

Die freie Enthalpie

Die freie Enthalpie g ist ein Maß für die thermodynamische Freiwilligkeit chemischer Reaktionen. Sie berechnet sich nach der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung:

$$g = h - T \cdot s$$

bzw. mit molaren Reaktionsgrößen:

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

Diese Gleichung kann auch in einer anderen Form geschrieben werden:

$$\Delta_R G = \underbrace{\Delta_R H}_{\text{Enthalpikriterium}} + \underbrace{(-T \cdot \Delta_R S)}_{\text{Entropiekriterium}}$$

Damit wird deutlich, dass die thermodynamische Freiwilligkeit einer Reaktion von zwei Faktoren (bzw. Summanden) abhängig ist:

1. von der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$, die
 - (a) exotherm verlaufen kann $\implies \Delta_R H < 0$ (energetisches Kriterium für Freiwilligkeit) oder
 - (b) endotherm verlaufen kann $\implies \Delta_R H > 0$ (energetisches Kriterium für Zwang) und
2. vom Negativen des Produkts aus Temperatur und Reaktionsentropie $-T \cdot \Delta_R S$, das
 - (a) durch Zunahme der Unordnung negativ sein kann $\implies -T \cdot \Delta_R S < 0$ (entropisches Kriterium für Freiwilligkeit) oder
 - (b) durch Abnahme der Unordnung positiv sein kann $\implies -T \cdot \Delta_R S > 0$ (entropisches Kriterium für Zwang).

Daraus ergeben sich drei Fälle:

1. $\Delta_R G < 0 \implies$ die Reaktion verläuft exergonisch (thermodynamisch freiwillig)
2. $\Delta_R G = 0 \implies$ die Reaktion ist thermodynamisch im Gleichgewicht
3. $\Delta_R G > 0 \implies$ die Reaktion verläuft endergonisch (thermodynamisch unter Zwang)

Verwendet man die GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung zur Berechnung der thermodynamischen Freiwilligkeit in Abhängigkeit von der Temperatur (bzw. zur Berechnung der Grenztemperatur, ab der eine Reaktion freiwillig verläuft), ist zu beachten, dass auch die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ und die Reaktionsentropie $\Delta_R S$ selbst temperaturabhängig sind. Damit ergeben Berechnungen mit Standardwerten immer nur Näherungswerte:

$$\Delta_R G^\ominus \approx \Delta_R H^\ominus - T \cdot \Delta_R S^\ominus$$

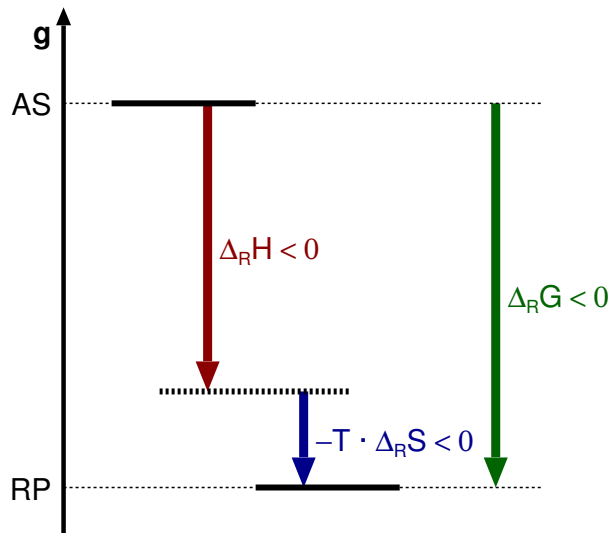
bzw. die Grenztemperatur mit $\Delta_R G = 0$:

$$T \approx \frac{\Delta_R H^\ominus}{\Delta_R S^\ominus}$$

Einfluß von $\Delta_R H$, $\Delta_R S$ und T auf die Freiwilligkeit

In Abhängigkeit von den Vorzeichen der Reaktionsenthalpie und der Reaktionsentropie lassen sich vier Fälle unterscheiden:

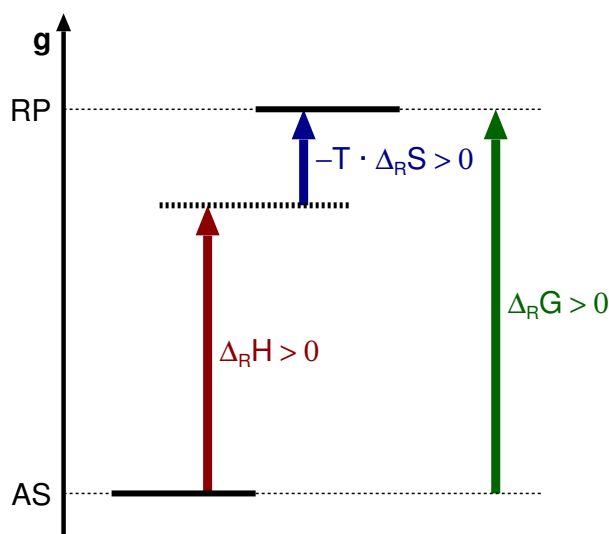
❶ **exotherme Reaktion ($\Delta_R H < 0$) mit zunehmender Unordnung ($\Delta_R S > 0$ bzw. $-T \cdot \Delta_R S < 0$)**



➡ Die Reaktion verläuft bei jeder Temperatur thermodynamisch freiwillig.

