

Chemische Triebkräfte Von der Verbrennung zum Herzschlag

J. JANEK | A. SEIBERT | J. P. HOFMANN | H. SCHWERTFEGER

Was hat eine einfache chemische Verbrennung mit dem Herzschlag zu tun? Diese Frage soll im Rahmen einer physikalisch-chemischen Experimentalvorlesung beantwortet werden. Dabei fügen sich scheinbar weit voneinander entfernte Phänomene in ein klar strukturiertes Bild. Es wird deutlich, dass der menschliche Körper aus thermodynamischer Sicht eine biologische „Wärmekraftmaschine“ ist, deren Wirkungsgrad höher ist als der Wirkungsgrad mechanischer Wärmekraftmaschinen („Dampfmaschinen“). Spröde anmutende thermodynamische Sätze erfüllen sich mit Leben – die Begriffe „Energie, Wärme und Entropie“ werden anschaulich. Anhand einfacher Demonstrationsexperimente wird ein Bogen über 250 Jahre Forschung im Bereich der chemischen Energiewandlung gespannt.

Bevor wir uns der experimentellen Seite der Energie und ihrer großen Bedeutung für chemische und biochemische Reaktionen zuwenden, wollen wir die wesentlichen Entwicklungsschritte auf dem Weg zu unserem heutigen Verständnis in einem kurzen historischen Abriss nachvollziehen. Wir werden erkennen, dass uns Energie in verschiedenen Formen gegenübertritt und im Verlauf von chemischen Reaktionen neben den Stoffen immer auch Energie umgesetzt bzw. umgewandelt wird. Hierbei geht Energie nicht verloren, was die Konsequenz des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik ist. Es ist von fundamentaler Bedeutung, dass diese Umwandlungen nicht beliebig erfolgen. Vielmehr kann praktisch nutzbare Energie in Form von Arbeit nur in begrenzter Menge aus Wärme erzeugt werden. Dies ist der Kern des 2. Hauptsatzes, der zur Einführung des Begriffs der Entropie führt. Die Einführung der Freien Enthalpie G , deren Differenzen $\Delta_r G$ (Freie Reaktionsenthalpien) wir der Einfachheit halber nachfolgend als „chemische Energie“ oder „chemische Triebkraft“ bezeichnen werden, markiert einen Höhepunkt in der Entwicklung der chemischen Thermodynamik des 19. Jahrhunderts.

Die Brücke zwischen einfachen chemischen Reaktionen und den komplexen biochemischen Reaktionsmustern und -zyklen in Lebewesen bilden miteinander verknüpfte chemische Reaktionen, die zur Musterbildung führen. Ab der Mitte des 20. Jahrhunderts wuchs das Verständnis für die Entstehung von lebenden Organismen als stationären Nichtgleichgewichtsstrukturen („dissipative Strukturen“), die nur durch einen kontinuierlichen Energieumsatz aufrechterhalten werden können. Die Experimente hierzu sind faszinierende Beispiele für das Wechselspiel von chemischer Thermodynamik und Kinetik.

Den Abschluss bildet zum einen die Aufnahme eines einfachen Elektrokardiogramms als experimenteller Beleg für zyklische Prozesse im menschlichen Körper und die elektrische Natur der Muskelregung. Zum anderen wird die Wärmestrahlung des menschlichen Körpers mit Hilfe einer Infrarotkamera abgebildet (Abbildung 1). Beide Experimente veranschaulichen die Energiewandlung im menschlichen Körper: Die „chemische Energie“, die in unserer Nahrung enthalten ist, wird in komplexen biochemischen Reaktionen unter Wärmeabgabe in mechanische Energie umgewandelt oder als „Reserve“ gespeichert. Die molekularen Mechanismen dieser Energiewandlung sind Gegenstand der Forschung des 20. und 21. Jahrhunderts im Bereich von Chemie, Biologie, Physik und Medizin.

Vom Phlogiston zum ATP – Eine Entwicklung über mehr als 250 Jahre

Der Weg zum umfassenden Verständnis der Begriffe Energie, Wärme und Arbeit in Chemie, Biologie und Physik war weit (Abbildung 2). Lange vor der Klärung des Energiebegriffs im 19. Jahrhundert entwickelte Georg Ernst Stahl (1660 – 1734, Professor für Theoretische Medizin in Halle, Leibarzt Friedrich Wilhelms I. von Preußen) die Phlogiston- oder Wärmestofftheorie ($\phi\lambda\omicron\gamma\acute{\iota}\zeta\epsilon\upsilon\nu$ (gr.) = verbrennen).

Wärme wurde als Stoff betrachtet, der bei chemischen Reaktionen entstand oder verbraucht wurde: „Wärme ist eine masselose Flüssigkeit, die weder erzeugt noch vernichtet werden kann, sondern gegebenenfalls von einer zur anderen Stelle fließt.“ (Zitat G. E. Stahl). Die Phlogiston-Theorie hielt sich in der Chemie zum Teil hartnäckig bis in das 19. Jahrhundert hinein.

Antoine Lavoisier (1743 – 1794) brachte mit seinen Untersuchungen zur Freisetzung von Sauerstoff aus Oxiden die Phlogiston-Theorie zum Einsturz. Er zeigte durch den Einsatz der Waage, dass bei der Oxidation von Metallen Produkte mit größerem Gewicht entstehen – mithin eine Komponente (Sauerstoff) aufgenommen wird – und keine Phlogiston-Komponente entweicht. Entscheidende Beobachtungen zur Äquivalenz von Wärme und mechanischer Arbeit wurden dann 1798 von Graf Rumford (Benjamin Thompson, 1753 – 1815) beim Bohren von Kanonen gemacht. Die Verknüpfung von elektrischer Arbeit und chemischer Energie wurde von Humphrey Davy (1778 – 1829) und Michael Faraday (1791 – 1867) erkannt. Der letztere entdeckte auch die Wechselwirkung von elektrischen und magnetischen Feldern.

Die Äquivalenz aller Energieformen lag in der Mitte des 19. Jahrhunderts „in der Luft“. Es ist eine interessante Facette der Wissenschaftsgeschichte, dass das Prinzip der Energieerhaltung das Licht der Welt jedoch nicht in einer physikalischen Fachzeitschrift, sondern 1842 in „*Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie*“ erblickt hat, was einen reizvollen Bezug zum Ausgangspunkt unserer Vorlesung darstellt. Der Heilbronner Arzt Julius Robert Mayer (1814 – 1878) hatte aus einer Reihe von Beobachtungen den Schluss gezogen, dass Wärme, Energie und Arbeit sich gegenseitig kompensieren können und ineinander umwandelbar sind. Wohl vor allem seine aus streng physikalischer Sicht ausschweifende und romantische Schreibweise hatte zur Ablehnung des Manuskripts „Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur“ durch Poggendorfs „*Annalen der Physik*“ geführt. Ob Liebig die weitreichende Bedeutung der Arbeit erkannte, ist unklar. Es ist jedoch gut vorstellbar, dass der selbst so sprachgewandte Liebig aufgrund seines Interesses an Fragen des Stoffwechsels den wahren Wert erkannte und Mayers Schlüsse über die Erhaltung der Energie verinnerlichte. Die Arbeit in Liebigs Annalen fand aber in der Öffentlichkeit keine Beachtung, und James Prescott Joule (1818 – 1889) wurde dank seiner Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents (1843) zunächst als Entdecker des Energieerhaltungsprinzips angesehen. Erst Jahre später wurde Mayer gemeinsam mit Joule die Priorität bei der Formulierung des 1. Hauptsatzes zugestanden.

Eine schlüssige Formulierung des Energieerhaltungssatzes wurde dann 1847 von Hermann von Helmholtz (1821 – 1894; „Über die Erhaltung der Kraft“) nach den entscheidenden Arbeiten von Joule und Mayer geleistet. Auch wenn es immer noch sprachliche Verwirrungen gab – so wurde die Energie fälschlich als Kraft bezeichnet – war eine fundamentale Erkenntnis gewonnen. Damit wurde auch

GRUNDVERSTÄNDNIS FÜR DEN ENERGIEBEGRIFF

Die Idee zu einer „thermodynamischen“ Experimentalvorlesung entstand während der Vorbereitungen der Feiern zum 200. Geburtstag von Justus von Liebig im „Jahr der Chemie 2003“. Denn zu Liebigs Zeit – genau genommen in seiner produktivsten Schaffensphase der 1840er Jahre in Gießen – entwickelte sich in den Naturwissenschaften das Grundverständnis für den Energiebegriff und die Energieerhaltung. Liebig begann sich in dieser Zeit für physiologische Fragen im Bereich der Stoffwechselprozesse von Tieren und Pflanzen zu interessieren. Ausgehend von seinen Arbeiten intensivierten seine Schüler die Untersuchungen von chemischen Prozessen in lebenden Systemen, so dass Liebigs Laboratorium in Gießen durchaus als Keimzelle der physiologischen Chemie und Biochemie angesehen werden kann. Übrigens war Carl Schmidt, der 1843/44 in Gießen studierte und 1852 zum Ordentlichen Professor für Chemie in Dorpat ernannt wurde, Lehrer von Wil-

helm Ostwald. Dieser studierte 10 Jahre in Dorpat und wurde zu einem der Väter der Physikalischen Chemie mit einem besonderen Interesse an thermodynamischen Fragestellungen.

Liebig selbst hatte immer ein gutes Gespür für Entwicklungen, die für die Chemie fruchtbar zu werden versprochen. So schildert er während einer seiner berühmten Abendvorträge in München eindringlich die Bedeutung der Energie (bei Liebig noch fälschlich als Kraft bezeichnet) und ihrer Umwandlung für Chemie und Biologie: „Nirgends in der Natur ist ein Ausfall, nirgends ist ein Überschuss. Wenn die Materie, ..., unzerstörlich ist, so sind es die Kräfte auch, die Kraft stirbt nicht, ihr Verschwinden ist nur eine Wandlung.“ (Zitat von J. v. Liebig, aus einem Münchner Abendvortrag am 30. März 1858, sinngemäß auch zu finden in den Chemischen Briefen (13. Brief). Im 13. Brief erwähnt Liebig auch Julius Robert Mayers Überlegungen zur Energieerhaltung [1])

klar, dass bei der Verbrennung von Substanzen kein „Phlogiston“-Stoff entweicht, sondern Wärme frei wird – sei es in Form von heißen Produkten, in Form von Licht oder Wärmestrahlung. Die Begriffe „endotherm“ und „exotherm“, die wir heute zur Beschreibung der Wärmetönung von Reaktionen verwenden, wurden in dieser Zeit von Marcelin Berthelot (1827 – 1907) geprägt.

