

Chemische Reaktionen und Energie

Einführung

Unter dem Begriff Energie (griech.: *energeia*) versteht man die Fähigkeit eines Stoffes oder Systems, Arbeit zu leisten. Mit anderen Worten: Energie ist die Speicherform der Arbeit. Nach der Nutzbarmachung befragt, unterscheidet man zwischen Exergie (technisch nutzbarer Anteil) und Anergie (technisch nicht nutzbarer Anteil: Verlust). SI-Einheiten der Energie in diesem Bereich sind: Joule, Wattsekunde, Elektronenvolt und Newtonmeter.

Betrachtet man den Begriff Energie vom atomaren und/oder molekularen Standpunkt sind die Begriffe freie bzw. innere Energie (Enthalpie) zu nennen, die wiederum über die Hauptsätze der Thermodynamik miteinander verknüpft sind. Weiterhin sind Begriffe wie Aktivierungs-, Anregungs-, Bindungs-, Dissoziations-, elektronische, Gitter-, Resonanz-, Rotations-, Schwingungsenergie geläufig.

Betrachtet man den Begriff Energie im makrophysikalischen und technischen Bereich sind Begriffe wie chemische, elektrische, kinetische und potentielle Energie, Wärme-, Kern-, Strahlungsenergie im Gebrauch. Unterscheiden lassen sich ferner geothermische, Gezeiten-, Sonnen-, Verbrennungs- und Windenergie.

Energiebegriff und Energieerhaltungssatz

Für die Größe Energie kommen verschiedene Formelzeichen zur Anwendung (E, W, O, G). Arbeit hat i.a. das Formelzeichen W. Beide Größen sind ineinander umwandelbar und besitzen daher die gleiche physikalische Einheit Joule (J). Man unterscheidet die folgenden Energiearten:

Energieform	Definitionsgleichung
potentielle (mechanische) Energie (Gravitationsenergie)	$E_p = m \cdot g \cdot h$
kinetische (mechanische) Energie (Bewegungsenergie)	$E_k = \frac{1}{2} m \cdot v^2$
elektrische Energie	$W = U \cdot I \cdot t$
Wärmeenergie	$Q = m \cdot c \cdot \Delta\theta$ oder $Q = T \cdot \Delta S$
Atomenergie	$E = m \cdot c^2$
chemische Energie (bez. auf Stoffumsatz)	$G = H - TS$

Die notwendige Überlegung, Energieformen einheitlich zusammenzufassen, führt zum Energieerhaltungssatz: Energie kann nicht geschaffen oder vernichtet werden. Die Energieformen sind lediglich ineinander umwandelbar.

Thermochemie

Die verschiedenen Erscheinungsformen der Energie sind äquivalent. Sie gehen in genau bestimmten Verhältnissen ineinander über. Es kam zur Konvention, die bei chemischen Reaktionen freigesetzte oder aufgenommene Energie in Wärmeeinheiten auszudrücken. Es handelt sich um die Größe der Wärmetönung der Reaktion oder um die Reaktionswärme. Streng genommen sollte man sie Reaktionsenergie bezeichnen, es wird aber mehrheitlich der Ausdruck „Reaktionswärme“ verwendet. Diejenige Energie (Wärme) wird definitionsgemäß als Reaktionswärme bezeichnet, die von den Reaktionsprodukten aufgenommen oder von ihnen abgegeben wird, um die Temperatur konstant zu halten.

Folgende Vorzeichenfestlegung wird verwendet: Der Wärmeeffekt der Reaktion wird vom Standpunkt des Reaktionssystems aus betrachtet. Man ordnet der Wärmetönung der exothermen Reaktion das Vorzeichen (-) zu, das System gibt Wärme ab, und der Wärmetönung der endothermen Reaktion das Zeichen (+), das System nimmt Wärme auf.

1. Gesetz der Thermochemie (Gesetz von Lavoisier und Laplace)

Die Wärme, die bei der Zerlegung irgendeiner Verbindung in die Elemente aufgenommen (abgegeben) wird, ist betragsmäßig gleich der Wärme, die bei der Bildung dieser Verbindung aus den Elementen abgegeben (aufgenommen) wird.

Die Wärmetönung der Hinreaktion ist gleich der Wärmetönung der Rückreaktion mit umgekehrtem Vorzeichen.