Beispiel: Verbrennung von Pentan: $C_5H_{12} + 8O_2 \longrightarrow 5CO_2 + 6H_2O_{(g)}$

❷ **endotherme Reaktion ($\Delta_R H > 0$) mit abnehmender Unordnung ($\Delta_R S < 0$ bzw. $-T \cdot \Delta_R S > 0$)**

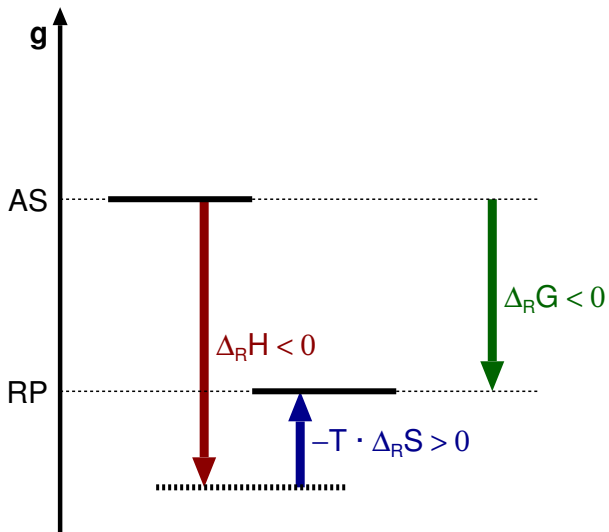


➡ Die Reaktion verläuft bei keiner Temperatur thermodynamisch freiwillig.

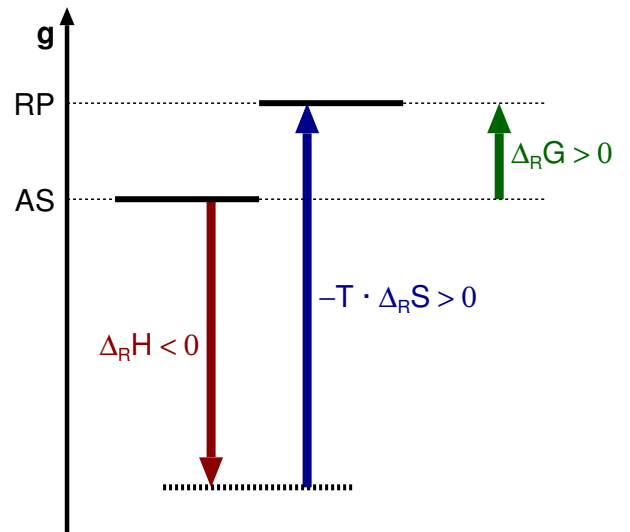
Beispiel: Bildung von Ozon: $1\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow O_3$

③ exotherme Reaktion ($\Delta_R H < 0$) mit abnehmender Unordnung ($\Delta_R S < 0$ bzw. $-T \cdot \Delta_R S > 0$)

③a: niedrige Temperatur



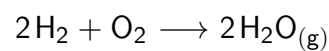
③b: hohe Temperatur



Die Reaktion verläuft bei niedrigen Temperaturen (unterhalb einer Grenztemperatur;

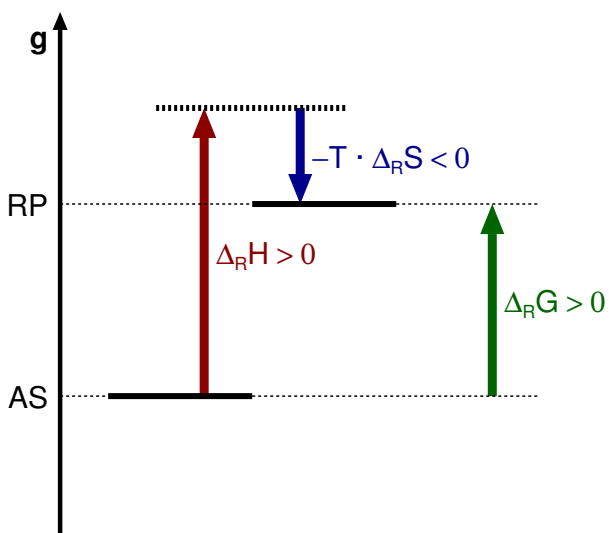
Fall a) thermodynamisch freiwillig.

Beispiel: Knallgasreaktion:

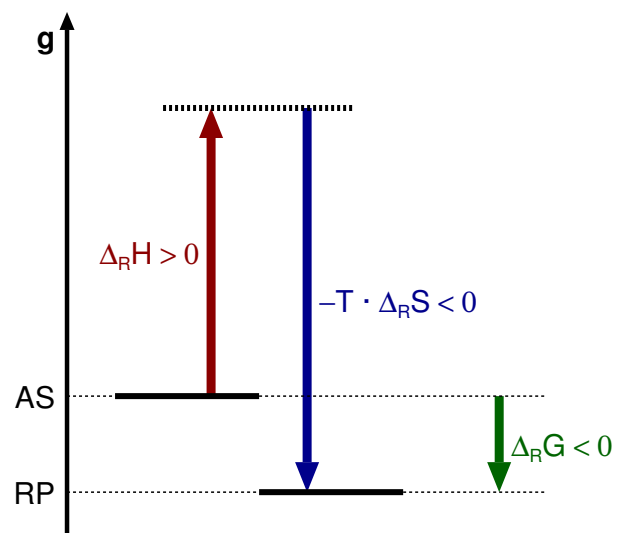


④ endotherme Reaktion ($\Delta_R H > 0$) mit zunehmender Unordnung ($\Delta_R S > 0$ bzw. $-T \cdot \Delta_R S < 0$)

④a: niedrige Temperatur



④b: hohe Temperatur



Die Reaktion verläuft bei hohen Temperaturen (oberhalb einer Grenztemperatur;

Fall b) thermodynamisch freiwillig.

Beispiel: Wassergasbildung:

