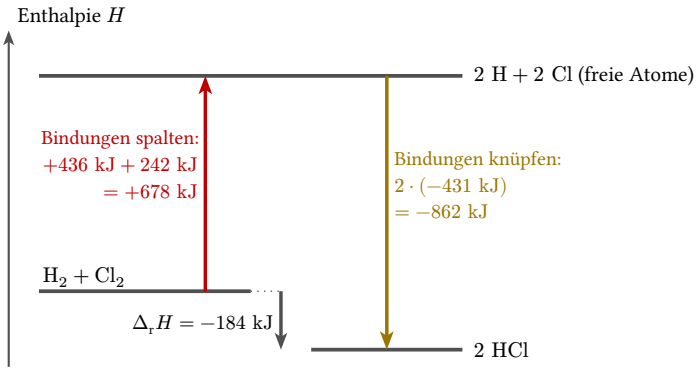
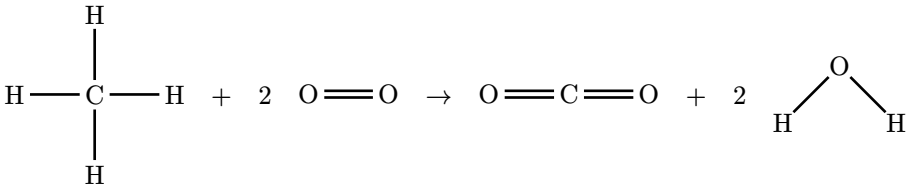


Abbildung 24: Enthalpiebilanz der Bildung von Chlorwasserstoff (maßstäblich). Gedanklich werden erst alle Bindungen gespalten, dann neu geknüpft.

Beispiel 3

Verbrennung von Methan. In $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ werden vier C–H- und zwei O=O-Bindungen gespalten; es entstehen zwei C=O- und vier O–H-Bindungen.



$$\Delta_r H \approx (4 \cdot 413 + 2 \cdot 498)\ \text{kJ} - (2 \cdot 799 + 4 \cdot 463)\ \text{kJ} = 2648\ \text{kJ} - 3450\ \text{kJ} = -802\ \text{kJ}.$$

Das passt sehr gut zum Tabellenwert für gasförmiges Wasser ($-802{,}5\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, Kapitel 4). Bindungsenthalpien gelten für Stoffe im Gaszustand; mit flüssigem Wasser käme noch die Kondensationsenthalpie hinzu.

Rechnungen mit mittleren Bindungsenthalpien sind Abschätzungen: Die Werte sind Mittelwerte über viele Verbindungen, und Wechselwirkungen zwischen den Molekülen (Kondensation, Lösen, Kristallgitter) sind nicht enthalten. Für genaue Werte rechnet man mit Bildungsenthalpien (Kapitel 4). Der Gedanke dahinter ist aber der wichtigste der ganzen Energetik: **Eine Reaktion ist exotherm, wenn in den Produkten insgesamt stärkere Bindungen vorliegen als in den Edukten.** Chemische Energie ist keine „in den Bindungen gespeicherte“ Energie, die beim Spalten frei würde – Bindungsspaltung kostet immer Energie, frei wird sie beim Knüpfen.

Typischer Fehler

Falsch: „Beim Verbrennen von Erdgas werden die energiereichen C–H-Bindungen gespalten, dabei wird Energie frei.“

Richtig: Das Spalten der Bindungen kostet Energie. Frei wird Energie, weil in CO_2 und H_2O stärkere Bindungen geknüpft werden, als in CH_4 und O_2 gespalten wurden.

2.4 Stoffliche und energetische Betrachtung zusammen

Auf der Stoffebene beobachtet man die Energie meist als Temperaturänderung, als Licht oder als elektrische Energie (Batterie). Auf der Teilchenebene steckt dahinter die Umordnung der Bindungen und der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Auch physikalische Vorgänge haben eine Enthalpie: Schmelzen und Verdampfen sind endotherm (Anziehungskräfte zwischen den Teilchen werden überwunden), Erstarren und Kondensieren exotherm. Beim Lösen eines Salzes konkurrieren zwei Vorgänge: Das Ionengitter wird zerstört (endotherm, Gitterenthalpie), die Ionen werden von Wassermolekülen umhüllt (exotherm, Hydratationsenthalpie). Überwiegt die Hydratation, erwärmt sich die Lösung (Natriumhydroxid, Calciumchlorid); überwiegt die Gitterenthalpie, kühlt sie sich ab (Ammoniumchlorid, Ammoniumnitrat im Kältepack).

Fachbegriffe

exotherm, endotherm: Reaktion gibt Wärme ab ($\Delta_r H < 0$) bzw. nimmt Wärme auf ($\Delta_r H > 0$).
Reaktionsenthalpie $\boldsymbol{\Delta_r H}$: bei konstantem Druck ausgetauschte Wärme je Formelumsatz.
Aktivierungsenergie $\boldsymbol{E_A}$: Energie, die nötig ist, um den Übergangszustand zu erreichen.
Energiediagramm: Darstellung der Enthalpie im Verlauf einer Reaktion.
Bindungsenthalpie: Enthalpie, die zum Spalten von 1 mol einer Bindung im Gaszustand nötig ist.
Brennwert, Heizwert: siehe Kapitel 5.

Üben: **noctua** ↗

3 Kalorimetrie

BP 3.4.1 (3) Abi 2027

Reaktionsenthalpien kann man messen. Das Gerät dazu heißt **Kalorimeter** („Wärmemesser“). Die Idee ist einfach: Man lässt die Reaktion in einem gut isolierten Gefäß mit Wasser ablaufen. Die Wärme, die die Reaktion abgibt oder aufnimmt, ändert die Temperatur des Wassers. Aus der Temperaturänderung, der Masse und der Wärmekapazität des Wassers berechnet man die Wärme, aus ihr und der umgesetzten Stoffmenge die Reaktionsenthalpie.

3.1 Das Kalorimeter

Ein einfaches Lösungskalorimeter besteht aus einem doppelwandigen Gefäß (Dewargefäß, im Schulversuch oft auch zwei ineinandergestellte Styroporbecher) mit Deckel, einem Thermometer oder Temperaturfühler und einem Rührer (Abbildung 25). Die doppelte Wand mit Vakuum oder Schaumstoff verhindert für einige Minuten, dass Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird; der Deckel verhindert Verdunstung. Das Kalorimeter ist damit näherungsweise ein isoliertes System, in dem die Reaktion bei konstantem Druck abläuft.

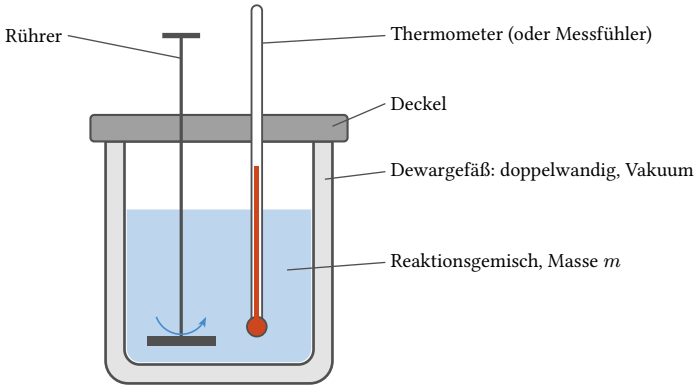


Abbildung 25: Lösungskalorimeter (schematisch).

3.2 Auswertung: Wärme und Reaktionsenthalpie

Die Wärme, die eine Wassermenge der Masse m aufnimmt, wenn sich ihre Temperatur um ΔT erhöht, ist

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T.$$

Dabei ist c die **spezifische Wärmekapazität**: Für Wasser ist $c = 4{,}18\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{g \cdot K}}$, man braucht also 4,18 J, um 1 g Wasser um 1 K zu erwärmen. Verdünnte wässrige Lösungen behandelt man wie Wasser (Dichte $1\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mL}}$, $c = 4{,}18\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{g \cdot K}}$). Die Reaktion gibt die Wärme ab, die das Wasser aufnimmt; bezogen auf die umgesetzte Stoffmenge $n(\mathrm{X})$ eines Reaktionspartners ergibt sich die Reaktionsenthalpie:

$$\Delta_\mathrm{r} H = -\frac{Q}{n(\mathrm{X})}.$$

Das Minuszeichen sorgt für das richtige Vorzeichen: Steigt die Temperatur ($\Delta T > 0$, $Q > 0$), ist die Reaktion exotherm ($\Delta_\mathrm{r} H < 0$). Wichtig ist, auf welchen Stoff X man sich bezieht. Bezieht man sich auf einen Stoff, der in der Reaktionsgleichung den Koeffizienten 2 hat, muss man das Ergebnis verdoppeln, um $\Delta_\mathrm{r} H$ für den Formelumsatz zu erhalten.

Die Formel $Q = c \cdot m \cdot \Delta T$ vernachlässigt, dass sich auch das Kalorimeter selbst (Gefäß, Thermometer, Rührer) erwärmt. Genauer berücksichtigt man das mit der **Wärmekapazität des Kalorimeters** C_K in $\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$ (auch „Wasserwert“ genannt):

$$Q = (c \cdot m + C_\mathrm{K}) \cdot \Delta T.$$

C_K bestimmt man einmal für jedes Kalorimeter, zum Beispiel mit einem Mischungsversuch (Beispiel unten). Die Formelsammlung nennt nur $Q = c \cdot m \cdot \Delta T$ „unter Vernachlässigung der Temperaturänderung des Kalorimeters“; in Aufgaben ist angegeben, ob C_K berücksichtigt werden soll.

3.3 Die Temperaturänderung richtig ermitteln

Auch ein gutes Kalorimeter gibt langsam Wärme an die Umgebung ab, und die Reaktion braucht eine gewisse Zeit. Die höchste gemessene Temperatur ist deshalb etwas kleiner als die Temperatur, die man ohne Wärmeverlust erreicht hätte.

Man misst daher die Temperatur in regelmäßigen Abständen vor und nach dem Start der Reaktion und trägt sie gegen die Zeit auf (Abbildung 26). Die Abkühlgerade nach dem Maximum wird bis zum Zeitpunkt des Mischens zurückverlängert (**Extrapolation**); der Abstand zur Anfangstemperatur ist das gesuchte ΔT.

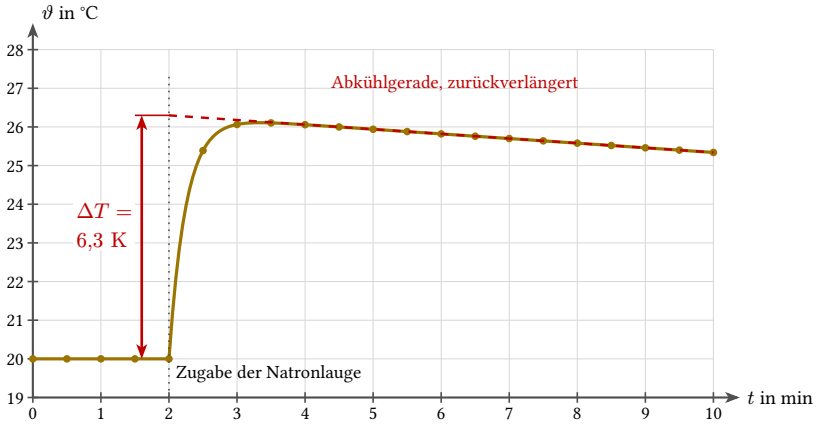


Abbildung 26: Temperatur-Zeit-Kurve einer Neutralisation im Kalorimeter (Messwerte alle 30 s). Die Abkühlgerade wird auf den Zeitpunkt des Mischens zurückverlängert.

Versuch — Neutralisationsenthalpie

Kalorimeter wie in Abbildung 25, Messwerterfassung mit Temperaturfühler.

Durchführung. 50 mL Salzsäure ($c = 1{,}0\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) werden im Kalorimeter vorgelegt, 50 mL Natronlauge ($c = 1{,}0\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$) in einem Becherglas auf dieselbe Temperatur gebracht. Man misst zwei Minuten lang alle 30 s die Temperatur, gießt dann die Natronlauge rasch zu, rührt und misst weitere acht Minuten.

Beobachtung. Die Temperatur steigt innerhalb von etwa einer Minute von 20,0 °C auf gut 26 °C und sinkt danach langsam (Abbildung 26). Extrapoliert: $\Delta T = 6{,}3\ \text{K}$.

Deutung. Bei der Neutralisation reagieren Oxonium- und Hydroxid-Ionen zu Wasser: $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\,\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. Die Natrium- und Chlorid-Ionen nehmen nicht teil. Die Reaktion ist exotherm (Auswertung im Beispiel).