Der wahre Wert der Energie liegt für uns heute in ihrer Form als praktisch nutzbarer Arbeit. Die Erfahrung bei der

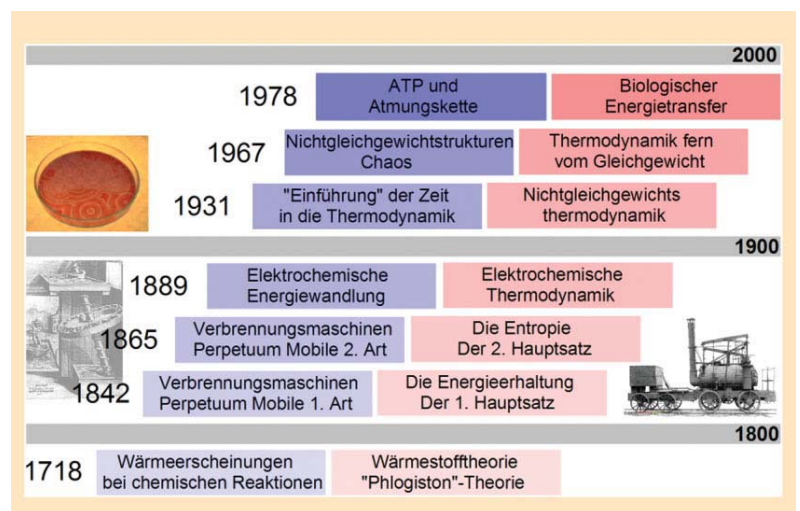


Abb. 2 Meilensteine auf dem Weg zum Verständnis von Chemie und Energieumsatz.

Abb. 3 Die Entwicklung eines Perpetuum Mobiles gehörte vor der endgültigen Formulierung der thermodynamischen Hauptsätze zu den Zielen vieler Techniker. Bedauerlicherweise wird die Vergeblichkeit dieser Bemühungen auch heute noch nicht immer überall erkannt. Die Abbildung zeigt ein historisches Perpetuum mobile.



Entwicklung von Dampfmaschinen (James Watt, 1769) zeigte den Ingenieuren des späten 18. und des frühen 19. Jahrhunderts jedoch, dass die Umwandlung der in fossilen Brennstoffen enthaltenen Energie in Arbeit nur sehr begrenzt stattfinden konnte. In einer Dampfmaschine wird chemische Energie in der Form von Verbrennungswärme (Verbrennungsenthalpie) freigesetzt und zur Erzeugung mechanischer Arbeit genutzt. Max Planck formulierte den 1. Hauptsatz in diesem Sinne als Unmöglichkeit eines Perpetuum Mobiles 1. Art: „Es ist unmöglich, weder durch mechanische, thermische, chemische oder andere Konstruktionen, kontinuierlich wiederkehrende (perpetuierende) Bewegung aus dem Nichts zu erzeugen. Es ist unmöglich, eine zyklisch arbeitende Maschine (Perpetuum Mobile 1. Art) zu konstruieren, die kontinuierlich Arbeit oder kinetische Energie aus Nichts erzeugt.“ (Max Planck, aus „Vorlesungen über Thermodynamik“, 11. Aufl., W. de Gruyter, Berlin 1964)

Der französische Ingenieur Sadi Carnot (1796 - 1832) erkannte, dass die Umwandlung von Wärme in Arbeit in einer Wärmekraftmaschine durch einen maximalen Wirkungsgrad eingeschränkt wird, der die maximale Arbeitsausbeute beschreibt. Er zeigte 1824, dass das maximale Verhältnis von gewonnener Arbeit und eingesetzter thermischer Energie (Verbrennungswärme) ausschließlich von der Temperatur der Heizung und der Temperatur des Kühlsystems abhängt. Grundsätzlich wird zur Erzeugung von Arbeit aus (Reaktions-)Wärme immer Wärme in die Umgebung abgeführt. Eine Umsetzung von Wärme in mechanische Arbeit 1:1 ist thermodynamisch unmöglich. Es ist historisch interessant, dass Carnot immer noch von der Existenz eines Wärmestoffs ausging („Phlogiston“). Sein Endergebnis aber war richtig.

Ohne das Verständnis der fundamentalen Gesetze der Wandlung von Wärme in Arbeit war zu der damaligen Zeit

die Suche nach Maschinen, die in möglichst hohem Maße Wärme in Arbeit verwandelten, eine weit verbreitete Problemstellung, die nicht selten in der irrigen Suche nach Perpetua Mobiles mündete (Abbildung 3). Erst ca. 20 Jahre nach der Formulierung der Energieerhaltung entstanden die Grundlagen unseres heutigen Verständnisses des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik.

Rudolph Clausius (1822 - 1888) analysierte die Prozesse in Wärmekraftmaschinen und fand, dass der maximale Wirkungsgrad nur für Prozesse erreicht wird, in deren Verlauf ausschließlich „reversible“ Teilschritte auftreten. Zur formalen Beschreibung seiner Erkenntnisse führte Clausius eine neue Zustandsfunktion ein - die reduzierte Wärme oder die „Entropie“ ($\epsilon\upsilon\tau\rho\acute{\epsilon}\Pi\epsilon\upsilon\nu$ (gr.) steht sinngemäß für „Wandlung“). Reversible Prozesse sind mit einer konstanten Entropie verbunden. Spontane Prozesse unter Beteiligung irreversibler Schritte sind durch eine wachsende Entropie charakterisiert. Jede reale Wärmekraftmaschine arbeitet nicht reversibel und erhöht die Entropie der Umgebung. Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik hatte das Licht der Welt erblickt, und Clausius formulierte die Lehrsätze der Thermodynamik in einer prägnanten Form, die in der Öffentlichkeit durchaus Unbehagen verursachte: „Die Energie der Welt ist konstant. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu. Der Wärmetod des Universums ist unausweichlich!“ (R. Clausius, aus: „Über die bewegende Kraft der Wärme“, 1850)

Die Entropie blieb eine schwer verständliche Größe, bis Ludwig Boltzmann (1844 - 1906) eine mikroskopische Interpretation lieferte. Diese lang umstrittene Interpretation war aber der Schlüssel zu der Antwort auf die Frage, warum alle natürlichen Prozesse freiwillig immer nur in eine Richtung laufen - also auch auf die Frage, warum chemische Reaktionen bei vorgegebenen Bedingungen immer die gleiche Richtung nehmen. Ausgehend von Boltzmanns statistischer Interpretation wurde klar, dass abgeschlossene Systeme sich immer in Richtung einer möglichst gleichmäßigen Verteilung ihrer Energie auf alle möglichen mikroskopischen Bewegungsformen (Freiheitsgrade) bewegen. Diese Tendenz wird leider häufig stark vereinfacht als Weg zu einer größeren „Unordnung“ bezeichnet, was schnell mit räumlichen Anordnungen identifiziert wird. Gemeint ist aber die Ordnung oder Unordnung im energetischen Sinne: Energie verteilt sich auf dem Weg zum Gleichgewicht möglichst „unordentlich“ auf viele Freiheitsgrade. Diese mikroskopische Betrachtungsweise ist uns heute bei der thermodynamischen Beurteilung von Reaktionen auf molekularer Ebene eine unverzichtbare Hilfe.

Josiah Willard Gibbs (1839 - 1903) entwickelte auf der Basis der beiden Hauptsätze die Gleichgewichtsthermodynamik, wie wir sie heute verwenden [2]. Er zeigte, dass in nicht abgeschlossenen Systemen anstelle der Entropie eine neue Zustandsfunktion, die „Freie Enthalpie“ (heute auch als Gibbs-Energie bezeichnet), als Maß für den Abstand vom Gleichgewicht verwendet werden kann. Zusammen mit den Arbeiten Walter Nernsts (1864 - 1941; Nobelpreis für Che-

mie 1920) zur Thermodynamik elektrochemischer Systeme war die Beschreibung chemischer Gleichgewichtssysteme zu Beginn des 20. Jahrhunderts aus thermodynamischer Sicht abgeschlossen.

Parallel zu der umwälzenden Entwicklung im Bereich der Quantentheorie erfuhr auch die Thermodynamik im ersten Drittel des 20. Jahrhunderts eine fundamentale Erweiterung. Lars Onsager (1903 - 1976; Nobelpreis für Chemie 1968) führte in den 30er Jahren die zeitliche Änderung der Entropie (die Entropieproduktion) als ein Kriterium für die Entfernung eines Systems vom Gleichgewicht ein und zeigte, wie durch die Formulierung verallgemeinerter thermodynamischer Kräfte und Flüsse die Zeit als Variable in die Thermodynamik einfließen kann. Er zeigte, dass makroskopische Prozesse trotz der Gültigkeit der Zeitumkehr für die klassischen Bewegungsgleichungen zur Beschreibung mikroskopischer Phänomene eine eindeutige Richtung auf der Zeitachse besitzen. Mit Onsagers Arbeiten verließ die Thermodynamik ihren klassischen Rahmen der ausschließlichen Beschreibung von Gleichgewichten.

Der belgische Physiker Ilya Prigogine (1917 - 2003; Nobelpreis für Chemie 1977) ging mit seiner Beschreibung von Systemen weitab vom thermodynamischen Gleichge-

wicht noch einen Schritt weiter und ebnete damit den Weg für die Behandlung der Phänomene im Bereich der belebten Natur. Prigogine zeigte, dass es weitab vom Gleichgewicht in lokalen Minima der Entropieproduktion zur Bildung von stabilen stationären Strukturen (Mustern) kommen kann - auf Kosten der Umwandlung von Energie in Wärme, d. h. der Erzeugung von Entropie in der Umgebung. Auf der Basis dieser Arbeiten wurde das Entstehen biologischer Strukturen, d. h. die lokale starke Absenkung der Entropie, auch thermodynamisch beschreibbar. Während es zuvor immer wieder Zweifel an der möglichen Verknüpfung von biochemischen Prozessen mit einer thermodynamischen Beschreibung gegeben hatte, fügten sich nun die Puzzleteile zu einem geschlossenen Bild [3]. Für das tiefere Verständnis der Thermodynamik biologischer Systeme besonders interessant wurde im weiteren auch die Verknüpfung mit der Informationstheorie, zu der Claude Elwood Shannon (1916 - 2001) entscheidende Beiträge leistete. Der Aufbau komplexer Nichtgleichgewichtsstrukturen in biologischen Systemen kann als Gewinn an Information verstanden werden, die einer entsprechenden Entropieabnahme entspricht.

Mit Prigogines Arbeiten erreichte die Entwicklung der Thermodynamik einen weiteren Höhepunkt. Alle im Bereich der Chemie und Biochemie auftretenden Phänomene - vom Gleichgewicht bis zum Nichtgleichgewicht - wurden beschreibbar und können in einen großen gemeinsamen Zusammenhang gebracht werden. Was noch fehlte und auch heute noch eine Herausforderung für die Forschung im Bereich der Biochemie und Biophysik darstellt, ist die Suche nach einem Verständnis für die mikroskopischen Mechanismen der Energiewandlung einerseits und der Strukturbildung andererseits. Die übergeordneten Spielregeln sind bekannt - die „Mannschaften“ und ihre Strategien jedoch nur zum Teil.

