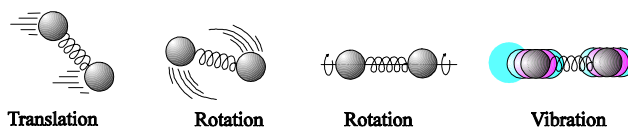


Bindungsspaltung und Bindungsbildung

Eine Reaktionsmischung kann sich während der Reaktion erwärmen oder abkühlen. Woher stammt die Wärmeenergie, bzw. wohin entschwindet sie?

Bei vielen Stoffumwandlungen müssen zuerst Bindungen zwischen Teilchen gespalten und danach neue Bindungen geknüpft werden. Bindungen sind nicht starr. Die

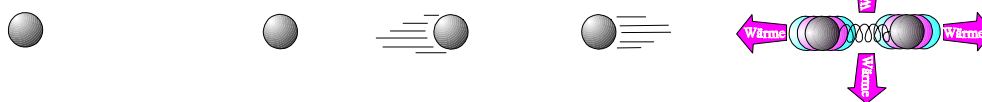


Wärmebewegung besteht nämlich nicht nur aus der geradlinigen Bewegung der Stoffteilchen, sondern auch aus verschiedenen Rotationsbewegungen und Schwingungen der Atome in einer Elektronenpaarbindung. Die verschiedenen Bewegungen in einem zweiatomigen Molekül:

Die einzelnen Bewegungsarten wandeln sich dauernd ineinander um, nur die mittlere Bewegungsenergie bleibt dieselbe. Gebundene Teilchen vibrieren immer, die Vibration ist Teil der Wärmebewegung. Zusätzliche Vibration tritt dann auf, wenn Teilchen aus einer Ruheposition wegen der elektrostatischen Anziehung aufeinander zustürzen und eine neue Bindung

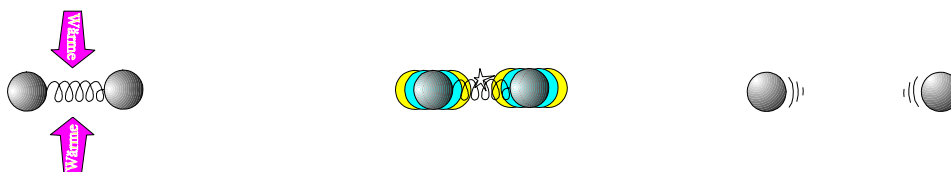
bilden. Dabei wird Wärme freigesetzt und die Stoffmischung erwärmt sich. Es ist ein

exothermer Vorgang:
(exo: nach aussen, thermos: Wärme)
Ein Vorgang, bei dem Energie in Form von Wärme freigesetzt wird.



Umgekehrt braucht es Energie um Bindungen entgegen der elektrostatischen Anziehung aufzubrechen. Nehmen schwingende Teilchen Wärmeenergie auf, kann die Vibration so stark werden, dass die Bindung gespalten wird. Die Mischung kühlt sich ab. Es ist ein

endothermer Vorgang:
(endo: nach innen)
Ein Vorgang, bei dem Energie in Form von Wärme aufgenommen wird.



Die Reaktionsenergie oder die Reaktionswärme, welche bei einer chemischen Reaktion abgegeben oder aufgenommen wird, bezeichnet man als

Wird bei einer Reaktion Wärme abgegeben, überwiegen offenbar bindungsbildende exotherme Vorgänge. ΔH ist per Definition negativ. (Es wird Energie vom Stoffsystem abgezogen).

Reaktionsenthalpie ΔH [kJ/mol]:
Die Energiemenge (Wärme), welche bei Reaktionen bei konstantem Druck durch die Systemgrenzen fließt.

Umgekehrt überwiegen in einer sich abkühlenden Mischung die endothermen Vorgänge: ΔH ist per Definition positiv.

1. Beim Verbrennen von 48g Kohlenstoff C(s) zu CO₂(g) werden bei Standardbedingungen 1580 kJ frei. Wie gross ist die Reaktionsenthalpie pro mol verbranntem Kohlenstoff? Welches Vorzeichen trägt sie?
2. Warum erhält ΔH einer exothermen Reaktion ein negatives Vorzeichen ?
3. Was muss man machen, um flüssiges Wasser in Eis überzuführen? Handelt es sich dabei um eine exo- oder um eine endotherme Reaktion?
4. Welche Art von Bindungen werden unter 3. gebildet?