Sicherheit. Natronlauge ($c = 1{,}0\ \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, $w \approx 4\,\%$) verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden (GHS05; ätzend ab $w = 2\,\%$). Salzsäure dieser Konzentration ($w \approx 3{,}6\,\%$) ist nicht als ätzend eingestuft, kann aber die Augen reizen. Schutzbrille tragen.

Beispiel 4

Auswertung der Neutralisation. Umgesetzt werden $n(\text{H}_3\text{O}^+) = c \cdot V = 1{,}0\ \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0{,}050\ \text{L} = 0{,}050\ \text{mol}$. Die Lösung hat die Masse $m = 100\ \text{g}$.

Ohne Kalorimeter: $Q = 4{,}18\ \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \cdot 100\ \text{g} \cdot 6{,}3\ \text{K} = 2633\ \text{J}$, also $\Delta_\text{r}H = -\frac{2633\ \text{J}}{0{,}050\ \text{mol}} = -52{,}7\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Mit Kalorimeter ($C_\text{K} = 35\ \frac{\text{J}}{\text{K}}$, bestimmt im nächsten Beispiel): $Q = \left(418\ \frac{\text{J}}{\text{K}} + 35\ \frac{\text{J}}{\text{K}}\right) \cdot 6{,}3\ \text{K} = 2854\ \text{J}$, also $\Delta_\text{r}H = -57{,}1\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Für verdünnte Lösungen findet man in der Literatur etwa $-57\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Ohne Berücksichtigung des Kalorimeters ist der Betrag zu klein, weil ein Teil der Wärme das Gefäß erwärmt hat und im Wasser „fehlt“. (Der Standardwert aus der Tabelle, $-55{,}8\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, gilt für unendliche Verdünnung; bei endlicher Konzentration kommen kleine Verdünnungsenthalpien hinzu.)

Beispiel 5

Wärmekapazität des Kalorimeters bestimmen. Im Kalorimeter befinden sich 100 g Wasser von 20,0 °C. Man gießt 100 g Wasser von 60,0 °C hinzu. Die Mischtemperatur ist 39,2 °C (ohne Kalorimeter wären es 40,0 °C).

Das warme Wasser gibt ab: $Q_\text{ab} = 4{,}18\ \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \cdot 100\ \text{g} \cdot 20{,}8\ \text{K} = 8694\ \text{J}$.

Das kalte Wasser nimmt auf: $Q_\text{auf} = 4{,}18\ \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}} \cdot 100\ \text{g} \cdot 19{,}2\ \text{K} = 8026\ \text{J}$.

Der Rest von 668 J hat das Kalorimeter um 19,2 K erwärmt: $C_\text{K} = \frac{668\ \text{J}}{19{,}2\ \text{K}} \approx 35\ \frac{\text{J}}{\text{K}}$.

Versuch — Lösungsenthalpie von Salzen

Durchführung. Im Kalorimeter werden 100 g Wasser vorgelegt und die Temperatur gemessen. Dann gibt man eine abgewogene Portion des Salzes (zum Beispiel 5,35 g Ammoniumchlorid, das sind 0,100 mol, oder 4,00 g Natriumhydroxid, 0,100 mol) zu, rührt bis zum vollständigen Lösen und verfolgt die Temperatur.

Beobachtung. Beim Ammoniumchlorid sinkt die Temperatur um etwa 3,1 K, beim Natriumhydroxid steigt sie um etwa 9,5 K.

Deutung. $Q = (c \cdot m + C_\mathrm{K}) \cdot \Delta T$ mit $m \approx 105$ g bzw. 104 g und $C_\mathrm{K} = 35\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$: Ammoniumchlorid $Q \approx -1{,}5$ kJ, also $\Delta_\mathrm{L} H \approx +15\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ (endotherm, Literatur 14,8 $\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$); Natriumhydroxid $Q \approx +4{,}5$ kJ, also $\Delta_\mathrm{L} H \approx -45\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ (exotherm, Literatur $-44{,}5\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$). Auf der Teilchenebene überwiegt beim Ammoniumchlorid die Gitterenthalpie, beim Natriumhydroxid die Hydratationsenthalpie.

Sicherheit. Natriumhydroxid ist stark ätzend (GHS05), die Lösung wird heiß; Schutzbrille und Handschuhe. Ammoniumchlorid ist gesundheitsschädlich und reizt die Augen (GHS07).

3.4 Verbrennungsenthalpien und das Bombenkalorimeter

Wie viel Wärme ein Brennstoff liefert, kann man im Schulversuch mit einem einfachen Aufbau abschätzen (Abbildung 27): Ein Brenner erhitzt eine Blechdose mit Wasser; aus der Massenabnahme des Brenners und der Erwärmung des Wassers berechnet man die Verbrennungsenthalpie.

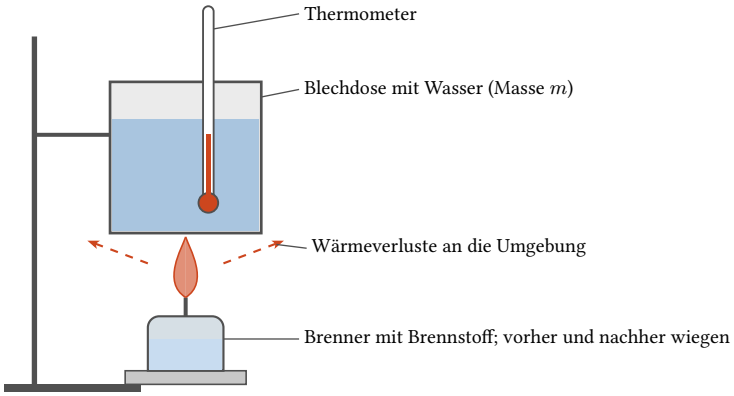


Abbildung 27: Einfaches Verbrennungskalorimeter. Ein großer Teil der Wärme geht an die Umgebung verloren.

Versuch — Verbrennungsenthalpie von Ethanol (Abschätzung)

Aufbau wie in Abbildung 27; Spiritusbrenner mit Ethanol, Waage.

Durchführung. In die Dose kommen 200 g Wasser. Der Brenner wird gewogen, angezündet und unter die Dose gestellt. Nach etwa drei Minuten löscht man die Flamme, liest die Höchsttemperatur ab und wiegt den Brenner erneut.

Beobachtung. Beispielmessung: Massenabnahme 1,00 g Ethanol, Erwärmung des Wassers um 18,5 K.

Deutung. $Q = 4{,}18\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{g \cdot K}} \cdot 200\ \mathrm{g} \cdot 18{,}5\ \mathrm{K} = 15{,}5\ \mathrm{kJ}$; $n(\mathrm{Ethanol}) = \frac{1{,}00\ \mathrm{g}}{46{,}07\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}} = 0{,}0217\ \mathrm{mol}$; $\Delta_\mathrm{c} H \approx -\frac{15{,}5\ \mathrm{kJ}}{0{,}0217\ \mathrm{mol}} \approx -712\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$. Der Literaturwert ist $-1367\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$: Nur etwa die Hälfte der Wärme ist im Wasser angekommen. Verluste entstehen durch die heißen Abgase, die an der Dose vorbeiströmen, durch Abstrahlung, durch die Erwärmung der Dose und durch unvollständige Verbrennung (Ruß an der Dose).

Sicherheit. Ethanol ist leicht entzündbar (GHS02) und reizt die Augen (GHS07); Brenner nur im erkalteten Zustand nachfüllen, kein Ethanol in der Nähe offener Flammen offen stehen lassen.

Genaue Verbrennungsenthalpien misst man im **Bombenkalorimeter**: Die Probe verbrennt in einem druckfesten Stahlgefäß unter reinem Sauerstoff (etwa 30 bar), das in einem Wasserbad steht. Weil das Volumen konstant ist, misst man dabei $\Delta_\mathrm{r} U$ statt $\Delta_\mathrm{r} H$; den kleinen Unterschied rechnet man wie in Kapitel 1 um. Auf diese Weise werden auch die Brennwerte von Heizöl, Holz und Lebensmitteln bestimmt.

3.5 Fehlerquellen und Planung einer Messung

Eine kalorimetrische Messung planen heißt, die Fehlerquellen vorher zu bedenken:

- **Wärmeaustausch mit der Umgebung:** gut isolieren, Deckel verwenden, die Messung kurz halten, ΔT durch Extrapolation bestimmen; Ausgangsstoffe vorher auf gleiche Temperatur bringen.
- **Wärmekapazität des Kalorimeters:** C_K bestimmen und berücksichtigen.
- **Vollständiger Umsatz:** Einen Reaktionspartner im Überschuss einsetzen und mit dem anderen (dem „begrenzenden“) rechnen; gut rühren; feste Stoffe fein verteilt zugeben.

- **Annahmen:** Dichte und Wärmekapazität der Lösung wie bei Wasser; bei konzentrierteren Lösungen ist das ungenau.
- **Messgenauigkeit:** Bei kleinen Temperaturänderungen wirkt sich die Ablesegenauigkeit stark aus. Die Mengen so wählen, dass ΔT einige Kelvin beträgt, aber nicht so groß, dass die Wärmeverluste stark zunehmen.

Merksatz

Kalorimetrie. $Q = c \cdot m \cdot \Delta T$ (mit Kalorimeter: $Q = (c \cdot m + C_\mathrm{K}) \cdot \Delta T$) und $\Delta_\mathrm{r} H = -\frac{Q}{n(\mathrm{X})}$. Das Vorzeichen von $\Delta_\mathrm{r} H$ ist dem von ΔT entgegengesetzt. ΔT wird aus der Temperatur-Zeit-Kurve durch Extrapolation bestimmt; mit $n(\mathrm{X})$ ist die Stoffmenge des vollständig umgesetzten Reaktionspartners gemeint.

Fachbegriffe

Kalorimeter: gut isoliertes Gefäß zur Messung von Reaktionswärmen.
spezifische Wärmekapazität c: Wärme, die 1 g eines Stoffes um 1 K erwärmt; Wasser 4,18 $\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{g} \cdot \mathrm{K}}$.
Wärmekapazität des Kalorimeters C_K: Wärme, die das Kalorimeter selbst um 1 K erwärmt.
Reaktionsenthalpie: $\Delta_\mathrm{r} H = -\frac{Q}{n(\mathrm{X})}$, bezogen auf den Formelumsatz.
Extrapolation: Zurückverlängern der Abkühlgeraden auf den Mischzeitpunkt.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Kalorimeter** ↗

4 Satz von Hess und Bildungsenthalpien

BP 3.4.1 (4) Abi 2027

Die Reaktionsenthalpie von $\mathrm{C(s)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{CO(g)}$ kann man nicht direkt messen: Verbrennt man Kohlenstoff mit wenig Sauerstoff, entsteht immer ein Gemisch aus Kohlenstoffmonooxid und Kohlenstoffdioxid, und ein Teil des Kohlenstoffs bleibt übrig. Trotzdem steht ihr Wert in jeder Tabelle. Man hat ihn **berechnet** – mit dem Energieerhaltungssatz.

4.1 Der Satz von Hess

Der in Genf geborene, in Sankt Petersburg forschende Chemiker Germain Henri Hess fand 1840 durch Messungen, dass die Wärme einer Reaktion nicht davon abhängt, ob sie in einem Schritt oder über Zwischenstufen abläuft. Heute folgt das direkt aus dem Ersten Hauptsatz: Die Enthalpie ist eine Zustandsgröße, ihre Änderung hängt also nur vom Anfangs- und Endzustand ab.

Merksatz

Satz von Hess. Die Reaktionsenthalpie einer Reaktion ist unabhängig vom Reaktionsweg. Lässt sich eine Reaktion als Summe von Teilreaktionen schreiben, ist ihre Reaktionsenthalpie die Summe der Reaktionsenthalpien der Teilreaktionen.

