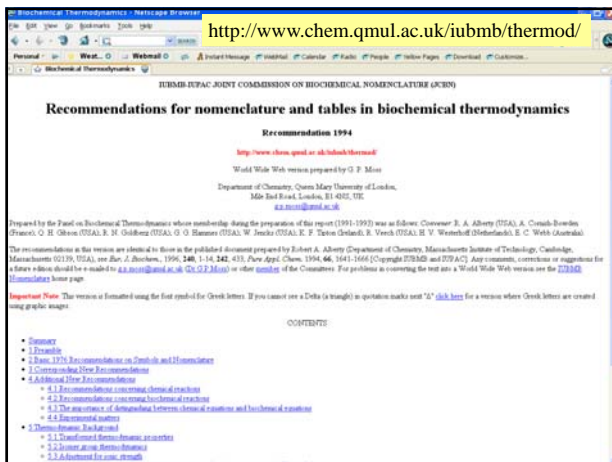
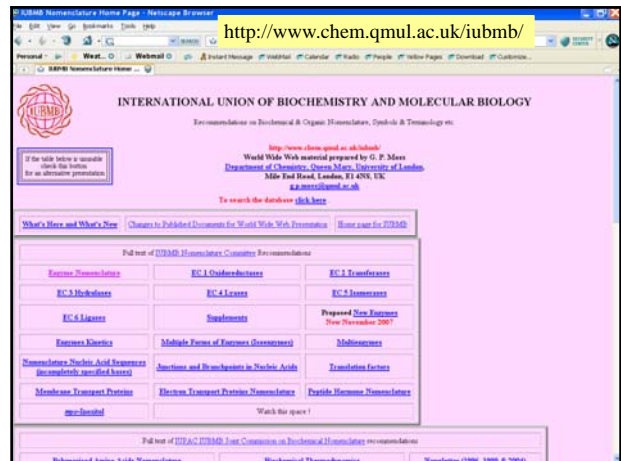


BIOCHEMIE des Stoffwechsels (772.113, 3 Std)

2. Einheit

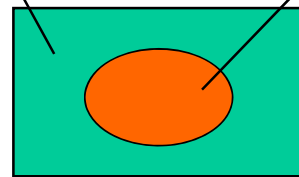
Thermodynamische Konzepte für biologische Systeme (1)



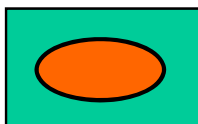
Wiederholung grundlegender Begriffe

Umgebung (=Rest des Universums)

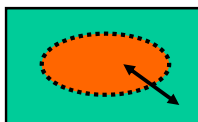
System
(definierter Ausschnitt des Universums), z.B. Becherglas oder Organismus



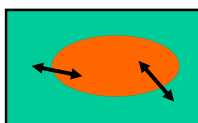
In der Umgebung erfolgt die Beobachtung, ob das System Energie aufnimmt oder abgibt. System und Umgebung werden oftmals als Universum bezeichnet.



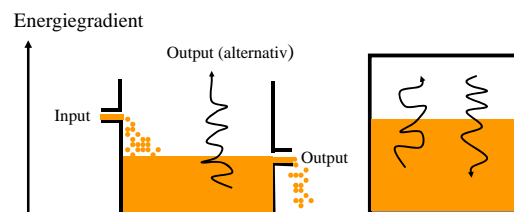
Isoliertes System:
Kein Austausch von Energie und Materie (z.B. Kaffee in einer isolierten Thermoskanne)



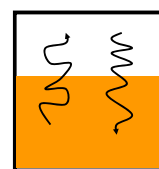
Geschlossenes System: Kein Austausch von Materie, aber Austausch von Energie (z.B. „cold packs“ bei Verletzungen)



Offenes System: Austausch von Energie und Materie (z.B. Automotor oder Organismen);
Lebewesen sind offene Systeme



Offenes System:
Fließgleichgewicht (zeitabhängig)
Kontrolliertes stationäres Fließgleichgewicht (Homöostase) mit Input und Output (Input \equiv Output)



Geschlossenes System:
„Totes“ thermodynamisches Gleichgewicht (zeitunabhängig)

Nur durch energieverbrauchende Prozesse aufrechtzuerhalten („dissipatives System“)

Energie und Arbeit

Energie und Arbeit sind grundlegende thermodynamische Begriffe. Einheit von Energie und Arbeit ist das **Joule (J)**.

In der Thermodynamik bezeichnet man die gesamte Kapazität eines Systems Arbeit zu leisten als **Innere Energie** (engl. *internal energy*) U .

Die Innere Energie eines Systems ist nicht messbar. Jedoch sind Änderungen messbar. Wenn ein System Arbeit (z.B. 15 J) verrichtet (indem z.B. ein komprimiertes Gas einen Stempel gegen einen Außendruck bewegt), dann ändert sich die Innere Energie:

$$\Delta U = -15 \text{ J}$$

$$\Delta U = U_{\text{Ende}} - U_{\text{Anfang}}$$

$\Delta U < 0$ das System hat Arbeit geleistet

$\Delta U > 0$ am System wurde Arbeit geleistet (Innere Energie eines Gases steigt durch Komprimierung)

Durch das Symbol w (engl. *work*) wird ein Energietransfer ins System durch Arbeit bezeichnet. Wenn sonst kein Energieaustausch stattfindet, gilt:

$$\Delta U = w \quad w > 0 \quad \text{z.B. Gas wird komprimiert}$$

$$w < 0 \quad \text{z.B. Gas expandiert}$$

Der molekulare Ursprung Innerer Energie

Die Innere Energie eines Moleküls ist die Summe seiner **kinetischen, potentiellen und elektromagnetischen Energie**.

Vereinfachung: Ideales Gas. Vernachlässigung von intermolekularen WW und elektromagnetischen Energien, d.h. Elektron-Elektron-, Elektron-Kern-, Ion-Ion-WW usw.

Die Innere Energie eines Moleküls (allgemeiner: eines Systems) ist bei höherer Temperatur größer als bei niedriger Temperatur.

Die kinetische Energie eines Moleküls setzt sich aus dessen **Translationsenergie, Rotationsenergie und Schwingungsenergie** zusammen. Wobei die Schwingungsenergie bei Raumtemperatur einen vernachlässigbaren Beitrag liefert.

Es gilt: Die durchschnittliche Energie eines Freiheitsgrades eines Moleküls bei einer Temperatur T entspricht $\frac{1}{2}kT$ (mit k = Boltzmannkonstante = $1,38066 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$; es gilt die Beziehung $R = k \times N_A$, mit N_A = Avogadro Konstante).

Ein Molekül hat drei Translationsfreiheitsgrade. Der molare Beitrag zur Inneren Energie ist daher $U_m(\text{Translation}) = 3/2(RT)$. Ein einatmiges Gas hätte nur 3 Freiheitsgrade der Translation.

Ein lineares Molekül (z.B. CO_2 oder Ethylen) hat zusätzlich zwei Rotationsfreiheitsgrade und daher eine durchschnittliche Rotationsenergie von $2 \times (1/2 kT) = kT$. Der molare Beitrag zur Inneren Energie ist daher $U_m(\text{Rotation, linear}) = RT$

Ein nicht-lineares Molekül (z.B. Wasser, Methan, Glucose) hat drei Freiheitsgrade der Rotation, der molare Beitrag zur Inneren Energie ist daher $U_m(\text{Rotation, nicht-linear}) = 3/2(RT)$

Bei 25°C entspricht der jeweilige molare Beitrag der Translation oder Rotation eines nicht-linearen Moleküls zur Inneren Energie $3,72 \text{ kJ/mol}$

[ergibt sich aus $3,72 \text{ kJ/mol} = 3/2[(8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \times 298 \text{ K}]$

Somit beträgt der gesamte molare Beitrag der kinetischen Energie (Translation und Rotation) eines nicht-linearen Moleküls zur Inneren Energie **7,44 kJ/mol** (bei 25°C).

Die Innere Energie ist eine **extensive Größe (kJ/mol)**, d.h. sie hängt von der Stoffmenge des Systems ab. Unter identen Bedingungen enthalten 50 g einer Substanz doppelt soviel Innere Energie wie 25 g derselben Substanz.

In einem idealen Gas (keine intermolekularen WW) ist die potentielle Energie Null, d.h. die Innere Energie ist unabhängig vom Volumen des idealen Gases: $U(1 \text{ mol}, 1 \text{ L}) = U(1 \text{ mol}, 2 \text{ L})$. Gilt nicht für reale Gase bzw. Flüssigkeiten oder Feststoffe.

In realen Atomen oder Molekülen können daher Änderungen der Inneren Energie auch durch Änderungen der potentiellen Energie der Atome oder Moleküle bedingt sein.

Wärme

Die Innere Energie eines Systems kann auch durch Wärmezu- oder -abfuhr verändert werden.

Einheit: Joule (J)

Ältere Einheit: Kalorie (cal)

$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

Eine Kalorie ist jene Energie, die benötigt wird um die Temperatur von 1 g Wasser um 1°C zu erhöhen.

In einem **adiabatischen** System ist das System von der Umgebung durch thermisch isolierte Wände abgetrennt. Es findet kein Wärmetausch zwischen System und Umgebung statt. Ein adiabatisches System kann nur Arbeit leisten.

In einem **nicht-adiabatischen System** kann das System mit der Umgebung Wärme austauschen.

Wird dem System Wärme zugeführt, ändert sich die Innere Energie

$$\Delta U = q \quad \text{Wärmezufuhr: } q = \text{positiv}$$

$$\text{Wärmeabgabe an Umgebung: } q = \text{negativ}$$

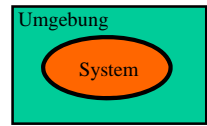
In der Realität ändert sich die Innere Energie U als Konsequenz von Arbeits- und Wärmezufuhr- bzw. -abfuhr.

$$\Delta U = q + w$$

Erster Hauptsatz der Thermodynamik

Satz von der Erhaltung der Energie:

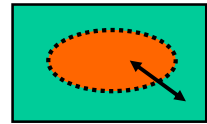
Die Innere Energie U eines isolierten Systems ist konstant. Energie kann weder erzeugt noch vernichtet werden.



Isoliertes System

In einem geschlossenen System (Austausch von Energie möglich) muss gelten:

$$\Delta U_{\text{System}} = - \Delta U_{\text{Umgebung}}$$

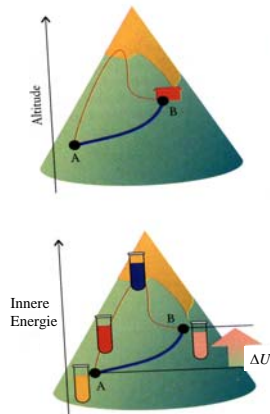


Geschlossenes System

$$\Delta U = U_{\text{Ende}} - U_{\text{Anfang}} = q + w$$

$$\Delta U = U_{\text{Ende}} - U_{\text{Anfang}} = q + w$$

Die Innere Energie eines Systems ist eine sog. **Zustandsfunktion**. Sie hängt von den gegenwärtigen Eigenschaften oder dem Zustand des Systems ab, jedoch nicht von der Art und Weise, wie dieser Zustand erreicht wurde.



Im Gegensatz zur Inneren Energie U , stellen weder Arbeit noch Wärme eigenständige Zustandsfunktionen dar, da beide vom Weg abhängen, den das System beim Übergang von einem Zustand zum anderen zurücklegt.

Expansionsarbeit

Ein System kann **zwei Arten von Arbeit** verrichten: Arbeit, die mit Volumsänderungen verbunden ist (**Expansionsarbeit**) und Arbeit, die nicht mit Volumsänderungen verbunden ist.

Ändert sich das Volumen eines Systems nicht (z.B. durch starre Wände in einem geschlossenen System), kann auch keine Expansionsarbeit geleistet werden. Unter der Annahme, dass das System auch keine andere (z.B. elektrische) Arbeit verrichtet, gilt:

$$\Delta U = q \quad \text{bei } V = \text{konstant}$$

$$\Delta U = q \quad \text{bei } V = \text{konstant}$$

In einem System mit konstantem Volumen kann also die **Änderung der Inneren Energie durch die Messung der Wärmeänderung bestimmt werden.**

Beispiel: Erhitzen von Calciumcarbonat, $\text{CaCO}_3(s)$ in einem geschlossenen System führt zur Zersetzung in $\text{CaO}(s)$ und $\text{CO}_2(g)$. Wenn die notwendige Wärme, die aus der Umgebung zugeführt werden muss, 16 kJ beträgt, so gilt

$$q = 16 \text{ kJ} \quad \text{und somit} \quad \Delta U = +16 \text{ kJ}$$

Sind jedoch die Wände eines Systems beweglich (z.B. Kolben), kann das System **Expansionsarbeit** verrichten. Unter der Annahme, dass der externe Druck (P_{ex}) konstant ist, gilt

$$w = -P_{\text{ex}} \Delta V$$

$$w = -P_{\text{ex}} \Delta V$$

$$\text{Ist } P_{\text{ex}} = 0 \quad \rightarrow \quad w = 0$$

Ein System verrichtet bei Expansion ins Vakuum keine Arbeit!

