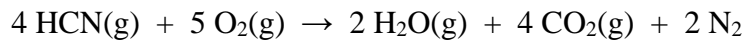


12 Chemische Reaktionen laufen freiwillig oder unfreiwillig ab – Enthalpie und Entropie

Aufgaben zum Kapitel 12

- 12.1 a) Beurteilen Sie die folgende Reaktion anhand der Gibbs-Helmholtz-Gleichung: Änderung der Enthalpie ΔH , Änderung der Entropie ΔS , Änderung der freien Enthalpie ΔG . (keine Zahlen, keine Rechnungen, sondern Beschreibung mit Worten):



- b) Wird die Reaktion bei Erhöhung der Temperatur freiwilliger ablaufen?

- 12.2 Gesucht ist eine endotherme chemische Reaktion, die freiwillig abläuft. Begründen Sie Ihre Auswahl. Fällt Ihnen kein Beispiel ein, so formulieren Sie Ihre Antwort allgemein.

- 12.3 Gegeben ist die Reaktion der Fotosynthese:



- a) Weshalb nimmt die Entropie dieser Reaktion ab?
b) Weshalb ist bei dieser Reaktion dauernd Energiezufuhr nötig?

- 12.4 Gegeben ist die Reaktion $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$; wie verändern sich ΔH und ΔS (jeweilige kurze Begründung)?

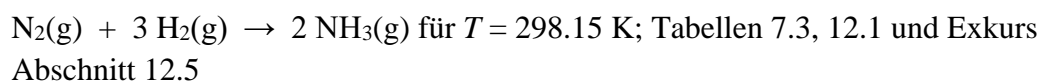
ΔH :

ΔS :

- 12.5 Welche Reaktionen verlaufen immer freiwillig?

- 12.6 Es gibt endotherme Reaktionen, die freiwillig verlaufen. Wann ist dies der Fall?

- 12.7 a) Berechnen Sie ΔG für die Reaktion:



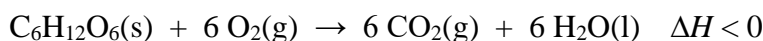
$\Delta H =$

$\Delta S =$

$\Delta G =$

- b) Berechnen Sie ausserdem entsprechend Exkurs Abschnitt 12.6 die Zunahme der Gesamtentropie ΔS_{gesamt} .

- 12.8 Gegeben ist die Reaktion der Zellatmung:



- a) Weshalb nimmt die Entropie dieser Reaktion zu?
b) Weshalb handelt es sich um eine exotherme Reaktion?

- 12.9 Welche Reaktionen laufen nie freiwillig ab?

- 12.10 a) Unter welchen Bedingungen ist die Zersetzung von Wasser in die Elemente ein freiwilliger Vorgang?

- b) Es gibt exotherme Reaktionen, die nicht freiwillig ablaufen. Wann ist dies der Fall?

Lösungen zu den Aufgaben

12.1 a) $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

- Enthalpie ΔH : Aus energiereichen Edukten mit vorwiegend schwach und unpolaren Bindungen entstehen energiearme Produkte mit hauptsächlich stark polaren Bindungen.

Die Enthalpie ist somit negativ und die Reaktion verläuft exotherm (günstig für die Freiwilligkeit).

- Entropie ΔS : Aus 9 Teilchen gasförmiger Edukte entstehen 8 Teilchen gasförmiger Produkte. Die Entropie ist somit negativ (ungünstig für die Freiwilligkeit).

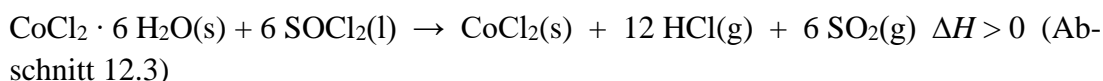
- Es handelt sich somit um eine Reaktion mit widersprüchlichen Triebkräften: günstige Enthalpie und ungünstige Entropie.

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

Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Bedeutung der Entropie zu, da gemäss der Gleichung von Gibbs-Helmholtz die Entropie mit der Temperatur multipliziert wird. Da die Entropie ungünstig ist, wird die Reaktion mit zunehmender Temperatur unfreiwilliger.