Als wichtige Schritte auf dem Weg zum besseren Verständnis der Mechanismen der Energiewandlung in leben-



Abb. 4 Verbrennungsreaktionen; links: Oxidation von Zink mit Ammoniumnitrat, rechts: Oxidation von rotem Phosphor mit Kaliumchlorat.

den Systemen können u. a. die Aufklärung des Zitronensäurezyklus (Hans A. Krebs (1900 - 1981); Nobelpreis für Medizin 1953), der Rolle des Adenosintriphosphats (ATP; Peter Mitchell (1920 - 1992); Nobelpreis für Chemie 1978) und des Mechanismus der Photosynthese (u. a. Nobelpreise für Chemie 1915 (Richard M. Willstätter), 1961 (Melvin Calvin) und 1988 (Johann Deisenhofer, Robert Huber und Hartmut Michel); Nobelpreis für Medizin 1931 (Otto H. Warburg)) angesehen werden. Dem Verständnis für die Rolle des ATPs als universeller „Energiewährung“ der Zelle für den Antrieb der zellulären Ionenpumpen kommt zentrale Bedeutung bei der Wandlung von chemischer Energie in mechanische Arbeit im menschlichen Körper zu. Wir wissen heute, dass der Abbau (Hydrolyse) von ATP die Freie Enthalpie für alle Reaktionen bereitstellt, die ohne Kopplung an den ATP-Abbau allein nicht freiwillig ablaufen können. Stark vereinfacht ausgedrückt bewirkt die Aufnahme von Nahrung die Bildung von ATP, das dann im gesamten Organismus als Brennstoff wirkt.

Die Annäherung an die Frage nach den Mechanismen und Prozessen, die den lebenden Organismus stabil halten und ihn in die Lage versetzen, Arbeit zu leisten, erfordert im Detail sehr komplexe Antworten. Im Vergleich mit der exothermen Verbrennung von Kohlenstoff unter Bildung von Kohlendioxid in einer Dampfmaschine zur Erzeugung mechanischer Arbeit ist die „kalte“ Verbrennung von Nahrung im menschlichen Körper und die Erzeugung mechanischer Arbeit in den Muskeln des Körpers um ein Vielfaches komplizierter. Vieles ist heute bereits gut verstanden, und grundsätzlich gilt: Der menschliche Organismus ist aus thermodynamischer Sicht nichts anderes als eine hochorganisierte chemische Struktur, die nur stabil ist, solange sie beständig chemische Energie aus der Nahrung in Arbeit und Wärme (Entropie), die an die Umgebung abgegeben wird, verwandelt.

Wenden wir uns dem Experiment zu: Verbrennungen: Chemische Energie wird zu Wärme

Der Zerfall – also die Reduktion – von Oxiden und die Oxidation von Metallen und deren Untersuchung durch Lavoisier markiert den Beginn des richtigen Verständnisses von Wärme und Energie. Offenkundig können chemische Reaktionen Wärme in erheblichem Umfang liefern.

Die Zersetzung von Quecksilberoxid bzw. die Oxidation von Quecksilber, die Lavoisier studiert hat, gehört heute vor allem aus entsorgungstechnischen Gründen sicher nicht zu den üblichen Demonstrationsexperimenten. Die „Klassiker“ (vgl. [4]) sind z. B. vielmehr Verbrennungen von Alkoholen (mit gelösten Salzen zur Flammenfärbung) als relativ harmlose Reaktionen, die Umsetzung von Zink mit Ammoniumnitrat als bereits etwas heftigere Reaktion oder gar die Umsetzung von rotem Phosphor mit Kaliumchlorat als heftige Explosion (Abbildung 4). Zahlreiche weitere Beispiele könnten hier genannt werden, allen ist die Freisetzung von großen Mengen Wärme gemein, die teilweise zu Explosionserscheinungen führt.

Die experimentelle Ermittlung von Verbrennungsenthalpien ist eine wesentliche Basis für die zuverlässige thermodynamische Beschreibung von chemischen Reaktionen. Auf der Basis der formalen Annahme, dass die Bildungsenthalpie der Elemente unter Standardbedingungen Null beträgt, sind die Bildungsenthalpien zahlreicher chemischer Verbindungen heute tabelliert.

Für die Verbrennung von Ethanol kann auf Basis dieser Daten eine Verbrennungsenthalpie von $\Delta_r H^0 = -1370 \text{ kJ/mol C}_2\text{H}_5\text{OH}$ errechnet oder in einem Kalorimeter bestimmt werden. Anschaulich kann diese Energiemenge dazu verwendet werden, ca. 4 Liter Wasser von Raumtemperatur (25 °C) ausgehend zum Kochen zu bringen (thermodynamische Daten aus [5]).

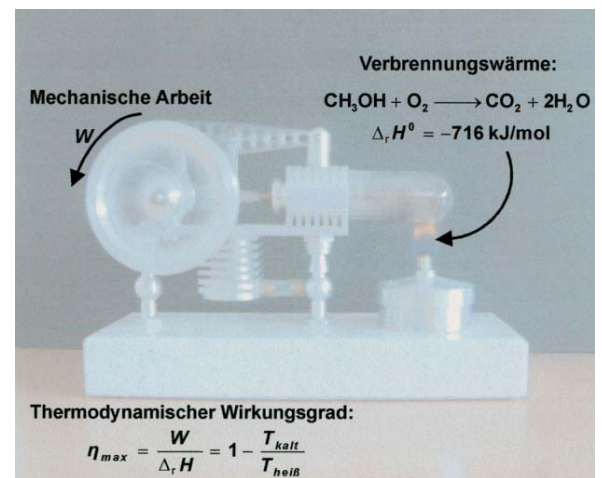
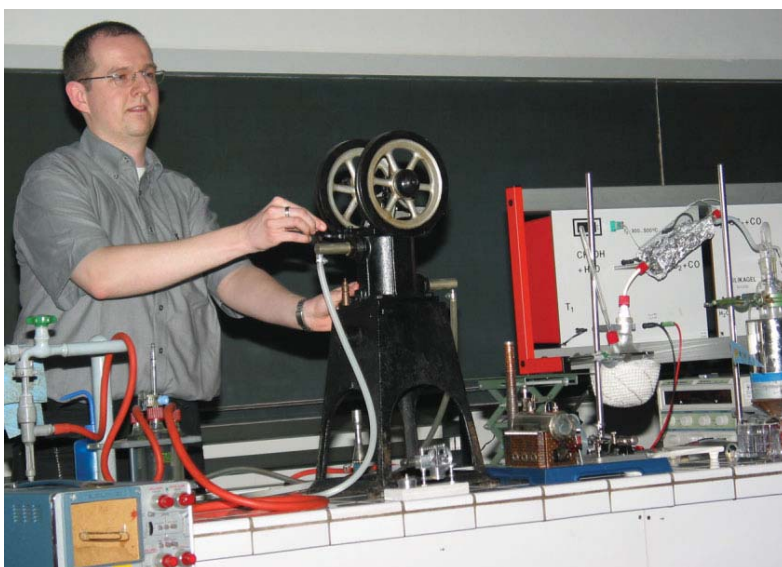


Abb. 5 a) Betrieb eines Stirling-Motors während der Vorlesung; b) Stirling-Motor (Hintergrund) und Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen.

EXPERIMENTE

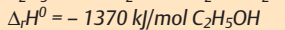
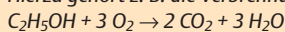
Die meisten der durchgeführten Experimente sind klassische Demonstrationsversuche, die vielfach in der Literatur beschrieben sind. Die nachfolgende Beschreibung ist entsprechend kurz.

Wärmebilder

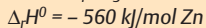
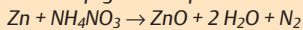
Wärmebildkameras erfassen die für das Auge unsichtbare IR-Strahlung. Die Anschaffung einer Wärmebildkamera ist leider mit relativ hohen Kosten verbunden, und der Rückgriff auf Leihgaben ist meist erforderlich. Unserer Erfahrung nach sind Anfragen auf Leihgaben bei Energieversorgern (Prüfung von Wärmelecks), Feuerwehren (Untersuchung von Brandstellen) und Instituten im Bereich der Klima- oder Wärmetechnik Erfolg versprechend. Leistungsfähige Geräte besitzen sowohl eine hohe räumliche Auflösung als auch eine hohe Auflösung der Temperatur.

Chemische Verbrennungen (s. auch [4])

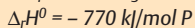
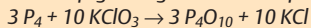
Hier eignen sich nahezu alle einfachen Verbrennungsprozesse. Reaktionen, die unter sichtbarer Energieabgabe verlaufen, sind natürlich besonders geeignet. Hierzu gehört z. B. die Verbrennung von Alkoholen:



Etwas heftiger verläuft die Oxidation von Zink mit Ammoniumnitrat:



Noch heftiger reagiert roter Phosphor mit Kaliumchlorat:



Stirling-Motor

Kleine Stirling-Motoren sind käuflich zu erwerben. Ein Eigenbau erfordert eine feinmechanische Werkstatt. Baupläne finden sich im Internet oder können auf Anfrage von der feinmechanischen Werkstatt des Physikalisch-Chemischen Instituts der JLU erhalten werden (E-Mail: heidt@phys.chemie.uni-giessen.de).

Brennstoffzelle

Besonders gut geeignet für Demonstrationszwecke ist ein von der Fa. Kosmos vertriebenes kleines Brennstoffzellauto (z. B. Spielzeughandel). Die Konstruktion aus transparentem Kunststoff gewährleistet einen guten Blick auf die Komponenten. Die eingebauten Solarzellen zur Wasserstoffherzeugung bieten einen zusätzlichen Reiz.

Selbstkühlendes Bierfass

Das patentierte Kühlsystem wird u. a. von der Fa. Tucher genutzt (www.tucher.de). Leider wird auf dem Fass mit der Bemerkung „ohne Chemie“ geworben. Ein einfaches Experiment hierzu kann natürlich unter Einsatz von trockenem Zeolith und Wasser selbst konstruiert werden.

Campher-Schiffchen

Schneiden Sie aus einer formbaren Kunststoffolie einen kleinen Bootsrumpf (ca. 3 cm) und befestigen Sie am Ende einen kleinen Campher-Kristall, der Kontakt mit der Wasseroberfläche haben muss. Tip: Verwenden Sie in jedem Fall eine Schale mit frischem Leitungswasser.

Kristallisationswärme

Lösen Sie unter leichter Erwärmung 500 g frisches Natriumacetat-trihydrat in 50 ml Wasser und stellen Sie durch Abkühlen (20 °C) eine übersättigte Lösung her. Verschließen Sie den Erlenmeyer-Kolben mit einem Wattebausch. Bei Anstoßen oder Reiben setzt die Kristallisation sofort ein.