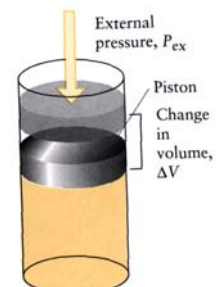
Einheiten für Expansionsarbeit:

$$1 \text{ Pa} \times \text{m}^3 = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2} \times 1 \text{ m}^3 =$$

$$1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = 1 \text{ J}$$

Bei Angabe in L und atm gilt:

$$1 \text{ atm} \times \text{L} = 101\,325 \text{ Pa} \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 101,325 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 = 101,325 \text{ J}$$



Beispiel:

Ein Gas expandiere um 500 mL gegen einen konstanten Außendruck von 1,2 atm. Welche Arbeit wird geleistet und wie ändert sich die Innere Energie dieses Systems?

$$w = -P_{\text{ex}}\Delta V = -(1,20 \text{ atm}) \times (0,500 \text{ L}) = -0,600 \text{ atm} \times \text{L}$$

Umrechnung in Joule:

$$w = -P_{\text{ex}}\Delta V = -(0,600 \text{ atm} \times \text{L}) \times (101,325 \text{ J/1L.atm}) = -60,8 \text{ J}$$

$$\Delta U = -60,8 \text{ J}$$

Die Innere Energie des Systems nimmt um 60,8 J ab!

Nun soll angenommen werden, dass der externe Druck nicht konstant ist.

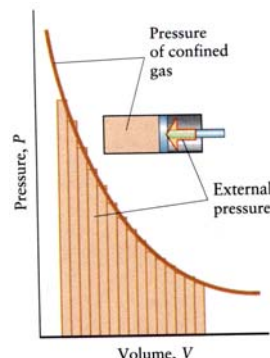
Reversible, isotherme Expansion

Reversibel: Der externe Druck entspricht bei jedem Schritt der Expansion dem Gasdruck

Isotherm: Die Expansion findet bei konstanter Temperatur T statt

Für eine infinitesimale Änderung des Volumens gilt:

$$dw = -P_{\text{ex}}dV$$



$$dw = -P_{\text{ex}}dV$$

Reversibel: Der externe Druck P_{ex} entspricht dem internen $P \rightarrow$

$$dw = -PdV$$

Ideales Gasgesetz: $PV = nRT$ bzw. $P = nRT/V$

$$dw = -(nRTdV/V)$$

Integrieren:

$$w = - \int_{V_{\text{Anfang}}}^{V_{\text{Ende}}} (nRTdV/V) = -nRT \int_{V_{\text{Anfang}}}^{V_{\text{Ende}}} dV/V \quad \text{mit} \int dx/x = \ln x + \text{Konst.}$$

$$\text{gilt: } w = -nRT \ln(V_{\text{Ende}}/V_{\text{Anfang}})$$

n entspricht der Zahl der Mole Gas im Container

$$w = -nRT \ln(V_{\text{Ende}}/V_{\text{Anfang}})$$

Boyle'sches Gesetz: $V_{\text{Ende}}/V_{\text{Anfang}} = P_{\text{Anfang}}/P_{\text{Ende}}$

$$w = -nRT \ln(P_{\text{Anfang}}/P_{\text{Ende}})$$

In der Sprache der Thermodynamik ist ein Prozess reversibel, wenn bei Prozessführung eine Variable infinitesimalen Änderungen unterworfen wird. Reversible Prozesse sind in der Thermodynamik von sehr großer Bedeutung. Ein reversibel geführter Prozess kann maximale Arbeit leisten.

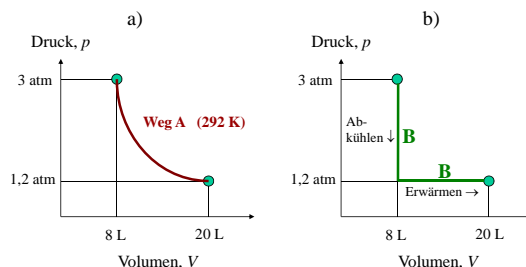
Realität: irreversible Prozesse

Beispiel:

1,0 mol eines idealen Gases bei 292 K und 3 atm dehnt sich von 8,0 L auf 20,0 L aus. Der Enddruck sei 1,20 atm. Zwei unterschiedliche Reaktionspfade werden beschriftet.

- (a) Isotherme, reversible Expansion.
- (b) Das Gas wird zuerst bei konstantem Volumen abgekühlt bis der Druck auf 1,20 atm gefallen ist und schließlich erhitzt man es und lässt es bei konstantem Druck auf 20 L expandieren.

Berechnen Sie in beiden Fällen die geleistete Arbeit, die ausgetauschte Wärme bzw. die Änderung der Inneren Energie!



- (a) Isotherme, reversible Expansion.
- (b) Das Gas wird zuerst bei konstantem Volumen abgekühlt bis der Druck auf 1,20 atm gefallen ist und schließlich erhitzt man es und lässt es bei konstantem Druck auf 20 L expandieren.

a) Isotherme, reversible Expansion:

Ideales Gas: keine intermolekularen Wechselwirkungen

Isotherm: $\Delta U = 0$

$$w = -nRT \ln(V_{\text{Ende}}/V_{\text{Anfang}}) =$$

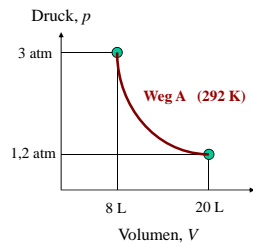
$$-(1.0 \text{ mol}) \times (8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \times$$

$$(292 \text{ K}) \times \ln(20/8) = -2,22 \times 10^3 \text{ J}$$

$w = -2,22 \text{ kJ}$

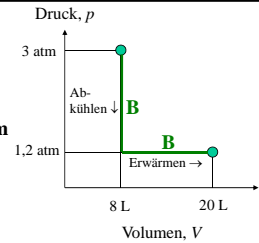
$\Delta U = w + q = 0$ daher $q = -w = +2,22 \text{ kJ}$

d.h. Energie muss als Wärme zugeführt werden, um den Verlust an Energie durch Arbeit zu kompensieren. Dadurch wird die kinetische Energie (\rightarrow Temperatur = konstant!) konstant gehalten.



b) Das Gas wird zuerst bei konstantem Volumen abgekühlt bis der Druck auf 1,20 atm gefallen ist und schließlich erhitzt man es und lässt es bei konstantem Druck auf 20 L expandieren.

Anfangs- und Endzustand in beiden Fällen gleich. Die Innere Energie ist eine **Zustandsfunktion**. Es gilt auch hier: $\Delta U = 0$



1. Teilschritt: Abkühlungsphase:

Volumen unverändert ($\Delta V = 0$) $\rightarrow w = 0$

2. Teilschritt: Erwärmungsphase: $w = -P_{\text{ex}}\Delta V$

$w = -(1,20 \text{ atm}) \times (20 - 8) \text{ L} = -14,4 \text{ L}\cdot\text{atm}$

$w = -(14,4 \text{ L}\cdot\text{atm}) \times (101,325 \text{ J/1 L}\cdot\text{atm}) = -1,46 \times 10^3 \text{ J}$

2. Teilschritt: Erwärmungsphase: $w = -P_{\text{ex}}\Delta V$

$w = -(1,20 \text{ atm}) \times (20 - 8) \text{ L} = -14,4 \text{ L}\cdot\text{atm}$

$w = -(14,4 \text{ L}\cdot\text{atm}) \times (101,325 \text{ J/1 L}\cdot\text{atm}) = -1,46 \times 10^3 \text{ J}$

Es gilt wieder: $\Delta U = w + q = 0$

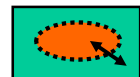
$q = -w = +1,46 \text{ kJ}$

Zusammenfassung:

| | ΔU | q | w |
|-------------------|------------|----------|----------|
| Reversibler Weg | 0 | +2,22 kJ | -2,22 kJ |
| Irreversibler Weg | 0 | +1,46 kJ | -1,46 kJ |

Die Innere Energie ist eine Zustandsfunktion. Arbeit und Wärme sind keine Zustandsfunktionen. Bei reversibler Führung kann maximale Arbeit geleistet werden.

Kalorimetrie



Erster Hauptsatz der Thermodynamik:

Geschlossenes System mit starren Wänden $q_{\text{System}} = -q_{\text{Umgebung}}$

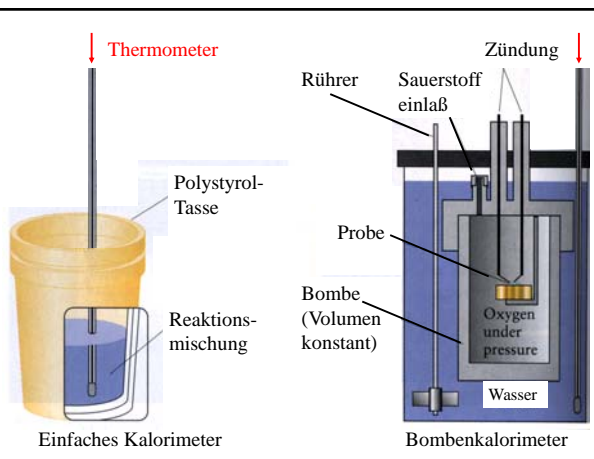
Exothermer Prozeß: System setzt Wärme frei (z.B. Verbrennung)

Endothermer Prozeß: System nimmt aus Umgebung Wärme auf (z.B. "cold packs": Auflösen von Ammoniumnitrat)

Der Wärmetransfer zwischen System und Umgebung wird über Temperaturänderungen mit einem **Kalorimeter** gemessen.

Ein primitives Kalorimeter besteht aus einem isolierten Reaktionsgefäß mit Reaktionsmischung, Rührer und Thermometer.

Das sog. **Bombenkalorimeter** ist das gebräuchlichste Gerät. Es besteht aus einem robusten Reaktionskessel aus Metall (der Bombe), der in Wasser taucht. Man misst die Temperaturänderung im Kalorimeter (d.h. in der gesamten Messanordnung).



$q_{\text{System}} = -q_{\text{Umgebung}}$

Kalorimetrie:

$q_{\text{System}} = -q_{\text{Kalorimeter}}$

Annahme Reaktion ist exotherm, d.h. ΔT (gemessen) = positiv

$q_{\text{Kalorimeter}} = C_{\text{Kalorimeter}} \times \Delta T$

$C_{\text{Kalorimeter}} = \text{Wärmekapazität des Kalorimeters}$

Die **Wärmekapazität des Kalorimeters** gibt an, wieviel Energie vom Kalorimeter absorbiert wird, wenn die Temperatur um 1°C steigt. Es ist dies eine empirische Größe, die experimentell bestimmt werden muss.

Beispiel: Man führt dem Kalorimeter (z.B. durch Erhitzen auf elektrischem Weg) eine definierte Energiemenge von 80,0 kJ zu und misst im Kalorimeter eine Temperaturerhöhung von 8,4°C.

$$q_{\text{Kalorimeter}} = C_{\text{Kalorimeter}} \Delta T$$

$$C_{\text{Kalorimeter}} = q_{\text{Kalorimeter}} / \Delta T = (+80 \text{ kJ}) / (8,40^\circ\text{C}) = 9,52 \text{ kJ}^\circ\text{C}$$

Wenn nun in diesem Kalorimeter eine Reaktion stattfindet, bei der die Temperatur von 20°C auf 25,2°C ansteigt ($\Delta T = +5,2^\circ\text{C}$), dann gilt

$$-q_{\text{System}} = q_{\text{Kalorimeter}}$$

$$-q_{\text{System}} = C_{\text{Kalorimeter}} \Delta T = (9,52 \text{ kJ}^\circ\text{C}) \times (5,2^\circ\text{C}) = 50 \text{ kJ}$$

Reaktion ist exotherm: $q_{\text{System}} = -50 \text{ kJ}$

Die Innere Energie des Systems hat um 50 kJ abgenommen.

Wärmekapazität

Die Innere Energie eines Systems lässt sich durch Temperaturerhöhung steigern. Zum Erwärmen einer bestimmten Menge einer Substanz muss Wärmeenergie zugeführt werden:

$$\Delta T = q / C \quad \text{mit } C = \text{Wärmekapazität (Einheit: J} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

Reziproke Proportionalität zwischen Temperatur und Wärmekapazität: Die Zufuhr einer gegebenen Wärmemenge erzeugt bei einem System mit großer Wärmekapazität einen vergleichsweise geringen Temperaturanstieg! Zusammenhang mit dem molekularen Aufbau der verschiedenen Moleküle!

Die Wärmekapazität einer Probe hängt von der Substanzmenge ab:

Spezifische Wärmekapazität (C_s) in $\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$

Molare Wärmekapazität (C_m) in $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$

Beispiele für spezifische und molare Wärmekapazitäten

| Substanz | C_s ($\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$) | C_m ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) |
|----------|---|---|
| Luft | 1,01 | - |
| Benzol | 1,05 | 136,1 |
| Ethanol | 2,42 | 111,5 |
| Kupfer | 0,38 | 24,4 |
| Wasser | 2,03 (fest) | 37 |
| | 4,18 (flüssig) | 75,3 |
| | 2,01 (gasförmig) | 33,6 |

Je größer die Wärmekapazität ist, umso mehr Energie muss zugeführt werden, um die entsprechende Substanz um 1°C zu erwärmen. Generell: Komplexere Moleküle haben größere Wärmekapazitäten (Translation, Rotation, Schwingung).