Kohlenstoff kann auf zwei Wegen zu Kohlenstoffdioxid verbrennen (Abbildung 28): direkt ($\Delta_\mathrm{r}H_1$) oder über Kohlenstoffmonooxid ($\Delta_\mathrm{r}H_2$, dann $\Delta_\mathrm{r}H_3$). Messbar sind $\Delta_\mathrm{r}H_1 = -393{,}5\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ (Verbrennung von Graphit mit Sauerstoffüberschuss) und $\Delta_\mathrm{r}H_3 = -283{,}0\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ (Verbrennung von reinem CO). Nach dem Satz von Hess ist $\Delta_\mathrm{r}H_1 = \Delta_\mathrm{r}H_2 + \Delta_\mathrm{r}H_3$, also

$$\Delta_\mathrm{r}H_2 = \Delta_\mathrm{r}H_1 - \Delta_\mathrm{r}H_3 = -393{,}5\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} - \left(-283{,}0\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right) = -110{,}5\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}.$$

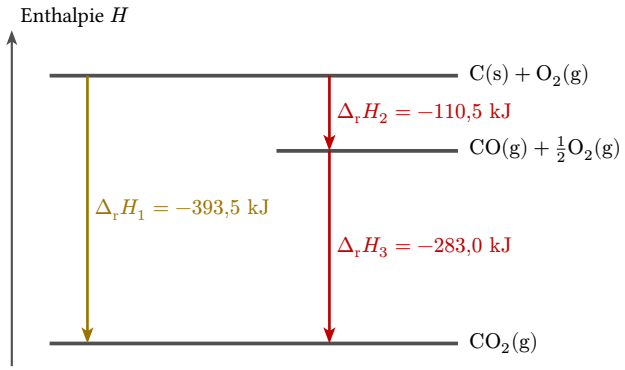


Abbildung 28: Enthalpiediagramm zum Satz von Hess (maßstäblich): Der direkte Weg und der Weg über CO führen zum selben Endzustand.

4.2 Rechnen mit thermochemischen Gleichungen

Mit dem Satz von Hess rechnet man wie mit Gleichungen in der Mathematik. Drei Regeln genügen:

a) Kehrt man eine Reaktion um, ändert $\Delta_\mathrm{r}H$ das Vorzeichen.
b) Multipliziert man alle Koeffizienten mit einem Faktor, wird $\Delta_\mathrm{r}H$ mit demselben Faktor multipliziert.
c) Addiert man Reaktionsgleichungen, addieren sich ihre Reaktionsenthalpien. Stoffe, die auf beiden Seiten stehen, kürzen sich heraus.

Beispiel 6

Bildungsenthalpie von Methan aus Verbrennungsenthalpien. Methan lässt sich nicht direkt aus Kohlenstoff und Wasserstoff herstellen, aber alle drei Stoffe lassen sich gut verbrennen:

$$\begin{aligned}
&(1)\quad \mathrm{C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)} && \Delta_\mathrm{r}H_1 = -393{,}5\ \tfrac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\\
&(2)\quad \mathrm{H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)} && \Delta_\mathrm{r}H_2 = -285{,}8\ \tfrac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\\
&(3)\quad \mathrm{CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)} && \Delta_\mathrm{r}H_3 = -890{,}5\ \tfrac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}
\end{aligned}$$

Gesucht ist $\mathrm{C(s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)}$. Man nimmt (1) einmal, (2) zweimal und (3) umgekehrt:

$$\begin{array}{ll}
\mathrm{C + O_2 \rightarrow CO_2} & -393{,}5\ \mathrm{kJ}\\
\mathrm{2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O} & 2 \cdot (-285{,}8\ \mathrm{kJ}) = -571{,}6\ \mathrm{kJ}\\
\mathrm{CO_2 + 2H_2O \rightarrow CH_4 + 2O_2} & +890{,}5\ \mathrm{kJ}\\
\hline
\mathrm{C + 2H_2 \rightarrow CH_4} & -74{,}6\ \mathrm{kJ}
\end{array}$$

Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasser kürzen sich heraus. Die Bildungsenthalpie von Methan ist $-74{,}6\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$.

4.3 Standardbildungsenthalpien

Weil man absolute Enthalpien nicht kennt, legt man einen Nullpunkt fest – ähnlich wie die Höhe über dem Meeresspiegel. Als Bezug dienen die Elemente:

Definition

Die **Standardbildungsenthalpie** $\Delta_\mathrm{f}H^\circ$ eines Stoffes ist die Reaktionsenthalpie der Bildung von 1 mol dieses Stoffes aus den Elementen in ihrer stabilsten Form unter Standardbedingungen ($T = 298{,}15\ \mathrm{K}$, $p = 101{,}325\ \mathrm{kPa}$). Für die Elemente in ihrer stabilsten Form ist $\Delta_\mathrm{f}H^\circ = 0$ festgelegt.

„Stabilste Form“ heißt: Graphit (nicht Diamant), $\mathrm{O_2}$ (nicht Ozon), rhombischer Schwefel, Brom flüssig, Iod fest. Das hochgestellte $^\circ$ steht für Standardbedingungen, der Index f für „formation“ (Bildung). Die Bildungsreaktion von Ethanol lautet zum Beispiel

$$2\ \mathrm{C(s)} + 3\mathrm{H_2(g)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{C_2H_5OH(l)} \quad \Delta_\mathrm{f}H^\circ = -277{,}6\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}.$$

Dass dabei „halbe Moleküle“ vorkommen, stört nicht: Die Gleichung beschreibt Stoffmengen, und es soll genau 1 mol Ethanol entstehen. Die meisten Verbindungen haben eine negative Bildungsenthalpie, sie sind also energieärmer als ihre Elemente. Positiv ist sie zum Beispiel bei Ethin, Benzol und Stickstoffmonooxid.

Mit Bildungsenthalpien lässt sich die Reaktionsenthalpie jeder Reaktion berechnen. Gedanklich zerlegt man die Edukte in die Elemente und baut daraus die Produkte auf (Abbildung 29). Nach dem Satz von Hess gilt:

Merksatz

Für eine Reaktion $a\ \mathrm{A} + b\ \mathrm{B} \rightarrow c\ \mathrm{C} + d\ \mathrm{D}$ gilt

$$\Delta_\mathrm{r}H^\circ = [n_\mathrm{c} \cdot \Delta_\mathrm{f}H^\circ(\mathrm{C}) + n_\mathrm{d} \cdot \Delta_\mathrm{f}H^\circ(\mathrm{D})] - [n_\mathrm{a} \cdot \Delta_\mathrm{f}H^\circ(\mathrm{A}) + n_\mathrm{b} \cdot \Delta_\mathrm{f}H^\circ(\mathrm{B})]$$

mit den Stoffmengen n_a … n_d im stöchiometrischen Verhältnis. Kurz: Summe der Bildungsenthalpien der Produkte minus Summe der Bildungsenthalpien der Edukte. (Die Formelsammlung schreibt dafür kurz ΔH.)

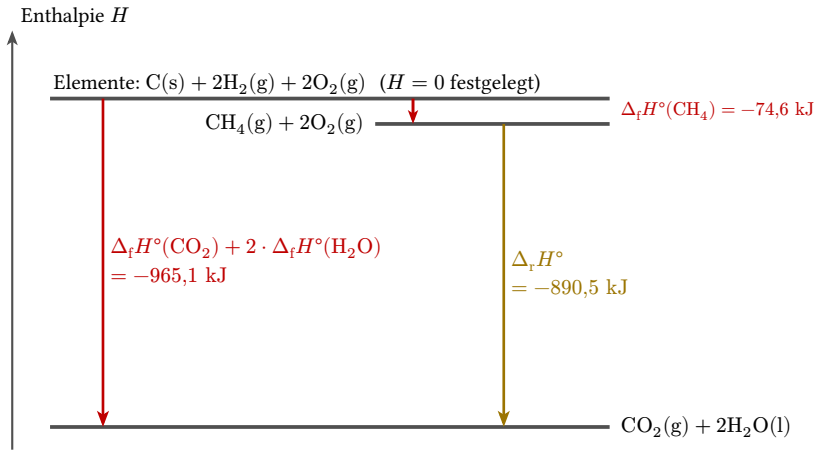


Abbildung 29: Reaktionsenthalpie aus Bildungsenthalpien am Beispiel der Verbrennung von Methan (maßstäblich). Bezugsniveau sind die Elemente.

Stoff	$\Delta_f H°$ in $\frac{kJ}{mol}$	$S°$ in $\frac{J}{mol \cdot K}$	Stoff	$\Delta_f H°$ in $\frac{kJ}{mol}$	$S°$ in $\frac{J}{mol \cdot K}$
$H_2(g)$	0	130,7	$NaCl(s)$	−411,2	72,1
$O_2(g)$	0	205,2	$MgO(s)$	−601,6	27,0
$N_2(g)$	0	191,6	$CaO(s)$	−634,9	38,1
$Cl_2(g)$	0	223,1	$Ca(OH)_2(s)$	−985,2	83,4
$C(s)$, Graphit	0	5,7	$CaCO_3(s)$, Calcit	−1207,6	91,7
$C(s)$, Diamant	1,9	2,4	$Al_2O_3(s)$	−1675,7	50,9
$S(s)$, rhombisch	0	32,1	$Fe_2O_3(s)$	−824,2	87,4
$Na(s)$	0	51,3	$CuO(s)$	−157,3	42,6
$Mg(s)$	0	32,7	$NH_4Cl(s)$	−314,4	94,6
$Al(s)$	0	28,3	$NH_4NO_3(s)$	−365,6	151,1
$Fe(s)$	0	27,3	$CH_4(g)$, Methan	−74,6	186,3
$Cu(s)$	0	33,2	$C_2H_6(g)$, Ethan	−84,0	229,2
$I_2(s)$	0	116,1	$C_2H_4(g)$, Ethen	52,4	219,3
$I_2(g)$	62,4	260,7	$C_2H_2(g)$, Ethin	227,4	200,9
$H_2O(l)$	−285,8	70,0	$C_3H_8(g)$, Propan	−103,8	270,3
$H_2O(g)$	−241,8	188,8	$C_4H_{10}(g)$, Butan	−125,6	310,2
$H_2O_2(l)$	−187,8	109,6	$C_8H_{18}(l)$, Octan	−250,3	361,2
$CO(g)$	−110,5	197,7	$C_6H_6(l)$, Benzol	49,1	173,4
$CO_2(g)$	−393,5	213,8	$CH_3OH(l)$, Methanol	−239,2	126,8
$NH_3(g)$	−45,9	192,8	$C_2H_5OH(l)$, Ethanol	−277,6	160,7
$NO(g)$	91,3	210,8	$C_6H_{12}O_6(s)$, Glucose	−1273,3	212,1
$NO_2(g)$	33,2	240,1	$H^+(aq)$	0	0
$N_2O_4(g)$	11,1	304,4	$OH^-(aq)$	−230,0	−10,8
$SO_2(g)$	−296,8	248,2	$Na^+(aq)$	−240,1	59,0
$SO_3(g)$	−395,7	256,8	$Cl^-(aq)$	−167,2	56,5
$H_2S(g)$	−20,6	205,8	$NH_4^+(aq)$	−132,5	113,4
$HCl(g)$	−92,3	186,9	$Mg^{2+}(aq)$	−466,9	−138,1

Tabelle 12: Standardbildungsenthalpien und Standardentropien bei 298,15 K. Quelle: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84. Auflage (2004), gegengeprüft mit dem NIST Chemistry WebBook; Butan und Octan nach NIST. Für Ionen in Wasser gilt die Festlegung $\Delta_f H°(H^+) = 0$ und $S°(H^+) = 0$; deshalb können ihre Entropien negativ sein.

Beispiel 7

Kalkbrennen. Beim Brennen von Kalkstein zerfällt Calciumcarbonat: $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$. Mit den Werten aus Tabelle 12:

$$\begin{aligned}\Delta_r H° &= [\Delta_f H°(CaO) + \Delta_f H°(CO_2)] - \Delta_f H°(CaCO_3) \\ &= [-634{,}9 + (-393{,}5)]\ \frac{kJ}{mol} - \left(-1207{,}6\ \frac{kJ}{mol}\right) = +179{,}2\ \frac{kJ}{mol}.\end{aligned}$$

Die Reaktion ist stark endotherm. Kalköfen brauchen deshalb viel Brennstoff; warum sie außerdem sehr heiß sein müssen, erklärt erst Kapitel 8.

Typischer Fehler

Falsch: $\Delta_r H^\circ = \sum \Delta_f H^\circ(\text{Edukte}) - \sum \Delta_f H^\circ(\text{Produkte})$, Koeffizienten vergessen, Wasser als Gas statt flüssig eingesetzt.

Richtig: Immer **Produkte minus Edukte**, jede Bildungsenthalpie mit dem Koeffizienten multiplizieren, den Zustand jedes Stoffes beachten: $\Delta_f H^\circ(\mathrm{H_2O},\,\mathrm{l}) = -285{,}8\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$, $\Delta_f H^\circ(\mathrm{H_2O},\,\mathrm{g}) = -241{,}8\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$.

Elemente in ihrer stabilsten Form haben $\Delta_f H^\circ = 0$ und fallen weg – aber nur dann: Diamant, Ozon oder gasförmiges Iod haben eine Bildungsenthalpie ungleich null.