Bindungsenthalpien

Reaktionsenthalpien lassen sich berechnen, wenn bekannt ist

1. welche Bindungen gespalten, rsp. welche neu gebildet werden
2. wieviele Bindungen gespalten, rsp. neu gebildet werden
3. welche Energien bei diesen Vorgängen benötigt, rsp. frei werden.

Zu 1. und 2: Die Arten der zu spaltenden oder zu bildenden Bindungen lassen sich aus der Reaktionsgleichung ableiten. Die Reaktionsgleichung legt auch die Teilchen- und Massenverhältnisse der an der Reaktion beteiligten Teilchen fest.

Zu 3: Bindungsenergien können gemessen werden und werden in Nachschlagewerken in Tabellen festgehalten. Man findet sie meist unter der Rubrik

Bindungsenthalpie H :

Die Energie, die benötigt wird um zwei gebundene Teilchen unendlich weit voneinander zu entfernen.

Dieser Energiebetrag ist nicht unter allen Be-

dingungen gleich gross, deshalb werden Bindungsenthalpien meist bei Standardbedingungen (25°C, 1.013 bar) angegeben. Die Werte beziehen sich jeweils auf 1 mol Bindungen ($6.022 \cdot 10^{23}$ Bindungen) H ist bei einer Bindungsspaltung positiv. Werden umgekehrt zwei unendlich weit voneinander entfernte Teilchen einander angenähert, so dass sie sich binden können, wird Energie frei, in diesem Fall ist H negativ.

Zum Berechnen der Reaktionsenthalpie ΔH muss, wie das Δ andeutet, eine Bilanz erstellt werden, wobei die Bindungsenthalpien H der Bindungsspaltungen positiv in die Bilanz eingehen, die Bindungsenthalpien H der Bindungsbildungen dagegen negativ. Wird ΔH negativ heisst das, dass bei den Bindungsbildungen mehr Energie frei geworden ist als für die Bindungsspaltungen benötigt wurde. Die Reaktion ist insgesamt exotherm. Wir werden in der Folge einige Reaktionen berechnen oder wenigstens qualitativ beurteilen. Stellvertretend für sehr viele chemische Vorgänge werden wir folgende genauer betrachten:

Vorgang	Bindungsspaltung	Bindungsbildung	Bindungsenthalpien
Verbrennungen von molekularen Stoffen	Elektronenpaarbindungen zwischen den Atomen in den Molekülen der Edukte	Elektronenpaarbindungen zwischen den Atomen der Moleküle der Produkte	tabelliert als Bindungsenthalpien
Lösen von Salzen in Wasser	Elektrostatische Anziehung zwischen den unterschiedlich geladenen Ionen im Salzkristall	Ion-Dipol-Bindungen zwischen den Ionen und den Wassermolekülen	tabelliert als Gitterenthalpien und Hydratisierungsenthalpien
Phasenübergänge in Wasser: fest→flüssig, flüssig→gasförmig	Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen	-	tabelliert als Schmelzenenthalpie und Verdampfungsenthalpie
Gaskompression	-	In der Regel unter Zwang sich bildende van der Waals's-Bindungen	nicht tabelliert

1. Auf welche Temperatur liesse sich flüssiges Wasser von 0°C aufheizen, wenn man den Energiebetrag der Schmelzenthalpie zuführt?
2. Wie gross ist die Reaktionsenthalpie für die vollständige Verbrennung von Acetondampf ungefähr? Aceton hat die Konstitutionsformel $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.
3. Kohlenmonoxidgas $\text{CO}(\text{g})$ verbrennt unter Bildung einer bläulichen Flamme zu Koh-

- lendioxidgas $\text{CO}_2(\text{g})$. Wie gross ist die Reaktionsenthalpie pro mol Sauerstoffgas?
4. Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie (Lösungsenthalpie) für den Auflösungsvorgang $\text{KCl}(\text{s}) \rightarrow \text{KCl}(\text{aq})$.

