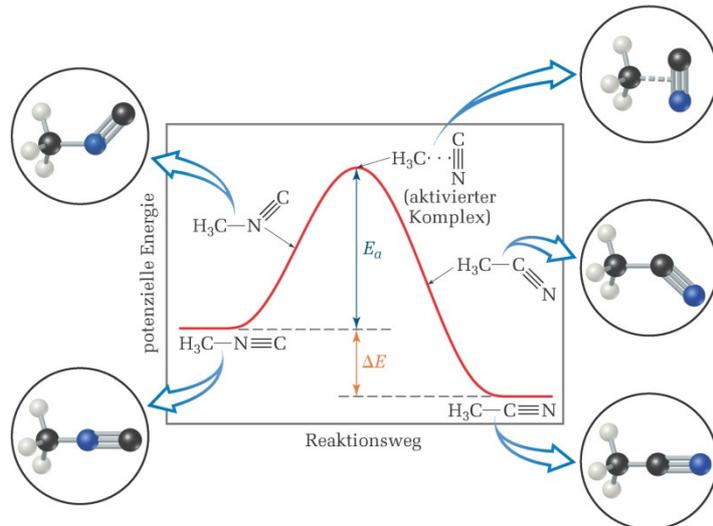




Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen¹ sowie Thermodynamik

Diese Lerneinheit wird folgende Begriffe klären:

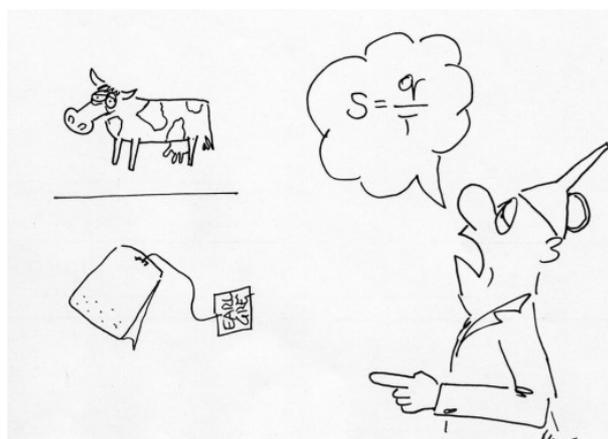
Wann reagieren Teilchen überhaupt miteinander, was ist die Reaktionsgeschwindigkeit, RGT-Regel, was ist ein chemisches Gleichgewicht, sind Reaktionen umkehrbar, was ist das Massenwirkungsgesetz, wie kann das chemische Gleichgewicht beeinflusst werden, wie funktionieren Katalysatoren, was heisst eigentlich der Begriff Reaktionsweg, und vieles mehr.



Die Thermodynamik, die auch als Wärmelehre bezeichnet wird, ist ein Teilgebiet der klassischen Physik. Sie entstand im Verlauf des 19. Sie ist die Lehre der Energie, ihrer Erscheinungsform und Fähigkeit, Arbeit zu verrichten. Sie erweist sich als vielseitig anwendbar in der Chemie, Biologie und Technik. Mit ihrer Hilfe kann man zum Beispiel erklären, warum bestimmte chemische Reaktionen spontan ablaufen und andere nicht.



2



¹ Quellen: Pearson; Chemie, die zentrale Wissenschaft, 10. Auflage

² Bild: <http://www.access.rwth-aachen.de/WTL/>



5 Chemische Reaktionen

Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen ist sehr unterschiedlich. Zwischen einer Explosion von Sprengstoffen und dem Überziehen von Kupferrohren mit grüner Patina liegen Welten. Im Nachfolgenden soll versucht werden, die verschiedenen Geschwindigkeiten freiwillig ablaufender chemischer Reaktionen zu erklären.

Allgemein: $A + B \rightarrow C$, Bsp. $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$

5.1 Faktoren, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen

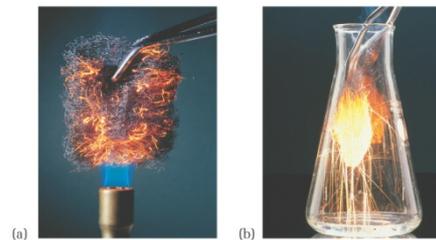
Bevor wir uns die quantitativen Aspekte der chemischen Kinetik ansehen und lernen, wollen wir die Schlüsselfaktoren untersuchen, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. **Weil es bei Reaktionen um das Lösen und Bilden von Bindungen geht**, hängt die Geschwindigkeit, mit der dies geschieht, von der Art der Reaktanten ab. Es gibt vier Faktoren, mit denen wir die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen können:

Der Aggregatzustand der Reaktanten

Reaktanten müssen zusammenkommen, um zu reagieren. Je öfter Moleküle gegeneinander stossen, desto schneller reagieren sie. Wenn sich Reaktanten in unterschiedlichen Phasen befinden, wenn z.B. einer ein Gas und der andere ein Festkörper ist, ist die Reaktion auf ihre Grenzfläche beschränkt. Damit laufen Reaktionen, an denen Festkörper beteiligt sind, schneller ab, wenn die Oberfläche des Festkörpers vergrößert wird. Ein Medikament in Form einer Tablette löst sich zum Beispiel im Magen auf und geht langsamer in die Blutbahn als das gleiche Medikament in Form eines feinen Pulvers.