4.4 Experiment: Bildungsenthalpie von Magnesiumoxid

Magnesium verbrennt mit grellweißer Flamme zu Magnesiumoxid. Die Wärme dieser Verbrennung kann man im Schulkalorimeter nicht messen – aber man kann sie über zwei Reaktionen bestimmen, die sich gut im Lösungskalorimeter durchführen lassen: das Lösen von Magnesium und von Magnesiumoxid in Salzsäure. Abbildung 30 zeigt den Kreislauf.

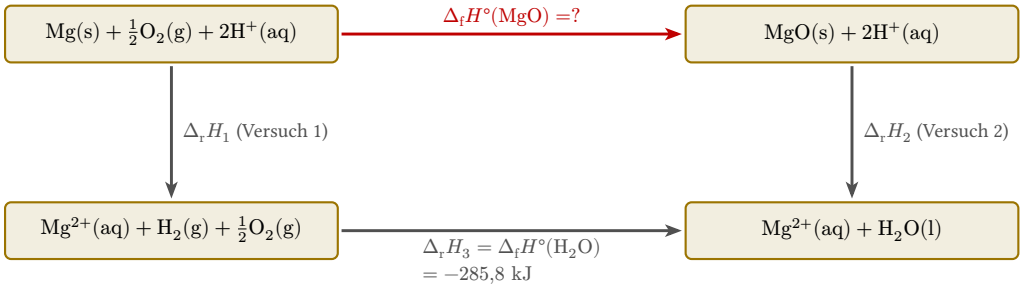


Abbildung 30: Hess-Kreislauf zur Bestimmung der Bildungsenthalpie von Magnesiumoxid. Beide Wege führen vom selben Anfangs- zum selben Endzustand.

Versuch — Bildungsenthalpie von Magnesiumoxid über den Satz von Hess

Durchführung. Im Kalorimeter ($C_K = 35\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$) werden jeweils 100 mL Salzsäure ($c = 1{,}0\ \frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L}}$) vorgelegt. Versuch 1: Zugabe von 0,24 g Magnesiumband in kleinen Stücken. Versuch 2: Zugabe von 0,40 g Magnesiumoxid-Pulver. Die Temperatur wird jeweils bis nach dem Maximum verfolgt und ΔT durch Extrapolation bestimmt.

Beobachtung. Versuch 1: Gasentwicklung, $\Delta T = 10{,}0$ K. Versuch 2: keine Gasentwicklung, $\Delta T = 3{,}3$ K.

Deutung. Versuch 1: $\mathrm{Mg(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2(g)}$ mit $n(\mathrm{Mg}) = \frac{0{,}24\ \mathrm{g}}{24{,}31\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}} = 0{,}00987$ mol und $Q = 453\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}} \cdot 10{,}0\ \mathrm{K} = 4530\ \mathrm{J}$, also $\Delta_r H_1 = -459\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$.

Versuch 2: $\mathrm{MgO(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2O(l)}$ mit $n(\mathrm{MgO}) = \frac{0{,}40\ \mathrm{g}}{40{,}30\ \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}} = 0{,}00993$ mol und $Q = 453\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}} \cdot 3{,}3\ \mathrm{K} = 1495\ \mathrm{J}$, also $\Delta_r H_2 = -151\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$.

Kreislauf: $\Delta_f H^\circ(\mathrm{MgO}) + \Delta_r H_2 = \Delta_r H_1 + \Delta_r H_3$, also $\Delta_f H^\circ(\mathrm{MgO}) = \Delta_r H_1 - \Delta_r H_2 + \Delta_f H^\circ(\mathrm{H_2O}) = (-459 + 151 - 285{,}8)\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} \approx -594\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$.

Der Tabellenwert ist $-601{,}6\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$; die Abweichung von gut 1 % liegt im Rahmen der Messgenauigkeit (Wärmeverluste, Oxidschicht auf dem Magnesium).

Sicherheit. Magnesium ist entzündbar (GHS02); es entsteht Wasserstoff (GHS02), keine offene Flamme. Salzsäure reizt Haut und Augen; Schutzbrille.

Fachbegriffe

Satz von Hess: Die Reaktionsenthalpie hängt nicht vom Reaktionsweg ab; Folge des Ersten Hauptsatzes.
Standardbedingungen: 298,15 K und 101,325 kPa, gekennzeichnet durch °.
Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^\circ$: Reaktionsenthalpie der Bildung von 1 mol eines Stoffes aus den Elementen in ihrer stabilsten Form; Elemente: 0.
Enthalpiediagramm, Hess-Kreislauf: Darstellung verschiedener Reaktionswege zwischen denselben Zuständen.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Kalorimeter** ↗

5 Brennwert, Heizwert und Energieträger

BP 3.4.1 (2) Abi 2027

Auf der Gasrechnung steht nicht, wie viel Methan man verbraucht hat, sondern wie viele Kilowattstunden. Und auf dem Typenschild moderner Heizkessel steht ein „Wirkungsgrad“ von 109 %. Beides hat mit der Frage zu tun, wie viel Energie ein Brennstoff liefert – und ob man den Wasserdampf in den Abgasen mitrechnet.

5.1 Brennwert und Heizwert

Bei der Verbrennung wasserstoffhaltiger Brennstoffe entsteht Wasser. Ob es am Ende flüssig oder als Dampf vorliegt, macht einen deutlichen Unterschied: Beim Kondensieren wird je Mol Wasser 44,0 kJ frei (Kapitel 2).

Definition

Der **Brennwert** H_s eines Brennstoffs ist die Wärme, die bei seiner vollständigen Verbrennung frei wird, wenn die Verbrennungsprodukte auf 25 °C abgekühlt werden und das entstandene Wasser **flüssig** vorliegt. Der **Heizwert** H_i ist die entsprechende Wärme, wenn das Wasser **gasförmig** bleibt. Beide werden auf die Masse (in $\frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$) oder bei Gasen auf das Volumen (in $\frac{\text{kWh}}{\text{m}^3}$) bezogen.

Aus der molaren Verbrennungsenthalpie $\Delta_c H$ (dem $\Delta_r H$ der Verbrennung von 1 mol Brennstoff) und der molaren Masse M erhält man

$$H_s = -\frac{\Delta_c H(\text{Wasser flüssig})}{M}, \quad H_i = -\frac{\Delta_c H(\text{Wasser gasförmig})}{M}.$$

Der Brennwert ist immer größer als der Heizwert; der Unterschied ist umso größer, je mehr Wasserstoff der Brennstoff enthält. Die Indizes stammen von den lateinischen Wörtern *superior* (oberer) und *inferior* (unterer), früher sagte man „oberer und unterer Heizwert“.

Beispiel 8

Brennwert und Heizwert von Methan. Mit Bildungsenthalpien aus Tabelle 12:
Wasser flüssig: $\Delta_c H = [-393{,}5 + 2 \cdot (-285{,}8)]\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(-74{,}6\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -890{,}5\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.
Wasser gasförmig: $\Delta_c H = [-393{,}5 + 2 \cdot (-241{,}8)]\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(-74{,}6\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -802{,}5\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.
Mit $M(\text{CH}_4) = 16{,}04\ \frac{\text{g}}{\text{mol}}$: $H_s = \frac{890{,}5\ \text{kJ}}{16{,}04\ \text{g}} = 55{,}5\ \frac{\text{kJ}}{\text{g}} = 55{,}5\ \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ und $H_i = 50{,}0\ \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$.
Der Unterschied von $88{,}0\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 2 \cdot 44{,}0\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ist die Kondensationsenthalpie der zwei Mol Wasser, also gut 10 % des Heizwerts.

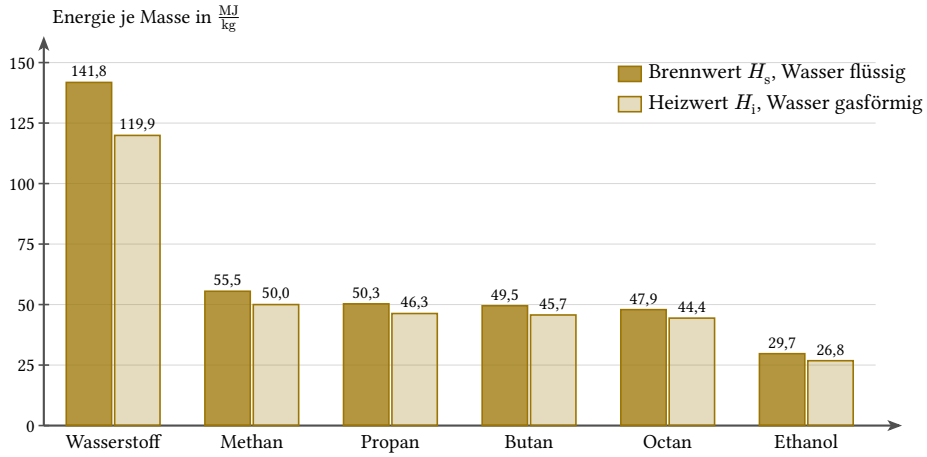


Abbildung 31: Brennwerte und Heizwerte einiger Brennstoffe, berechnet aus den Daten in Tabelle 12. Octan steht als Modell für Benzin.

5.2 Die Brennwerttechnik

Ältere Heizkessel leiten die Abgase mit über 100 °C in den Schornstein; der Wasserdampf entweicht, seine Kondensationsenthalpie geht verloren. Ein **Brennwertkessel** kühlt die Abgase im Wärmetauscher so weit ab (unter etwa 55 °C bei Erdgas), dass der Wasserdampf kondensiert. Die frei werdende Wärme heizt das Rücklaufwasser der Heizung vor; das saure Kondensat wird in den Abfluss geleitet. Weil Wirkungsgrade traditionell auf den Heizwert

bezogen werden, ergeben sich Werte über 100 %: Bei Erdgas ist $\frac{H_s}{H_i} = \frac{55{,}5}{50{,}0} = 1{,}11$, ein Brennwertkessel kann also bis zu „111 %“ erreichen. Das widerspricht nicht dem Energieerhaltungssatz – bezogen auf den Brennwert bleibt der Wirkungsgrad unter 100 %.

5.3 Energieträger im Vergleich

Je Masse liefert Wasserstoff mit Abstand die meiste Energie (Abbildung 31). Je Volumen sieht es anders aus: Ein Kubikmeter Wasserstoff wiegt bei Normaldruck nur knapp 90 g und liefert etwa ein Drittel der Energie eines Kubikmeters Erdgas. Für Fahrzeuge muss Wasserstoff deshalb stark verdichtet (350 bis 700 bar) oder verflüssigt werden (−253 °C). Flüssige Kohlenwasserstoffe wie Benzin und Diesel verbinden hohe Energie je Masse mit hoher Energie je Volumen – ein Grund, warum sie so schwer zu ersetzen sind.

Für das Klima zählt außerdem, wie viel Kohlenstoffdioxid je Energie frei wird. Je größer der Anteil des Wasserstoffs im Brennstoff, desto weniger CO_2 entsteht je Megajoule: Kohle (fast reiner Kohlenstoff) setzt etwa doppelt so viel CO_2 je Energie frei wie Erdgas, Wasserstoff gar keins. Allerdings muss Wasserstoff erst hergestellt werden, zum Beispiel durch Elektrolyse von Wasser – das ist die Umkehrung seiner Verbrennung und braucht mindestens so viel Energie, wie die Verbrennung liefert. Wasserstoff ist deshalb keine Energie**quelle**, sondern ein Energie**speicher**: Er ist so klimafreundlich wie der Strom, mit dem er erzeugt wurde. Dasselbe gilt für synthetische Kraftstoffe (E-Fuels). Biogas und Bioethanol stammen aus Biomasse; ihr Kohlenstoff wurde vorher von Pflanzen aus der Luft aufgenommen. In einer Brennstoffzelle (CL7) wird die Energie der Knallgasreaktion nicht als Wärme, sondern direkt als elektrische Energie genutzt.

Brennwert von Lebensmitteln

Auch auf Lebensmitteln steht ein „Brennwert“, angegeben in kJ und kcal ($1\ \text{kcal} = 4{,}184\ \text{kJ}$). Die EU-Lebensmittelinformationsverordnung legt Umrechnungsfaktoren fest: Kohlenhydrate 17 $\frac{\text{kJ}}{\text{g}}$, Eiweiß 17 $\frac{\text{kJ}}{\text{g}}$, Fett 37 $\frac{\text{kJ}}{\text{g}}$, Alkohol 29 $\frac{\text{kJ}}{\text{g}}$. Glucose hat einen Brennwert von $\frac{2802{,}5\ \text{kJ}}{180{,}16\ \text{g}} = 15{,}6\ \frac{\text{kJ}}{\text{g}}$; der höhere Faktor für Kohlenhydrate berücksichtigt Stärke und andere Mehrfachzucker. Bei Eiweiß liegt der Faktor unter dem Brennwert im Bombenkalorimeter, weil der Körper den Stickstoff als Harnstoff ausscheidet, der selbst noch brennbar ist. Der Körper „verbrennt“ Nährstoffe nicht mit Flamme, sondern in vielen kleinen, enzymkatalysierten Schritten (Zellatmung); nach dem Satz von Hess ist die Gesamtenthalpie dieselbe.