2. Gesetz der Thermochemie (Hessscher Satz)

Die Reaktionsenthalpie (Reaktionswärme bei konstantem Druck) einer Reihe von aufeinanderfolgenden Reaktionen ist gleich der Reaktionsenthalpie einer beliebigen anderen Reihe von Reaktionen, wenn die Ausgangsstoffe (Edukte) und die Endprodukte in beiden Fällen ein und dieselben sind, im gleichen Zustand und unter gleichen Bedingungen vorliegen:

Die Reaktionsenthalpie hängt nicht vom Weg ab, auf dem die Reaktion abläuft, sondern nur vom Anfangs- und Endzustand.

Verschiedene Formen der Energieumwandlung

Bei einer chemischen Reaktion kann Energie nicht nur als Wärme aufgenommen oder abgegeben werden. Beim Verbrennen z.B. von Magnesium wird Energie als Wärme und Licht abgegeben (Blitzlicht). Daneben sind weitere interessante Energieumwandlungen möglich. Durch chemische Umsetzungen (z.B. im Bleiakкумуляtor) kann elektrische Energie erzeugt werden. Beim Einsatz von Mikro(oder Radio-) bzw. Ultraschallwellen für Synthesen und Stofftrennungen wird elektromagnetische Strahlung in dissipative bzw. kavitative Energie konvertiert. Im Falle von mechanochemischer Behandlung kommt im wesentlichen Prall-, Schlag- und Stoßenergie zum Einsatz. Man unterscheidet zu einen spezifische Methoden der chemischen Aktivierung: Die Elektrochemie erfordert leitfähiges Material, die Photochemie chromophores und die Mikrowellenchemie polares (bzw. polarisierbares sowie ggf. leitfähiges) Material. Und man unterscheidet zu anderen allgemeine Methoden der chemischen Aktivierung: Die Piezochemie benötigt hohe Drücke, die Thermochemie thermische Energie (Wärme) sowie die Sonochemie eine Ultraschallquelle und eine Flüssigkeit.

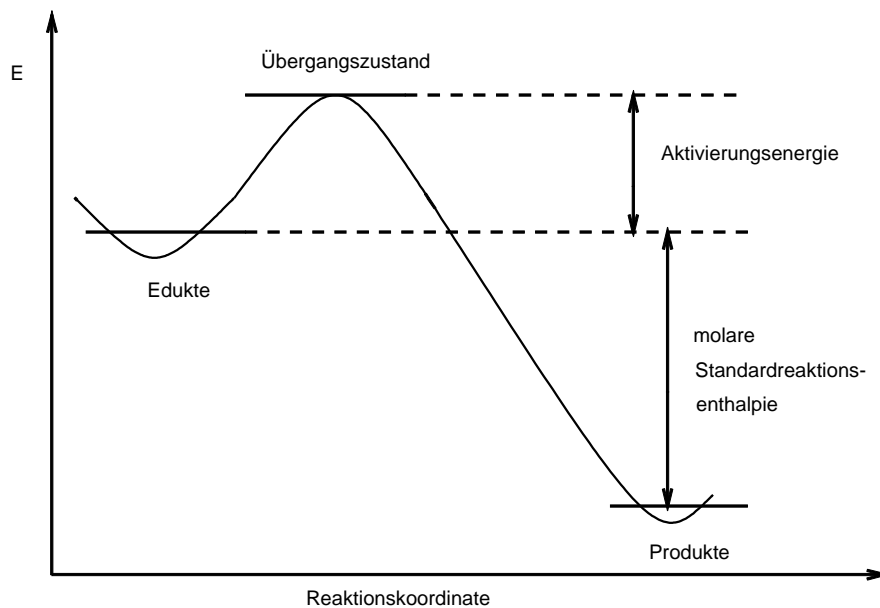
Energieänderungen bei chemischen Reaktionen

Chemische Reaktionen sind, wie oben bereits ausgeführt, stets mit einer Energietransformation verbunden. Die innere Energie der Reaktionspartner verändert sich, es wird Energie mit der Umgebung ausgetauscht. Schon bei Laborsynthesen ist es deshalb günstig, eine Energiebilanz aufzustellen, um die Reaktionsbedingungen entsprechend zu wählen. Bei technischen Synthesen sind derartige Kenntnisse über die Energiebilanz unabdingbar.