Wie misst man Wärmekapazitäten ?

Beispiel:

In ein isoliertes Reaktionsgefäß werden 50 g Wasser der Temperatur 20°C eingebracht. Schließlich werden 21 g Eisen der Temperatur 90,2°C eingebracht. Nach einiger Zeit misst man eine konstante Temperatur von 23,2°C. Wie groß ist die spezifische Wärmekapazität des Eisens?

Lösung:

Man nehme an, dass die gesamte Wärme des Eisens zum Wasser transferiert wird (die Wärmekapazität des Isoliermaterials soll vernachlässigt werden). Dann gilt:

$$m(\text{Metall}) \times C_s(\text{Metall}) \times \Delta T(\text{Metall}) = m(\text{Wasser}) \times C_s(\text{Wasser}) \times \Delta T(\text{Wasser})$$

$$(21 \text{ g}) \times C_s(\text{Metall}) \times (67,0^\circ\text{C}) = (50 \text{ g}) \times (4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}) \times (3,2^\circ\text{C})$$

$$C_s(\text{Metall}) = 0,48 \text{ J K}^{-1} \text{g}^{-1}$$

Beispiel:

Man kann ein Kalorimeter kalibrieren, indem man eine bekannte Reaktion ablaufen lässt, von der man die freigesetzte Wärmemenge genau kennt, z.B. sei diese 1,78 kJ. Das Reaktionsvolumen sei 0,1 L. Nach Ablauf dieser Reaktion misst man eine Temperaturerhöhung um 3,65°C.

Nun mischt man 50 mL Salzsäure, $\text{HCl}(aq)$, mit 50 mL Natronlauge, $\text{NaOH}(aq)$, und misst einen Temperaturanstieg um 1,26°C. Wieviel Wärme wird bei der Neutralisierungsreaktion frei?

Lösung:

$$\text{Kalibration des Kalorimeters: } C_{\text{Kalorimeter}} = q_{\text{Kalorimeter}} / \Delta T$$

$$C_{\text{Kalorimeter}} = 1,78 \text{ kJ} / 3,65^\circ\text{C} = 0,488 \text{ kJ K}^{-1}$$

$$q_{\text{System}} = -q_{\text{Kalorimeter}} = -(C_{\text{Kalorimeter}} \times \Delta T) = -(0,488 \text{ kJ K}^{-1}) \times (1,26^\circ\text{C})$$

$$q_{\text{System}} = -0,615 \text{ kJ}$$

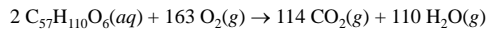
Enthalpie

Bei konstantem Volumen kann das System keine Expansionsarbeit leisten. Daher gilt: $\Delta U = q$

Häufiger laufen Reaktionen unter konstantem Druck ab, z.B. Reaktionen in offenem Becherglas unter konstantem Atmosphärendruck ($\approx 1 \text{ atm}$). Auch die meisten biologischen Reaktionen laufen unter konstantem Außendruck ab.

Beispiel: Die thermische Zersetzung von 1,0 mol Calciumcarbonat, $\text{CaCO}_3(s)$, bei einem Druck von 1,0 bar bewirkt bei 800°C eine Volumenzunahme um 89 L, da sich gasförmiges CO_2 bildet. Für dieses große Gasvolumen muss die umgebende Atmosphäre zurückgedrängt werden, und das System verrichtet Expansionsarbeit. Der Anstieg der Inneren Energie ist daher geringer als die zugeführte Wärmeenergie!

Beispiel: Oxidation eines Fettes (z.B. Tristearin) erfolgt im Körper letztendlich zu CO₂ und H₂O nach folgender Bruttoreaktion:



→ Netto-Volumenerhöhung, die der Bildung von 61 mol Gas entspricht (wenn Wasserdampf gebildet wird).

Die Verarbeitung eines Gramms Fett führt zu einer Volumenzunahme von über 800 mL bei 25°C.

Es wird wieder nicht die gesamte Innere Energie als Wärme abgegeben, da ein Teil der Energie benötigt wird, um die Atmosphäre zu verdrängen!

Es ist daher wünschenswert eine Zustandsfunktion zu finden, die es ermöglicht, Änderungen zwischen dem Anfangs- und Endzustand eines Prozesses bei konstantem Druck als Wärmeänderungen direkt zu erfassen.

Jede Kombination einzelner Zustandsfunktionen ergibt wieder eine Zustandsfunktion. Die **Enthalpie H** (griech. *enthalpein* = erwärmen) ist folgendermaßen definiert:

$$H = U + P \cdot V \quad (\text{d.h. die Enthalpie ist quasi die Innere Energie korrigiert um die Volumenarbeit, } P \cdot V)$$

Änderungen der Enthalpie können daher folgendermaßen angeschrieben werden:

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

Unter Berücksichtigung des Ersten Hauptsatzes der Thermodynamik gilt: $\Delta H = q + w + P \Delta V$

Annahme, dass das System nur Expansionsarbeit leisten kann, d.h. $w = -P_{\text{ex}} \Delta V$

$$\Delta H = q - P_{\text{ex}} \Delta V + P \Delta V$$

Das System ist offen (offenes Becherglas): $P_{\text{ex}} = P$

Das System ist offen (offenes Becherglas): $P_{\text{ex}} = P$

$$\Delta H = q - P \Delta V + P \Delta V = q$$

In einem System mit konstantem Druck kann die Enthalpieänderung durch die Messung von Wärmeänderungen ermittelt werden.

$$\begin{array}{ll} P = \text{konstant} & dH = dq \quad \text{bzw.} \quad \Delta H = q_p \\ V = \text{konstant} & dU = dq \quad \text{bzw.} \quad \Delta U = q_v \end{array} \quad \Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

Werden also einem System, das bei konstantem Druck sein Volumen frei ändern kann, 10 kJ an Wärme zugeführt, so nimmt die Enthalpie *H* um 10 kJ zu.

Wenn bei der Verbrennung von Tristearin (siehe obiges Beispiel) 90 kJ an Wärme abgegeben wurde, dann gilt für diese Reaktion: $\Delta H = -90 \text{ kJ}$.

Wärmekapazität bei konstantem Druck

$$C = q / \Delta T$$

Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist daher:

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

Die Wärmekapazität bei konstantem Druck ist daher:

$$C_p = \Delta H / \Delta T$$

Bei Feststoffen und Flüssigkeiten sind die Werte beider Wärmekapazitäten nahezu gleich, weil das Volumen bei Temperaturänderungen nahezu konstant bleibt.

Bei Gasen jedoch sind die Unterschiede beträchtlich, da das Gasvolumen stark von der Temperatur abhängt.

Für ideale Gase gilt der Zusammenhang: $C_p = C_v + n \cdot R$

Für ideale Gase gilt der Zusammenhang: $C_p = C_v + n \cdot R$

Beispiel:

Die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen von Argon sei mit 12,8 J·K⁻¹·mol⁻¹ bekannt. Wie groß ist die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck?

$$C_p = C_v + n \cdot R$$

$$C_{m,v} = 12,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{m,p} = C_{m,v} + R \quad (n = 1 \text{ mol})$$

$$C_{m,p} = 12,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} =$$

$$C_{m,p} = 21,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{Unterschied } 65\% !)$$

Beispiele für molare Wärmekapazitäten, $C_{m,p}$, biochemisch relevanter Moleküle:

Substanz $C_{m,p} \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$

Methan(g) 35,31

Ethan(g) 52,63

Ethanol(l) 111,5

Oxalsäure(s) 117

Ameisensäure(l) 99,4

Essigsäure(l) 124,3

Harnstoff(s) 93,14

Wärmekapazitäten spiegeln molekulare Eigenschaften wider. Die Wärmekapazität eines einatomigen Gases (nur Translation) ist im Vergleich zu einem komplexeren Molekül klein, entsprechend

$$U_m = 3/2(RT) \quad \text{bzw.}$$

$$\Delta U_m = 3/2(R\Delta T) \quad \text{und}$$

$$C_{m,v} = \Delta U_m / \Delta T = 3/2(R)$$

Moleküle haben **kinetische Energie** (Hauptbeiträge von Translations- und Rotationsbewegungen), **potentielle Energie** (intermolekulare WW, WW mit Lösungsmittel, Solvatationsenergie) und **elektronische Energie** (Bindungsenergien, Resonanzstabilisierungsenergie usw.)

Ideale lineare Moleküle: $U_m = 5/2(RT)$ und $C_{m,V} = 5/2 R$

Ideale nicht-lineare Moleküle: $U_m = 3RT$ und $C_{m,V} = 3 R$

Beispiel:

Berechnen Sie die resultierende Temperatur und die Änderung der Inneren Energie, wenn 500 J Energie einem System zugeführt werden, das aus 0,9 mol O_2 bei 1 atm und 298 K besteht. Es handle sich um ein ideales Gas.

- a) Prozess bei konstantem Volumen
- b) Prozess bei konstantem Druck

Lösung:

Sauerstoff, $O_2(g)$, ist ein lineares Molekül:

$$C_{m,V} = 5/2 R = 20,79 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$C_{m,P} = C_{m,V} + R = 7/2(R) = 29,10 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$C_{m,V} = 5/2 R = 20,79 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$C_{m,P} = C_{m,V} + R = 7/2(R) = 29,10 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

a) Prozess wird bei konstantem Volumen geführt:

$$\Delta T = q / (n \cdot C_{m,V}) = (500 \text{ J}) / [(0,9 \text{ mol}) \times (20,79 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})]$$
$$= + 26,7 \text{ K}$$

Die resultierende Temperatur ist daher $298 + 26,7 \text{ K} = 325 \text{ K}$ oder 52°C .

Da die Wärmezufuhr bei konstantem Volumen stattfand, gilt:

$$\Delta U = q \quad \text{und folglich} \quad \Delta U = 500 \text{ J.}$$

b) Prozess wird bei konstantem Druck geführt:

$$\Delta T = q / (n \cdot C_{p,m}) = (500 \text{ J}) / [(0,9 \text{ mol}) \times (29,10 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})]$$
$$= + 19,1 \text{ K}$$

Die resultierende Temperatur ist daher $298 + 19,1 \text{ K} = 317 \text{ K}$ oder 44°C .

Erwärmung bei konstantem Druck kann in zwei Teilschritte zerlegt werden:

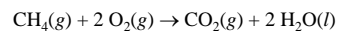
- 1. Erwärmung auf 317 K unter Beibehaltung des Volumens:

$$q = n \times C_{V,m} \times \Delta T = (0,9 \text{ mol}) \times (20,79 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}) \times (19,1 \text{ K}) = 357 \text{ J}$$

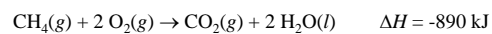
- 2. Isotherme Expansion zum Endvolumen. Ideales Gas: Innere Energie ändert sich bei diesem Schritt nicht.

$$\Delta U_{\text{gesamt}} = +357 \text{ J}$$

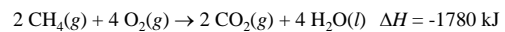
Enthalpie (bio-)chemischer Reaktionen



Mit Hilfe der Kalorimetrie kann man zeigen, dass die Verbrennung von 1 mol $\text{CH}_4(g)$ eine Wärme von 890 kJ bei 298 K und 1 bar produziert.



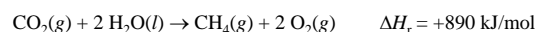
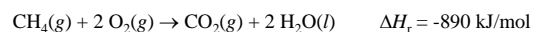
2 mol $\text{CH}_4(g)$ produziert doppelt soviel Wärme:



Eine thermochemische Gleichung enthält die chemische Reaktionsgleichung und die entsprechende Änderung der **Reaktions-Enthalpie, ΔH_r** , pro Mol Reaktant.

Die **Reaktions-Enthalpie** entspricht der Änderung der Enthalpie pro Mol Reaktant entsprechend dem stöchiometrischen Koeffizienten in der Reaktionsgleichung:

Per definitionem ist die Enthalpie der Reaktion bzw. die **Reaktions-Enthalpie (ΔH_r)** in kJ.mol^{-1} anzugeben.

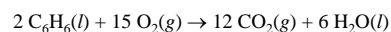


Umkehrreaktion muss endotherm sein.

Bei Kenntnis der Reaktions-Enthalpie kann nun die Änderung der Enthalpie für jede Menge (Masse, Volumen) eines Reaktanten berechnet werden.