Entropie

Gemäss den Überlegungen in L40, laufen in unserer makroskopischen Umgebung nur "bindungsbildende" Vorgänge freiwillig ab: Steine fallen nach unten, Bäche fliessen nach unten. Es wird dabei eine (geringfügig) stärkere Bindung zur Erde gebildet. Es sind Vorgänge, welche im Mikrokosmos als exotherm bezeichnet werden. Nun stellen wir uns vor, ein Stein fällt nach unten, nimmt Geschwindigkeit auf, trifft auf die Erde und kann seine Bewegungsenergie (\approx Temperatur) nicht an die Teilchen des Bodens weitergeben: Er schnell wieder hoch. Eine "Bindungsbildung" mit der Erde war nicht möglich. Bindungen können sich also nur bilden, wenn die dabei entstehende Wärme abgeführt werden kann.

Betrachten wir nun eine mikroskopische Situation: Wasser liegt bei 0°C flüssig vor. Wir kühlen es um den Bruchteil eines Grades ab. Es gefriert. Die Kristallisationswärme wird an die Umgebung abgeführt. Wir nehmen das Eisstück und bringen es in einen Raum, in dem die Temperatur einen Bruchteil über 0°C liegt. Der bindungsspaltende Umkehrvorgang des Schmelzens läuft freiwillig ab. Bei exakt 0°C läuft der Vorgang weder in der einen noch in der anderen Richtung freiwillig ab. Hier halten sich zwei Tendenzen die Waage, wovon eine temperaturabhängig ist, die andere ist die Schmelzenthalpie. Wir schreiben:

$\Delta H = T \cdot \Delta S$, wobei ΔS für die noch unbekannt temperaturabhängige Tendenz auf Wärme zu reagieren steht. Wir können aber ΔS im Fall von Wasser berechnen: $\Delta S = \Delta H/T$. Beim Gefrieren fliesst Wärme nach aussen ab (6012J/mol). Beim Schmelzen fliesst genau die gleiche Wärme hinein. Bei 0°C heben sich die beiden Wärmeflüsse die Waage. Ist die Temperatur geringfügig grösser als 0°C (273K), dann fliesst mehr Wärme ins Eis hinein, als bei einer Bindungsbildung abfliessen könnte. Offenbar entscheiden Wärmeflüsse über die Reaktionsrichtung. Wärme hat die statistisch begründbare Tendenz sich immer bestmöglich zu verteilen und eine grösstmögliche Unordnung anzurichten. Das ist bei Eis bei $T > 0^\circ\text{C}$ bei einem Wärmezuffluss der Fall, wo sich der geordnete Eiskristall in Unordnung auflöst, bei

Wasser von $T < 0^\circ\text{C}$ bei einem Wärmewegfluss, wo die zunehmende Ordnung im Wasser durch eine Zunahme der Unordnung der Umgebung überkompensiert wird. Was für eine so einfache "Reaktion" gilt, müsste eigentlich für alle chemischen Reaktionen gelten. Das Problem ist nur, in der Regel ändern sich die Stoffe. Wie bestimmt man die Unordnung in einem Stoff, hervorgerufen durch Wärme eines Stoffes? Wenn man für jeden Stoff Absolutwerte hätte, könnte man einen Vorher-Nachher-Vergleich machen bei konstanter Temperatur. Sind die Produkte unordentlicher, als die Edukte, dann ist bei der Reaktion Edukte \rightarrow Produkte zu erwarten, dass sich bei der Reaktion ein Wärmezuffluss bemerkbar macht, der diese Unordnung erhöht. Absolutwerte können experimentell bestimmt werden, indem man das Eisblockexperiment für alle Temperaturen von 0K bis zur gewünschten Temperatur macht und alle erhaltenen Werte zusammenzählt (integriert). Man führt einem Mol einer Substanz (theoretisch ab 0K) kleine Wärmemengen zu und misst die Energie, die es braucht, um die Temperatur um 1K zu erhöhen. Dieser Vorgang wird bis zur gewünschten Temperatur fortgesetzt. Nun teilt man die gemessenen Werte bei einer bestimmten Temperatur durch ebendiese Temperatur und trägt sie gegen die Temperatur auf. Die Fläche unter der erhaltenen Kurve bis zu einer bestimmten Temperatur entspricht der Entropie bei dieser Temperatur.