Eine kalte Festkörperreaktion

Verrühren Sie in einem Erlenmeyer-Kolben 3 g festes $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und 1,5 g festes NH_4SCN . Bereits nach kurzer Zeit beginnt die Reaktion unter starker

Abkühlung. Wenn Sie den Kolben auf eine nasse Unterlage stellen, friert dieser fest, was das Experiment besonders anschaulich macht.

Das Quecksilberherz

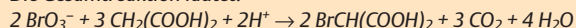
Dieses Experiment benötigt Geduld und Fingerspitzengefühl. Es gelingt nicht immer auf Anhieb. In einem flachen Uhrglas wird ein Tropfen Quecksilber (ca. 0,5 – 1 cm Durchmesser) mit verdünnter Schwefelsäure überschichtet, dann werden einige Tropfen einer Kaliumdichromat-Lösung zugesetzt. Führt man nun seitlich einen spitzen Eisendraht an die Oberfläche des Quecksilbertropfens heran, beginnt der Tropfen zu zucken und zeigt regelmäßige Schwingungen. Eine zuverlässigere Alternative erzeugt die Schwingungen mittels einer äußeren Gleichspannungsquelle.

Raumzeitliche Muster [6, 7]

Diesem Experiment liegt die Belouzhov-Zhabotinsky-Reaktion (Bromierung von Malonsäure) zugrunde. Bereiten Sie zunächst wässrige Lösungen von NaBrO_3 (0,5 mol/l), Malonsäure (1,5 mol/l), Schwefelsäure (5 mol/l) und NaBr (0,3 mol/l). Zur Herstellung der Ferroin-Lösung werden 0,35 g FeSO_4 und 0,88 g 1,10-Phenanthrolin in 50 ml ml Wasser gelöst. 15 ml der NaBrO_3 -Lösung, 3 ml der Malonsäurelösung, 5 ml der NaBr -Lösung und 2 ml der Schwefelsäure werden gemeinsam in einen fest verschließbaren Kolben gegeben und kräftig geschüttelt (Vorsicht: Es wird Brom freigesetzt!). Das sich bildende Brom bleibt eine Minute sichtbar. Nach Verschwinden der Br_2 -Farbe werden einige Tropfen einer 2%-igen Triton X-100 Lösung (Fa. Roth, oberflächenaktive Verbindung) zugeben und die Mischung in eine saubere und staubfreie Petrischale gegossen, so dass der Boden 2 mm hoch bedeckt ist. Anschließend werden wenige Tropfen der Ferroin-Lösung zur Reaktionslösung geben und durch Kippen der Petrischale gemischt (Rotfärbung). Zur besseren Darstellung kann die Petrischale nun auf einen Overheadprojektor gestellt werden. Nach wenigen Minuten erscheinen ausgehend von einzelnen Punkten zunehmend kreisförmige Wellen. Bei einem ersten unbefriedigenden Ergebnis kann kurz umgerührt werden. Der Versuch ist beendet, wenn CO_2 -Entwicklung die Reaktion stört.

Eine hilfreiche Anleitung zur Versuchsdurchführung gibt R. J. Field [6,7].

Die Gesamtreaktion lautet:



Zeitliche Oszillationen – Die Ioduhr nach Briggs-Rauscher

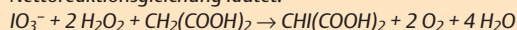
Bereiten Sie zunächst die folgenden drei Lösungen:

Lösung I: 16 ml 1 N H_2SO_4 und 20 ml einer 1N wässrigen Lösung von KIO_3 (Kaliumjodat) werden vereinigt und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

Lösung II: 92 ml 30%-iges H_2O_2 (Wasserstoffperoxid) werden mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

Lösung III: 1,95 g Malonsäure, 0,425 g Mangan(II)-sulfat und 0,04 g Stärke werden zunächst getrennt in wenig Wasser gelöst und nach dem Vereinigen mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

Die Lösungen werden dann in der angegebenen Reihenfolge in einem Standzylinder vereinigt und kräftig gemischt. Sogleich erfolgt ein Farbwechsel von der tief blauen Farbe des Iodstärke-Komplexes, der das Entstehen des freien Iods anzeigt, zu einer farblosen Lösung, die das Verschwinden des Iods anzeigt. Dieser Farbwechsel kann etwa zwanzigmal beobachtet werden. Die Nettoreaktionsgleichung lautet:



Das Elektrokardiogramm

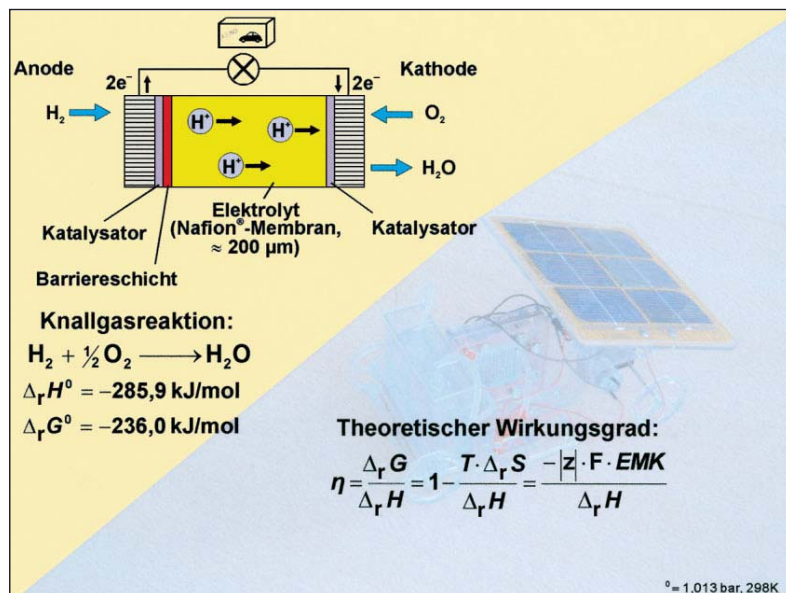
Wir haben im Rahmen der Vorlesung sowohl Experimente mit einem einfachen selbst konstruierten Gerät als auch mit einem professionellen Gerät aus der Institut für Physiologie der JLU Gießen (Prof. Dr. Dr. H. M. Piper) durchgeführt. Der Selbstbau erfordert Kenntnisse im Bereich der Elektronik und hat uns etwas Mühe abverlangt. Eine Anleitung zum Selbstbau kann auf unserer Internetseite eingesehen werden (<http://www.uni-giessen.de/pci>).

Wärme­kraft­ma­schin­en: Wärme wird zu mechanischer Arbeit – aber begrenzt!

Die technische Entwicklung der Wärme­kraft­ma­schin­e eilte zu ihrer Zeit dem Verständnis ihrer theoretischen Grundlagen voraus – ein Phänomen, das wir auch heute noch in anderen Fällen im Verhältnis von Technik und Grundlagenforschung häufig beobachten. Während die ersten industriellen Dampfmaschinen dank James Watt (1736 – 1819) bereits am Ende des 18. Jahrhunderts arbeiteten, war noch lange nicht klar, welche Arbeit man mit einer bestimmten Brennstoffmenge maximal erzielen konnte.

Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Typen von Wärme­kraft­ma­schin­en, die auf der zyklischen Umwandlung von Verbrennungswärme in mechanische Arbeit beruhen, entwickelt. Alle Wärme­kraft­ma­schin­en beruhen auf der zyklischen Zustandsänderung durch eine Abfolge von Kompressions- und Expansions­schrit­ten. In mindestens einem dieser Schritte nimmt das Arbeitsgas Wärme aus einem Wärmereservoir bei hoher Temperatur ($T_{\text{heiß}}$) auf. Die Heizung dieses Reservoirs erfolgt in der Praxis durch Aufnahme von

Abb. 6 Ein mit Brennstoffzelle betriebenes Modellfahrzeug (Hintergrund, Fa. Kosmos) und Wirkungsgrad von Brennstoffzellen.



Verbrennungswärme ($\Delta_r H$). In anderen Schritten wird wiederum Wärme an die Umgebung bzw. Kühlmedien (T_{kalt}) abgegeben. Neben der klassischen „Carnot-Maschine“ (zwei isotherme und zwei adiabatische Schritte), die auch heute noch zur phänomenologischen Einführung der Entropie in den Vorlesungen zur Thermodynamik genutzt wird, spielt der Stirling-Motor (Abbildung 5a) aufgrund seiner einfachen Konstruktion eine wichtige Rolle, und miniaturisierte Versionen sind kommerziell erhältlich (Abbildung 5b). Die heute im Kraftwerksbereich zur Stromerzeugung eingesetzte Gasturbine kann auf der Basis des „Joule-Prozesses“ (zwei isobare und zwei isentrope Schritte) beschrieben werden. Bei Temperaturen von 800 K auf der heißen und 300 K auf der kalten Seite ergibt sich ein theoretischer (maximaler) Wirkungsgrad von 62,5 %, der natürlich in der Praxis nicht erreicht wird.

Die vollständige Umwandlung von Wärme in Arbeit würde entweder eine kühlende Umgebung bei $T = 0 \text{ K}$ ($= -273,15 \text{ }^\circ\text{C}$; absoluter Temperaturnullpunkt) oder eine Heizung mit unendlich hoher Temperatur erfordern. Beide Zustände sind nicht erreichbar, was eine alternative Aussage des 2. Hauptsatzes ist.

Brennstoffzellen: Chemische Energie wird zu elektrischer Arbeit

Dass mit Hilfe elektrischer Ströme mechanische Arbeit geleistet werden kann, erkannte bereits Michael Faraday. Erste Elektromotoren wurden in den 1830er Jahren entwickelt, der praktische Durchbruch wurde aber erst mit der Dynamomaschine von Werner von Siemens 1866 erreicht. Parallel wurde natürlich die Umwandlung von mechanischer in elektrische Energie mit Hilfe des Elektrogen­erators möglich, und heute ist die Kombination von Turbine (Verbrennungswärme wird zu mechanischer Arbeit) und Generator (mechanische Arbeit wird zu elektrischer Arbeit) der Standard im konventionellen Kraftwerksbereich.

Sehr früh wurde bereits von Luigi Galvani (1737 – 1798) beobachtet, dass die Triebkraft chemischer Reaktionen auch direkt in elektrische Energie umgewandelt werden kann – in den heute zu Ehren des Entdeckers als galvanische Ketten bezeichneten elektrochemischen Zellen. Entweder wird eine begrenzte Menge von Stoffen umgesetzt (Batterie), oder aber die Ausgangsstoffe werden kontinuierlich zugeführt (Brennstoffzelle).