Beispiel:

Wenn 0,113 g Benzen, $\text{C}_6\text{H}_6(l)$, mit Überschuss an Sauerstoff in einem Kalorimeter unter konstantem Druck verbrannt werden (Wärmekapazität des Kalorimeters 551 J/K), dann steigt die Temperatur des Kalorimeters um $8,60^\circ\text{C}$. Berechnen Sie die Reaktions-Enthalpie der Reaktion und formulieren Sie die thermochemische Gleichung:



Lösung:

Reaktion exotherm, d.h. $\Delta H = \text{negativ}$

$$q_{\text{Kalorimeter}} = (8,60^\circ\text{C}) \times (551 \text{ J/K}) = 4738,6 \text{ J}$$

$$q = -q_{\text{Kalorimeter}} = -4738,6 \text{ J}$$

Molare Masse M von Benzen ist 78,12 g/mol.

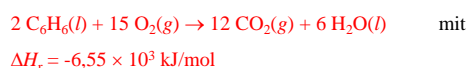
$$\text{Die reagierende Stoffmenge } n = m/M = (0,113 \text{ g}) / (78,12 \text{ g/mol}) = n = 0,001446 \text{ mol}$$

Die Reaktions-Enthalpie für die obige Reaktionsgleichung, entspricht der Enthalpieänderung pro zwei Mol Benzen:

$$\Delta H_r = (2 \times q) / n = (2 \times 4738,6 \text{ J}) / (0,001446 \text{ mol})$$

$$\Delta H_r = -6,55 \times 10^6 \text{ J/mol} = -6,55 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$$

Die komplette thermochemische Reaktionsgleichung lautet daher:



Beziehung zwischen ΔU und ΔH

Bombenkalorimeter ($V = \text{konstant}$) ΔU

Offenes Kalorimeter ($P = \text{konstant}$) ΔH

Es ist z.B. einfach ΔU für die Verbrennung von Glucose in einem Bombenkalorimeter zu bestimmen. Biochemische Vorgänge laufen aber unter konstantem Druck ab, daher ist die Kenntnis von ΔH relevanter.

Betrachtung eines idealen Gases. Stoffmenge am Beginn der Reaktion sei n_{Anfang} :

$$H_{\text{Anfang}} = U_{\text{Anfang}} + P \cdot V_{\text{Anfang}} = U_{\text{Anfang}} + n_{\text{Anfang}} \cdot R \cdot T$$

$$H_{\text{Ende}} = U_{\text{Ende}} + P \cdot V_{\text{Ende}} = U_{\text{Ende}} + n_{\text{Ende}} \cdot R \cdot T$$

$$\Delta H = H_{\text{Ende}} - H_{\text{Anfang}} = \Delta U + (n_{\text{Ende}} - n_{\text{Anfang}}) R \cdot T$$

$$\text{mit } \Delta n_{\text{Gas}} = (n_{\text{Ende}} - n_{\text{Anfang}}) R \cdot T$$

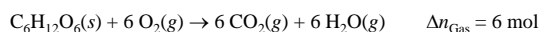
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{Gas}} R \cdot T$$

Δn_{Gas} positiv ($\Delta n_{\text{Gas}} > 0$) oder negativ ($\Delta n_{\text{Gas}} < 0$)

$\Delta n_{\text{Gas}} = 0$, dann kein Unterschied zwischen ΔU und ΔH

Beispiel:

In einem Bombenkalorimeter ($V = \text{konst.}$) wird 1 mol Glucose entsprechend der Reaktion



verbrannt. Bei 298 K werden 2559 kJ freigesetzt, d.h.

$\Delta U = -2559 \text{ kJ/mol}$. Berechnen Sie die Enthalpie!

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_{\text{Gas}} R \cdot T =$$

$$-2559 \text{ kJ/mol} + [(6 \text{ mol}) \times (8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})] = \mathbf{-2544 \text{ kJ/mol}}$$

Standard Reaktions-Enthalpien

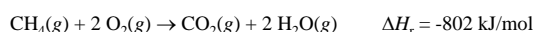
Der numerische Wert der Reaktions-Enthalpie hängt von den Bedingungen ab, unter denen eine Reaktion stattfindet. Hierzu gehört die Reinheit der verwendeten Substanzen ebenso wie Druck- und Temperaturbedingungen. Damit die Fülle an Daten überschaubar bleibt und Ergebnisse vergleichbar sind, werden thermochemische Daten für bestimmte Standardbedingungen bei der jeweils gewählten Temperatur angegeben. Der Aggregatzustand muss auch spezifiziert werden

Der Standardzustand einer reinen Substanz ist die bei einem Druck von genau 1 bar (und bei der angegebenen Temperatur) vorliegende stabile Form. Üblicherweise werden die Daten für 298,15 K (25°C) angegeben.

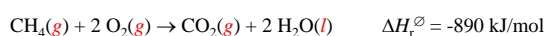
Der Standardzustand für Wasser ist reines Wasser bei 1 bar. Der Standardzustand von Eis ist reines Eis bei 1 bar. Ein gelöster Stoff ist im Standardzustand, wenn er in einer Stoffmengenkonzentration von 1 mol/L vorliegt.

Die Standard-Reaktionsenthalpie, ΔH_r^\ominus , ist die Reaktions-Enthalpie für die Umwandlung der Reaktanten in ihren Standardzuständen in die Produkte in ihren Standardzuständen.

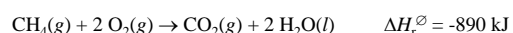
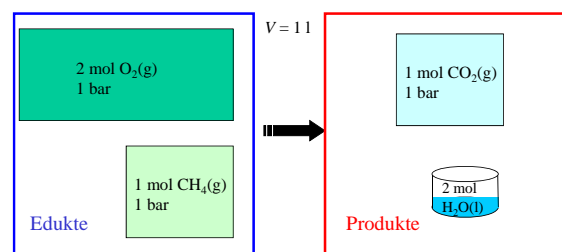
Beispiel:



aber



Grund: Enthalpie des Wasserdampfes ist 44 kJ/mol höher als die Enthalpie von flüssigem Wasser (= **Standardzustand**).



Die Standard-Reaktionsenthalpie, ΔH_r^\ominus , ist der Enthalpieunterschied zwischen den reinen Produkten (bei je 1 bar) und den reinen Edukten (bei je 1 bar) und bei einer bestimmten Temperatur (in der Regel 298 K).

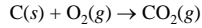
Hess'sches Gesetz

Die Enthalpie ist eine Zustandsfunktion. Die Standard-Reaktions-Enthalpie einer Reaktion ist die Summe der Standard-Reaktions-Enthalpien der Einzelreaktionen, in die die Gesamtreaktion unterteilt werden kann.

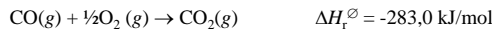
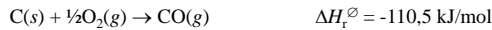
Die einzelnen Schritte müssen dabei keine tatsächlichen, im Labor durchführbaren Reaktionen sein, sondern es kann sich auch um vollständig hypothetische Vorgänge handeln.

Beispiel:

Oxidation von Kohlenstoff in Kohlendioxid:



Zerlegen 2 Reaktionen:



Verbrennungswärmen

Die Standard-Reaktions-Enthalpie der Verbrennung, ΔH_c^\ominus , ist die Änderung der Enthalpie pro Mol Substanz, wenn diese unter Standardbedingungen verbrannt wird (engl. *combustion*).

Standard Reaktions-Enthalpie der Verbrennung bei 25°C

| Molekül | Formel | ΔH_c^\ominus , kJ/mol |
|-------------|---|-------------------------------|
| Kohlenstoff | C(s, Graphit) | -394 |
| Wasserstoff | H ₂ (g) | -286 |
| Methan | CH ₄ (g) | -890 |
| Benzol | C ₆ H ₆ (l) | -3268 |
| Ethanol | C ₂ H ₅ OH(l) | -1368 |
| Glucose | C ₆ H ₁₂ O ₆ (s) | -2540 |
| Harnstoff | CO(NH ₂) ₂ (s) | -632 |

Standard-Bildungs-Enthalpien

Die Standard-Bildungs-Enthalpie einer Verbindung, ΔH_f^\ominus ist die Standard-Enthalpie der Reaktion, in der die Verbindung aus ihren Elementen in deren Standardzuständen gebildet wird. ΔH_f^\ominus wird in Enthalpieänderung pro Mol angegeben (engl. *formation*).

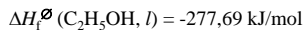
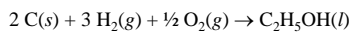
Die Standard-Bildungs-Enthalpie eines jeden Elements in seinem Standardzustand ist per Definition gleich Null. Mit dem Standardzustand eines Elements ist die stabilste Form gemeint, die es unter den gegebenen Bedingungen einnehmen kann:

| | Standardzustand |
|--|-----------------|
| Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor usw. in diatomarer Form: H ₂ , N ₂ , O ₂ , Cl ₂ | gasförmig |
| Kohlenstoff | Graphit |
| Schwefel | rhomb. Schwefel |
| Phosphor | weißer Phosphor |
| Metalle (außer Quecksilber) | fest |

The screenshot shows the CODATA website interface. The URL <http://www.codata.org/resources/databases/index.html> is highlighted in a yellow box. The page content includes the CODATA logo and a list of resources such as 'Fundamental Constants', 'CODATA Key Values for Thermodynamics', and 'International Register of Materials Database Managers'.

Beispiel:

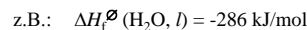
ΔH_f^\ominus für Ethanol ergibt sich aus:



Standard-Bildungs-Enthalpien biochemisch relevanter Moleküle

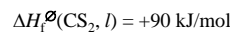
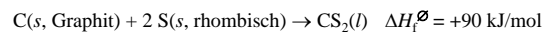
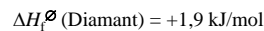
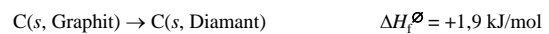
| Substanz | Formel | ΔH_f^\ominus , kJ/mol |
|------------|---|-------------------------------|
| Methan | CH ₄ (g) | -74,8 |
| Ethanol | C ₂ H ₅ OH(l) | -277,69 |
| Glucose | C ₆ H ₁₂ O ₄ (s) | -1268 |
| Fructose | C ₆ H ₁₂ O ₆ (s) | -1266 |
| Saccharose | C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s) | -2222 |
| Harnstoff | CO(NH ₂) ₂ (s) | -333,5 |
| Glycin | NH ₂ CH ₂ COOH(s) | -532,9 |

Die Standardzustände der Elemente definieren die "thermochemische" Meereshöhe. Verbindungen mit negativer Standard-Bildungs-Enthalpie heißen **exotherme Verbindungen**, da sie einen niedrigeren Enthalpiewert besitzen als die Elemente aus denen sie bestehen (z.B. Wasser oder Glucose; siehe vorige Tabelle).



Verbindungen mit positiver Standard-Bildungs-Enthalpie heißen **endotherme Verbindungen**:

z.B. Diamant oder Kohlenstoffdisulfid



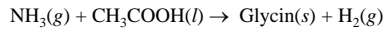
Für die Standard-Reaktions-Enthalpie, ΔH_r^\ominus , gilt:

$$\Delta H_r^\ominus = \sum n \Delta H_f^\ominus (\text{Produkte}) - \sum n \Delta H_f^\ominus (\text{Edukte})$$

Mit Hilfe der tabellierten Standard-Bildungs-Enthalpien kann also die Standard-Reaktions-Enthalpie jeder Reaktion berechnet werden.

Beispiel:

Berechnen Sie die Standard-Reaktions-Enthalpie folgender (hypothetischer) Reaktion:



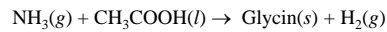
Aus Tabellenwerken eruiert man die Standard-Bildungs-Enthalpien, ΔH_f^\ominus , der involvierten Edukte und Produkte.

$$\Delta H_f^\ominus (\text{Glycin}(\text{s})) = -532,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\ominus (\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})) = -486,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\ominus (\text{NH}_3(\text{g})) = -47,11 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\ominus (\text{H}_2(\text{g})) = 0$$



$$\Delta H_r^\ominus = \sum n \Delta H_f^\ominus (\text{Produkte}) - \sum n \Delta H_f^\ominus (\text{Edukte})$$

$$\Delta H_r^\ominus = (-532,9) - [(-47,11) + (-486,5)] = +0,71 \text{ kJ/mol}$$

Endotherme Reaktion!

Welcome to the NIST Chemistry WebBook

The NIST Chemistry WebBook provides access to data compiled and distributed by NIST under the Standard Reference Data Program.

The NIST Chemistry WebBook contains:

- Thermochemical data for over 7000 organic and small inorganic compounds:
 - Enthalpy of formation
 - Enthalpy of combustion
 - Heat capacity
 - Entropy
 - Phase transition enthalpies and temperatures
 - Vapor pressure
- Reaction thermochemistry data for over 8000 reactions:
 - Enthalpy of reaction
 - Free energy of reaction
- IR spectra for over 16,000 compounds.
- Mass spectra for over 15,000 compounds.
- UV/Vis spectra for over 1600 compounds.
- Gas chromatography data for over 27,000 compounds.
- Electronic and vibrational spectra for over 5000 compounds.
- Constants of diatomic molecules (spectroscopic data) for over 600 compounds.
- Ion energetics data for over 16,000 compounds:
 - Ionization energy

<http://webbook.nist.gov/>

Bindungs-Enthalpien

In (bio-)chemischen Reaktionen werden Bindungen gebrochen und neue Bindungen gebildet. Man kann die Reaktions-Enthalpien, ΔH_r^\ominus , auch abschätzen, wenn man die Änderungen in den Bindungsverhältnissen von Edukten und Produkten kennt, da diese **Änderungen der elektronischen Energien wesentlich zur Reaktions-Enthalpie beitragen**.