Entropie (S): *(Das Vermögen eines Stoffes zugeführte Wärmebewegung in sich bestmöglich verteilt zu halten.) (Standardbeding. \rightarrow Standardentropien S°)*

Entropiearm sind allg.:

Komprimierte Gase, Kristallisierte und kondensierte Systeme, Systeme, deren Stoffteilchen viele Bindungen aufweisen.

Faustregel:

"Geordnete" Stoffsysteme sind entropiearm. Entropie wird oft auch als ein Mass für die Unordnung im System bezeichnet.

1. Wie könnte man näherungsweise die Schmelzentropie von Wasser messen?
2. Eine Druckflasche mit einem komprimierten Gas hat Umgebungstemperatur. Warum strömen beim Öffnen der Flasche Teilchen aus?
3. In welchen Fällen ist die Entropie grösser?
 - a) 1 mol Atome in einem Kristall - 1 mol Atome

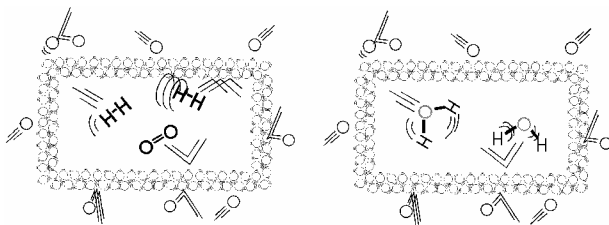
in einer Flüssigkeit?

- b) 1 mol O_2 -Moleküle - 1 mol O_3 - Moleküle
 - c) 1 mol Atome in O_2 -Molekülen - 1 mol Atome in O_3 -Molekülen
4. Bei Feststoffen nimmt die Entropie pro mol Atome mit zunehmender Härte ab. Warum?: (Blei $65\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, Diamant $2.4\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Die freie Enthalpie ΔG

Welchen Einfluss hat nun eine Entropieabnahme, bzw. -zunahme auf den Energieumsatz bei einer Reaktion. Betrachten wir dazu die bereits bekannte Reaktion

$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$, diesmal also in umgekehrter Richtung.



Die Standardentropien betragen laut Tabelle:

$\text{H}_2(\text{g})$:	$130.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\text{O}_2(\text{g})$:	203.5 "
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$:	188.5 "

Falls das linke Gefäß 2 mol H_2 und 1 mol O_2 enthält hat es eine Entropie bei 298 K von:
 $2 \cdot 130.5 + 203.5 = 464.5 \text{ J K}^{-1}$

Im rechten Gefäß sind es:

$$2 \cdot 188.5 = 377 \text{ J K}^{-1}$$

Die Entropieabnahme beträgt also 87.5 J K^{-1} oder $\Delta S = -87.5 \text{ J K}^{-1}$. Wenn man diesen Betrag mit der Temperatur multipliziert erhält man die Abnahme der gebundenen Wärme. Dieser Energiebetrag wird bei konstanter Temperatur des Systems an die Umgebung abgegeben und ist verloren. Er beträgt $298 \text{ K} \cdot -87.5 \text{ J K}^{-1} = -26075 \text{ J}$ oder -26.1 kJ . Nehmen wir an, wir wollten bei der Umwandlung von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas zu Wasserdampf Energie gewinnen (z.B. in einer elektrochemischen Zelle), so muss für die Berechnung der tatsächlich nutzbaren Energie die Reaktions-

enthalpie um den Entropieeffekt korrigiert werden. Dies wird gemacht in der sogenannten

Gibbs-Helmholtz-Gleichung:

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

Dabei bedeuten:

ΔG : Freie Enthalpieänderung beim Uebergang der Edukte in die Produkte. Maximale als Arbeit nutzbare Energie.

ΔH : Reaktionsenthalpie. Differenz der Bindungsenthalpien von Edukten und Produkten

$T \Delta S$: Änderung der gebundenen Wärme. Ins System fließende nutzbare Umgebungswärme ($\Delta S = \text{pos.}$) oder nicht nutzbarer, die Umgebung erwärmender Teil der Systemwärme ($\Delta S = \text{neg.}$). T ist die absolute Temperatur.