Die elektrochemische Thermodynamik zeigt, dass der maximale Wirkungsgrad für eine reversibel arbeitende elektrochemische Zelle größer ist als für Wärme­kraft­ma­schin­en und sogar größer als Eins werden kann (Abbildung 6)! Ohne den Umweg über ein Arbeitsgas kann im Grenzfall des reversiblen Betriebs die gesamte Freie Reaktionsenergie ($\Delta_r G = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S$) einer Reaktion in elektrische Arbeit umgewandelt werden. In Analogie zum Wirkungsgrad einer Wärme­kraft­ma­schin­e kann man diese elektrische Nutz­ar­beit ins Verhältnis zu der eingesetzten Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ setzen. Damit kann in der Tat der auf den ersten Blick kuriose Fall eintreten, dass der Wirkungsgrad größer wird

	Entropiezunahme	Entropieabnahme
endotherm	freiwillig bei hohem T $\Delta G = \underbrace{\Delta H}_{>0} - T \underbrace{\Delta S}_{>0} \geq 0$	nicht freiwillig $\Delta G = \underbrace{\Delta H}_{>0} - T \underbrace{\Delta S}_{<0} > 0$ <small>endergonisch</small>
exotherm	$\Delta G = \underbrace{\Delta H}_{<0} - T \underbrace{\Delta S}_{>0} < 0$ <small>exergonisch</small> freiwillig	$\Delta G = \underbrace{\Delta H}_{<0} - T \underbrace{\Delta S}_{<0} \geq 0$ freiwillig bei niedrigem T

Abb. 7 Reaktionsenthalpie, -entropie und Freie Reaktionsenthalpie.

als 100 % - und zwar genau dann, wenn die Reaktionsentropie einer exothermen Reaktion positiv ist. Natürlich widerspricht dieser Fall nicht dem 2. Hauptsatz. Denn dieser trifft nur eine Aussage für den Wirkungsgrad von mechanischen Wärmekraftmaschinen. Und die elektrische Nutzarbeit wird letztlich im Betrieb wieder in Wärme verwandelt, so dass kein Perpetuum Mobile entsteht. Aber grundsätzlich ist die elektrochemische Energiewandlung aufgrund ihres höheren theoretischen Wirkungsgrades sehr attraktiv und der Grund für die intensiv betriebene Entwicklung von Brennstoffzellen [6].

Das von uns gezeigte Experiment beruht auf einer Polymembran-Brennstoffzelle, die ein Miniaturauto antreibt. Der Brennstoff ist Wasserstoff, der zuvor mit der gleichen Zelle unter Einsatz einer kleinen Solarzelle elektrolytisch hergestellt wird. Das Experiment zeigt sehr anschaulich den gesamten Wasserstoffzyklus der Energiewandlung von solarer Energie hin zur elektrischen Energie.

Die Entropie als Zünglein an der Waage – Endergonische und exergonische Reaktionen

Es ist eines der häufigsten Missverständnisse beim Erlernen thermodynamischer Zusammenhänge, dass Reaktionen, in deren Verlauf „Energie“ frei wird, freiwillig ablaufen. Es entspricht allerdings unserer Alltagserfahrung, dass viele wichtige chemische Reaktionen unter Wärmeabgabe an die Umgebung ablaufen. Aber es gibt eben auch solche, die unter Wärmeaufnahme ablaufen und somit ihre Umgebung abkühlen. Der 2. Hauptsatz fordert, dass nicht allein die Energie eines Systems im Verlauf einer freiwilligen Reaktion abnehmen muss – sondern die Freie Enthalpie G (häufig auch als Gibbs-Energie bezeichnet). Deren Differenz $\Delta_r G$ auf dem Weg von Ausgangsstoff zu Produkt – die Freie Reaktionsenthalpie – haben wir bisher als chemische Triebkraft bezeichnet.

Hinter der Definition der Freien Reaktionsenthalpie steckt die fundamentale Erkenntnis, dass die Triebfeder für freiwillig ablaufende lokale Prozesse immer eine Erhöhung der Entropie des gesamten abgeschlossenen Systems ist (Reaktionssystem und Umgebung; kurz: „das Universum“ als Synonym für ein abgeschlossenes System, in dem Energie und Masse erhalten bleiben). Selbst wenn wir uns allein auf das chemische Reaktionsgefäß konzentrieren, müssen wir dennoch auch die durch Wärmeabgabe oder -aufnahme erzeugte Entropieänderung in der Umgebung mit betrachten. Hierfür verwenden wir in der Thermodynamik die „Freie Enthalpie“ oder „Gibbs-Energie“ G , die statt der Entropie die entsprechenden Wärmebeträge bilanziert (Abbildung 7). Die Änderung ΔG der Freien Enthalpie gibt an, ob ein Prozess in der betrachteten Richtung freiwillig abläuft und wieviel Arbeit W aus diesem Prozess maximal gewonnen werden kann [7].

Zur Veranschaulichung dieser Überlegungen eignen sich eine ganze Reihe einfacher Experimente. Typische Prozesse, bei denen sowohl Wärme frei wird ($\Delta H < 0$) als auch die Entropie des Systems erhöht wird ($\Delta S > 0$), sind exo-

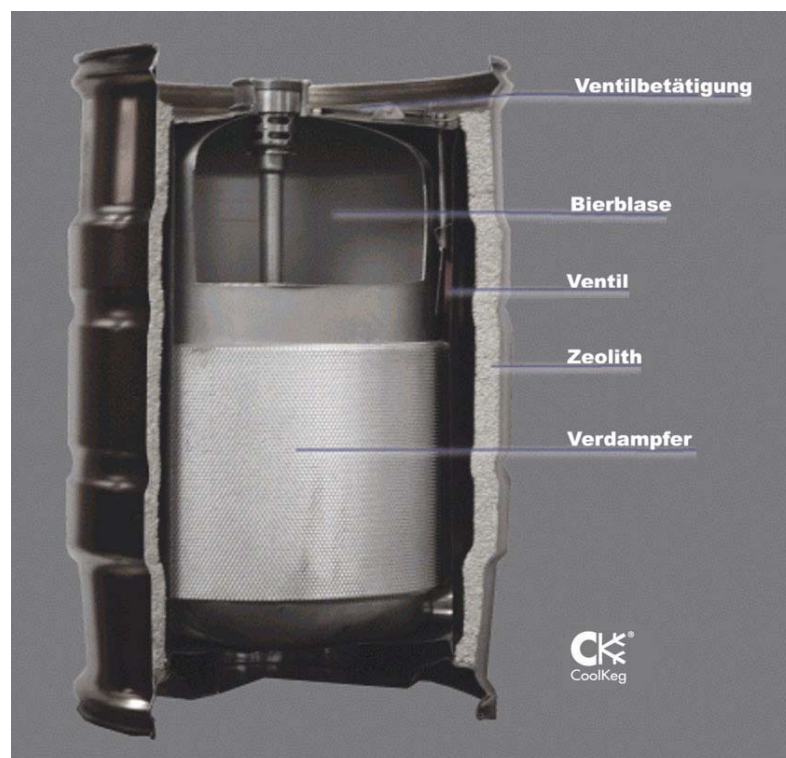
therme Zerfallsprozesse, die zu einer Erhöhung der Teilchenzahl in der Gasphase führen (z. B. Zersetzung von Aziden als Treibsätze in Airbags). Besonders starke Triebkräfte entwickeln sich auch dort, wo durch die Entstehung besonders stabiler Verbindungen (z. B. ionische Festkörper wie MgO oder stabile Moleküle wie N_2) große Enthalpien freigesetzt werden, auch wenn die Entropieänderung negativ ist.

Die häufig als effektvolle Demonstrationsexperimente eingesetzten Oxidationen sind in aller Regel stark exotherm und meist nur von relativ geringen Entropieumsätzen im Reaktionssystem begleitet – wie im Falle unserer im ersten Abschnitt durchgeführten Reaktionen: Bei der Verbrennung von Ethanol beträgt $\Delta_r H = -1367$ kJ/mol C_2H_5OH , während der Entropieterm $-T\Delta_r S \cong 42$ kJ/mol C_2H_5OH verschwindend gering ist. Die exotherme Oxidation ($\Delta_r H = -557$ kJ/mol Zn) der beiden Festkörper Zink und Ammoniumnitrat verläuft unter Bildung von Stickstoff und führt daher zu einem Entropiegewinn im Reaktionssystem ($-T\Delta_r S \cong -54$ kJ/mol Zn). Die besondere Heftigkeit der Reaktion zwischen rotem Phosphor und Kaliumchlorat rührt ebenfalls von der stark negativen Reaktionsenthalpie her ($\Delta_r H = -775$ kJ/mol P). Die Reaktionsentropie ($T\Delta_r S = +5$ kJ/mol P) ist hingegen – wie für reine Festkörperreaktionen charakteristisch – vernachlässigbar klein.

Als ungewöhnlich werden häufig stark endotherme Prozesse empfunden, in deren Verlauf sich das Reaktionssystem und die damit verbundene Umgebung abkühlen. Die entsprechende Verringerung der Entropie in der Umgebung kann nur durch ein stärkeres Anwachsen der Entropie im

Alle Zahlenangaben sind auf ganze kJ/mol auf- oder abgerundet und beziehen sich auf Standardbedingungen [5].

Abb. 8 Das „selbstkühlende“ Bierfass.



Reaktionssystem kompensiert werden. Derartige Prozesse laufen also nur ab, weil das Reaktionssystem einen starken Entropiegewinn verbuchen kann. Ein schönes experimentelles Beispiel hierfür ist die Festkörperreaktion zwischen Bariumhydroxid-octahydrat und Ammoniumthiocyanat, bei der das Kristallwasser des Hydroxids freigesetzt wird. Diese endotherme Reaktion läuft nur ab, weil das flüssige Produkt eine erheblich größere Entropie besitzt als die festen Edukte. Die Abkühlung ist stark genug, um das Reaktionsgefäß auf einer feuchten Unterlage festfrieren zu lassen. Ein Thermometer zeigt, dass die Temperatur schnell bis auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ absinken kann.

Die umgekehrte Reaktion, d. h. die spontane Kristallisation aus einer Lösung heraus, kann im Falle einer übersättigten Natriumacetat-Lösung sehr schön beobachtet werden. Hier ist die Entropieabnahme offenbar nicht groß genug, um den exothermen Enthalpieeffekt kompensieren zu können.

Ein besonders spektakuläres thermodynamisches Experiment gelingt mit einem im Handel befindlichen „selbstkühlenden“ Bierfass (Abbildung 8). Hier wird Wasser aus einem Reservoir im Kühlmantel durch die sehr starke Adsorption in einer zuvor evakuierten und trockenen äußeren Zeolithkammer verdampft. Die hierfür notwendige Verdampfungswärme wird dem Bier entzogen. Die freiwerdende Adsorptionswärme wird nach außen abgeführt, und es entsteht der kuriose Effekt eines außen warmen Fasses,

das kalte Bier liefert. Grundsätzlich ist der Kühleffekt sogar stark genug, um Eis zu erzeugen.