Die Bindungs-Enthalpie eines Moleküls, ΔH_B , ist die Differenz zwischen der molaren Enthalpie des Moleküls und seiner Fragmente.

z.B.: die Bindungsdissoziations-Enthalpie, ΔH_B^\ominus , von $\text{H}_2(\text{g})$ ist

$$\text{H-H}(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}(\text{g}) \quad \Delta H_B^\ominus = +436 \text{ kJ/mol} \quad \text{oder}$$

$$\text{H-Cl}(\text{g}) \rightarrow \text{H}(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g}) \quad \Delta H_B^\ominus = +431 \text{ kJ/mol}$$

Da alle Bindungsdissoziations-Enthalpien positiv sind, werden sie meist ohne das positive Vorzeichen angegeben.

Bindungsdissoziations-Enthalpien (Durchschnittswerte) in kJ/mol

| Bindung | ΔH_B^\ominus | Bindung | ΔH_B^\ominus |
|--------------|----------------------|---------|----------------------|
| C-H | 412 | C-I | 238 |
| C-C | 348 | N-H | 388 |
| C=C | 612 | N-N | 163 |
| C=C (Benzen) | 518 | N=N | 409 |
| C≡C | 837 | N-O | 210 |
| C-O | 360 | N=O | 630 |
| C=O | 743 | N-F | 195 |
| C-N | 305 | N-Cl | 381 |
| C-F | 484 | O-H | 463 |
| C-Cl | 338 | O-O | 157 |
| C-Br | 276 | | |

Was haben Bindungsdissoziations-Enthalpien mit der Reaktions-Enthalpie zu tun? Man kann sie benutzen, um die Standard-Reaktions-Enthalpie grob abzuschätzen (falls diese noch nicht tabelliert ist oder falls auch keine Bildungs-Enthalpien verfügbar sind), da elektronische Beiträge wesentlich zur Reaktions-Enthalpie beitragen.

$$\Delta H_r^\ominus \approx \sum \Delta H_B^\ominus (\text{Bindungsdissoziationsenthalpien der Ausgangsstoffe}^*) - \sum \Delta H_B^\ominus (\text{Bindungsdissoziationsenergie der Produkte}^{**})$$

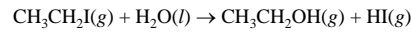
< 0 exotherm
> 0 endotherm

*diese Bindungen werden in Edukten gebrochen

**diese Bindungen werden in Produkten gebildet

Beispiel:

Schätzen Sie die Enthalpie-Änderung der Reaktion



aufgrund tabellierter Bindungs-Enthalpien, ΔH_B^\ominus , ab.

Lösung:

Welche Bindungen werden gebrochen bzw. neu gebildet?

Bruch einer C-I Bindung ΔH_B^\ominus (C-I) = 238 kJ/mol

Bruch einer O-H Bindung in H_2O ΔH_B^\ominus (O-H) = 463 kJ/mol

Bildung einer C-O Bindung ΔH_B^\ominus (C-O) = 360 kJ/mol

Bildung einer H-I Bindung ΔH_B^\ominus (H-I) = 299 kJ/mol

Die Reaktions-Enthalpie kann daher abgeschätzt werden:

$$\Delta H_r^\ominus \approx (238 + 463) - (360 + 299) = 42 \text{ kJ} \text{ endotherme Reaktion!}$$

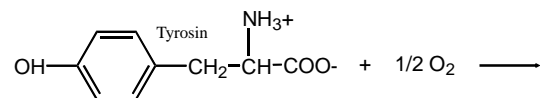
Die Enthalpie, so wie die Innere Energie, eines Moleküls setzt sich aus folgenden Beiträgen zusammen:

- Translationsenergie
- Rotationsenergie
- Schwingungsenergie und
- Elektronische Energiebeiträge (u.a. Bindungsdissoziations-Enthalpien)

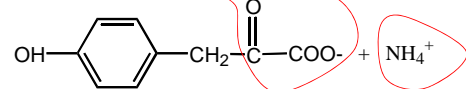
Im Zuge von (bio)chemischen Reaktionen tragen Änderungen der elektronischen Energien maßgeblich zur Reaktions-Enthalpie bei. Daher kann man ΔH_r^\ominus auch oft aus Bindungsdissoziations-Enthalpien der Edukte und Produkte abschätzen. Dies ist nur sehr begrenzt möglich, wenn im Zuge einer Reaktion auch andere (elektronische) Beiträge (z.B. Resonanz) sich ändern, oder wenn Solvatation (Hydratation), Phasenübergänge oder sterische Effekte auftreten.

Die Vereinfachung Elektronische Energien \approx Bindungsenergien gilt nicht, wenn im Verlauf einer biochemischen Reaktion Resonanzstabilisierungsenergien und Hydratationsenergien sich ändern:

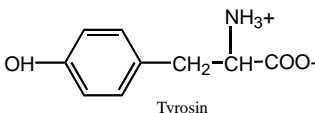
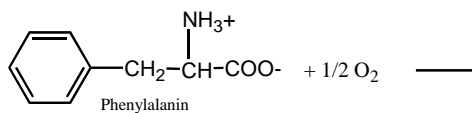
z.B.: Oxidation von Tyrosin zu *p*-Hydroxyphenylpyruvat:



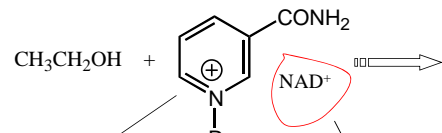
Resonanzenergien unverändert



Ladungstrennung: verstärkte Hydratation, Hydratationsenergie darf hier nicht vernachlässigt werden (enthalpisch günstig)!

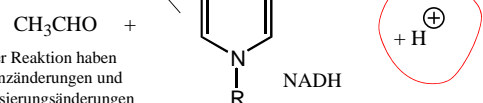


Bei dieser Reaktion ist die Abschätzung der Reaktions-Enthalpie aus Bindungsdissoziations-Enthalpien zulässig! Keine Änderung von Resonanzenergie und Hydratations-Energie beim Übergang der Edukte in Produkte.



Änderung der Resonanzenergien (verminderte Resonanz: enthalpisch ungünstig!)

Proton, kleiner, daher stärker hydratisiert (enthalpisch günstig)

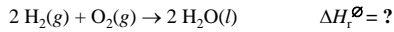


In dieser Reaktion haben Resonanzänderungen und Hydratisierungsänderungen gegenteilige Effekte auf die Reaktions-Enthalpie!

Änderung der Reaktions-Enthalpie mit der Temperatur

Die Enthalpie bei jeder Temperatur kann aus ihrem Wert bei einer anderen Temperatur abgeleitet werden. Beispielsweise interessiert im Zusammenhang mit dem humanen Stoffwechsel in der Regel die Reaktion bei Körpertemperatur (37°C), während die meisten Daten bei 25°C zur Verfügung stehen.

Beispiel:



Die Standard-Reaktions-Enthalpie bei 25°C ist aus Datenbanken eruierbar.

Es gilt:

$$\Delta H_r^\ominus = 2 \text{ mol. } H_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \{2 \text{ mol. } H_f^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) + 1 \text{ mol. } H_f^\ominus(\text{O}_2, \text{g})\}$$

$$\Delta H_r^\ominus = 2 \text{ mol. } H_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \{2 \text{ mol. } H_f^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) + 1 \text{ mol. } H_f^\ominus(\text{O}_2, \text{g})\}$$

Wird diese Reaktion bei einer um ΔT höheren Temperatur durchgeführt, so ist die Enthalpie jeder Substanz um $C_{m,p}\Delta T$ größer ($C_{m,p}$ ist ihre molare Wärmekapazität bei konstantem Druck). Die Enthalpie des Wasser ändert sich daher

$$H_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = H_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + C_{m,p}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})\Delta T$$

Allgemein:

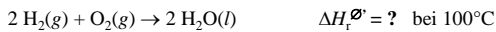
$$\Delta H_r^\ominus = \Delta H_r^\ominus + \Delta C_{m,p}\Delta T \quad \text{Gesetz von Kirchhoff}$$

$\Delta C_{m,p}$ ist die Differenz der Wärmekapazitäten von Produkten und Edukten:

$$\Delta C_{m,p} = 2 C_{m,p}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \{2 C_{m,p}(\text{H}_2, \text{g}) + C_{m,p}(\text{O}_2, \text{g})\}$$

Allgemein:

$$\Delta C_{m,p} = \sum n C_{m,p}(\text{Produkte}) - \sum n C_{m,p}(\text{Edukte})$$



Es ist $\Delta H_r^\ominus = -241,82 \text{ kJ/mol}$ bei 25°C

$$C_{m,p}(\text{H}_2\text{O}) = 33,58 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_{m,p}(\text{H}_2) = 28,84 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_{m,p}(\text{O}_2) = 29,37 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta C_{m,p} = 2 C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \{2 C_{m,p}(\text{H}_2, \text{g}) + C_{m,p}(\text{O}_2, \text{g})\}$$

$$\Delta C_{m,p} = (2 \times 33,58) - [(28,84 \times 2) + 29,37] = -19,89 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta T = +75 \text{ K}$$

$$\Delta H_r^\ominus = \Delta H_r^\ominus + \Delta C_p\Delta T = -241820 \text{ J/mol} + (-19,89 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})(75 \text{ K})$$

$$\Delta H_r^\ominus = -243,31 \text{ kJ/mol}$$

Berechnung von Reaktions-Enthalpien aus Gleichgewichtskonstanten (van't Hoff Gleichung)

Gleichgewichtskonstanten (K) bei endothermen Reaktionen ($\Delta U, \Delta H > 0$) nehmen mit steigender Temperatur zu.

Gleichgewichtskonstanten (K) bei exothermen Reaktionen ($\Delta U, \Delta H < 0$) nehmen mit steigender Temperatur ab.

Das Gleichgewicht verschiebt sich bei Temperaturerhöhung in Richtung Wärmeverbrauch (Beispiel für das Braun-Le Chateliersche Prinzip).

Wenn es durch eine Methode möglich ist bei verschiedenen Temperaturen Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktanten zu bestimmen, dann kann ΔH_r ermittelt werden.

$$\Delta H_r = -R \cdot \frac{d(\ln K_{eq})}{d(1/T)}$$

Beispiel:

Temperatur-induzierte reversible Denaturierung von Chymotrypsinogen.

Natives Chymotrypsinogen \rightleftharpoons Denaturiertes Chymotrypsinogen

Ref.: Brandts, J. F. (1964) *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4291-4301.

Mit Hilfe von spektroskopischen Methoden (z.B. Circular-dichroismus-Spektroskopie) kann man bei verschiedenen Temperaturen die relativen Konzentrationen des nativen (N) bzw. denaturierten (D) Proteins bestimmen. Es kann also die Gleichgewichtskonstante, $K_{eq} = [D]/[N]$ bei verschiedenen Temperaturen experimentell ermittelt werden.

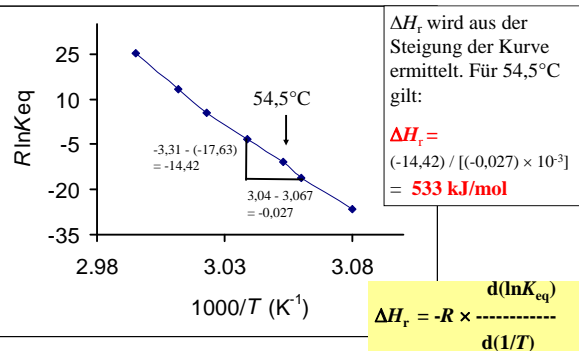
Experimentell bestimmte Daten:

pH 3:

| | | | | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------------|
| T(K): | 324,4 | 326,1 | 327,5 | 329 | 330,7 | 332,0 | 333,8 | Endotherme |
| K_{eq} : | 0,041 | 0,12 | 0,27 | 0,68 | 1,9 | 5,0 | 21 | Reaktion! |

T(K): 324,4 326,1 327,5 329 330,7 332,0 333,8

K_{eq} : 0,041 0,12 0,27 0,68 1,9 5,0 21



| Protein (und Bedingungen) | ΔH_r (kJ/mol) |
|--|-----------------------|
| Chymotrypsinogen (pH 3, 25°C) | 164 |
| Myoglobin (pH 9, 25°C) | 180 |
| Ribonuclease (pH 2,5, 30°C) | 240 |
| β -Lactoglobulin (5 M Harnstoff, pH 3, 25°C) | -88 |

Was bedeuten diese Werte für den Denaturierungsprozess?
Die Denaturierung eines Proteins ist ein endothermer Prozess!
Trotzdem findet ab einer bestimmten Temperatur die Entfaltung statt. Was ist die Triebkraft?