Die Konzentration der Reaktanten

Die meisten chemischen Reaktionen laufen schneller ab, wenn die Konzentration eines oder mehrerer der Reaktanten erhöht wird. Grund: mit steigender Konzentration nimmt die Häufigkeit, mit der die Reaktantenmoleküle aufeinander stossen, zu, und führt zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten. Bsp.: Stahlwolle in Luft resp. 100% O_2 verbrennen.



Die Temperatur, bei der die Reaktion stattfindet

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion steigt, wenn die Temperatur steigt. Die Erhöhung der Temperatur erhöht die kinetische Energie der Moleküle. Wenn sich Moleküle schneller bewegen, stossen sie häufiger zusammen und auch mit höherer Energie, so dass erhöhte Reaktionsgeschwindigkeiten entstehen. Gegenbeispiel: Kühlschrank. Reaktions-Geschwindigkeits Regel (RGT Regel): Eine Temperaturerhöhung um $10^\circ C$ bewirkt eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit. Beispiel: Reaktionsmischung von $20^\circ C$ auf $100^\circ C$ erhitzen. Wie vielfache Reaktionsgeschwindigkeit?

Die Anwesenheit eines Katalysators

Katalysatoren sind Stoffe, die Reaktionsgeschwindigkeiten erhöhen, ohne selbst verbraucht zu werden. Sie beeinflussen die Weise der Zusammenstöße (den Mechanismus), die zu einer Reaktion führen. Katalysatoren spielen in unserem Leben eine entscheidende Rolle.

Zerteilungsgrad

Weshalb werden Kaffeebohnen vor dem Aufbrühen gemahlen? Wieso wird Holz vor dem Verbrennen im Ofen gespalten? Beispiel einer Staubexplosion!

Bei heterogenen Reaktionen (gasförmiger Stoff reagiert mit Feststoff) spielt der Zerteilungsgrad eine wesentliche Rolle. Grund:





5.2 Reaktionsgeschwindigkeit

Jede chemische Reaktion verläuft mit einer für sie typischen, von äusseren Bedingungen abhängigen Reaktionsgeschwindigkeit. Schnelle Reaktionen (z.B. zwischen Ionen) verlaufen in 10^{-10} s, geologische Prozesse dagegen sind auch in Jahren nicht vollständig.

Allgemein: Die *Geschwindigkeit* eines Ereignisses ist als die *Änderung* definiert, die in einem bestimmten Zeitintervall stattfindet. Somit kann die Reaktionsgeschwindigkeit folgendermassen definiert werden:

Reaktionsgeschwindigkeit: Änderung der Konzentration von Reaktanten oder Produkte pro Zeiteinheit.

Einheit: Molarität pro Sekunde (M/s).

Konvention: Geschwindigkeiten werden **immer** als positive Grösse ausgedrückt.

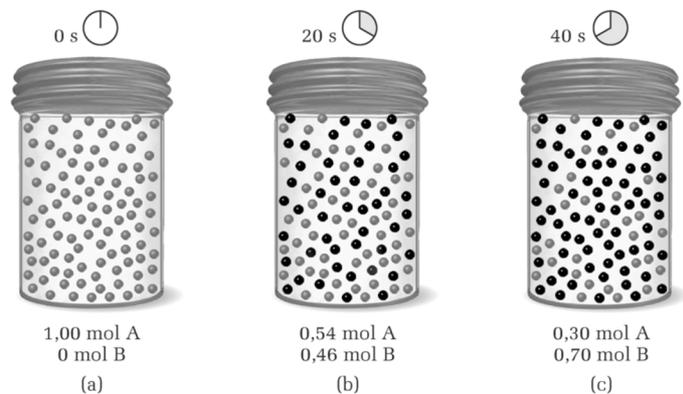
Beispiel:

Zeitlicher Verlauf einer hypothetischen Reaktion $A \rightarrow B$. Jede graue Kugel stellt 0,01 mol A dar, jede schwarze Kugel stellt 0,01 mol B dar und das Gefäss hat ein Volumen von 1,00 l.

(a) Zum Zeitpunkt Null enthält das Gefäss 1,00 mol A (100 graue Kugeln) und 0 mol B (keine schwarze Kugeln).

(b) Nach 20 s enthält das Gefäss 0,54 mol A und 0,46 mol B.

(c) Nach 40 s enthält das Gefäss 0,30 mol A und 0,70 mol B.

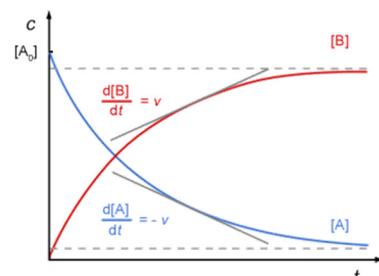


Durchschnittliche Geschwindigkeit der **Bildung** von B:

Durchschnittliche Geschwindigkeit des **Verbrauchs** von A:

Hinweis: Weil $[A]$ über die Zeit abnimmt, ist $\Delta[A]$ eine negative Zahl. Wir brauchen ein Minuszeichen, um das negative $\Delta[A]$ in eine positive Geschwindigkeit umzuwandeln.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich also! Nebenstehende Abbildung zeigt dies deutlich. Ob die Konzentration von A gegen Null geht, lassen wir an dieser Stelle offen.