Merksatz

Brennwert (H_s, Wasser flüssig) und Heizwert (H_i, Wasser gasförmig) geben die Wärme der vollständigen Verbrennung je Masse oder Volumen an; $H = -\frac{\Delta_c H}{M}$. Der Unterschied ist die Kondensationsenthalpie des entstehenden Wassers. Brennwertkessel nutzen sie.

Fachbegriffe

Brennwert H_s: Verbrennungswärme je Masse bzw. Volumen, Wasser flüssig.
Heizwert H_i: Verbrennungswärme je Masse bzw. Volumen, Wasser gasförmig; kleiner als der Brennwert.
Verbrennungsenthalpie $\Delta_c H$: Reaktionsenthalpie der vollständigen Verbrennung von 1 mol eines Stoffes.
Brennwertkessel: Heizkessel, der den Wasserdampf der Abgase kondensieren lässt und die Kondensationsenthalpie nutzt.

Üben: **noctua** ↗

6 Entropie

BP 3.4.1 (5) Abi 2027

Viele exotherme Reaktionen laufen von selbst ab, sobald sie einmal angestoßen sind. Man könnte meinen, das sei die Regel: Systeme streben einen Zustand niedriger Energie an, wie ein Ball, der den Hang hinunterrollt. Doch es gibt Gegenbeispiele. Eis schmilzt im warmen Zimmer von selbst, obwohl Schmelzen endotherm ist. Ammoniumchlorid löst sich in Wasser von selbst und kühlt es dabei ab. Wasser in einer Pfütze verdunstet, obwohl Verdampfen viel Energie kostet. Die Enthalpie allein entscheidet also nicht, ob ein Vorgang freiwillig abläuft. Es gibt eine zweite Größe.

6.1 Ein Gas breitet sich aus

Zwei gleich große Glaskolben sind über einen Hahn verbunden. Im linken befindet sich ein Gas, der rechte ist leer (Abbildung 32). Öffnet man den Hahn, verteilt sich das Gas gleichmäßig auf beide Kolben. Die Enthalpie ändert sich dabei praktisch nicht (bei einem idealen Gas gar nicht), und trotzdem läuft der Vorgang von selbst und vollständig ab. Den umgekehrten Vorgang – alle Teilchen sammeln sich von selbst wieder im linken Kolben – hat noch niemand beobachtet.

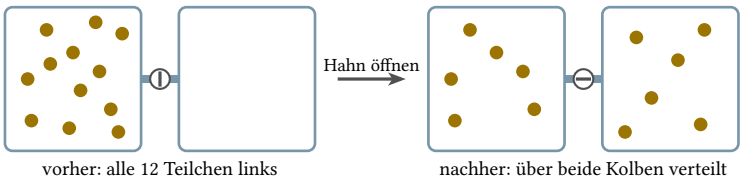


Abbildung 32: Ein Gas verteilt sich nach dem Öffnen des Hahns von selbst auf beide Kolben; der umgekehrte Vorgang läuft nie freiwillig ab.

Warum? Die Teilchen bewegen sich ungeordnet und unabhängig voneinander. Jedes Teilchen kann sich nach dem Öffnen links oder rechts aufhalten. Betrachten wir zunächst nur vier Teilchen a, b, c und d. Eine bestimmte Verteilung der **einzelnen** Teilchen, zum Beispiel „a und c links, b und d rechts“, nennt man einen Mikrozustand. Insgesamt gibt es $2^4 = 16$ Mikrozustände, alle gleich wahrscheinlich. Von außen sieht man aber nur, **wie viele** Teilchen links sind (den Makrozustand). Die Anzahl der Mikrozustände, die zu einem Makrozustand gehören, heißt **Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten** W:

Teilchen links k	4	3	2	1	0
Realisierungsmöglichkeiten W	1	4	6	4	1
Wahrscheinlichkeit	$\frac{1}{16}$	$\frac{4}{16}$	$\frac{6}{16}$	$\frac{4}{16}$	$\frac{1}{16}$

Schon bei vier Teilchen ist die gleichmäßige Verteilung am wahrscheinlichsten, „alle links“ kommt aber noch in jedem sechzehnten Fall vor. Mit wachsender Teilchenzahl wird die Verteilung immer schärfer (Abbildung 33): Bei 50 Teilchen ist „alle links“ einer von $2^{50} \approx 10^{15}$ Fällen. Ein Mol Gas hat $6 \cdot 10^{23}$ Teilchen; dass sie sich alle von selbst in einer Hälfte sammeln, ist so unwahrscheinlich, dass es praktisch nie geschieht.

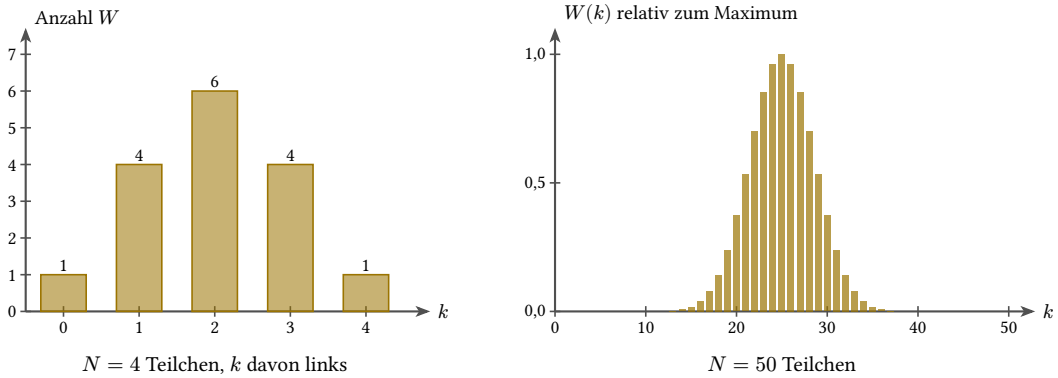


Abbildung 33: Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten $W(k)$ für k Teilchen in der linken Hälfte. Mit wachsender Teilchenzahl werden Zustände nahe der Gleichverteilung überwältigend wahrscheinlich.

6.2 Die Entropie

Ein System geht von selbst in den Makrozustand über, der die meisten Realisierungsmöglichkeiten hat, einfach weil dieser am wahrscheinlichsten ist. Die Größe, die das misst, heißt **Entropie** S.

Definition

Die **Entropie** S ist ein Maß für die Anzahl W der Realisierungsmöglichkeiten (Mikrozustände), mit denen ein Zustand eines Systems verwirklicht werden kann. Nach Ludwig Boltzmann gilt

$$S = k_\mathrm{B} \cdot \ln(W)$$

mit der Boltzmann-Konstante $k_\mathrm{B} = 1{,}381 \cdot 10^{-23}\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$. Die Entropie ist eine Zustandsgröße; ihre Einheit ist $\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}$, die molare Entropie wird in $\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}}$ angegeben.

Der Logarithmus sorgt dafür, dass sich die Entropien zweier Teilsysteme addieren, während sich ihre Realisierungsmöglichkeiten multiplizieren. Die Boltzmann-Gleichung steht nicht in der Formelsammlung, erklärt aber, was Entropie bedeutet. Mit ihr lässt sich die Entropiezunahme bei der Ausdehnung eines Gases sogar berechnen:

Beispiel 9

Entropiezunahme, wenn sich ein Gas auf das doppelte Volumen ausdehnt. Jedes der N Teilchen hat nach dem Öffnen doppelt so viele Aufenthaltsmöglichkeiten wie vorher. Die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten wächst also um den Faktor 2^N:

$$\Delta S = k_\mathrm{B} \cdot \ln(W_2) - k_\mathrm{B} \cdot \ln(W_1) = k_\mathrm{B} \cdot \ln\left(\frac{W_2}{W_1}\right) = k_\mathrm{B} \cdot \ln(2^N) = N \cdot k_\mathrm{B} \cdot \ln(2).$$

Für 1 mol Gas ist $N = N_\mathrm{A}$, und $N_\mathrm{A} \cdot k_\mathrm{B} = R = 8{,}314\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}}$:

$$\Delta S = R \cdot \ln(2) = 8{,}314\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}} \cdot 0{,}693 = 5{,}76\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}}.$$

6.3 Entropie und Energie

Realisierungsmöglichkeiten gibt es nicht nur für die **Orte** der Teilchen, sondern auch für die Verteilung der **Energie** auf die Teilchen. Die Energie eines Stoffes steckt in Bewegungen (Fortbewegung, Drehung, Schwingung), die nur in bestimmten Portionen (Quanten) aufgenommen werden können. Je mehr Energie ein System hat, desto mehr Möglichkeiten gibt es, sie auf die Teilchen zu verteilen. Deshalb nimmt die Entropie zu, wenn man einen Stoff erwärmt. Strömt Wärme von einem heißen zu einem kalten Körper, nimmt die Entropie des kalten Körpers stärker zu, als die des heißen abnimmt – auch das ist ein Vorgang zu mehr Realisierungsmöglichkeiten. Für Wärme Q, die bei der Temperatur T aufgenommen wird, gilt

$$\Delta S = \frac{Q}{T}.$$

Diese Beziehung braucht man in Kapitel 7 für die Entropie der Umgebung.

6.4 Standardentropien

Anders als bei der Enthalpie gibt es für die Entropie einen natürlichen Nullpunkt. Ein perfekter Kristall am absoluten Nullpunkt hat genau einen Mikrozustand: Alle Teilchen sitzen auf ihren Plätzen im Gitter, und das System befindet sich im energetisch tiefsten Zustand, den es nur auf eine einzige Weise einnehmen kann. Mit $W = 1$ ist $S = k_\mathrm{B} \cdot \ln(1) = 0$ (Dritter Hauptsatz der Thermodynamik). Von dort aus lässt sich die Entropie jedes Stoffes durch Messen der Wärmekapazitäten und der Phasenumwandlungen bestimmen. Die **Standardentropie** S° ist die molare Entropie eines Stoffes unter Standardbedingungen (Tabelle 12). Sie ist für jeden Stoff positiv, auch für die Elemente. (Negative Werte bei manchen gelösten Ionen kommen nur von der Festlegung $S^\circ(\mathrm{H^+},\ \mathrm{aq}) = 0$.)

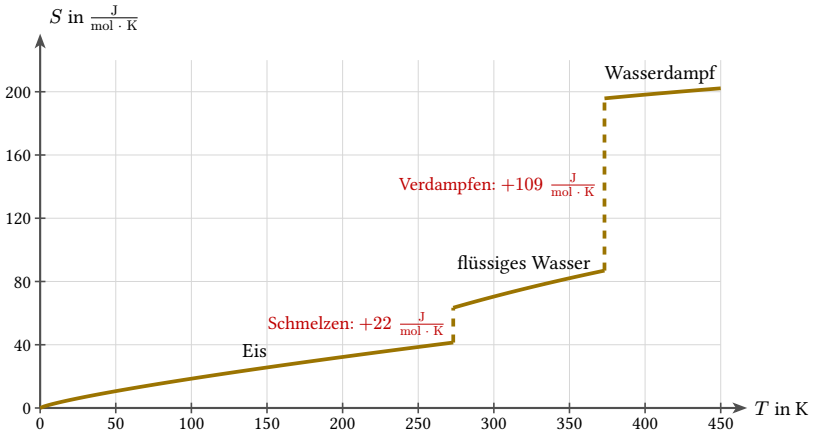


Abbildung 34: Molare Entropie von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur bei Normaldruck (Bereich des Eises schematisch). Beim Schmelzen und vor allem beim Verdampfen springt die Entropie.

Aus Abbildung 34 und Tabelle 12 lassen sich Regeln ablesen:

- **Aggregatzustand:** $S(\text{fest}) < S(\text{flüssig}) < S(\text{gasförmig})$. Den größten Sprung gibt es beim Verdampfen, weil die Teilchen eines Gases ein riesiges Volumen zur Verfügung haben. Wasser: 70,0 $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ flüssig, 188,8 $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ gasförmig.
- **Temperatur:** Die Entropie steigt mit der Temperatur.
- **Teilchengröße und Bau:** Größere Moleküle mit mehr Atomen haben mehr Möglichkeiten zu schwingen und sich zu drehen, also eine höhere Entropie: Methan 186,3, Ethan 229,2, Propan 270,3, Butan 310,2 $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.
- **Härte des Gitters:** Feste Stoffe mit starren, starken Bindungen haben eine kleine Entropie: Diamant 2,4 $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$, Graphit mit seinen gegeneinander beweglichen Schichten 5,7 $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.
- **Lösen:** Ein Feststoff, der sich löst, gewinnt meist Entropie, weil seine Teilchen sich im ganzen Lösungsmittel verteilen. Ionen ordnen allerdings Wassermoleküle in ihrer Hydrathülle; bei kleinen, hoch geladenen Ionen wie Mg^{2+} überwiegt dieser Effekt.