12.2 Gemäss der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$) erhält die Enthalpie ΔH ein positives Vorzeichen. Damit ΔG negativ wird (exergonischer Vorgang), muss das Produkt $T \cdot \Delta S$ ein positives Vorzeichen aufweisen und der Zahlenwert des entsprechenden Produkts grösser als ΔH sein: $T \cdot \Delta S > \Delta H$. Die Entropie nimmt entsprechend zu.

Beispiel:



Die Summe der Bildungsenthalpien (Tabelle 7.3) der Produkte ist kleiner als die Summe der Bildungsenthalpien der Edukte. Damit ist die Reaktion endotherm.

Die Entropie nimmt sehr stark zu: Aus einem Mol eines festen Stoffs und 6 Mol einer Flüssigkeit werden 18 Mol gasförmige Stoffe.

Bemerkung: Da es sich um ein offenes System handelt, können die Schwefeldioxid-Moleküle wegdiffundieren, bis keine mehr vorhanden sind.

Berechnung von ΔG vgl. Exkurs Abschnitt 12.5.

12.3 $6 \text{CO}_2(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}) + 6 \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H > 0$

a) Aus sechs Mol gasförmiger Stoffe und sechs Mol Flüssigkeit bilden sich ein Mol eines festen Stoffs und sechs Mol Gas. Der feste Stoff hat eine sehr niedrige Entropie und die Teilchenzahl nimmt von 12 auf 7 Teilchen stark ab. Die Entropie ist also insgesamt sehr ungünstig.

b) Die Zahlenwerte der Bindungsenthalpien nehmen ab, da aus stark polaren Bindungen (O–H, C=O) unpolare und schwach polare Bindungen gebildet werden (C–C, O=O, C–H). Die neuen Bindungen sind damit energiereicher als die der Edukte. Damit ist die Enthalpie auch ungünstig.

Bei der Fotosynthese sind also beide Triebkräfte ungünstig, sodass diese Reaktion nie freiwillig ablaufen wird. Bei ständiger Energiezufuhr lassen sich auch solche Reaktionen zum Laufen bringen.

12.4 $\Delta H < 0$, günstig. Bei der Bildung einer Elektronenpaarbindung nehmen die anziehenden Kräfte zu: zwei Elektronen (negative Ladungen) zwischen zwei positiv geladenen Atomrümpfen. Stärkere anziehende Kräfte führen zu einem energieärmeren Zustand. $\Delta S < 0$, ungünstig. Die Entropie nimmt ab, da aus zwei Mol Teilchen ein Mol Teilchen entsteht: Die Möglichkeit unterschiedlicher Anordnungen von einem Mol H_2 -Molekül ist geringer als von zwei Mol H-Atomen.

Bemerkung: Diese Reaktion gehört zu den Reaktionen mit widersprüchlichen Triebkräften. Bei sehr hohen Temperaturen wird die Reaktion unfreiwillig und die gebundenen Wasserstoff-Atome trennen sich wieder.

12.5 Exotherme Reaktionen ($\Delta H < 0$) mit zunehmender Entropie ($\Delta S > 0$); damit sind beide Triebkräfte günstig und ΔG ist negativ ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$). Somit ist der entsprechende Vorgang bei jeder Temperatur exergonisch.

12.6 Dies hängt von der Entropie des Vorgangs ab:

Nimmt die Entropie ab, sind beide Triebkräfte ungünstig. Dann ist sowohl der Wert für ΔH wie für $-T\Delta S$ positiv ($\Delta S < 0$), sodass die freie Enthalpie nie negativ werden kann: Solche Vorgänge können nicht freiwillig verlaufen.

Nimmt die Entropie hingegen zu ($\Delta S > 0$), kann der Vorgang freiwillig werden, wenn $-T \cdot \Delta S > \Delta H$: Die freie Enthalpie ist folglich negativ ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$) und der Vorgang exergonisch.