Bei Chymotrypsinogen steigt die Reaktions-Enthalpie mit steigender Temperatur! Trotzdem dominiert der denaturierte Zustand immer mehr, da K_{eq} mit steigender Temperatur steigt.

Fazit: Die Reaktions-Enthalpie alleine reicht nicht aus um vorherzusagen, ob eine Reaktion spontan abläuft oder nicht!

Oder:

$\text{LiCl}(s)$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(s)$ sind beide ausgezeichnet in Wasser löslich. Nur wird beim Lösen von $\text{LiCl}(s)$ Wärme frei (Lösevorgang ist exotherm), während beim Lösen von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(s)$ Wärme absorbiert wird (die Lösung kühlt sich ab, Lösevorgang ist endotherm)!

Die Enthalpie reicht für die Vorhersage einer chemischen Reaktion nicht aus. Es müssen noch andere Zustandsfunktionen berücksichtigt werden.

- Entropie als weitere wichtige Zustandsfunktion
- Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Man unterscheidet zwei Arten von Vorgängen:

Spontane Vorgänge haben eine natürliche Tendenz abzulaufen.
Beispiel: Expansion eines Gases im isolierten System, obwohl $\Delta U = 0$.

Nicht-spontane Vorgänge haben dieses Bestreben nicht. Nicht-spontane Vorgänge können aber durch Arbeit, die in das System gesteckt wird, erzwungen werden (z.B. Gaskomprimierung).

Die treibende Kraft für spontane Vorgänge liegt in der Neigung von Energie und Materie, sich möglichst ungeordnet zu verteilen:

Isoliertes System $\Delta U = 0$

Isoliertes System: Es tritt keine Änderung der Inneren Energie auf! $\Delta U = 0$, trotzdem werden sich die Moleküle im vorgegebenen Volumen gleichmäßig verteilen. Warum?

Energie und Materie ist bestrebt sich ungeordnet zu verteilen.

In der Thermodynamik verwendet man die **Entropie S** als Maß für die Verteilung von Materie und Energie.

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik: Die Entropie eines isolierten Systems steigt bei einem spontanem Vorgang.

Gilt für (bio-)chemische Vorgänge/Reaktionen jeglicher Art:
Säure-Base-Reaktionen, Redox-Reaktionen, Ausfällungen usw.

Definition der Entropieänderung

Die Entropie ist eine **Zustandsfunktion**. Für isotherme Prozesse gilt folgende quantitative Definition der Entropie: $\Delta S = q_{rev}/T$

Die Entropieänderung ΔS eines Systems ist gleich der Wärmemenge, die ihm reversibel zugeführt wird, dividiert durch die Temperatur (in Kelvin), bei der die Wärmeübertragung stattfindet (das Ausmaß der herrschenden Unordnung ist proportional zur übertragenen Wärmeenergie). Die Übertragung von Energie als Arbeit ändert die Entropie jedoch nicht!

Reversibler Wärmeaustausch: Die Temperatur der Umgebung muss mit der des Systems übereinstimmen. Die Umgebungstemperatur muss um einen unendlich kleinen Betrag höher sein, damit Wärme in das System hineinfließen kann.

Für irreversible Prozesse (Realität) gilt: $\Delta S > q_{irrev}/T$

Beispiel:

Die Übertragung von 100 kJ Wärme auf eine große Wassermenge (Temperatur ändert sich nicht) führt bei 0°C zur Entropieänderung

$$\Delta S = 100 \times 10^3 \text{ J} / 273 \text{ K} = +366 \text{ JK}^{-1}$$

Wird die gleiche Menge bei 100°C übertragen, so ist

$$\Delta S = 100 \times 10^3 \text{ J} / 373 \text{ K} = +268 \text{ JK}^{-1}$$

Die Entropie ist wie die Innere Energie und die Enthalpie eine **Zustandsgröße**. Sie ist ein Maß für die momentane Unordnung im System, und es ist vollkommen unerheblich, wie diese Unordnung zustande gekommen ist.

Die Entropiedifferenzen zweier beliebiger Zustände des Systems haben immer denselben Wert, unabhängig davon, wie diese beiden Zustände erreicht wurden.

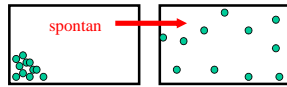
Bestimmung der Entropie

Die Entropie eines Gases nimmt mit steigendem **Volumen** zu (Erhöhung der Unordnung). Wird ein ideales Gas isotherm vom Volumen V_A auf das Volumen V_E expandiert, dann ist die Entropieänderung:

$$\Delta S = n \times R \times \ln(V_E/V_A)$$

Expansion: $V_E > V_A$ und damit $V_E/V_A > 1$
daher Logarithmus und ΔS positiv!

Isoliertes System: Während der Expansion ändert sich die Entropie der Umgebung nicht. Die Entropie des Systems nimmt zu, und die Expansion verläuft spontan.



Beispiel:

Berechnen Sie die Entropieänderung, wenn 1 mol Wasserstoffgas sein Volumen verdoppelt!

$$\Delta S = n \times R \times \ln(V_E/V_A)$$

$$V_E = 2V_A$$

$$\Delta S = 1 \text{ mol} \times (8,31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times \ln 2 = +5,76 \text{ J.K}^{-1}$$

Wie wirkt sich nun eine Änderung der **Temperatur** auf die Entropie eines Systems aus?

Unter der Annahme, dass die Wärmekapazität der Substanz im interessierenden Bereich nicht temperaturabhängig ist (gilt exakt nur für monoatomare Gase) und unter Konstanthaltung des Volumens, gilt für die Entropieänderung der Probe bei Erwärmen von T_A auf T_E :

$$\Delta S = n \times C_{m,v} \times \ln(T_E/T_A)$$

Beispiel:

Berechnen Sie die Entropieänderung, wenn 1 mol Wasserstoffgas von 20°C auf 30°C erwärmt wird:

$$\Delta S = n C_{m,v} \times \ln(T_E/T_A)$$

$$T_A = 293 \text{ K}$$

$$T_E = 303 \text{ K}$$

$$C_{m,v} = 20,44 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = (1 \text{ mol}) \times 20,44 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \times \ln(303/293) = +0,69 \text{ J.K}^{-1}$$

Molekulare Interpretation der Entropie

Kann man absolute Werte für die Entropie bestimmen?

Absolute Werte für die Enthalpie (oder Innere Energie) sind nicht bestimmbar! Nur Änderungen sind messbar.

Da die Entropie jedoch ein Maß für die Unordnung ist, muss es einen Zustand der "perfekten" Ordnung geben, in dem die Entropie Null ist. Der **dritte Hauptsatz der Thermodynamik** drückt dies folgendermaßen aus:

Die Entropien aller perfekten Kristalle sind am absoluten Nullpunkt ($T = 0 \text{ K}$) gleich.

Da bei $T = 0$ keine Molekularbewegung mehr existiert, setzt man konventionell die Entropie bei $T = 0$ auf Null.

Eine alternative Definition der Entropie stammt von Ludwig Boltzmann:

$$S = k \times \ln W$$

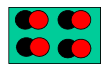
mit k = Boltzmannkonstante ($k = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) und

W entspricht der Anzahl der möglichen Anordnungen, die Atome oder Moleküle einnehmen können (ohne die Innere Energie dieses Systems zu ändern). Jede mögliche Anordnung wird als *Mikrozustand* bezeichnet.

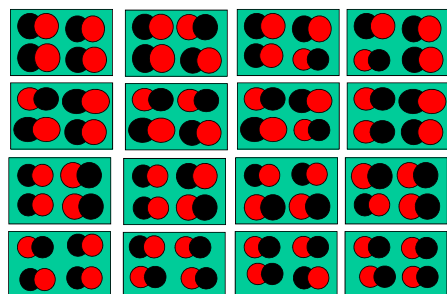
W ist die Anzahl aller möglichen Mikrozustände bei einer bestimmten Gesamtenergie des Systems.

Beispiel: System aus 4 Molekülen CO

Annahme 1: Bei $T = 0$ existiert nur ein Zustand (keine Molekularbewegung!, "perfekter Kristall"). Die Entropie ist Null, weil $W = 1$ und daher $S = k \times \ln 1 = 0$



Annahme 2: $T = 0$; Innere Energie bleibt also gleich
Jedoch seien nun die vier CO-Moleküle nicht mehr perfekt geordnet, d. h. $W \neq 1$ ("nicht-perfekter" Kristall), sondern z.B. liegen die C-Atome entweder rechts oder links: $W = (2 \times 2 \times 2 \times 2) = 2^4 = 16$ Mikrozustände



$$S = k \times \ln W = k \times \ln 16 = 3,8 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

Realität: Für 1 mol CO gilt (entsprechend $6,02 \times 10^{23}$ CO-Molekülen pro Mol)

Zahl der Mikrozustände: $W = 2^{6,02 \times 10^{23}}$

$$S = k \times \ln W = k \times \ln(2^{6,02 \times 10^{23}}) = (1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}) \times (6,02 \times 10^{23} \ln 2) = \mathbf{5,76 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}}$$

Aufgrund experimenteller Daten weiß man, dass die Entropie des Kohlenmonoxids selbst am absoluten Nullpunkt ($T = 0 \text{ K}$) $4,6 \text{ JK}^{-1}$ beträgt (= „Restentropie“ der Probe am absoluten Nullpunkt). Grund für die Restentropie des CO ist, dass aufgrund des geringen Dipols der kristalline Zustand nicht realisiert wird.

Bei HCl jedoch (Dipol bewirkt exaktere Ausrichtung) ist die Entropie am absoluten Nullpunkt tatsächlich fast Null. Je höher die Dipolmomente von Molekülen sind, desto eher wird $S \approx 0$ am absoluten Nullpunkt.

Molare Standard-Entropien

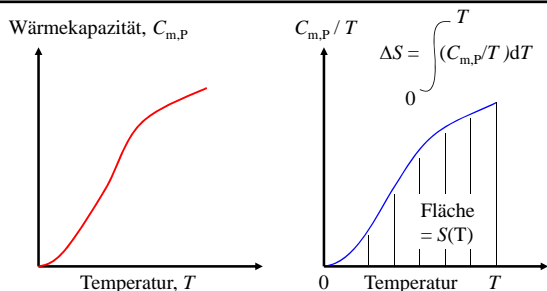
Nach dem Dritten Hauptsatz der Thermodynamik gilt: Die Entropie einer ideal kristallisierten reinen Substanz am absoluten Nullpunkt beträgt Null, $S(0) = 0$. Daraus folgt aber, dass die **absolute Entropie** bei jeder Temperatur ermittelt werden kann, wenn die Temperatur-Abhängigkeit der Wärmekapazität bekannt ist:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} (C_{m,P}/T) dT \quad \text{mit } T_1 = 0 \quad \text{und } T_2 = T$$

Daher gilt: $\Delta S = S(T) - S(0) = S(T)$
mit $S(0) = 0$ gilt:

$$S = \int_0^T (C_{m,P}/T) dT$$

Wärmekapazitäten ändern sich mit der Temperatur! Am absoluten Nullpunkt gehen sie gegen Null!



Experimentelle Ermittlung der Entropieänderung, wenn die Abhängigkeit der Wärmekapazität $C_{m,P}$ der Probe von der Temperatur bekannt ist. $C_{m,P}$ wird über den gesamten Temperaturbereich gemessen und $C_{m,P}/T$ gegen T aufgetragen. Danach wird die Fläche unter der Kurve bestimmt. Die Wärmekapazität aller Festkörper geht gegen Null, wenn die Temperatur Null Kelvin erreicht.

Molare Standard-Entropien, S_m^\ominus , sind tabelliert. Die molare Standard-Entropie entspricht der Entropie eines Mols der betreffenden Substanz bei einem Druck von 1 bar und üblicherweise einer Temperatur von 25°C (298,15 K).

| Substanz | S_m^\ominus ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) 25°C |
|---|---|
| $\text{NH}_3(\text{g})$ | 192,4 |
| $\text{CO}_2(\text{g})$ | 213,7 |
| $\text{H}_2(\text{g})$ | 130,7 |
| $\text{N}_2(\text{g})$ | 191,6 |
| $\text{O}_2(\text{g})$ | 205,1 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ | 160,7 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | 69,9 |
| Glucose(s) | 212 |
| Saccharose(s) | 306,2 |
| Glycin(s) | 103,51 |

Was trägt nun zum „entropischen Gehalt“ eines Moleküls oder Systems bei? Hauptsächlich die Translation und Rotation, da hier die Zahl der möglichen Mikrozustände (W) hoch ist. Genauer: Die energetischen Abstände zwischen (quantisierten) Energieniveaus der Translation und Rotation sind geringer als die Abstände der (quantisierten) Energieniveaus der Schwingungen bzw. der Orbitale der Elektronen.

Konsequenz: Die große Zahl der Anordnungsmöglichkeiten (W) in den verschiedenen **Translations- und Rotationszuständen** liefert den größten Beitrag zur Entropie!