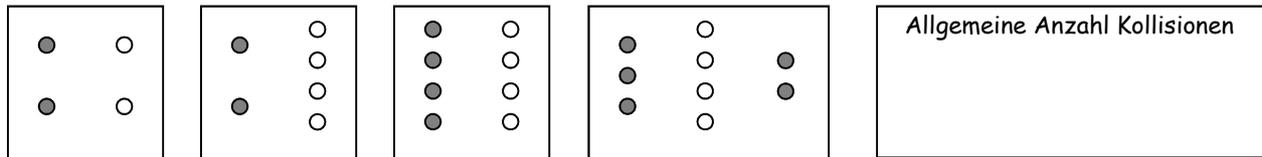




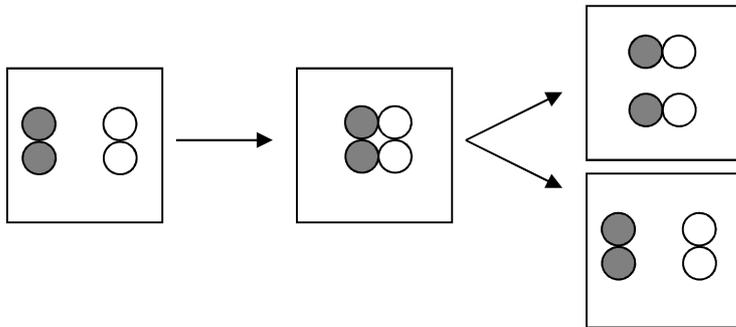
5.3 Kollisionstheorie

Mit Hilfe der Kollisionstheorie lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit anschaulich erklären.

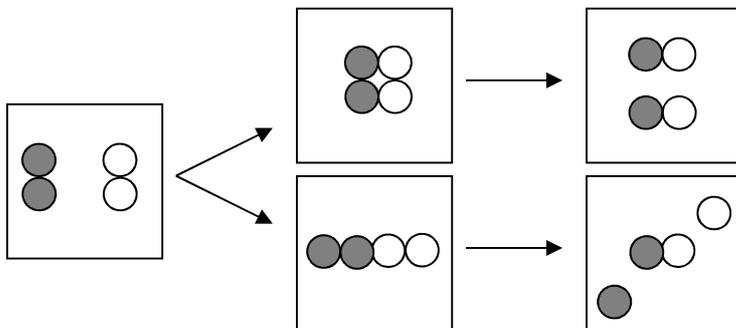
- Teilchen werden als starre Körper angesehen, die sich bewegen.
- Die chemische Reaktion erfolgt durch **Zusammenstöße**. Je mehr Zusammenstöße im gleichen Zeitraum, umso grösser ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Zusammenstöße zwischen gleichen Teilchen führen nicht zu neuen Produkten.



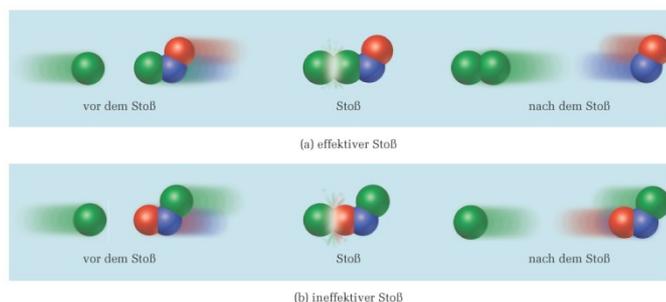
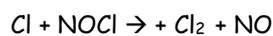
- Damit zwei reaktionsfähige Teilchen miteinander reagieren können, müssen sie eine gewisse **Mindestenergie** mitbringen.



- Die Teilchen müssen eine gewisse räumliche Orientierung zueinander haben.



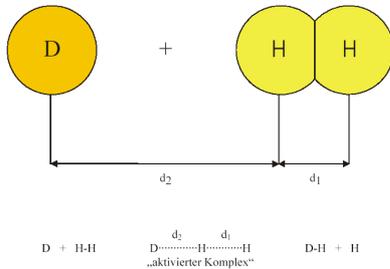
Anschauliches Beispiel für die Reaktion (ohne Berücksichtigung der Aktivierungsenergie)



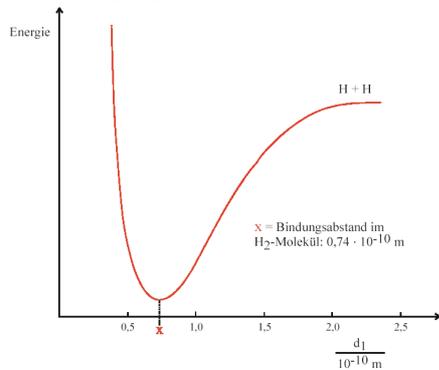


5.3.1 Exkurs Erläuterung des Begriffes „Reaktionsweg“

Wir betrachten eine einfache Austauschreaktion (D = Deuterium-Atom):