Zum Abschluss dieses Abschnitts bietet sich ein sehr einfaches – aber wunderschönes – Experiment an, das eine etwas ungewöhnliche direkte Umwandlung von chemischer Energie in mechanische Arbeit demonstriert (Abbildung 9). Dass Metallplättchen auf Wasser schwimmen können, war schon Demokrit (460 – 370 v. Chr.) bekannt. Wir nehmen stattdessen ein Kunststoffschiffchen mit einem „Campher-Antrieb“. Der Antrieb beruht hier auf der besonderen Wechselwirkung von Campher mit Wasser. Das Campher-molekül besitzt eine hydrophile Carboxylgruppe und einen hydrophoben Rest. Es kommt bei der Auflösung des am Heck befestigten Campher-Kristalls zur schnellen Bildung eines dünnen monomolekularen Oberflächenfilms. Die Ausbreitung dieses Films erzeugt offensichtlich einen hinreichend starken Rückstoß, um das Schiffchen in Bewegung zu setzen.

Diese relativ einfachen Experimente dienen dazu, die bereits formulierten fundamentalen Schlüsse der Thermodynamik zu veranschaulichen: Chemische Prozesse können lokal immer dann ablaufen, wenn sie über Reaktionsgefäß und Umgebung zusammen betrachtet zu einer Entropiezunahme führen. Statt mit der globalen Entropie zu argumentieren, analysieren wir in der Praxis die Freie Reaktionsenthalpie. Einzelne elementare Reaktionen laufen nur dann freiwillig ab, wenn die Freie Reaktionsenthalpie negativ ist. Der folgende Abschnitt zeigt, dass die Kopplung mehrerer Reaktionen die Möglichkeit bietet, einzelne Reaktionen auch in thermodynamisch ungünstige Richtungen zu zwingen.

Weit weg vom Gleichgewicht – Wo Struktur- bildung mit Entropie teuer bezahlt wird

Die bisherigen Betrachtungen zeigen uns, dass chemische Reaktionen freiwillig verlaufen, wenn die Freie Reaktionsenthalpie negativ ist, wenn also das reagierende System bestrebt ist, Arbeit an der Umgebung zu verrichten. Dieses Bestreben endet, wenn die Freie Reaktionsenthalpie gleich Null geworden ist und sich ein dynamisches Gleichgewicht eingestellt hat, in dem die Konzentrationen von Ausgangs- und Endstoffen konstant werden. In diesem Minimum der Freien Enthalpie hat das System gleichzeitig zusammen mit der Umgebung die maximal mögliche Entropie angenommen – anders ausgedrückt: Das Reaktionssystem erzeugt keine Entropie mehr.

In der Praxis verlaufen viele Reaktionen nicht elementar über einen einzigen aktivierten Zustand direkt zu den Produkten, sondern nach einem komplizierten Mechanismus unter Beteiligung von Zwischenprodukten. Unter bestimmten Voraussetzungen können die Konzentrationen von Zwischenprodukten schwanken. Man spricht dann von einer oszillierenden oder periodischen Reaktion. Genau genommen gibt es eine ganze Reihe faszinierender Reaktionssysteme, die auf dem Weg zum thermodynamischen Gleichgewicht eine zeitliche und häufig auch räumliche



Abb. 9 Das Campher-Schiffchen.

Musterbildung im Sinne von Konzentrationsschwankungen zeigen. Diese stationären Zustände können über lange Zeiten stabil sein und stellen die von Prigogine untersuchten Nichtgleichgewichtsstrukturen dar. Sie werden häufig auch als dissipative Strukturen bezeichnet, da sie nur auf Kosten der Dissipation (der Verteilung oder Zerstreuung) von chemischer Energie zu Wärme existieren können. Die augenscheinlich lokal verringerte Entropie solcher Strukturen kann nur durch die gleichzeitige Zunahme der Entropie in der Umgebung kompensiert werden.

Zwingende Voraussetzungen für das Auftreten solcher Oszillationen sind: a) Die Reaktion muss weit vom Gleichgewicht entfernt sein. b) Das reagierende System muss für Energie- und Stoffaustausch offen sein, wenn die Oszillationen nicht gedämpft werden sollen. c) Der Reaktionsmechanismus muss einen Reaktionsschritt mit Rückkopplung enthalten, z.B. einen autokatalytischen Schritt, in dem der Zwischenstoff schneller entsteht als verschwindet.

Wir haben drei periodische Reaktionen ausgewählt. Zeitliche Oszillationen („Iod-Uhr“) demonstrieren wir modifiziert nach Briggs/Rauscher, raum-zeitliche Oszillationen beruhen auf Arbeiten von Zhabotinsky. Eine elektrochemisch getriebene Oszillation ist das „Quecksilberherz“.

Ein schönes und experimentell relativ einfach zu handhabendes Experiment zur zeitlichen Strukturbildung ist die „Iod-Uhr“ (Abbildung 10): Die Redoxreaktion zwischen IO_3^- , Malonsäure und Wasserstoffperoxid unter Beteiligung von Mn^{2+} führt zur Bildung von Iodmalonsäure und Sauer-

stoff. Der Mechanismus ist komplex und umfasst zahlreiche Einzelreaktionen. Als Zwischenprodukt entsteht Iod, das mit Stärke (als „Indikator“ eingesetzt) einen blauen Komplex bildet. Offensichtlich findet hier sowohl die Bildung als auch der Verbrauch von Iod im Wechsel statt, denn das Reaktionsgemisch ändert seine Farbe zwischen farblos und blau. Die Triebkraft für die Gesamtreaktion stammt im Wesentlichen aus der Disproportionierung von Wasserstoffperoxid. Eine detaillierte Beschreibung des Reaktionsmechanismus findet sich in [8, 9].

Die sicher bekannteste oszillierende Reaktion geht auf B. P. Belousov und A. M. Zhabotinsky zurück [10, 11]. Belousov beschreibt 1958 bei der durch Cer-Ionen katalysierten Bromierung von Malonsäure mit Bromat zeitliche Oszillationen im $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ -Verhältnis. 1967 berichtet Zhabotinsky dann über räumliche Oszillationen im Verlauf der Reaktion, die als langsam laufende Wellen sichtbar werden. Prigogine und Nicolis gelang es 1967/68, ein einfaches Reaktions-Diffusion-Modell zu entwickeln, das bereits räumlich und zeitlich variable Strukturen zu beschreiben vermag („Brüsselator“-Modell). Dieses mathematische Modell verknüpft Diffusionsprozesse und autokatalytische Reaktionsschritte.

Die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion zeigt, dass chemische Reaktionen stabile Strukturen unter Nichtgleichgewichtsbedingungen bilden können (Abbildung 11). Die räumliche Musterbildung endet, wenn die Triebkraft verbraucht ist – wenn kein Nettoumsatz mehr stattfindet.

Ein erster Hinweis auf elektrochemische Oszillationen wurde schon 1828 von G. Th. Fechner in dem Artikel „Zur Elektrochemie; Über Umkehrungen der Polarität in der einfachen Kette“ gegeben wurde [14].

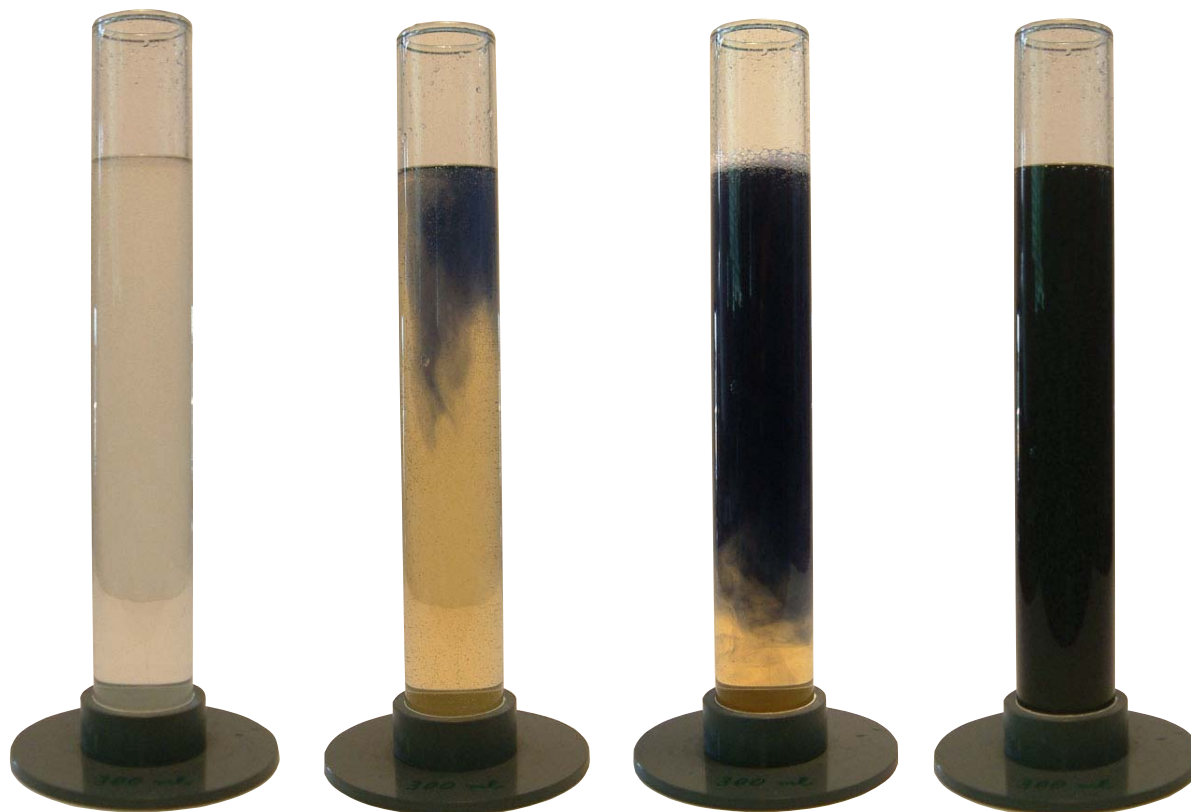


Abb. 10 Die Iod-Uhr.

Die Triebkraft der Reaktion entstammt im Wesentlichen der Bildung von Kohlendioxid aus Malonsäure und der Reduktion des Bromats. Für eine detaillierte Beschreibung siehe z. B. in [12, 13].

Der Mechanismus des „Quecksilberherzes“ beinhaltet einen elektrochemischen Rückkopplungsschritt. Die Verformung des Quecksilbertropfens (Abbildung 12) basiert auf der Verringerung der Oberflächenspannung eines Metalls bei elektrischer Aufladung der Oberfläche (Elektrokapillarität). Durch die Reduktion von Chromat lädt sich der Quecksilbertropfen etwas positiv auf, und die sinkende Oberflächenspannung führt zu einer Abflachung des Tropfens. Dabei berührt der flache Tropfen den seitlich angebrachten Eisendraht. Dieser ist aufgrund der stattfindenden Eisenauflösung negativ aufgeladen, und der Kurzschluss verringert die Ladung des Tropfens – die Oberflächenspannung steigt wieder, der Tropfen zieht sich zusammen, und der mechanische Kontakt zum Eisen reißt. Das Spiel beginnt von vorn, und eine periodische Bewegung entsteht.