Weiters tragen Molekulargewicht, strukturelle Faktoren, Aggregatzustand, Mischungs- und Verdünnungseffekte, Solvations-effekte, Zahl der Reaktionspartner, Adsorptions- und Chelateffekte zum Entropiegehalt von Molekülen bzw. dann in der Folge zur Entropieänderung in Reaktionen bei.

Beispiel:

Zusammensetzung der Entropie von Propan bei 231 K:

(kalkuliert mit Methoden der statistischen Thermodynamik; funktioniert nur bei sehr kleinen Molekülen)

| | $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ | |
|------------------------|--|---|
| Translation | 150,8 | } Diese Verteilung ist qualitativ auch für biologische Systeme gültig |
| Rotation | 97,8 | |
| Schwingung | 1,05 | |
| Elektronischer Beitrag | 4,4 | |
| | 254,05 | |

Entropie: Translations- und Rotationsphänomene

Molekulargewicht: Die Entropie steigt mit steigender molarer Masse (M)

(Stat. Thermodynamik: **Entropie der Translation** $\approx (3/2 R) \times (\ln M)$)

Beispiel:

Kohlenwasserstoffe $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3(\text{g})$ S_m^\ominus ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ 229,6

$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ 270,2

$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})$ 310,1

$\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{g})$ 349

Pro zusätzl. CH_2 -Gruppe steigt die Entropie um etwa $40 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Strukturelle Faktoren: **Rigide Strukturen reduzieren den Entropiebeitrag von Translation und Rotation.**

Doppelbindungen und Dreifachbindungen sowie Ringschlüsse reduzieren die molaren Standard-Entropien.

Beispiele:

Ethan(g) S_m^\ominus ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) = 229,6 $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

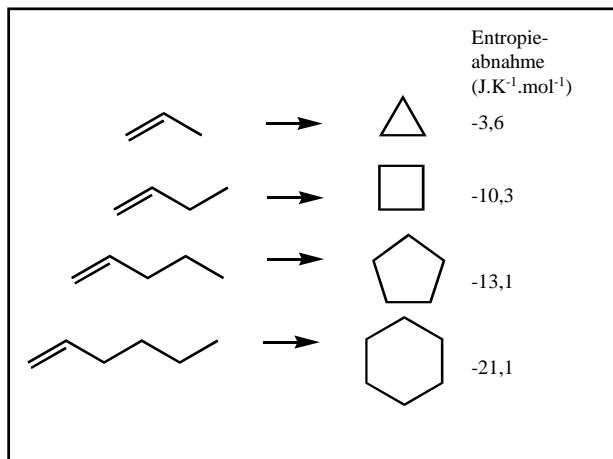
Ethen(g) S_m^\ominus ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) = 219,6 $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Ethin(g) S_m^\ominus ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) = 200,9 $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Propan(g) S_m^\ominus ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) = 270,2 $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Propen(g) S_m^\ominus ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) = 266,6 $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Cyclopropan(g) S_m^\ominus ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) = 237,4 $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$



Aggregatzustand:

Für ein Molekül gilt: $S_m^\ominus(\text{g}) > S_m^\ominus(\text{l}) > S_m^\ominus(\text{s})$

Beispiel:

Wasser, H_2O

| Aggregatzustand | Temperatur, °C | S_m^\ominus , $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ |
|-----------------|----------------|---|
| Fest | -273 (0 K) | 3,4 |
| | 0 | 43,2 |
| | 20 | 69,6 |
| Flüssig | 0 | 65,2 |
| | 50 | 75,3 |
| | 100 | 86,8 |
| Gas | 100 | 196,9 |
| | 200 | 204,1 |

Mischungseffekte und Verdünnungseffekte:

Mischen zweier Flüssigkeiten führt zur Entropieerhöhung:

$$\Delta S = n_a R \ln(1/x_a) + n_b R \ln(1/x_b) = -n_a R \ln(x_a) - n_b R \ln(x_b)$$

mit n_a, n_b , Zahl der Mole von a und b

x_a, x_b , Stoffmengenanteil (früher: Molenbruch) < 1

$\ln(x_a), \ln(x_b)$ stets negativ $\rightarrow \Delta S$ positiv

\rightarrow Verdünnen idealer Lösungen erhöht Entropie

Realität: Intermolekulare Wechselwirkungen (z.B. Wasserstoffbrücken) verringern jedoch wieder die Entropie, da Translation und Rotation eingeschränkt werden.

Solvatationseffekte:

Solvatation bedeutet Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel. In der Regel führen Solvatationseffekte zu bedeutenden Entropieerniedrigungen durch Einschränkungen der Translation und Rotation sowohl des Lösungsmittels als auch des gelösten Stoffes.

Kleine Ionen sind stärker hydratisiert als größere Ionen.

Anionen sind (im Wasser) stärker hydratisiert als Kationen.

Generell ist die Entropieverringerng umso größer, je höher die Ladung und je kleiner das solvatisierte Ion ist!

Moleküle mit ausgeprägten Dipolmomenten reduzieren ebenso die Mobilität des gelösten Stoffes und des Lösungsmittel Wasser und erniedrigen somit die Entropie.

Solvatationseffekte beeinflussen also sowohl die Reaktions-Enthalpie als auch die Reaktions-Entropie. In vielen Fällen kompensieren sich die enthalpischen und entropischen Beiträge des Solvatationsvorganges:

Kleine Ionen: Je negativer (enthalpisch günstiger) die Solvatations-Enthalpie (exotherm), desto negativer (entropisch ungünstiger) ist die Solvatations-Entropie.

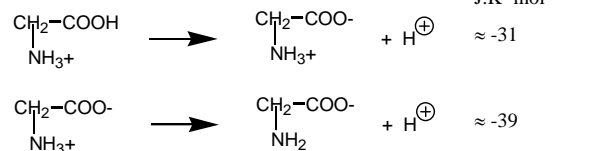
In Wasser überwiegt in der Regel der enthalpische Beitrag, sodass sich das Ion löst.

An apolaren Oberflächen (z.B. apolare Bereiche in Proteinen; geringe Dielektrizitätskonstante) organisiert sich das Lösungsmittel Wasser in einem relativ starren Käfig, der durch Wasserstoff-Brücken zwischen den H₂O-Molekülen zusammengehalten wird → Entropieerniedrigung.

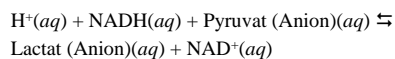
Änderung in der Zahl der Reaktionspartner:

Wird ein Molekül (Protein, Kohlenhydrat) im Zuge einer Umsetzung in zwei oder mehrere Produkte gespalten, erhöht sich die Entropie. Gerade im Lösungsmittel Wasser ist diese Entropie-Zunahme oft durch Hydratationseffekte überlagert, sodass die Entropie der Gesamtreaktion abnimmt.

Beispiel: Ionisierung von Glycin



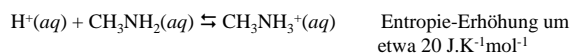
Beispiel: Reduktion von Pyruvat zu Lactat mit NADH durch die **Lactat-Dehydrogenase**:



Entropie-Erhöhung um etwa 69 J.K⁻¹.mol⁻¹

(Ursache: NAD⁺ größer als H⁺ → Freisetzung vieler Wassermoleküle → Entropieerhöhung; Lactat und Pyruvat sind ähnlich hydratisiert)

Beispiel: Neutralisierungsreaktion von Methylamin in Wasser:



(Ursache der Entropie-Erhöhung trotz Abnahme der Zahl der Reaktionspartner: Freisetzung von an Hydronium-Ionen gebundenem Wasser)

Adsorptionseffekte

Durch Adsorption von Gasen an Katalysator-Oberflächen oder von Substraten oder Inhibitoren an Oberflächen in aktiven Zentren von Enzymen wird die Entropie aufgrund stark verminderter Translationsmöglichkeiten verringert.

Industrie: Die ungünstige Abnahme der Entropie (z.B. beim Binden des Gases an Katalysator-Oberflächen) muss durch stark negative Enthalpie oder durch erhöhten Druck kompensiert werden.

Biologie: Binden des Substrates oftmals mit Entropieerhöhung verbunden (Verdrängung von Wassermolekülen vom Substrat und z.T. aus dem aktiven Zentrum)

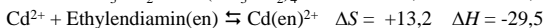
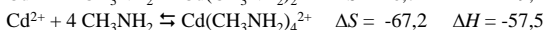
z.B. Pepsin und Substrat: $\Delta S = + 86 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$

z.B. Urease und Harnstoff: $\Delta S = + 56 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$

Chelateffekt

Der Chelateffekt ist bedeutend in der Wechselwirkung zwischen Enzymen und Substraten.

Beispiel: Cadmium-Komplexe (Cd²⁺ tendiert zu Koordinationszahl 4). Änderung der Enthalpie und Entropie in J.K⁻¹.mol⁻¹.



Hat ein Molekül (Enzym) **n** Bindungs- oder Koordinationsstellen für einen anderen Molekül (Substrat), ist die Entropieänderung für die Reaktion günstiger, als wenn **n** Moleküle mit nur einer Bindungsstelle vorhanden wären. Enzyme bilden mehrere (schwache) Bindungen zum Substrat aus (Bindungsenthalpie additiv, gleichzeitig aber keine proportionale Abnahme der Entropie). Der Chelateffekt ist auch bei Protein-Protein- und Protein-DNA-Wechselwirkungen stark ausgeprägt.

Standard-Reaktions-Entropien

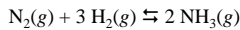
Während (bio-)chemischer Reaktionen ändert sich die Entropie im Reaktionssystem. Die Entropieänderung kann durch die absoluten Entropien der beteiligten Substanzen ausgedrückt werden.

Die Standard-Reaktionsentropie ΔS_r^\ominus , ist die Differenz der Standard-Entropien von Produkten und Edukten.

$$\Delta S_r^\ominus = \sum n \times S^\ominus(\text{Produkte}) - \sum n \times S^\ominus(\text{Edukte})$$

Beispiel:

Berechnen Sie die Standard Reaktions-Entropie der Reaktion
 $\text{N}_2(g) + 3 \text{H}_2(g) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(g)$



Nettoabnahme an Gasmolekülen. Erwartung: Entropieerniedrigung.

$$\Delta S_r^\ominus = [2 \times S_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g})] - \{S_m^\ominus(\text{N}_2, \text{g}) + [3 \times S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g})]\}$$

Siehe Tabelle.

$$(2 \times 192,4 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}) - \{(191,6 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}) + (3 \times 130,7 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1})\}$$

$$\Delta S_r^\ominus = -198,9 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Beispiel:

Berechnen Sie die Standard-Reaktions-Entropie für die Reaktion
 $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$\Delta S_r^\ominus = [2 \times S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] - \{[2 \times S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g})] + S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g})\}$$

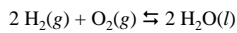
Siehe Tabelle. Entropien der Elemente sind nicht Null (häufiger Fehler!). Die S_m^\ominus sind absolute Entropien (keine Bildungsentropien)!

$$\Delta S_r^\ominus = (2 \times 70 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}) - \{(2 \times 130,7 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}) + 205,1 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}\}$$

$$\Delta S_r^\ominus = -326,5 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Die Reaktion führt zu einem Zustand mit geringerer Unordnung, ist aber trotzdem spontan! Widerspruch? Nein, man muss unbedingt die Entropie des Systems und die der Umgebung betrachten, wenn man entscheiden will, ob eine Reaktion spontan abläuft oder nicht.

Bei Anwendung des Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik muss man die **gesamte** Entropieänderung, ΔS_{ges} , berechnen, also die Summe der Änderungen im System **und** in der Umgebung.



$$\Delta H_r^\ominus = -572 \text{ kJ/mol} \text{ und } \Delta S_r^\ominus = -326,5 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Umgebung (25°C):

$$\Delta S_{\text{Umg}} = \Delta H_r^\ominus / T = 572 \text{ kJ} / 298 \text{ K} = 1,92 \times 10^3 \text{ J.K}^{-1}$$

Diese gewaltige Zunahme überwiegt bei weitem die Abnahme der Entropie des Systems.

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_r^\ominus + \Delta S_{\text{Umg}} = -326,5 \text{ J.K}^{-1} + 1,92 \times 10^3 \text{ J.K}^{-1}$$

$\Delta S_{\text{ges}} = +1,59 \times 10^3 \text{ J.K}^{-1}$ Die Spontaneität ist das Ergebnis der beträchtlichen Zunahme der Unordnung in der Umgebung.

Allgemein wird bei einer Reaktion mit der Reaktions-Enthalpie ΔH_r^\ominus an die Umgebung Wärme an die Umgebung abgegeben oder aufgenommen: $q_{\text{Umg}} = -\Delta H_r^\ominus$

Beachten Sie die Vorzeichenänderung!

$$\Delta S_{\text{Umg}} = q_{\text{Umg}} / T = -(\Delta H_r^\ominus / T)$$

Diese Gleichung gilt nur, wenn System und Umgebung dieselbe Temperatur haben, weil damit eine reversible Übertragung der Reaktionswärme gewährleistet ist.