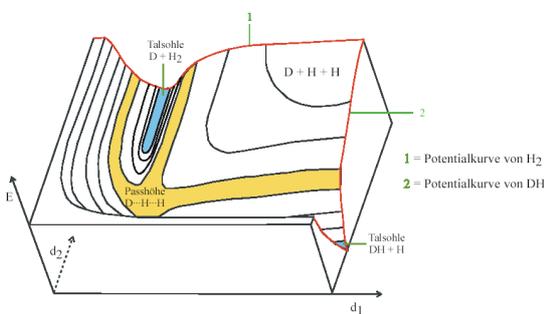


Vorüberlegung an einem einfachen System (Potentialkurve des Moleküls H₂):

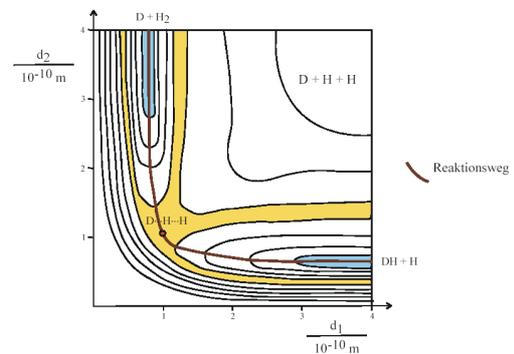


Für das Dreiersystem $D \cdots H \cdots H$ lässt sich für jedes Wertepaar $d_1; d_2$ die Energie berechnen. (Zum Lösen von Bindungen wird Energie benötigt, beim Knüpfen von Bindungen wird Energie frei.)

Potentialgebirge (Energiegebirge):



Blick von oben (Schichtliniendiagramm):



Bei einer exothermen Reaktion wird eine tiefer gelegene, bei einer endothermen Reaktion eine höher gelegene Talsohle am Ende des Reaktionsweges erreicht.

Und wie sieht die ganze Sache als zweidimensionale Graphik aus, y-Achse Energie und x-Achse als Reaktionsweg? Wo ist die Aktivierungsenergie? Wie sähe die Reaktion in Gegenwart eines Katalysators aus?

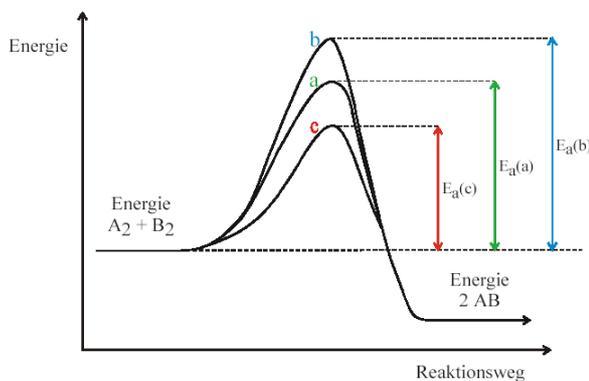
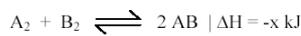


5.3.2 Katalysatoren

Viele chemische Reaktionen verlaufen trotz grosser Phasengrenzfläche und hoher Konzentration der beteiligten Stoffe und trotz hoher Temperatur immer noch so langsam, dass sie praktisch bedeutungslos sind. Durch die Anwendung von Katalysatoren kann in solchen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht werden.

Ein Katalysator [katalyein, gr. = losbinden, aufheben] ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion beeinflusst, ohne im Endergebnis selbst dabei verbraucht zu werden. Edukt und Produkt der Reaktion sind identisch mit und ohne Katalysator!

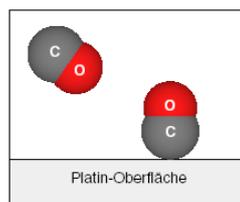
Energiediagramme:



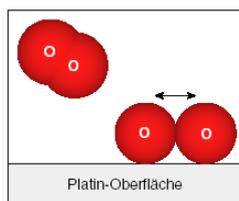
- a) nicht katalysierte exotherme Reaktion
- b) Anwendung eines negativen Katalysators (Inhibitors)
- c) Anwendung eines positiven Katalysators

Die Wirkung von Katalysatoren kann häufig durch minimale Mengen von Katalysatorgiften aufgehoben werden (Katalysatorgift, vgl. Blei und Autokatalysator).