Typischer Fehler

Falsch: „Elemente haben die Standardentropie null, genau wie die Standardbildungsenthalpie."

Richtig: $\Delta_f H^\circ = 0$ ist eine **Festlegung** für die Elemente. Die Entropie hat einen natürlichen Nullpunkt (perfekter Kristall bei 0 K); bei 298 K ist S° jedes Stoffes positiv, zum Beispiel $S^\circ(O_2) = 205{,}2\ \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.

In Rechnungen mit Standardentropien dürfen die Elemente deshalb **nicht** weggelassen werden.

Ist Entropie „Unordnung"?

Oft liest man, Entropie sei ein Maß für Unordnung. Als Merkhilfe taugt das manchmal: Ein Gas ist „unordentlicher" als ein Kristall. Es führt aber auch in die Irre. Ein Zimmer, in dem die Socken herumliegen, hat keine höhere Entropie als ein aufgeräumtes – es geht um Mikrozustände von Teilchen und Energie, nicht um die Anordnung von Alltagsgegenständen. Und wenn eine übersättigte Lösung von Natriumacetat im Wärmekissen kristallisiert, entsteht ein geordneter Kristall, trotzdem nimmt die Gesamtentropie zu, weil die frei werdende Wärme die Umgebung erwärmt (Kapitel 7). Besser ist die Vorstellung: Entropie misst, auf wie viele Arten sich Teilchen und Energie verteilen können.

Fachbegriffe

Realisierungsmöglichkeiten W: Anzahl der Mikrozustände, die zu einem beobachtbaren Zustand gehören.
Entropie S: Maß für die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten, $S = k_B \cdot \ln(W)$; Zustandsgröße.
Standardentropie S°: molare Entropie eines Stoffes unter Standardbedingungen, in $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.
Dritter Hauptsatz: Ein perfekter Kristall hat bei 0 K die Entropie null.

Üben: **noctua** ↗

7 Entropieänderungen und der Zweite Hauptsatz

BP 3.4.1 (6) Abi 2027

Mit Standardentropien lässt sich ausrechnen, wie sich die Entropie bei einer Reaktion ändert. Ob die Reaktion dann freiwillig abläuft, entscheidet aber nicht die Entropie des Reaktionsgemischs allein. Man muss auch die Umgebung betrachten – das ist der Kern des Zweiten Hauptsatzes.

7.1 Reaktionsentropie

Die **Reaktionsentropie** $\Delta_r S$ berechnet man wie die Reaktionsenthalpie, nur mit Standardentropien statt Bildungsenthalpien:

Merksatz

Für eine Reaktion $a\ \mathrm{A} + b\ \mathrm{B} \rightarrow c\ \mathrm{C} + d\ \mathrm{D}$ gilt

$$\Delta_r S^\circ = [n_c \cdot S^\circ(\mathrm{C}) + n_d \cdot S^\circ(\mathrm{D})] - [n_a \cdot S^\circ(\mathrm{A}) + n_b \cdot S^\circ(\mathrm{B})].$$

Die Elemente zählen mit, denn ihre Standardentropie ist nicht null. (Die Formelsammlung schreibt dafür kurz ΔS.)

Beispiel 10

Reaktionsentropie der Ammoniaksynthese $\mathrm{N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)}$:

$$\Delta_r S^\circ = 2 \cdot 192{,}8\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}} - \left(191{,}6\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}} + 3 \cdot 130{,}7\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}}\right) = 385{,}6\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}} - 583{,}7\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}} = -198{,}1\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}}.$$

Aus vier Gasteilchen werden zwei; die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten nimmt ab, die Entropie sinkt.

Das Vorzeichen von $\Delta_r S$ lässt sich oft ohne Rechnung abschätzen:

- **Die Stoffmenge an Gas** ist meist entscheidend. Nimmt sie zu, ist $\Delta_r S > 0$ (Kalkbrennen: aus einem Feststoff entsteht ein Gas, $\Delta_r S^\circ = +160{,}2\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}}$). Nimmt sie ab, ist $\Delta_r S < 0$ (Ammoniaksynthese, Verbrennung von Wasserstoff zu flüssigem Wasser: $-163{,}3\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}}$).
- **Ändert sich die Gasstoffmenge nicht,** ist $\Delta_r S$ klein: $\mathrm{H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ HCl}$ hat $\Delta_r S^\circ = +20{,}0\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol \cdot K}}$.
- **Schmelzen, Verdampfen und Lösen** erhöhen die Entropie meist, Erstarren, Kondensieren und Fällen verringern sie.
- **Zerfall** eines großen Moleküls in mehrere kleine erhöht die Entropie, Polymerisation verringert sie.

7.2 Der Zweite Hauptsatz

Die Ammoniaksynthese verringert die Entropie des Reaktionsgemischs – und kann bei Raumtemperatur trotzdem freiwillig ablaufen (ohne Katalysator allerdings unmessbar langsam, Kapitel 9). Auch Wasser gefriert bei −10 °C von selbst, obwohl flüssiges Wasser die höhere Entropie hat. Der Grund: Beide Vorgänge sind exotherm. Die abgegebene Wärme fließt in die Umgebung und erhöht dort die Entropie. Entscheidend ist die Entropiebilanz von System **und** Umgebung, zusammen ein isoliertes System.

Merksatz

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik. In einem isolierten System nimmt die Entropie bei jedem freiwillig ablaufenden Vorgang zu; sie kann nie abnehmen. Für ein System und seine Umgebung heißt das: Ein Vorgang läuft nur dann freiwillig ab, wenn

$$\Delta S_{\mathrm{gesamt}} = \Delta S_{\mathrm{System}} + \Delta S_{\mathrm{Umgebung}} > 0.$$

Ist $\Delta S_{\mathrm{gesamt}} = 0$, befindet sich das System im Gleichgewicht.

Die Entropieänderung der Umgebung folgt aus der Wärme, die sie aufnimmt. Gibt das System bei konstantem Druck die Wärme $Q_p = \Delta_r H$ ab, nimmt die Umgebung die Wärme $-\Delta_r H$ auf. Die Umgebung ist so groß, dass sich ihre Temperatur T dabei nicht merklich ändert. Mit $\Delta S = \frac{Q}{T}$ (Kapitel 6) gilt:

$$\Delta S_{\mathrm{Umgebung}} = -\frac{\Delta_r H}{T}.$$

Eine exotherme Reaktion erhöht also die Entropie der Umgebung, und zwar umso stärker, je tiefer die Temperatur ist – dieselbe Wärme bewirkt in einer kalten Umgebung eine größere Zunahme der Realisierungsmöglichkeiten als in einer warmen.

Beispiel 11

Warum gefriert Wasser bei –10 °C, aber nicht bei +10 °C? Für das Erstarren gilt $\Delta H = -6{,}01\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $\Delta S_{\text{System}} = -22{,}0\ \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ (beides näherungsweise temperaturunabhängig).
Bei -10 °C ($T = 263{,}15$ K): $\Delta S_{\text{Umgebung}} = \frac{6010\ \text{J}}{263{,}15\ \text{K}\cdot\text{mol}} = +22{,}8\ \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$, also $\Delta S_{\text{gesamt}} = -22{,}0 + 22{,}8 = +0{,}8\ \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} > 0$. Wasser gefriert.
Bei $+10$ °C ($T = 283{,}15$ K): $\Delta S_{\text{Umgebung}} = +21{,}2\ \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$, also $\Delta S_{\text{gesamt}} = -0{,}8\ \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} < 0$. Wasser gefriert nicht; umgekehrt schmilzt Eis.
Bei 0 °C ist $\Delta S_{\text{gesamt}} = 0$: Eis und Wasser stehen im Gleichgewicht.

Beispiel 12

Knallgasreaktion. $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ hat $\Delta_\text{r}H° = -285{,}8\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $\Delta_\text{r}S° = -163{,}3\ \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$. Bei 298,15 K: $\Delta S_{\text{Umgebung}} = \frac{285800\ \text{J}}{298{,}15\ \text{K}\cdot\text{mol}} = +958{,}6\ \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$, also $\Delta S_{\text{gesamt}} = +795{,}3\ \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$. Die Abnahme der Systementropie wird durch die Wärmeabgabe an die Umgebung weit übertroffen.

7.3 Exotherme und endotherme Vorgänge im Licht des Zweiten Hauptsatzes

Jetzt lässt sich verstehen, warum es freiwillige endotherme Vorgänge gibt. Löst sich Ammoniumchlorid in Wasser, nimmt das System Wärme auf ($\Delta_\text{L}H = +14{,}7\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$), die Entropie der Umgebung sinkt um $\frac{14700\ \text{J}}{298{,}15\ \text{K}\cdot\text{mol}} = 49{,}3\ \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$. Gleichzeitig steigt die Entropie des Systems, weil die Ionen aus dem Gitter in die Lösung gehen: $\Delta S_{\text{System}} = S°(\text{NH}_4^+) + S°(\text{Cl}^-) - S°(\text{NH}_4\text{Cl}) = (113{,}4 + 56{,}5 - 94{,}6)\ \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} = +75{,}3\ \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$. Die Gesamtentropie nimmt um 26,0 $\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ zu: Der Vorgang läuft freiwillig ab, **angetrieben von der Entropiezunahme des Systems**.

Exotherme Vorgänge sind also deshalb so oft freiwillig, weil sie die Entropie der Umgebung erhöhen. Endotherme Vorgänge sind freiwillig, wenn die Entropie des Systems stärker zunimmt, als die der Umgebung abnimmt. Der Zweite Hauptsatz ist das eigentliche Kriterium; die Enthalpie ist nur ein Teil davon.

Der Zweite Hauptsatz und das Leben

Lebewesen bauen aus einfachen Stoffen hoch geordnete Strukturen auf: Proteine, Zellen, Organismen. Die Entropie dieser Strukturen ist kleiner als die der Ausgangsstoffe. Das widerspricht dem Zweiten Hauptsatz nicht, denn Lebewesen sind offene Systeme. Sie nehmen energiereiche Stoffe oder Licht auf und geben Wärme und kleine Moleküle wie CO_2 und H_2O ab. Die Entropie der Umgebung nimmt dabei stärker zu, als die des Lebewesens abnimmt. Die Erde als Ganzes lebt von der Sonnenstrahlung: Sie empfängt Energie als energiereiches sichtbares Licht und strahlt dieselbe Energie als energiearme Wärmestrahlung wieder ab – mit viel mehr Realisierungsmöglichkeiten.

Fachbegriffe

Reaktionsentropie $\Delta_\text{r}S$: Entropieänderung bei einer Reaktion, aus Standardentropien berechnet.
Zweiter Hauptsatz: In einem isolierten System nimmt die Entropie bei freiwilligen Vorgängen zu; Kriterium $\Delta S_{\text{gesamt}} > 0$.
Entropie der Umgebung: $\Delta S_{\text{Umgebung}} = -\frac{\Delta_\text{r}H}{T}$ bei konstantem Druck und konstanter Temperatur.

Üben: **noctua ↗** Ausprobieren: **Gibbs-Helmholtz-Regler ↗**

8 Freie Enthalpie und Gibbs-Helmholtz-Gleichung

BP 3.4.1 (7) Abi 2027

Die Gesamtentropie ist das Kriterium für freiwillige Vorgänge – aber unpraktisch: Man muss immer die Umgebung mitrechnen. Josiah Willard Gibbs (1873–1878) und Hermann von Helmholtz (1882) fanden unabhängig voneinander einen Weg, das Kriterium allein mit Größen des Systems auszudrücken.