Das Kriterium für die Spontaneität ist die Erhöhung der Gesamtentropie, nicht eine Abnahme der Enthalpie des Systems. Auch endotherme Prozesse können spontan ablaufen!

Reale Systeme: Nicht-reversible Übertragung von Reaktionswärme: $q_{\text{irrev}} / T < q_{\text{rev}} / T$ und daher $\Delta S > q_{\text{irrev}} / T$

Isoliertes System: $q = 0$ und daher $\Delta S_{\text{ges}} \geq 0$

In einem isolierten System kann die Entropie nicht abnehmen.

Fazit: die Entropie des Universums (kann man auch als isoliertes System betrachten) nimmt ständig zu!

Annahme: **Prozess ist reversibel**, dann gilt: $\Delta S_{\text{ges}} = 0$

Realität: **Prozess ist irreversibel**, dann gilt: $\Delta S_{\text{ges}} > 0$

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_r^\ominus + \Delta S_{\text{Umg}}$$

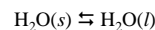
Ein Prozess ist spontan, wenn die gesamte Entropie, ΔS_{ges} , (Summe aus System und Umgebung) im Zuge der Reaktion zunimmt.

Sobald eine Reaktion das chemische Gleichgewicht erreicht, ändert sich die Gesamtentropie nicht mehr.

Chemisches Gleichgewicht: $\Delta S_{\text{ges}} = 0$

Beispiel:

Bei 0°C sind Eis und Wasser im Gleichgewicht. Es gilt



Tabellen: $\Delta S_r^\ominus = +22 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$; $\Delta H_r^\ominus = +6,01 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$

$$\Delta S_{\text{Umg}} = -(\Delta H_r^\ominus / T)$$

$$\Delta S_{\text{Umg}} = -(6,01 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}) / 273,15 \text{ K} = -22 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_r^\ominus + \Delta S_{\text{Umg}}$$

$$\rightarrow \Delta S_{\text{ges}} = +22 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1} - 22 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1} = 0$$

Energiegradient

Offenes System:
Fließgleichgewicht
Stationäres Fließgleichgewicht (Homöostase):
Input \equiv Output

Leben ist ein hochgradig geordnetes offenes System („**Neg-Entropie**“). Dieser Zustand ist nur mit der Zufuhr von Energie (Nahrungsumsatz) und einer Erhöhung der Entropie in der Umgebung aufrecht zu erhalten.

Nahrungsaufnahme dient also sowohl der Energiegewinnung als auch dem Aufbau von geordneten Strukturen!

Beispiel: Eine ruhende Person erzeugt knapp 100 Watt an Wärmeleistung. Schätzen Sie die von ihr bewirkte Entropieerzeugung in der Umgebung im Laufe eines Sommertages mit 20°C.

Lösung: Die Wärmeübertragung verläuft nicht reversibel, da die Körpertemperatur um 17°C höher liegt! Die Entropieänderung kann dennoch abgeschätzt werden:

$$\Delta S > q_{\text{irrev}}/T$$

1 W = 1 Js⁻¹ und 1 Tag hat 86400 Sekunden, daher

$$q = (86400 \text{ s}) \times (100 \text{ Js}^{-1}) = 8,64 \times 10^6 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{Umg}} = (8,64 \times 10^6 \text{ J}) / 293 \text{ K} = 2,95 \times 10^4 \text{ J K}^{-1}$$

Allein um am Leben zu bleiben, trägt der Mensch auf der Erde also täglich etwa 30 kJ K⁻¹ zur ständig zunehmenden Entropie des Universums bei.

Freie Enthalpie

Man kann die Entropieänderung der Umgebung durch die Enthalpieänderung des Systems ausdrücken:

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_r^\varnothing + \Delta S_{\text{Umg}}$$

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_r^\varnothing - (\Delta H_r^\varnothing/T) \quad \text{Multiplizieren mit } (-T)$$

$$-T\Delta S_{\text{ges}} = -T\Delta S_r^\varnothing + \Delta H_r^\varnothing$$

Definition der **Freien Enthalpie, G** (1878 von J. Willard Gibbs)

$$G = H - TS$$

Änderungen der Freien Enthalpie bei konstanter Temperatur

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

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

Für konstante Temperatur und konstanten Druck gilt daher

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{ges}} \quad \text{aus der Definitionsgleichung}$$

$$-T\Delta S_{\text{ges}} = -T\Delta S_r^\varnothing + \Delta H^\varnothing = \Delta G$$

Mit Hilfe der Freien Enthalpie kann daher auch die gesamte Entropieänderung bei einem Prozeß unter konstanter Temperatur und konstantem Druck angegeben werden.

$$\Delta G = -T\Delta S_{\text{ges}}$$

Spontaner Prozeß: $\Delta S_{\text{ges}} > 0$ bzw. $\Delta G < 0$

Die Freie Enthalpie bietet also eine Möglichkeit, die Spontaneität einer (bio-)chemischen Reaktion durch Systemeigenschaften auszudrücken. Das Kriterium der Spontaneität ist aber wieder die Zunahme der Gesamtentropie von System und Umgebung (= Universum).

Wie die Enthalpie H oder die Entropie S ist auch die Freie Enthalpie G eine thermodynamische **Zustandsfunktion**. Sie sagt die Freiwilligkeit einer (bio-)chemischen Umsetzung bei bestimmten P und T vorher.

$\Delta G < 0$ **Reaktion exergonisch**
 $\Delta G > 0$ **Reaktion endergonisch**

Der **Wert der Freien Reaktions-Enthalpie gibt die maximale nicht-expansive Arbeit (w') an**, die man dem System entnehmen kann, in dem die Reaktion unter konstantem Druck und konstanter Temperatur abläuft. Nicht-expansive Arbeit ist Synthesearbeit, elektrische Arbeit (Reaktionen in elektrochemischen oder biologischen Zellen, Muskelarbeit usw.)

Arbeit = Summe aus expansiver und nicht expansiver Arbeit, d.h.

$$w = w' - P_{\text{ex}}\Delta V$$

Expansionsarbeit in $H = U + PV$ schon berücksichtigt. Daher gilt:

Dann gilt: $\Delta G = w'$ bei bestimmten P und T

Beispiel:

Bildung von flüssigem Wasser bei 25°C und 1 bar:

$$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta G_r^\varnothing = -237 \text{ kJ/mol}$$

Dann ist bei einem System, in dem Wasserstoff und Sauerstoff bei 25°C und 1 bar zu 1 mol H₂O(l) reagieren, die maximale nicht-expansive Arbeit $w' = -237 \text{ kJ}$

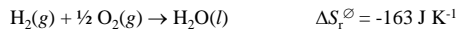
d.h. theoretisch können (z.B. in einer Brennstoffzelle) mit jedem Mol entstehenden Wassers 237 kJ an elektrischer Arbeit erzeugt werden.

$$\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H_r^\varnothing = -286 \text{ kJ/mol}$$

Exotherme Reaktion: Mit jedem Mol erzeugten Wassers werden auch 286 kJ an Wärme an die Umgebung abgegeben.

$$\Delta G_r^\ominus = -237 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta H_r^\ominus = -286 \text{ kJ/mol}$$

Warum sind nicht die gesamten 286 kJ, die als Wärme abgegeben werden, als nicht-expansive Arbeit nutzbar? Der Grund liegt in der Entropie-Änderung der Reaktion selbst:



Die Entropie des Systems verringert sich, weil aus zwei Gasen eine Flüssigkeit entsteht. Die Reaktion verläuft demnach nur spontan, wenn gleichzeitig auch Wärme an die Umgebung abgegeben wird und dadurch deren Entropie um mindestens 163 J K^{-1} erhöht wird, um die Entropieabnahme des Systems zu kompensieren.

$$q_{\text{rev}} = T \Delta S_{\text{Umg}} = 298 \text{ K} \times 163 \text{ J K}^{-1} = 49 \text{ kJ} \quad (= |\Delta H_r^\ominus - \Delta G_r^\ominus|)$$

Die Differenz zwischen ΔG_r^\ominus und ΔH_r^\ominus ist die Energie, die als Wärme an die Umgebung abgeführt werden muss, damit der Prozess spontan verläuft und dabei Arbeit produzieren kann.

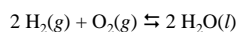
Freie Reaktions-Enthalpie

Die Änderung der Freien Enthalpie bei einer Reaktion wird als Freie Reaktions-Enthalpie ΔG_r bezeichnet. Wieder muss zwischen der Freien Reaktions-Enthalpie unter Standardbedingung und derjenigen bei aktuellen Zellbedingungen unterschieden werden.

Die Freie Standard-Reaktions-Enthalpie ΔG_r^\ominus ist die Änderung der Freien Enthalpie bei der Umsetzung von Edukten in ihren Standardzuständen zu Produkten in ihren Standardzuständen.

Beispiel:

Die Freie Standard-Reaktions-Enthalpie der Reaktion $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ist die Änderung der Freien Enthalpie, wenn 2 mol $\text{H}_2(\text{g})$ bei 1 bar mit 1 mol $\text{O}_2(\text{g})$ zu reinem, flüssigen Wasser bei 1 bar reagieren.



$$\Delta G_r^\ominus = \Delta H_r^\ominus - T \Delta S_r^\ominus$$

Die Werte für ΔH_r^\ominus und ΔS_r^\ominus werden aus Tabellen mit Hilfe der Bildungsenthalpie bzw. der absoluten Entropien berechnet!

$$\Delta H_r^\ominus = (2 \text{ mol}) \cdot \Delta H_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \{(2 \text{ mol}) \cdot \Delta H_f^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) + (1 \text{ mol}) \cdot \Delta H_f^\ominus(\text{O}_2, \text{g})\} = -571,66 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_r^\ominus = (2 \text{ mol}) \cdot S^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \{(2 \text{ mol}) \cdot S^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) + (1 \text{ mol}) \cdot S^\ominus(\text{O}_2, \text{g})\} = -327 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta G_r^\ominus = \Delta H_r^\ominus - T \Delta S_r^\ominus = -571,66 \text{ kJ} - \{(298,15 \text{ K}) \cdot (-0,327 \text{ kJ K}^{-1})\} =$$

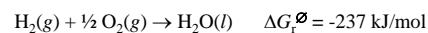
$$\Delta G_r^\ominus = -474,26 \text{ kJ}$$

Die Reaktion ist stark exergonisch.

Freie Standard Bildungs-Enthalpie

Die Freie Standard-Bildungs-Enthalpie, ΔG_f^\ominus , einer Verbindung ist die Freie Standard-Enthalpie beim Entstehen der Verbindung aus den Elementen in ihren Standardzuständen. Definition der Standardzustände wie bei der Enthalpie.

Beispiel:



$$\Delta G_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237 \text{ kJ/mol}$$

ΔG_f^\ominus einer Verbindung ist ein Maß für die "thermodynamische Höhe" einer Verbindung. Ist sie positiv (Beispiel: Ozon), ist die Verbindung **instabil** und hat eine Tendenz in die Elemente zu zerfallen. Ist sie negativ, dann ist sie **thermodynamisch stabil**.

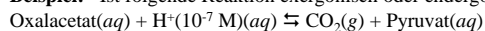
| Molekül | $\Delta G_f^\ominus(\text{kJ/mol})$ |
|---|-------------------------------------|
| Lactat-Ionen | -517,8 |
| Pyruvat-Ionen | -474,6 |
| Succinat-Dianionen | -690,2 |
| Glycerin (1 M) | -489,4 |
| Wasser | -237,2 |
| Acetat-Anionen | -372,3 |
| Oxalacetat Dianionen | -797,6 |
| Wasserstoff-Ionen (10^{-7}M) | -41,3 |
| $\text{CO}_2(\text{g})$ | -395,2 |
| Bicarbonat-Ionen | -587,9 |

Abhängigkeit der Spontaneität einer Reaktion von der Reaktions-Enthalpie und Reaktions-Entropie

$$\Delta H_r^\ominus \quad \Delta S_r^\ominus \quad \Delta G_r^\ominus = \Delta H_r^\ominus - T \Delta S_r^\ominus$$

- + Reaktion bei allen Temperaturen spontan (exergonisch)
- - Reaktion durch Enthalpie begünstigt, aber durch die Entropie gehindert. Sie läuft nur unterhalb $T = \Delta H_r^\ominus / \Delta S_r^\ominus$ freiwillig ab.
- + + Reaktion von der Enthalpie her ungünstig (endotherm), aber durch die Entropie begünstigt. Sie ist spontan oberhalb $T = \Delta H_r^\ominus / \Delta S_r^\ominus$
- + - Reaktion in allen Temperaturbereichen endergonisch

Beispiel: Ist folgende Reaktion exergonisch oder endergonisch?



$$\Delta G_r^\ominus = \Sigma [n \times \Delta G_f^\ominus(\text{Produkte})] - \Sigma [n \times \Delta G_f^\ominus(\text{Edukte})]$$

$$\Delta G_r^\ominus = -395,2 - 474,6 - \{(-797,6) + (-41,3)\} = -30,9 \text{ kJ/mol (exergonisch)}$$