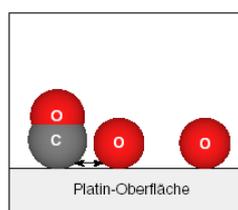
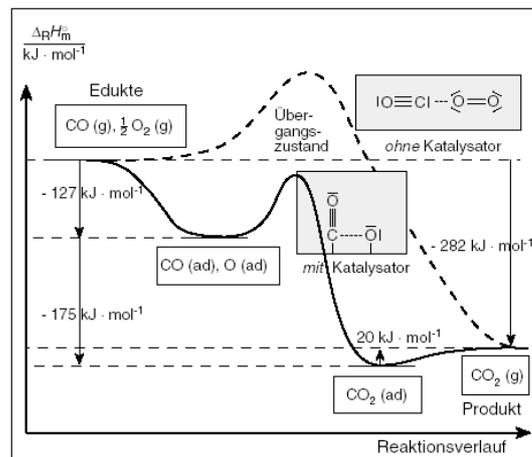
5.3.3 Beispiel Autokatalysator



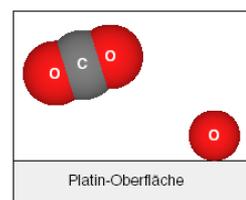
Adsorption von Kohlenstoffmonoxid: $\Delta_{ad}H_m^0 = 0$



Adsorption und Dissoziation von Sauerstoff:
 $\Delta_{ad}H_m^0(O) = -376 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta_d H_m^0(O=O) = 498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



Reaktion zum Kohlenstoffdioxid:
 $E_A = 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



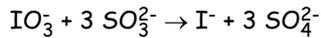
Desorption zum Kohlenstoffdioxid:
 $\Delta_{des}H_m^0 = 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



5.4 Das Chemische Gleichgewicht

5.4.1 Umkehrbare Reaktionen

Die Schreibweise von chemischen Gleichungen, die bis hierher genutzt worden ist, legt den Schluss nahe, dass bei einem Zusammenstoß von Teilchen (Edukte) ein neuer Stoff (Produkte) gebildet wird:



Experimentelle Beobachtungen zeigen aber, dass bei vielen chemischen Reaktionen nicht nur Produkte aus den Edukten gebildet werden, sondern dass die Produkte wieder in Edukte zerfallen können: bei der Mischung von Iodat- und Sulfit-Ionen entstehen Iodid- und Sulfationen (siehe oben), aber auch bei einer Mischung von Iodid- und Sulfat-Ionen entstehen Iodat- und Sulfit-Ionen.

Chemische Reaktionen verlaufen nicht nur in eine Richtung, sie sind umkehrbar!

Bei einem solchen umkehrbaren Vorgang werden zwei Reaktionspfeile gezeichnet, einer für die Hin- und einer für die Rückreaktion

Statisches und dynamisches Gleichgewicht.

Es werden statische und dynamische Gleichgewichte unterschieden. Das klassische statische Gleichgewicht liegt bei einer Balkenwaage vor. Zwischen Schalen findet kein Austausch von Teilchen statt.



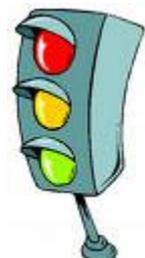
den



Säure-Base-Indikator

Exkurs: Oszillierende Reaktionen³

Eine Oszillation kann auftreten, so lange die Haupt-Reaktion, die freiwillig abläuft und das ganze System "antreibt", sich weit ausserhalb des Gleichgewichtes befindet. Weiterhin sind mehrere gekoppelte Reaktionen nötig, wobei diese unterschiedliche Kopplungs-Konstanten besitzen. Man kann dies vergleichen mit einer Standuhr: Die Gewichte (= Gesamtreaktion) treiben die Uhr (das System) an, der Pendel schwingt zwischen zwei Zuständen. Den gekoppelten Reaktionen entspricht in diesem Modell das Wechselspiel aus kinetischer und potentieller Energie



Die Gesamtreaktion ist bei der **Belousov-Zhabotinsky-Reaktion** eine Bromierung der Malonsäure:



³ <http://www.chemie.uni-ulm.de/experiment/edm0598.html>



5.4.3 Das Iod-Wasserstoff-Gleichgewicht

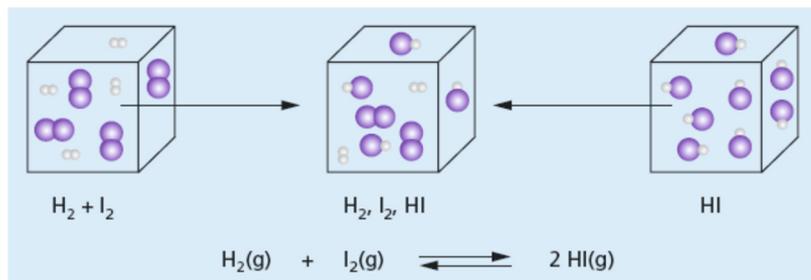
Die Gleichgewichtsreaktion



wurde bereits 1894 von Max Bodenstein, einem deutschen Chemiker, untersucht. Er brachte in einen 1-Liter-Kolben je 1 mol Iod und 1 mol Wasserstoff und erhitzte diesen auf 490°C. Nach einiger Zeit findet man im Kolben die folgende Zusammensetzung:

- 0,228 mol/l Wasserstoff
- 0,228 mol/l Iod und
- 1,544 mol/l Iodwasserstoff.