8.1 Herleitung der Gibbs-Helmholtz-Gleichung

Man setzt die Entropie der Umgebung aus Kapitel 7 in die Gesamtbilanz ein:

$$\Delta S_{\text{gesamt}} = \Delta_\text{r} S + \Delta S_{\text{Umgebung}} = \Delta_\text{r} S - \frac{\Delta_\text{r} H}{T}.$$

Multipliziert man mit $-T$ (bei konstanter Temperatur), erhält man eine Energie:

$$-T \cdot \Delta S_{\text{gesamt}} = \Delta_\text{r} H - T \cdot \Delta_\text{r} S.$$

Die rechte Seite ist die Änderung einer neuen Zustandsgröße des Systems, der **freien Enthalpie** $G = H - T \cdot S$ (auch Gibbs-Energie). Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gilt:

Merksatz

Gibbs-Helmholtz-Gleichung.

$$\Delta_\text{r} G = \Delta_\text{r} H - T \cdot \Delta_\text{r} S$$

$\Delta_\text{r} G$ heißt **freie Reaktionsenthalpie**. Weil $\Delta_\text{r} G = -T \cdot \Delta S_{\text{gesamt}}$ ist, gilt:

- $\Delta_\text{r} G < 0$: Die Reaktion kann freiwillig ablaufen, sie ist **exergonisch**.
- $\Delta_\text{r} G > 0$: Die Reaktion läuft nicht freiwillig ab, sie ist **endergonisch** freiwillig läuft die Rückreaktion.
- $\Delta_\text{r} G = 0$: Das System ist im Gleichgewicht.

(In der Formelsammlung: $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$.)

Die Gleichung vereint beide Triebkräfte: Den Enthalpieterm $\Delta_\text{r} H$ (negativ ist günstig – er steht für die Entropiezunahme der Umgebung) und den Entropieterm $-T \cdot \Delta_\text{r} S$ (negativ ist günstig, wenn die Entropie des Systems zunimmt). Wie stark der Entropieterm zählt, hängt von der Temperatur ab.

Typischer Fehler

Falsch: $\Delta_\text{r} G = -91{,}8\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298\ \text{K} \cdot \left(-198{,}1\ \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) = -91{,}8 + 59034 = 58942$?

Richtig: Einheiten angleichen: $\Delta_\text{r} S = -198{,}1\ \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = -0{,}1981\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$, also $\Delta_\text{r} G = -91{,}8\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 59{,}0\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -32{,}8\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Bildungsenthalpien stehen in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, Entropien in $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$. Vor dem Einsetzen immer umrechnen. Die Temperatur steht in Kelvin, nie in Grad Celsius.

8.2 Exergonisch, endergonisch – und der Einfluss der Temperatur

Beispiel 13

Ammoniaksynthese bei 25 °C. Mit $\Delta_\text{r} H^\circ = 2 \cdot \left(-45{,}9\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) = -91{,}8\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $\Delta_\text{r} S^\circ = -198{,}1\ \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ (Kapitel 7):

$$\Delta_\text{r} G^\circ = -91{,}8\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298{,}15\ \text{K} \cdot \left(-0{,}1981\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) = -91{,}8\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 59{,}1\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -32{,}7\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}.$$

Die Reaktion ist bei 25 °C exergonisch. Bei höherer Temperatur wird der ungünstige Entropieterm $-T \cdot \Delta_\text{r} S$ größer. Bei der Temperatur, bei der $\Delta_\text{r} G = 0$ wird,

$$T = \frac{\Delta_\text{r} H}{\Delta_\text{r} S} = \frac{-91{,}8\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{-0{,}1981\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 463\ \text{K} \quad (190\ ^\circ\text{C}),$$

kehrt sich das Vorzeichen um; darüber ist die Synthese bei Standarddruck endergonisch. Das Haber-Bosch-Verfahren arbeitet trotzdem bei 400 bis 500 °C – mit Katalysator und sehr hohem Druck, der das Gleichgewicht auf die Seite des Ammoniaks verschiebt (CL2).

Beispiel 14

Kalkbrennen. Mit $\Delta_r H° = +179{,}2\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ (Kapitel 4) und $\Delta_r S° = (38{,}1 + 213{,}8 - 91{,}7)\ \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} = +160{,}2\ \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ ist bei 25 °C

$$\Delta_r G° = 179{,}2\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298{,}15\ \text{K} \cdot 0{,}1602\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} = +131{,}4\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}},$$

die Reaktion also stark endergonisch: Kalkstein zerfällt bei Raumtemperatur nicht. Weil $\Delta_r S$ positiv ist, wird $\Delta_r G$ mit steigender Temperatur kleiner. Exergonisch wird die Reaktion oberhalb von

$$T = \frac{179{,}2\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{0{,}1602\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} = 1119\ \text{K} \quad (846\ °\text{C}).$$

Kalköfen werden deshalb bei 900 bis 1200 °C betrieben.

Abbildung 35 zeigt beide Reaktionen. Weil sich $\Delta_r H$ und $\Delta_r S$ mit der Temperatur nur wenig ändern, ist $\Delta_r G(T)$ näherungsweise eine Gerade mit dem Achsenabschnitt $\Delta_r H$ und der Steigung $-\Delta_r S$.

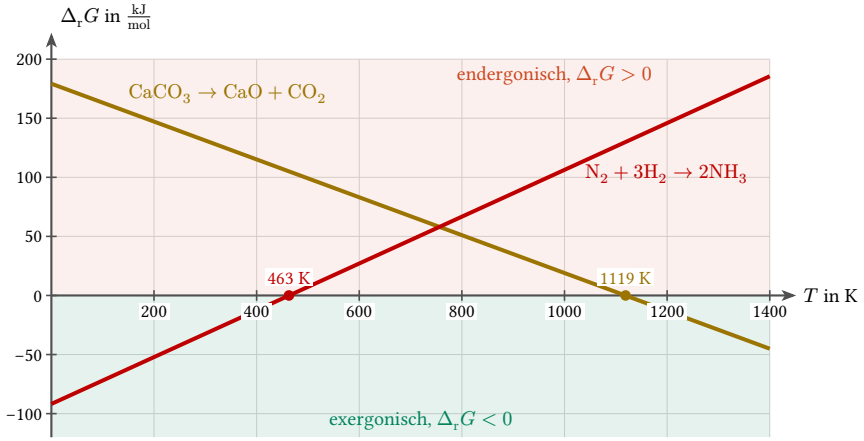


Abbildung 35: Freie Reaktionsenthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur (unter Standarddruck, mit temperaturunabhängigen $\Delta_r H°$ und $\Delta_r S°$ gerechnet). An den markierten Temperaturen wechselt das Vorzeichen.

Je nach Vorzeichen von $\Delta_r H$ und $\Delta_r S$ ergeben sich vier Fälle:

$\Delta_r H$	$\Delta_r S$	$\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$	**Beispiel**
< 0	> 0	immer negativ: bei jeder Temperatur exergonisch	Zerfall von Wasserstoffperoxid, Verbrennung von Glucose
> 0	< 0	immer positiv: bei keiner Temperatur exergonisch	Bildung von Ozon aus Sauerstoff
< 0	< 0	bei tiefer Temperatur negativ, oberhalb von $T = \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S}$ positiv: enthalpiegetrieben	Ammoniaksynthese, Gefrieren von Wasser
> 0	> 0	bei hoher Temperatur negativ, unterhalb von $T = \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S}$ positiv: entropiegetrieben	Kalkbrennen, Verdampfen, Lösen von Ammoniumchlorid

Tabelle 13: Die vier Fälle der Gibbs-Helmholtz-Gleichung.

8.3 Vorgehen bei Rechnungen

Vorgehen: Eine Reaktion energetisch klassifizieren

a) Reaktionsgleichung mit Zuständen aufstellen.
b) $\Delta_r H°$ aus den Standardbildungsenthalpien berechnen (Produkte minus Edukte, Koeffizienten!). Exotherm oder endotherm?
c) $\Delta_r S°$ aus den Standardentropien berechnen (Elemente mitzählen!). Vorzeichen mit der Gasstoffmenge vergleichen.
d) $\Delta_r S°$ in $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ umrechnen, T in Kelvin einsetzen, $\Delta_r G$ berechnen. Exergonisch oder endergonisch?
e) Gegebenenfalls die Temperatur bestimmen, bei der sich das Vorzeichen umkehrt: $T = \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S}$ (nur sinnvoll, wenn beide dasselbe Vorzeichen haben).
f) Annahmen nennen: Standardbedingungen, $\Delta_r H$ und $\Delta_r S$ temperaturunabhängig.

8.4 Freie Enthalpie als nutzbare Energie

Die freie Enthalpie hat noch eine zweite, sehr anschauliche Bedeutung: $-\Delta_r G$ ist die größte Arbeit (außer der Volumenarbeit), die eine Reaktion bei konstanter Temperatur und konstantem Druck verrichten kann, zum Beispiel als elektrische Energie in einer Batterie oder Brennstoffzelle. Der Rest, $T \cdot \Delta_r S$, muss als Wärme mit der Umgebung ausgetauscht werden. Bei der Knallgasreaktion ist $\Delta_r G° = -285{,}8\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 298{,}15\ \text{K} \cdot \left(-0{,}1633\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) = -237{,}1\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$: Von den 285,8 kJ Reaktionsenthalpie kann eine ideale Brennstoffzelle 237,1 kJ als elektrische Energie liefern, das sind 83 %. Daraus folgt ihre Leerlaufspannung von 1,23 V (CL7). Eine Wärmekraftmaschine, die erst Wärme erzeugt, schafft wegen des Zweiten Hauptsatzes deutlich weniger.

Fachbegriffe

freie Enthalpie G: $G = H - T \cdot S$; Zustandsgröße.
freie Reaktionsenthalpie $\Delta_r G$: $\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$ (Gibbs-Helmholtz-Gleichung).
exergonisch, endergonisch: $\Delta_r G < 0$, Reaktion kann freiwillig ablaufen; $\Delta_r G > 0$, sie läuft nicht freiwillig ab.
Einfluss der Temperatur: Der Entropieterm $-T \cdot \Delta_r S$ wächst mit T; Vorzeichenwechsel bei $T = \frac{\Delta_r H}{\Delta_r S}$.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Gibbs-Helmholtz-Regler** ↗

9 Grenzen der energetischen Betrachtung

BP 3.4.1 (8) Abi 2027

Nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung müsste Papier an der Luft verbrennen, Diamant zu Graphit zerfallen und ein Gemisch aus Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser reagieren – alles exergonische Vorgänge. Nichts davon geschieht bei Raumtemperatur in absehbarer Zeit. Die Energetik sagt, **ob** eine Reaktion freiwillig ablaufen **kann**. Sie sagt nicht, **wie schnell**, und sie sagt nicht, **wie weit**.

9.1 Metastabile Zustände

Diamant ist bei Raumtemperatur und Normaldruck thermodynamisch instabil: Für $\mathrm{C(Diamant)} \rightarrow \mathrm{C(Graphit)}$ ist $\Delta_\mathrm{r}H^\circ = -1{,}9\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$ und $\Delta_\mathrm{r}S^\circ = 5{,}7\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}} - 2{,}4\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}} = +3{,}3\ \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}}$, also

$$\Delta_\mathrm{r}G^\circ = -1{,}9\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}} - 298{,}15\ \mathrm{K}\cdot 0{,}0033\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}\cdot\mathrm{K}} = -2{,}9\ \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}.$$

Trotzdem ändert sich ein Diamant auch in Millionen Jahren nicht. Um das Diamantgitter in das Graphitgitter umzubauen, müssten starke C–C-Bindungen gespalten werden; die Aktivierungsenergie ist riesig. Erst beim Erhitzen auf über 1500 °C unter Luftabschluss wandelt sich Diamant in Graphit um.

Definition

Ein System ist in einem **metastabilen Zustand**, wenn es thermodynamisch instabil ist (die Umwandlung in einen anderen Zustand wäre exergonisch), die Umwandlung aber wegen einer hohen Aktivierungsenergie unmessbar langsam abläuft. Man sagt auch: Das System ist **kinetisch gehemmt**.

Metastabil sind zum Beispiel: Knallgas (bis zum Zünden), Holz, Papier, Benzin und Kunststoffe an der Luft, Wasserstoffperoxid-Lösung, die meisten organischen Stoffe in Gegenwart von Sauerstoff – und wir selbst. Ohne kinetische Hemmung gäbe es kein Leben, keine Brennstoffe und keine Kunststoffe. Erst eine Aktivierung (Zünden, Erhitzen, Licht, ein Katalysator) überwindet die Hemmung. Auch ein Taschenwärmer mit Eisenpulver ist bis zum Öffnen der Verpackung kinetisch gehemmt, weil der Sauerstoff fehlt; danach läuft die Oxidation des Eisens dank fein verteiltem Pulver, Salz und Aktivkohle rasch ab.