12.7 a) $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightarrow 2 NH_3(g)$

$$\Delta H = 2 \cdot (-45.9) = -91.8 \text{ kJ (exothermer Vorgang)}$$

$$\Delta S = 2 \cdot 192.6 - (191.2 + 3 \cdot 130.6) = -197.8 \text{ J/K} = -0.198 \text{ kJ/K (Die Systementropie nimmt ab, da die Teilchenzahl kleiner wird: geringere Möglichkeiten der Teilchenanordnung.)}$$

$$\Delta G = -91.8 + 298.15 \cdot 0.198 = -32.77 \text{ kJ}$$

Der Vorgang ist exergonisch und läuft damit freiwillig ab.

b) Die frei werdende Wärme geht an die Umwelt, deren Entropie folglich zunimmt (zweiter Hauptsatz der Thermodynamik; Exkurs Abschnitt 12.6):

Ausgehend von der Gibbs-Helmholtz-Gleichung wandelt eine Division durch T (absolute Temperatur) die Einheiten ΔG und ΔH in die Einheiten $\Delta G/T$ bzw. $\Delta H/T$ um, also in die Einheit für die Entropie:

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

$$\Delta G/T = \Delta H/T - \Delta S \quad \text{bzw.} \quad -\Delta G/T = -\Delta H/T + \Delta S$$

$$\text{Interpretation als Entropie} \quad \Delta S_{\text{gesamt}} = \Delta S_{\text{Umgebung}} + \Delta S_{\text{System}}$$

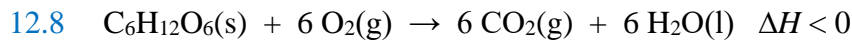
$-\Delta G/T$: Da das Vorzeichen von ΔG eines freiwillig ablaufenden Vorgangs negativ ist, wird ΔS_{gesamt} positiv = Zunahme der Gesamtentropie.

$-\Delta H/T$: Da das Vorzeichen für ΔH eines exothermen Vorgangs negativ ist, wird

$-\Delta S_{\text{Umgebung}}$ positiv (abgegebene Wärme an die Umgebung erhöht deren Entropie).

$$\Delta S_{\text{gesamt}} = 91.8/298.15 - 0.198 = 0.308 - 0.198 = 0.110 \text{ kJ/K} = 110 \text{ J/K}$$

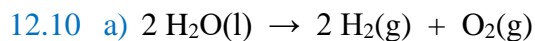
Gemäss dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik nimmt die Gesamtentropie zu (positives Vorzeichen): Eine Reaktion verläuft dann freiwillig, wenn die Entropie insgesamt zunimmt.



- a) Aus einem Mol eines festen Stoffs (Glucose) und sechs Mol eines Gases (Sauerstoff) bilden sich sechs Mol Kohlenstoffdioxid(g) und sechs Mol Wasser(l). Die Teilchenzahl nimmt von 7 auf 12 zu. Die Entropie ist also insgesamt sehr günstig.
- b) Die Zahlenwerte der Bindungsenthalpien nehmen zu, da aus schwach polaren und unpolaren Bindungen (C–H, C–C, O=O) stark polare Bindungen (O–H, C=O) gebildet werden. Die neuen Bindungen sind damit energieärmer als die der Edukte, Damit ist die Enthalpie günstig.

Bei der Zellatmung sind also beide Triebkräfte günstig, sodass diese Reaktion immer freiwillig ablaufen wird.

12.9 Endotherme Reaktionen ($\Delta H > 0$) mit abnehmender Entropie ($\Delta S < 0$); damit sind beide Triebkräfte ungünstig und ΔG immer positiv ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$). Somit ist der entsprechende Vorgang bei jeder Temperatur endergonisch.



Der Zahlenwert von $-T \cdot \Delta S$ muss grösser sein als ΔH , das ein positives Vorzeichen hat ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$).

- b) Eine exotherme Reaktion verläuft dann nicht freiwillig, wenn die Entropie so stark abnimmt, dass der insgesamt positive Zahlenwert $T \cdot \Delta S$ grösser ist als der negative Zahlenwert von ΔH .