Die Energieänderung im Verlauf einer einstufigen chemischen Reaktion entlang des energetisch günstigsten Reaktionsweges von den Ausgangsstoffen (Edukte) zu den Produkten ist in Abb.1 schematisch wiedergegeben.

Die inneren Energien, Enthalpien und Freien Enthalpien der Ausgangs- und Endverbindungen sind unabhängig vom Reaktionsweg. Sie stellen, wie bereits erörtert, Zustandsgrößen dar, die mit Hilfe der chemischen Thermodynamik behandelt werden.

Abb. 1: Schematischer Reaktionsverlauf einer einstufigen chemischen Reaktion ohne Zwischenstufen



Die Differenz der molaren Freien Standardbildungsenthalpien $\Delta_B G^\circ$ von Produkten und Edukten ist die molare Freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G^\circ$:

$$\Delta_R G^\circ = \Delta_B G^\circ_P - \Delta_B G^\circ_E$$

Sie hängt unmittelbar mit der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten K der Reaktion zusammen:

$$K = \exp(-\Delta_R G^\circ / RT)$$

K ist umso größer, je kleiner $\Delta_R G^\circ$ ist. Damit ergibt sich:

$\Delta_R G^\circ < 0$ bzw. $\Delta_R G^\circ > 0$ führen zu $K > 1$ bzw. $K < 1$.

Ist $K > 1$, so liegt das Reaktionsgleichgewicht auf der Seite der Endprodukte. Eine Reaktion mit $K < 1$ kann man wie im Falle einer Veresterung durch laufende Entfernung eines Endproduktes (hier: Wasser) aus dem Gleichgewicht in Richtung der Endprodukte lenken. Die Differenz der molaren Standardbildungsenthalpien ($\Delta_B H^\circ$) von Produkten und Edukten ist die molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^\circ$:

$$\Delta_R H^\circ = \Delta_B H^\circ_P - \Delta_B H^\circ_E$$

Sie gibt die Reaktionswärme (Wärmetönung der Reaktion) an und bestimmt (entsprechend der van't-Hoff'schen Reaktionsisobaren) die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten:

$\Delta_R H^\circ < 0$ bedeutet eine exotherme Reaktion (bei Temperaturerhöhung nimmt K ab)

$\Delta_R H^\circ > 0$ bedeutet eine endotherme Reaktion (bei Temperaturerhöhung nimmt K zu)

Da molare Standardbildungsenthalpien einschlägigen Tabellenwerken zu entnehmen bzw. mit Hilfe von Inkrementensystemen relativ einfach abzuschätzen sind, läßt sich eine Vorstellung über die zu erwartende Wärmetönung einer Reaktion gewinnen und die Versuchsdurchführung entsprechend gestalten.

Nach dem Hessschen Wärmesatz ist die molare Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^\circ$ gleich der Differenz der Bindungsenthalpien der in der Reaktion gespaltenen und gebildeten Bindungen. Anstelle der molaren Standardbildungsenthalpien $\Delta_B H^\circ$ lassen sich deshalb zur Berechnung der molaren Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R H^\circ$ auch die Bindungsdissoziationsenthalpien-(energien) der formal an der Reaktion beteiligten Bindungen verwenden

Die Größen $\Delta_R G^\circ$ und $\Delta_R H^\circ$ sind über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung verbunden:

$$\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \Delta_R S^\circ$$

Die molare Standardreaktionsentropie $\Delta_R S^\circ$ ist gleich der Differenz der Standardentropien von Produkten und Edukten. Die Entropie kann im Sinne von größeren Bewegungsmöglichkeiten seiner Teile als Maß für die Unordnung eines Systems aufgefaßt werden:

$\Delta_R S^\circ > 0$ bedeutet, die „Unordnung“ nimmt beim Übergang der Edukte in die Produkte zu; will heißen, die Zahl der Edukte ist kleiner als die Zahl der Produkte.

$\Delta_R S^\circ < 0$ bedeutet, die „Ordnung“ nimmt, vgl. oben, in umgekehrter Richtung zu.