Alle drei Experimente belegen, dass es die Kopplung von mehreren elementaren Reaktionen erlaubt, einzelne Reaktionen auch gegen ihre eigentliche Richtung zu zwingen – sofern das Gesamtsystem aus globaler Sicht dem Gleichgewicht zustrebt.

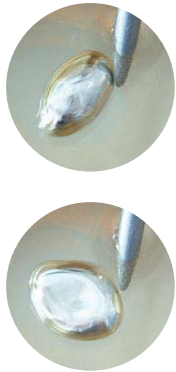


Abb. 12 Das Quecksilberherz (oben) und der zugrundeliegende Mechanismus (unten).

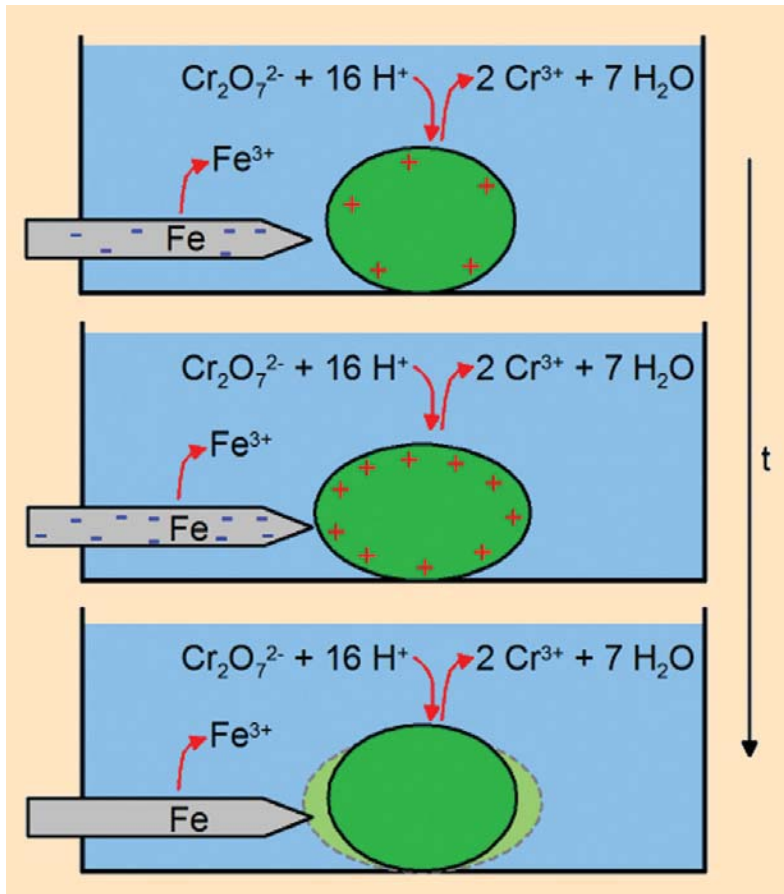


Abb. 11 Räumliche Musterbildung.

Der menschliche Organismus als biologische Nichtgleichgewichtsstruktur und Entropiequelle

Bei großzügiger Betrachtung können die chemischen Oszillationen als Modelle für die Entstehung biochemischer und biologischer Nichtgleichgewichtsstrukturen angesehen werden. Während die Beschreibung der beobachteten chemischen Oszillationen in einfachen Fällen jedoch mit wenigen Dutzend gekoppelter Reaktionen gelingt, ist die Beschreibung biologischer Zyklen erheblich aufwändiger. Es ist daher auch nicht einfach, passende Experimente zur Veranschaulichung der Nichtgleichgewichtsthermodynamik biologischer Systeme zu demonstrieren. Die zugrunde liegenden molekularen Mechanismen sind komplex, und im Rahmen einer populärwissenschaftlichen Vorlesung ist eine extrem starke Simplifizierung und Verkürzung notwendig. Wir haben uns daher entschlossen, den Herzschlag als wohl wichtigstes Symptom des zyklischen Betriebs unseres Körpers in einem einfachen EKG-Versuch (Abbildung 13) zu erfassen und nur sehr grobe mechanistische Vorstellungen darzulegen (Abbildung 14). Die notwendige Wärmeabgabe des Körpers während des „Nichtgleichgewicht-Betriebs“ wird mit einer Infrarotkamera nachgewiesen.

Die Entwicklung von Messmethoden und Theorie der Elektrokardiographie (EKG) geht in erster Linie auf Wilhelm Einthoven (1860 – 1927; Nobelpreis für Medizin 1924 für seine Entdeckung des Mechanismus des Elektrokardiogramms) zurück. Die heute übliche Elektrodenanordnung am Körper wurde von Einthoven erst allmählich optimiert. Die Elektroden werden leitend mit der Hautoberfläche verbunden. Hierzu wird in der Praxis häufig ein elektrisch leitendes Gel benutzt. Das Messprinzip beruht auf der elektrischen Fortpflanzung der an den bewegten Herzmuskeln

auftretenden lokalen Potentialdifferenzen durch den elektrisch leitenden Körper.

Gemessen wird die an der Körperoberfläche entstehende elektrische Potentialdifferenz im Sinne einer EMK (elektromotorische Kraft). Diese Potentialdifferenz beträgt lediglich bis zu 2 mV, so dass eine gute Signalverstärkung notwendig ist.

Die Potentialdifferenz entsteht durch den Unterschied des Ruhezustandes und des erregten Zustandes der Mus-

kelzellen. Der Zyklus aus Ruhezustand und erregtem Zustand eines Muskels kann als oszillierender Dipol dargestellt werden.

Die Summe der sehr großen Anzahl an Einzeldipolen ergibt nach außen hin messbare Potentialdifferenzen eines „Multipols“, die an jedem Punkt des Körpers eine andere Ausprägung haben. Einthoven stellte entsprechend fest, dass durch unterschiedliche Anordnung der Elektroden am Körper unterschiedlich große Potentialdifferenzen gemes-

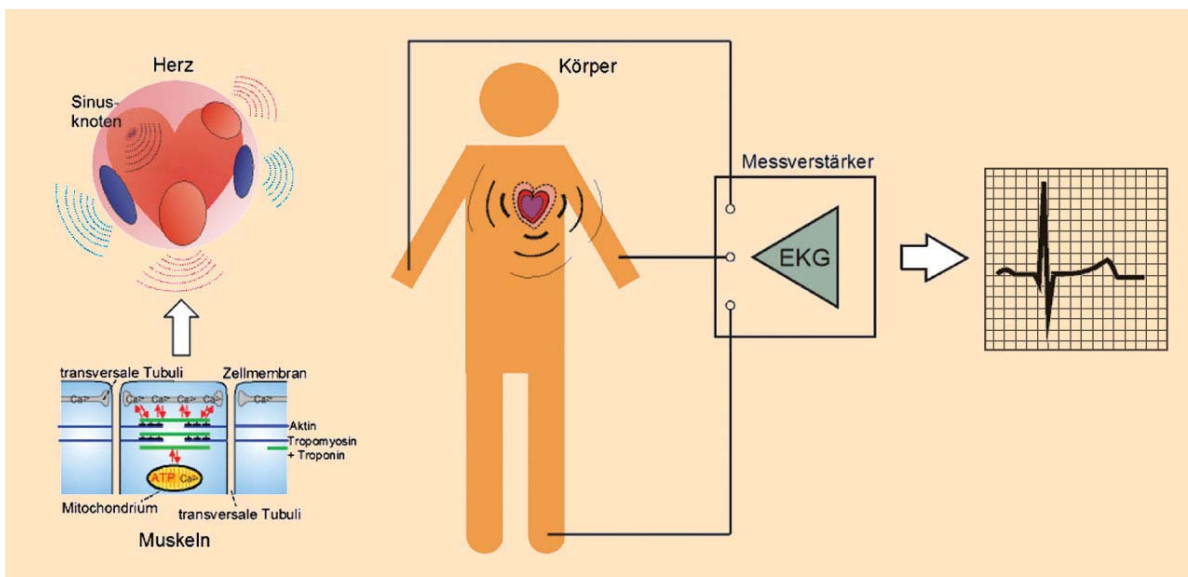


Abb. 13 Aufnahme eines EKG während der Vorlesung (unten) und die schematische Versuchsanordnung.

sen werden können. Er führte die drei Standard-Ableitungen ein (Vorzeichen gibt elektrische Polarität an):

1. Ableitung: linker Arm (+) rechter Arm (-)
2. Ableitung: rechter Arm (-) linkes Bein (+)
3. Ableitung: linkes Bein (+) linker Arm (-)

Die Messung der Potentialdifferenzen wird im Elektrokardiogramm als Funktion der Zeit graphisch dargestellt. Die einzelnen Signale können definierten Erregungszuständen des Herzens zugeordnet werden, und Fehler der „muskulären Maschinerie“ werden erkennbar.

Die Verknüpfung von EKG und Muskelbewegung ist ein Teil der Interpretation des Experiments. Die Verbindung von Energiewandlung und Muskelbewegung ist ein zweiter komplizierter Teil: Eine Muskelfaser entspricht einer Zelle, wobei jede dieser Zellen einen elementaren Dipol darstellen kann. Die Zellen sind im Wesentlichen mit Kaliumionen gefüllt, während Natriumionen in der umgebenden Flüssigkeit vorhanden sind. Die Dipoleigenschaft der Zelle ist durch ein nach außen hin gerichtetes Kaliumionenkonzentrationsgefälle charakterisiert. Die Kaliumionen reichern sich an der Zelloberfläche an, damit ist die Zelloberfläche positiv geladen. Die entgegengesetzte Wanderung von Natriumionen findet im Ruhezustand der Zelle praktisch nicht statt. Im Erregungszustand, der durch den Sinusknoten im Herzen ausgelöst wird, wird die Zellmembran für die Natriumionen durchlässig; sie wandern in die Zelle hinein, während der nach außen gerichtete Kaliumionenstrom zur Ruhe kommt. Damit ist eine Umkehrung der Polarisation des Dipols eingetreten. Bei der Erregungsrückbildung (Repolarisation) wird der ursprüngliche Zustand der Zellpolarisation wieder hergestellt.

Die Bewegung eines Muskels beruht letzten Endes auf der Verformung von polymeren Biomolekülen – den Myosinen – unter dem Einfluss membrangesteuerter Io-

nenkonzentrationen. Die Steuerung dieser Membranprozesse benötigt natürlich den Einsatz von ATP. Letztlich wird die Umwandlung von chemischer Energie (Freier Enthalpie) in Arbeit im lebenden Organismus direkt durch molekulare chemische Prozesse ohne den Umweg über aufwändige mechanische Kreisprozesse erreicht. Entsprechend ist der Wirkungsgrad dieser molekularen Maschinen höher. Dass wir dennoch nicht den 2. Hauptsatz verletzen, erkennen wir daran, dass unser Körper beständig große Mengen Wärme an die Umgebung abgibt.