Dieses Konzentrationsverhältnis ändert sich nicht mehr, es bleibt konstant. Untersuchungen zeigten, dass es dabei nicht von Bedeutung ist ob man von jeweils 1 mol Iod und Wasserstoff oder 2 mol Iodwasserstoff ausgeht. Formal gesehen:



In diesen Versuch kann man den Transport von Messzylinder A nach B als Hinreaktion und den Transport von B nach A als Rückreaktion betrachten. Bei dem Iod-Wasserstoff-Gleichgewicht ist die Hinreaktion



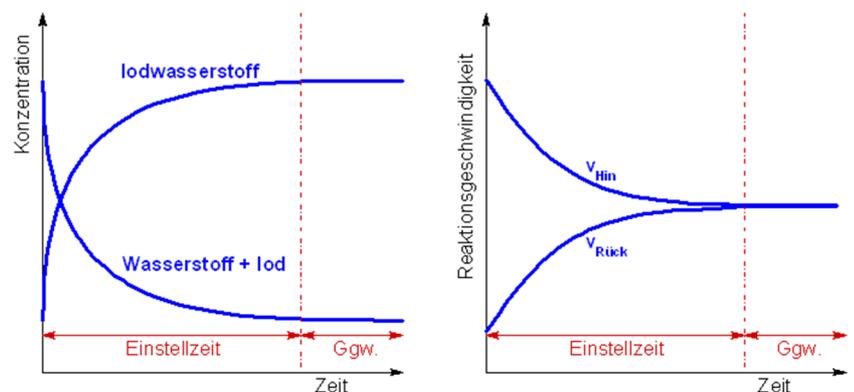
und die Rückreaktion



Der Doppelpfeil in den Gleichgewichtsreaktionen sagt uns, dass Hinreaktion und Rückreaktion gleichzeitig stattfinden. Dabei verringert sich zunächst die Anzahl der Eduktmoleküle. Wasserstoff- und Iodmoleküle stoßen aneinander und bilden Iodwasserstoffmoleküle. Demzufolge erhöht sich die Anzahl der Iodwasserstoffmoleküle. Durch die Erniedrigung der Anzahl der Eduktmoleküle sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion.

Beim Zusammenprall von Iodwasserstoffmolekülen können diese gespalten werden, die Rückreaktion findet statt, wobei die Geschwindigkeit der Rückreaktion mit steigender Anzahl der Eduktmoleküle ansteigt.

An einem bestimmten Punkt ist die Anzahl der sich bildenden und der zerfallenden Iodwasserstoffmoleküle gleich und die Konzentration der Edukte und der Produkte bleibt konstant.



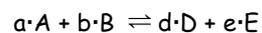
Die Geschwindigkeit der Hinreaktion ist gleich der Geschwindigkeit der Rückreaktion. Jetzt spricht man von einem chemischen Gleichgewicht.



Auf unser konkretes Beispiel Iod-Wasserstoff-Gleichgewicht heisst dies:

5.4.4 Massenwirkungsgesetz (MWG)

Umkehrbare chemische Reaktionen lassen sich mathematisch relativ einfach beschreiben. Betrachtet sei die Reaktion:



Das Massenwirkungsgesetz lautet dann:

Dieser Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K wird als Massenwirkungsgesetz (MWG) bezeichnet. Das MWG gilt für alle homogenen chemischen Gleichgewichte. Der Name stammt von der alten Bezeichnung für Stoffmengenkonzentration: "aktive Masse". Das MWG wurde 1867 von den Norwegern *Guldberg* und *Waage* formuliert.

Welche Aussage kann man aus K ziehen? Was bedeutet die Zahl?

$K > 1$	GG liegt auf der Seite der Produkte üblicherweise auch "rechts"
$0 < K < 1$	GG liegt auf der Seite der Edukte üblicherweise auch "links"
$K = 1$	GG liegt genau in der Mitte (,gefährliche' Aussage)

Beispiel⁴:

Bei der Reaktion von 3 mol Essigsäure mit 3 mol Ethanol bilden sich bei 25°C 2 mol Essigsäureethylester und 2 mol Wasser.

- Wie gross ist die Gleichgewichtskonstante K ?
- Wie gross ist die Ausbeute an Essigsäureethylester?

⁴ DUDEN Paetec, Seite 203



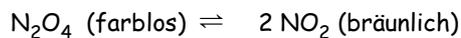
5.5 Die Beeinflussung von Chemischen Gleichgewichten

5.5.1 Einfluss der Temperatur⁵

Der Einfluss der Temperatur auf das Stickstoffmonoxid-Gleichgewicht zeigt eine typische Gleichgewichtsverschiebung. Ein anderes sehr häufig auftretendes Beispiel ist die bei der Erwärmung von "hartem" Wasser auftretende Kalkabscheidung. Auch dies ist eine Gleichgewichtsreaktion. Lässt man das Wasser bei Zimmertemperatur über längere Zeit in einem verschlossenen Gefäß stehen, so passiert gar nichts.