Zu beachten ist ferner, daß eine negative Freie Standardreaktionsenthalpie (bzw. $K > 1$) auf einer negativen Reaktionsenthalpie (exotherme Reaktion) oder einer positiven Reaktionsentropie beruhen. Die Gleichgewichtskonstante K wird dann groß ausfallen, wenn $\Delta_R H^\circ < 0$ und $\Delta_R S^\circ > 0$ sind. Diese Ableitung soll beispielhaft am System Hydrierung/Dehydrierung erläutert werden.



Für die Hydrierung sind $\Delta_R H^\circ_{\text{hydr}}$ bzw. $\Delta_R S^\circ_{\text{hydr}}$ negativ (exotherme Reaktion bzw. die „Unordnung“ nimmt ab), d. h., das Entropieglied ($- T \Delta_R S^\circ_{\text{hydr}}$) wird positiv. Da es aber bei Raumtemperatur viel kleiner als $\Delta_R H^\circ_{\text{hydr}}$ ist, erhält $\Delta_R G^\circ_{\text{hydr}}$ einen negativen Wert: Das Reaktionsgleichgewicht liegt auf Seiten der Hydrierprodukte. Bei Temperatursteigerung kann

das Entropieglied letztlich $\Delta_R H^{\circ}_{\text{hydr}}$ überkompensieren, so daß $\Delta_R G^{\circ}_{\text{hydr}}$ positiv wird und die Hydrierung abbricht. Im Temperaturfenster von 200 bis 300°C erfolgt dann umgekehrt die Dehydrierung, die zwar endotherm, aber durch einen positiven $\Delta_R S^{\circ}_{\text{dehydr}}$ -Wert (bei negativem $-T\Delta_R S^{\circ}_{\text{dehydr}}$ -Wert) bestimmt wird.

Die Freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G^{\circ}$ informiert über die Thermodynamik einer Reaktion, aber nicht über die Geschwindigkeit, mit der diese abläuft. Häufig müssen Reaktionshemmungen überwunden werden. Als Beispiel diene das freiwillig reagierende Knallgas-System, dessen Komponenten Wasserstoff und Sauerstoff sich erst nach der Zündung, dann aber explosionsartig konvertieren.

Einer thermodynamisch möglichen Reaktion steht eine Energiebarriere entgegen (vgl. Abbildung 1), die auf dem Wege der Edukte in die Produkte überwunden werden muß. Die Differenz der Freien Enthalpie (bzw. Energie) des dabei zu überwindenden Übergangszustandes (aktivierter Komplex, transition state complex) und der der Edukte ist die Aktivierungsenergie E_A (bzw. die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta_R G^{\ddagger}$). Sie legt die Geschwindigkeit der Reaktion fest. Man unterscheidet innerhalb der chemischen Kinetik zwischen der Stoß- oder Arrhenius-Theorie (Arrhenius-Gleichung) und der Theorie des aktivierten Übergangszustandes (Eyring-Gleichung):

Arrhenius-Gleichung: $k = A \exp(-E_a / RT)$

Eyring-Gleichung: $k = (k_B T) / h \exp(-\Delta G^{\ddagger} / RT)$

$$k = (k_B T) / h \exp(-\Delta S^{\ddagger} / R) \exp(-\Delta H^{\ddagger} / RT)$$

Danach ist k um so größer, je kleiner ΔG^{\ddagger} , ΔH^{\ddagger} bzw. E_a und je größer ΔS^{\ddagger} bzw. A sind (Merke: $\Delta H^{\ddagger} = E_a - RT$).

Der präexponentielle Faktor A in der Arrhenius-Beziehung bzw. die Aktivierungsentropie ΔS^{\ddagger} in der Eyring-Beziehung verkörpern die sterischen Anforderungen beim Aufbau des Übergangszustandes. A bzw. ΔS^{\ddagger} sind um so kleiner, je geordneter der Übergangszustand im Verhältnis zu den Edukten ist.