Wichtig ist die übergeordnete Betrachtung dieses Experiments: Zahlreiche molekulare Regel- und Reaktionszyklen sind notwendig, um das Herz als mechanische Blutpumpe zu betreiben. Der Motor funktioniert „elektromechanisch“: Elastische Biopolymere verformen sich unter dem Einfluss variabler Ionenkonzentrationen, die über Membranpotentiale gesteuert werden. Alle Prozesse verbrauchen ATP, dessen Abbau die notwendige Freie Enthalpie bereitstellt und neben der mechanischen Arbeit vor allem Wärme produziert, die an die Umwelt abgegeben wird.

Die Darstellung der Wärmeabgabe des Körpers bildet den Abschluss unserer Experimentalvorlesung. Mit Hilfe einer räumlich und zeitlich auflösenden Infrarotkamera kann ein Bild der Oberflächentemperatur unseres Körpers erzeugt werden (s. Abbildung 1, Wärmebild von zwei der vier Autoren). Dieses Bild belegt, dass die chemischen Prozesse in unserem Körper – wie alle freiwillig ablaufenden Prozesse – zur Freisetzung von Wärme führen. Der lebende Organismus lässt sich mit den gleichen Gesetzmäßigkeiten beschreiben wie die Funktion einer Dampfmaschine – sein Mechanismus ist aber um ein Vielfaches eleganter und gleichzeitig komplexer.

Fazit

Das Verständnis der Triebkräfte chemischer und biochemischer Prozesse ist aus zwei Gründen von fundamentaler Bedeutung: Zum einen sind alle Prozesse immer mit dem Umsatz von Energie verbunden. Eine sichere Steuerung chemischer Prozesse kann nur gelingen, wenn diese Umsätze bekannt und verstanden sind. Dies gilt sowohl im makro-

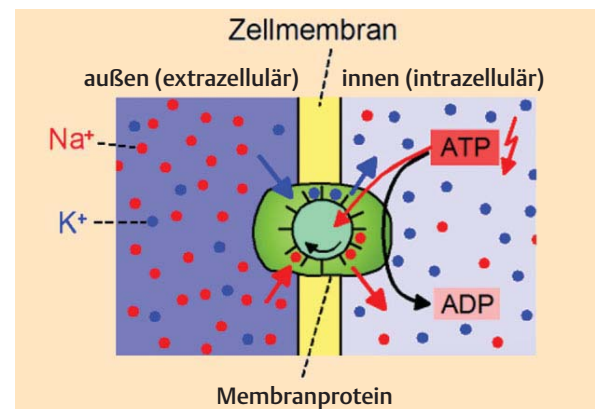
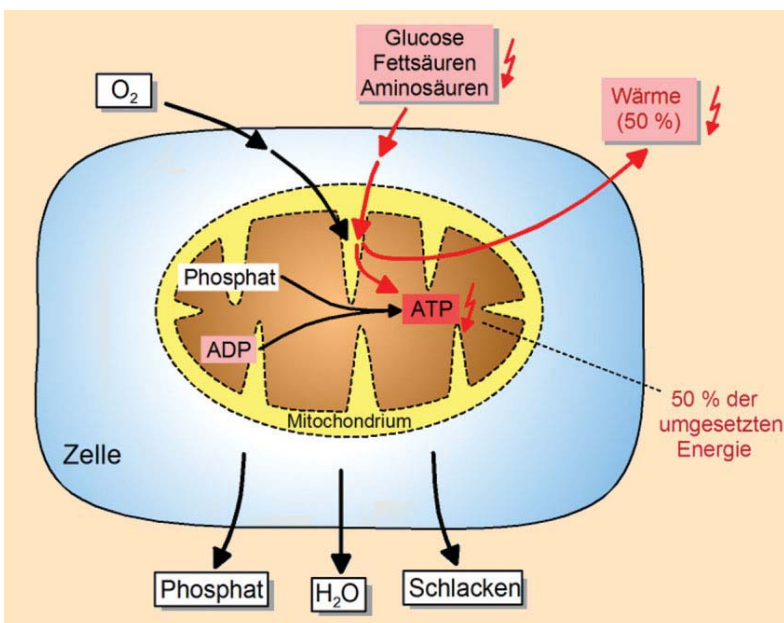


Abb. 14 **Energiewandlung im menschlichen Körper.**

skopischen Bereich, wo die Wärmebilanz einer technisch genutzten Reaktion für die Dimensionierung eines Reaktors entscheidend ist, als auch im mikroskopischen Bereich, wo die Kenntnis der Anregungsenergie einer einzelnen Bindung in die gezielte photochemische Aktivierung einer Reaktion umgesetzt werden kann.

Zum anderen nutzen wir gezielt chemische Energie zur Erzeugung von Arbeit. In riesigem Umfang geschieht dies heute in Kraftwerken bei der Verfeuerung fossiler Brennstoffe. In erheblichem Umfang nutzen wir chemische Energie jedoch auch in elektrochemischen Systemen, d. h. in Batterien oder Brennstoffzellen. Der höhere Wirkungsgrad und die Miniaturisierbarkeit machen elektrochemische Energieversorgungen interessant für die „mobile“ Gesellschaft.

Abgesehen von diesen praktischen Aspekten ordnet sich die Frage nach den chemischen Triebkräften ein in die umfassendere Beschäftigung mit den Kräften und Mechanismen, die in der Natur wirken. Chemische Triebkräfte beruhen letztlich auf den verschiedenen starken Wechselwirkungen elektrisch geladener Teilchen (Atomkernen und Elektronen) in unterschiedlichen geometrischen Anordnungen. Sie stellen eine unserer Wahrnehmung gut zugängliche Ebene der in der Natur wirkenden Kräfte dar.

Zusammenfassung

Was hat eine chemische Verbrennung mit dem Herzschlag zu tun? Diese Frage wird im Rahmen einer physikalisch-chemischen Experimentalvorlesung beantwortet. Dabei fügen sich scheinbar weit voneinander entfernte Phänomene in ein klar strukturiertes Bild. Es wird deutlich, dass der menschliche Körper aus thermodynamischer Sicht eine biologische „Wärmekraftmaschine“ ist, deren Wirkungsgrad höher ist als der Wirkungsgrad mechanischer Wärmekraftmaschinen („Dampfmaschinen“).

Summary

Is there a link between a simple chemical oxidation and the heart beat? The answer is given in a lecture in physical chemistry on energy and energy conversion. Starting with a historical review from the early times of the phlogiston theory until the modern times and the role of ATP in biological systems, we emphasize the role on energy and entropy for the understanding of chemical and biochemical processes. Experimental examples begin with chemical oxidations, continue with different exergonic processes, include mechanical and electrochemical energy conversion and end with nonlinear oscillatory systems.

Dank

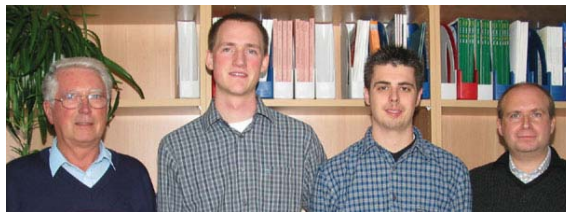
Die Autoren bedanken sich herzlich bei Prof. Dr. Wolfgang Grünbein (Fa. Clariant, Frankfurt) für finanzielle Unterstützung und bei Anton Hillenbrand (FH Gießen-Friedberg) für die Hilfe bei der Aufnahme von Wärmebildern. Herzlicher Dank gilt auch Dr. Ewald Bahner, Timo Best, Dr. Bjoern Luerßen, Andreas Peters, Kvetoslava Pica, Holger Reins-

hagen, Edgar Reitz, Alicia Robledo, Dr. Marcus Rohnke, Harald Weigand und Dr. Hans von Zerßen für die Mithilfe bei der praktischen Vorbereitung.

Literatur

- [1] J. v. Liebig, *Chemische Briefe*, Heidelberg 1844, 6. Aufl. Leipzig 1878; Die „Chemischen Briefe“ können auf den Internet-Seiten des Liebig-Museums in Gießen eingesehen werden (<http://www.liebig-museum.de>).
- [2] J. W. Gibbs, *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, Longmans, Green, New York 1906.
- [3] D. Kondepudi und I. Prigogine, *Modern Thermodynamics*, Wiley 1998.
- [4] F. R. Kreißl und O. Krätz; *Feuer und Flamme, Schall und Rauch*, Wiley-VCH, Weinheim 1999.
- [5] I. Barin und O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer, Berlin; Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1973.
- [6] K. Kordesch und G. Simader, *Fuel Cells and their Applications*, VCH, Weinheim 1996.
- [7] s. Lehrbücher der Physikalischen Chemie.
- [8] R. J. Field und F. W. Schneider, *Chem. unserer Zeit* 1988, 22, 174.
- [9] Th. Briggs und W. C. Rauscher, *J. Chem. Educ.* 1973, 50, 496.
- [10] B. P. Belousov, *Zeitschrift Ref. Radiats. Med.* 1958, S. 145, Medgiz, Moskau 1959.
- [11] A. M. Zhabotinsky, *Nature* 1970, 225, 535.
- [12] R. J. Field, *Chem. unserer Zeit* 1973, 7, 171.
- [13] F. W. Schneider und A. F. Münster, *Nichtlineare Dynamik in der Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 1996.
- [14] G. Th. Fechner, *Journal für Chemie und Physik* 1828, 53, 29.
- [15] s. Lehrbücher zur Physiologie, z. B. M. Steinhausen, *Medizinische Physiologie*, 4. Auflage, Gustav Fischer Verlag Stuttgart 1996, S. 37 – 41.

Die Autoren



Die Autoren (stehend von links): Albert Seibert, Jan Philipp Hofmann, Hartmut Schwertfeger, Jürgen Janek.

Jürgen Janek, 1964 in Bückeburg geboren, studierte Chemie an der Universität Hannover, promovierte bei Prof. Hermann Schmalzried am Institut für Physikalische Chemie und habilitierte sich 1997 in Physikalischer Chemie. Er ist seit 1999 Professor für Physikalische Chemie an der Justus-Liebig-Universität Gießen und Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts. Seine fachlichen Interessen liegen auf dem Gebiet der Festkörperthermodynamik und -elektrochemie, der Transportprozesse in ionenleitenden Festkörpern und der Plasma-chemie.

Albert Seibert, 1939 in Oberhombach geboren, studierte Chemie an den Universitäten Mainz und Gießen und promovierte bei Prof. Kurt Neumann am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen. Er ist langjähriger Leiter des Physikalisch-Chemischen Praktikums.

Jan Philipp Hofmann, 1982 in Weilburg geboren, studiert Chemie an der Justus-Liebig-Universität Gießen.

Hartmut Schwertfeger, 1979 in Lahn-Gießen geboren, studiert Chemie an der Justus-Liebig-Universität Gießen

Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. Jürgen Janek, Physikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen, E-Mail: juergen.janek@phys.chemie.uni-giessen.de www.uni-giessen.de/pci