Für die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff bedeutet das:

ΔH : -486 kJ (Berechnet aus Bindungsenth.)

$T \Delta S$: $298 \text{ K} \cdot -87.5 \text{ J K}^{-1} = -26075 \text{ J} = -26.1 \text{ kJ}$

ΔG : $= -486 \text{ kJ} - (-26.1 \text{ kJ}) = -459.9 \text{ kJ}$

Bei günstigsten Bedingungen kann die beschriebene Reaktion pro 2 mol Wasserstoff und 1 mol Sauerstoff 459.9 kJ Arbeit leisten. Man hat festgestellt, dass eine Reaktion immer dann freiwillig abläuft, wenn ΔG negativ ist. Das ist dann der Fall, wenn entweder sehr starke Bindungen gebildet werden ($\Delta H = \text{neg}$) oder wenn die Unordnung im System stark zunimmt ($\Delta S = \text{pos}$). Wenn die Unordnung stark zunimmt, fließt Umgebungswärme ins System hinein. Wenn die Unordnung abnimmt wird Systemwärme an die Umgebung abgegeben und geht verloren ("Reibung").

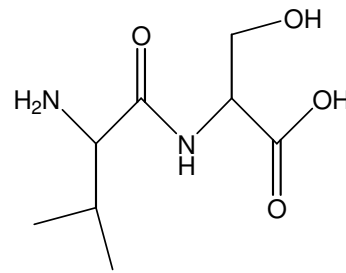
1. Ein Stück Eis $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ wird bei genau 0°C aufbewahrt. Es schmilzt gerade nicht. In welchem Verhältnis zueinander stehen Schmelzenthalpie und die mögliche Änderung der gebundenen Wärme.
2. Ein Feststoff brennt. Wie sind die Vorzeichen der Beträge der Reaktionsentropie und der Reaktionsenthalpie?
3. Im Winter wird Glatteis mit Kochsalz aufgeschmolzen, es entsteht dabei eine wässrige

- Kochsalzlösung. Warum funktioniert das bei nicht zu tiefen Temperaturen und bei sehr tiefen Temperaturen nicht mehr (Argumentation mit Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie bzw. gebundener Wärme)?
4. Graphit wird bei 25°C in $\text{CO}_2(\text{g})$ umgewandelt. Wie gross ist ΔG ? (Achtung: Sublimationsenthalpie von 718 kJ nicht vergessen).

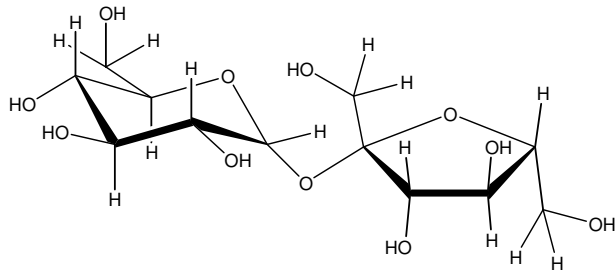
Energie in Nahrungsmitteln

1 cal entspricht 4.18 Joule

Berechnen Sie mittels Bindungsenthalpien die Reaktionsenthalpien von je 100 g Kohlenhydrate (Saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$), Fett ($C_{51}H_{98}O_6$) und einem Ausschnitt aus einem Eiweiss ($C_8H_{16}O_4N_2$) in kcal und kJ.



Ein Ausschnitt aus einem Eiweiss

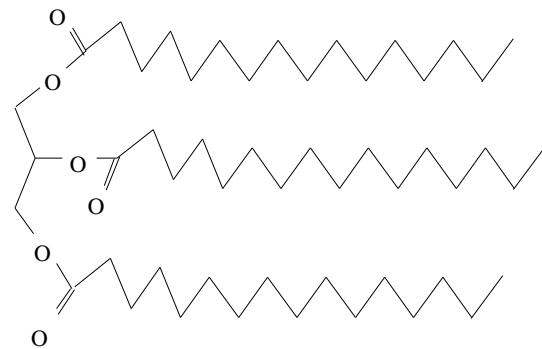


Saccharose (Rübenzucker)

Die Versorgung mit Energie eines lebenden Organismus' beruht hauptsächlich auf den drei Stoffklassen Kohlenhydrate (Zucker, Mehl, Teigwaren), Fette (Oele, Butter) und Eiweiss (=Protein, Fleisch, Fisch, Geflügel). Vitamine werden nur in Milligramm-Mengen eingenommen, Mineralstoffe besitzen keine nutzbare Energie.