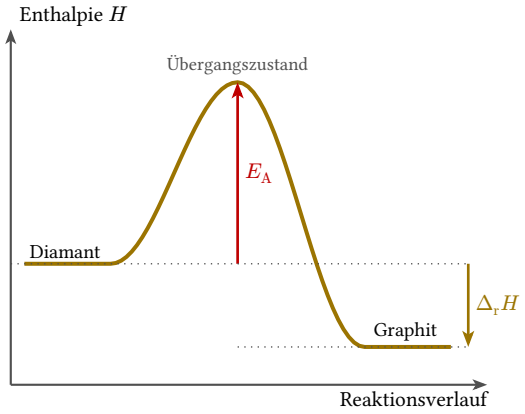


Abbildung 36: Metastabiler Zustand (schematisch, nicht maßstäblich): Der Diamant liegt in einem „Tal“, aus dem ihn nur eine sehr hohe Aktivierungsenergie herausführt, obwohl Graphit energetisch tiefer liegt.

9.2 Katalyse

Ein **Katalysator** ist ein Stoff, der eine Reaktion beschleunigt, ohne dabei verbraucht zu werden. Er eröffnet einen anderen Reaktionsweg mit kleinerer Aktivierungsenergie, oft über Zwischenstufen, an denen er selbst beteiligt ist; am Ende liegt er unverändert wieder vor. Ein Beispiel ist der Zerfall von Wasserstoffperoxid (Abbildung 37):

$$2\,\mathrm{H_2O_2(l)} \rightarrow 2\,\mathrm{H_2O(l)} + \mathrm{O_2(g)} \quad \Delta_\mathrm{r}H^\circ = -196{,}0\ \mathrm{kJ}\ \text{je Formelumsatz.}$$

(Für verdünnte Lösungen, $\mathrm{H_2O_2(aq)}$, ergeben sich etwa -189 kJ, weil das Lösen von Wasserstoffperoxid selbst etwas Wärme freisetzt.) Ohne Katalysator ist die Aktivierungsenergie etwa 75 $\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$, und die Lösung zersetzt sich nur langsam. Iodid-Ionen senken sie auf etwa 57 $\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$, Platin auf etwa 49 $\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$; das Enzym Katalase in der Leber oder in Kartoffeln senkt sie noch weit stärker.

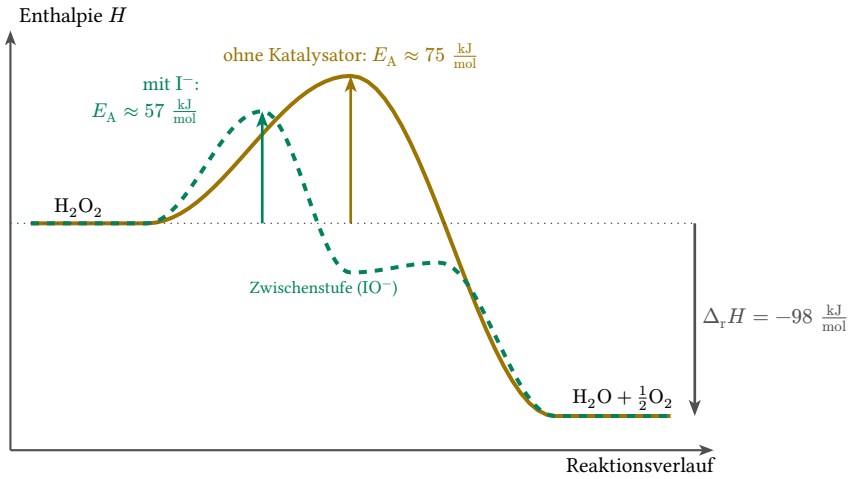


Abbildung 37: Zerfall von Wasserstoffperoxid ohne und mit Iodid-Ionen als Katalysator (Aktivierungsenergien gerundete Literaturwerte, Lage der Zwischenstufe schematisch). Der Katalysator ändert den Weg, nicht Anfangs- und Endzustand.

Mit Iodid verläuft der Zerfall in zwei Schritten über Hypoiodit-Ionen:

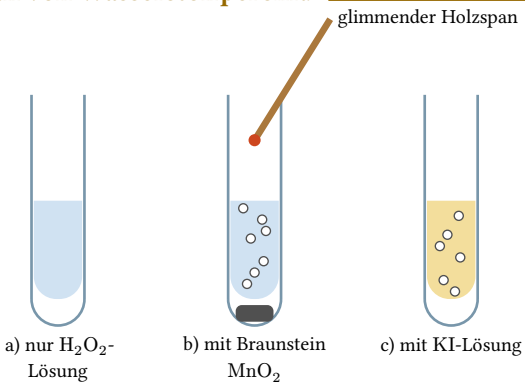
$$H_2O_2 + I^- \rightarrow H_2O + IO^- \quad \text{und} \quad H_2O_2 + IO^- \rightarrow H_2O + O_2 + I^-.$$

Addiert man beide Schritte, kürzt sich das Iodid heraus – es wird nicht verbraucht.

Man unterscheidet zwei Arten der Katalyse:

- Bei der **homogenen Katalyse** liegen Katalysator und Reaktionspartner in derselben Phase vor, meist gelöst. Beispiele: Iodid-Ionen beim Zerfall von Wasserstoffperoxid, Oxonium-Ionen (Säurekatalyse) bei der Veresterung (CL2), viele Enzyme in der Zelle.
- Bei der **heterogenen Katalyse** liegt der Katalysator in einer anderen Phase vor, meist als Feststoff, an dessen Oberfläche Gase oder gelöste Stoffe reagieren. Beispiele: Braunstein (MnO_2) beim Zerfall von Wasserstoffperoxid, Platin, Palladium und Rhodium im Abgaskatalysator, Eisen bei der Ammoniaksynthese (CL2), Vanadiumpentoxid bei der Herstellung von Schwefelsäure. Die Teilchen werden an der Oberfläche **adsorbiert**, ihre Bindungen werden dabei geschwächt, sie reagieren und die Produkte werden wieder abgegeben (**desorbiert**). Wichtig ist eine große Oberfläche; deshalb verwendet man feine Pulver oder poröse Träger.

Versuch — Katalytischer Zerfall von Wasserstoffperoxid



Durchführung. Drei Reagenzgläser werden zu einem Viertel mit Wasserstoffperoxid-Lösung ($w = 10\,\%$) gefüllt. Glas a bleibt ohne Zusatz, in Glas b gibt man eine Spatelspitze Braunstein, in Glas c einige Tropfen Kaliumiodid-Lösung. In die Gasräume hält man einen glimmenden Holzspan. Nach dem Ende der Reaktion wird der Braunstein abfiltriert, getrocknet und gewogen.

Beobachtung. In a ist kaum etwas zu sehen. In b und c entwickelt sich lebhaft ein Gas, die Gläser werden warm, der glimmende Span flammt auf. Die Lösung in c färbt sich vorübergehend gelblich. Die Masse des Braunsteins ist nach dem Versuch unverändert.

Deutung. Es entsteht Sauerstoff. Braunstein (heterogen) und Iodid-Ionen (homogen) beschleunigen den exergonischen Zerfall, ohne verbraucht zu werden; sie senken die Aktivierungsenergie. Die Erwärmung zeigt, dass die Reaktion exotherm ist; die freigesetzte Wärme ist mit und ohne Katalysator dieselbe.

Sicherheit. Wasserstoffperoxid-Lösung ab 8 % verursacht schwere Augenschäden und ist gesundheitsschädlich (GHS05, GHS07), Braunstein gesundheitsschädlich (GHS07); Schutzbrille, Gläser nicht verschließen (Druckaufbau).

Merksatz

Ein Katalysator senkt die Aktivierungsenergie, indem er einen anderen Reaktionsweg eröffnet, und wird dabei nicht verbraucht. Er ändert **nicht** $\Delta_r H$, $\Delta_r S$ und $\Delta_r G$ und damit auch nicht, ob eine Reaktion freiwillig ablaufen kann. Er beschleunigt Hin- und Rückreaktion gleichermaßen; eine endergonische Reaktion kann er nicht erzwingen.

9.3 Unvollständig ablaufende Reaktionen

Auch eine exergonische Reaktion läuft nicht immer vollständig ab. $\Delta_r G°$ beschreibt den Übergang von reinen Edukten zu reinen Produkten unter Standardbedingungen. Während der Reaktion liegt aber ein Gemisch vor, und das Mischen selbst erhöht die Entropie. Trägt man die freie Enthalpie des Reaktionsgemischs gegen den Umsatz auf (Abbildung 38), hat die Kurve ein Minimum, das meist zwischen den reinen Edukten und den reinen Produkten liegt. Die Reaktion läuft freiwillig nur bis zu diesem Minimum: Dort ist das chemische Gleichgewicht erreicht (CL2).

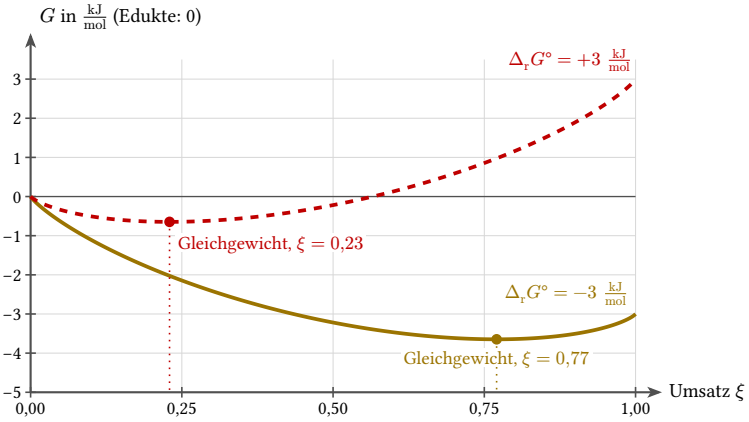


Abbildung 38: Freie Enthalpie eines Reaktionsgemischs A ⇌ B in Abhängigkeit vom Umsatz bei 25 °C (ideale Mischung, berechnet). Die Reaktion läuft bis zum Minimum; auch bei $\Delta_r G° > 0$ entsteht etwas Produkt.

- Ist $\Delta_r G°$ stark negativ (etwa unter -40 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$), liegt das Minimum praktisch bei den Produkten: Die Reaktion läuft **vollständig** ab (Verbrennungen, Neutralisation).
- Ist $\Delta_r G°$ nahe null, liegt das Minimum dazwischen: Die Reaktion läuft **unvollständig** ab, es stellt sich ein Gleichgewicht mit merklichen Anteilen beider Seiten ein. Beispiele: $2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ ($\Delta_r G° = -2{,}9$ kJ je Formelumsatz), die Veresterung (CL2).
- Ist $\Delta_r G°$ stark positiv, entsteht praktisch kein Produkt.

9.4 Was die Energetik nicht leistet

Grenzen der energetischen Betrachtungsweise

- **Geschwindigkeit:** $\Delta_r G < 0$ heißt nur, dass eine Reaktion ablaufen **kann**. Ob sie in Sekunden oder Jahrmillionen abläuft, hängt von der Aktivierungsenergie ab (metastabile Zustände, Katalyse; Kinetik in CL2).
- **Vollständigkeit:** $\Delta_r G°$ gilt für reine Stoffe unter Standardbedingungen. Wie weit eine Reaktion abläuft, beschreibt erst das Gleichgewicht.
- **Bedingungen:** Abweichende Konzentrationen und Drücke ändern $\Delta_r G$. Wasser verdunstet bei 25 °C, obwohl $\Delta_r G°$ dafür positiv ist ($+8{,}6$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$): In trockener Luft ist der Wasserdampfdruck viel kleiner als 1 bar. Kalk zerfällt im offenen Ofen schon unterhalb von 846 °C, weil der CO_2-Partialdruck kleiner als 1 bar ist.
- **Näherungen:** $\Delta_r H$ und $\Delta_r S$ hängen etwas von der Temperatur ab; Rechnungen bei hohen Temperaturen sind deshalb Abschätzungen.
- **Gekoppelte Vorgänge:** Endergonische Reaktionen können ablaufen, wenn Energie von außen zugeführt wird (Elektrolyse, Photosynthese mit Licht) oder wenn sie mit einer exergonischen Reaktion gekoppelt sind (in der Zelle über ATP).

Fachbegriffe

metastabiler Zustand: thermodynamisch instabiler, aber kinetisch gehemmter Zustand (Diamant, Knallgas, Holz an der Luft).
Katalysator: Stoff, der eine Reaktion durch einen Weg mit kleinerer Aktivierungsenergie beschleunigt und nicht verbraucht wird.
homogene Katalyse: Katalysator und Reaktionspartner in derselben Phase.
heterogene Katalyse: Katalysator in einer anderen Phase, Reaktion an seiner Oberfläche (Adsorption, Reaktion, Desorption).
unvollständig ablaufende Reaktion: Reaktion, die in einem Gleichgewicht mit merklichen Anteilen von Edukten und Produkten endet.

Üben: **noctua** ↗ Ausprobieren: **Stoßtheorie-Box** ↗