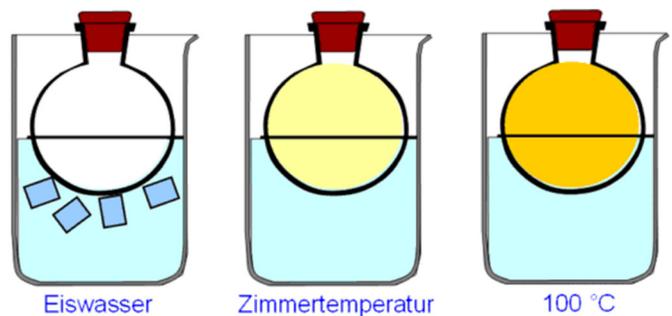
Experiment:

In einem abgeschlossenen Rundkolben befindet sich ein Gasgemisch aus Stickstoffdioxid (NO_2) und Distickstofftetroxid (N_2O_4). Folgende Umwandlung kann beobachtet werden.



Der Rundkolben mit dem Gasgemisch wird in ein Becherglas mit Eiswasser und anschliessend mit heissem Wasser gebracht und die Farbe des Gasgemischs wird beobachtet.

Beobachtung:

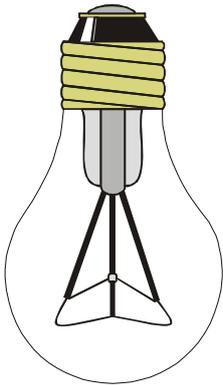


Wird das $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2$ Gleichgewicht einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, so

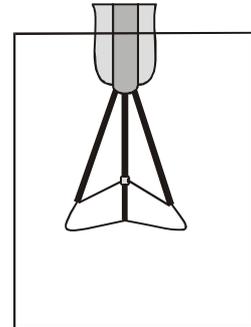
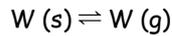
Bei einer Temperaturerniedrigung ...

Eine Temperaturerhöhung begünstigt die endotherme Reaktion, eine Temperaturerniedrigung die exotherme Reaktion.

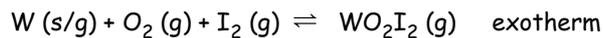
⁵ <http://www.jagemann-net.de/index.php?section=ggw13lk#Statische%20und%20dynamische%20Gleichgewichte>

**Exkurs: Die Chemie der Halogenlampe**

Glühfäden moderner **Glühlampen** bestehen u.a. aus Wolfram. Waren sie einige Zeit in Betrieb, so kann man am Glas eine Schwärzung feststellen, bis die Lampe schliesslich kaputtgeht. Die Schwärzung ist bei einer Temperatur des Glühfadens von ca. 2500 K auf sublimierendes Wolfram zurückzuführen, das an der relativ kalten Glaskugel resublimiert.



Halogenlampen zeigen diese Schwärzung nicht. Sie halten wesentlich länger, obwohl die Temperatur des Glühfadens bei ca. 3000 K liegt, die Lichtausbeute also höher ist. Halogenlampen sind mit etwas Iod (Halogen) und Sauerstoff gefüllt. Zusammen mit dem Wolfram des Glühfadens stellt sich vereinfacht ein Gleichgewicht mit dem gasförmigen(!) Wolframdioxiddiiodid ein:

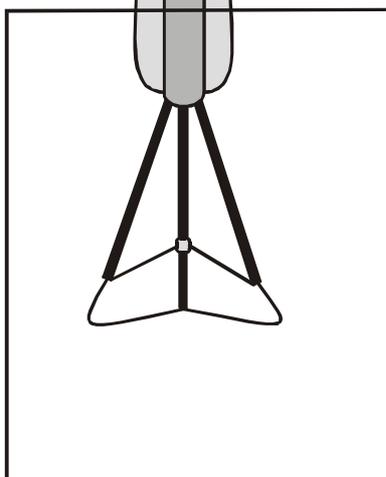


Warum ist am Glaskörper der Halogenlampe keine Schwärzung festzustellen?
Zeichnen die Unterschiede in die Graphik ein.

- Voraussetzung: Glühdraht relativ heiss, Glaskörper relativ kalt
- Arbeite mit dem Einfluss der Temperatur auf Gleichgewichte!
- Zur Erinnerung: Temperaturerhöhung -> endotherme Reaktion bevorzugt
Temperaturerniedrigung -> exotherme Reaktion bevorzugt

	Temperatur (K)	Lichtausbeute (%)	Lebensdauer (h)
Glühlampe	2400	1.4	1200
	2600	2.1	40
	2800	3	2
Halogenlampe	3000	>3	2000

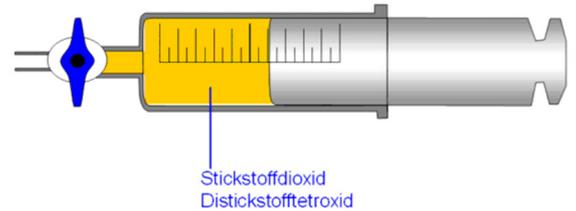
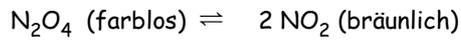
Halogenlampe





5.5.2 Einfluss des Drucks

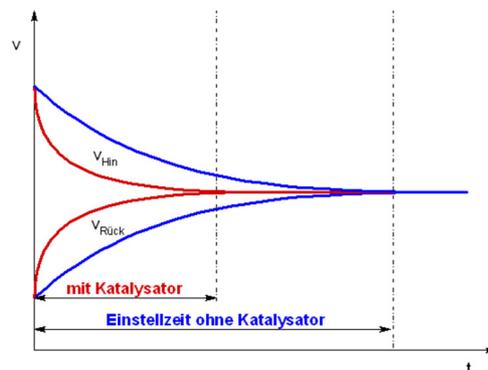
Unterwirft man das $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2$ Gleichgewicht einem erhöhten Druck, dann steigt der N_2O_4 -Anteil. Wieso? Was heisst höherer Druck oder wie kann dies erreicht werden?