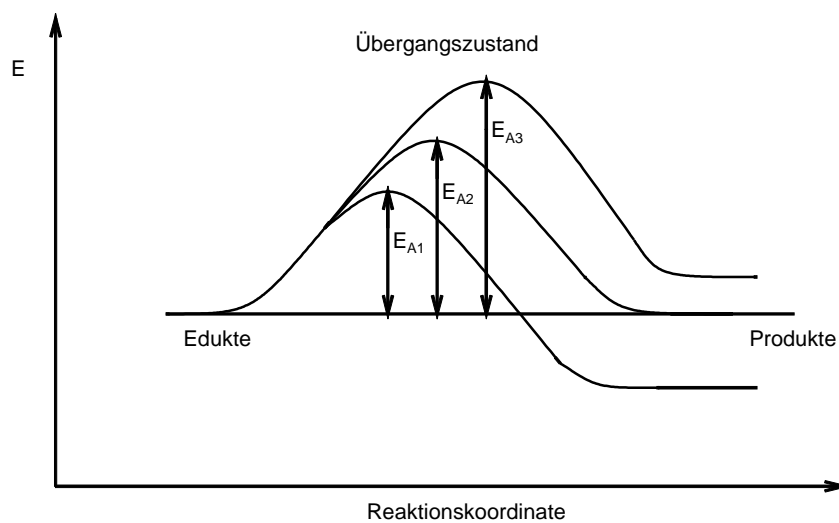
Aus Abbildung 1 ist zu entnehmen, daß sich die Freie Aktivierungsenthalpie (Aktivierungsenergie) für die Rückreaktion die Summe aus der Freien Aktivierungsenthalpie (Aktivierungsenergie) der Hinreaktion und der Freien Standardreaktionsenthalpie (Standardreaktions-

enthalpie) zusammensetzt. Hiermit wird der Zusammenhang zwischen Thermodynamik und Kinetik hergestellt, folgende Beziehung ergibt sich:

$$K = k_{\text{Hin}} / k_{\text{Rück}}$$

Die Aktivierungsenergie kann grundsätzlich nicht kleiner als die Reaktionsenthalpie werden. Sie ist jedoch häufig um so kleiner, je stärker exotherm eine Reaktion ist, d.h. je energiereicher die Ausgangsstoffe und je energieärmer die Endprodukte sind (Abb. 2).

Abb. 2: Schema von Energieprofilen von ausgewählten Reaktionen unterschiedlicher (Freier) Reaktionsenthalpien



Nach Evans und Polanyi kann, wie die Praxis zeigt, zwischen beiden Größen eine lineare Beziehung bestehen:

$$E_a = \alpha \Delta_R H^\ddagger + \beta$$

In vielen Fällen existiert auch eine lineare Beziehung zwischen der Freien Reaktionsenthalpie und der Freien Aktivierungsenthalpie (Lineare-Freie-Enthalpie-(LFE)-Beziehung):

$$\Delta G^\ddagger = a \Delta_R G^\ddagger + b$$

Der Geltungsbereich dieser beiden empirischen Beziehungen beschränkt sich allerdings auf Reihen ähnlicher Reaktionen.

Abbildung 2 ist ebenfalls zu entnehmen, daß ein Zusammenhang zwischen der Wärmetönung (bzw. $\Delta_R G^\ddagger$) einer Reaktion und der Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate besteht (Hammond-Postulat): Der aktivierte Komplex einer exothermen Reaktion sollte „zeitig“ auf der Reaktionskoordinate liegen und in Energie und Struktur den Edukten ähnlich

sein. Für endotherme Reaktionen liegt dagegen ein „später“ auf der Reaktionskoordinate liegender, produktähnlicher Übergangszustand nahe. Für Näherungen lassen sich die Endprodukte als Modell für den Übergangszustand verwenden und ΔG^\ddagger ca. $\Delta_R G^\ddagger$ setzen, so daß die Bildungsgeschwindigkeit der Reaktionsprodukte um so kleiner sein sollte, je energiereicher diese sind. Mit Hilfe des Hammond-Postulats lassen sich häufig experimentell aufgefundene Selektivitäts-Beziehungen validieren.

Literatur

H. Hug, W. Reiser, Physikalische Chemie, Verlag Europa Lehrmittel, Nourney, Vollmer GmbH & Co, Haan-Gruiten 1999, Kap. 4

I. N. Semonov, R. V. Bogdanov, Energie und chemischer Prozeß, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1975

W. Stiller, Nichtthermisch aktivierte Chemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1987.

Autorenkollektiv, Organikum – Organisch-chemisches Grundpraktikum, 21. neu bearb. und erw. Auflage, Wiley VCH Weinheim – New York – Chichester – Brisbane – Singapore – Toronto 2001, 148-151

D. R. Lide (ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 76. Ed., CRC Press, Boca Raton – New York – London – Tokyo 1995, Chap. 5