Der Energiegehalt von je 100 g energiereicher Stoffe beträgt:

	kcal	kJoule
Kohlenhydrate		
Fett		
Eiweiss		



Ein Fett-Molekül

Meistens enthalten Nahrungsmittel diese drei Stoffe in unterschiedlicher Zusammensetzung und daneben einen Grossteil Wasser. Einige typische Vertreter haben pro 100 g Trockenmasse folgende Nährwerte:

	Gramm Kohlenhydrate	kJ	Gramm Fett	kJ	Gramm Eiweiss	kJ	Gramm Wasser/ Ballaststoffe	kJ pro 100 g
Schwein (fett)	-		28		14			
Geflügel	1		4		20			
Kartoffeln	19		-		2			
Teigwaren	76		1		11			
Karotten	9.1		0.2		1.1			

Tabelle der Bindungsenthalpien

Bindungsenthalpien von Bindungen in zweiatomigen Molekülen in kJ/mol

Molekül	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	N ₂	O ₂	H ₂	CO	HF	HCl	HBr	HI	NO
H [kJ/mol]	155	248	193	151	949	500	437	107	567	432	365	298	634

Durchschnittliche Bindungsenthalpien von Elektronenpaarbindungen in kJ/mol

Bindung	C-H	C-F	C-Cl	C-Br	C-I	C-C	C=C	C≡C	C-O	C=O	N-H	O-H	O-O	C-N
H [kJ/mol]	415	462	336	290	231	347	612	838	357	748	392	465	152	293

Bindungsenthalpie der C=O-Bindung in CO₂: 806

Sublimationsenthalpie von Kohlenstoff C(s) → C(g): 718

Gitterenthalpien einiger Ionenverbindungen in kJ/mol

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Li ⁺	1034	845	808	753
Na ⁺	917	778	741	695
K ⁺	812	707	678	640
Rb ⁺	774	678	653	615
Cs ⁺	728	649	624	590

Hydratisierungsenthalpien einiger Ionen in kJ/mol

Li ⁺ (aq)	-508	Mg ²⁺ (aq)	-1908	F ⁻ (aq)	-551
Na ⁺ (aq)	-398	Ca ²⁺ (aq)	-1578	Cl ⁻ (aq)	-376
K ⁺ (aq)	-314	Sr ²⁺ (aq)	-1431	Br ⁻ (aq)	-342
Rb ⁺ (aq)	-289	Ba ²⁺ (aq)	-1289	I ⁻ (aq)	-298

Aggregatzustandsänderungen bei Wasser

Schmelzenthalpie:	334 J/g
H ₂ O(l, 0°C) → H ₂ O(l, 100°C):	418 J/g
Verdampfungsenthalpie:	2259 J/g

Ausgewählte Standardentropien in J mol⁻¹ K⁻¹

Ag(s)	42.66	C ₂ H ₂ (g)	200.64	KCl(s)	82.59
AgBr(s)	107.01	C ₂ H ₄ (g)	219.24	NO(g)	211.42
AgCl(s)	96.01	C ₂ H ₆ (g)	229.27	Na(s)	51
AgI(s)	114.11	CO(g)	197.38	Na ⁺ (aq)	60.19
C(g)	157.84	CO ₂ (g)	213.43	NaCl(s)	72.31
Diamant	2.37	H ₂ (g)	130.45	N ₂ (g)	191.32
Graphit	5.73	H ₂ O(g)	188.53	NH ₃ (g)	192.15
Cl ⁻ (aq)	56.73	H ₂ O(l)	69.85	NH ₄ ⁺ (aq)	113.28
CH ₄ (g)	185.98	K ⁺ (aq)	101.04	O ₂ (g)	203.52