Druckänderungen haben **nur** bei Gasen eine beobachtbare Wirkung.
Druckerniedrigung: Begünstigung der Seite mit mehr Gasteilchen.
Druckerhöhung: Begünstigung der Seite mit weniger Gasteilchen.

5.5.3 Einfluss von Katalysatoren

Katalysatoren erhöhen die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion durch die Erniedrigung der Aktivierungsenergie. Hierbei erhöht sich die Geschwindigkeit der Hinreaktion und der Rückreaktion im gleichen Masse. Demnach verändert sich das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten und demnach K_c nicht. Die Lage des chemischen Gleichgewichts bleibt unverändert. Allerdings stellt sich das chemische Gleichgewicht schneller ein.

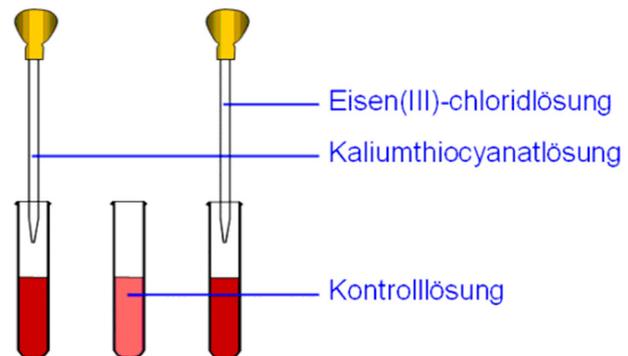




5.5.4 Einfluss der Konzentration

Durchführung:

Zu einer Eisen(III)-chloridlösung wird eine Kaliumthiocyanatlösung gegeben. Die jetzt tiefrote Lösung wird mit Wasser verdünnt, bis die Farbe hellrot ist. Die hellrote Lösung wird auf drei Reagenzgläser verteilt. In das Reagenzglas 1 wird Kaliumthiocyanatlösung und in das Reagenzglas 3 Eisen(III)-chloridlösung getropft. Das Reagenzglas 2 bleibt als Kontrollprobe.



Beobachtung:

Deutung

Wird die Konzentration eines Edukts erhöht, erhöht sich auch die Konzentration der Produkte, weil

Die **Ausbeute** einer Reaktion kann folgendermassen erhöht werden:

- durch die **Erhöhung der Konzentration eines Edukts**
- durch die **Entfernung eines Produkts**

Die Gleichgewichtskonstante K_c ist konzentrationsunabhängig. Erhöht man die Konzentration eines Edukts, muss sich im Gleichgewicht auch die Konzentration der Produkte erhöhen, weil K_c bei gegebener Temperatur und Druck konstant bleibt.



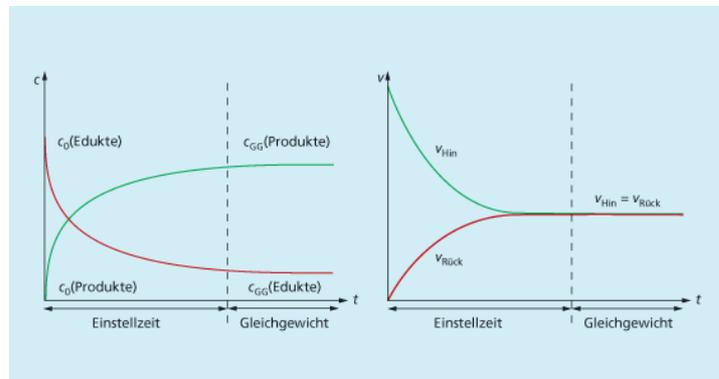
Zusammenfassung chemisches Gleichgewicht

Merkmale:

Eine Gleichgewichtsreaktion ist durch einen unvollständigen Stoffumsatz gekennzeichnet, d.h. Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte liegen nebeneinander vor.

Hin- und Rückreaktion verlaufen mit gleicher Geschwindigkeit.

Das Gleichgewicht ist ein dynamischer Zustand. Obwohl makroskopisch die Konzentrationen der Reaktanten konstant sind, erfolgt im mikroskopischen Bereich ein ständiger Stoffumsatz



Einfluss der Reaktionsbedingungen

Reaktionsbedingungen

Temperatur

Erhöhung

Verringerung

Druck

Erhöhung

Verringerung

Konzentration

Änderung der Konzentration eines oder mehrerer Reaktanten

Auswirkung

begünstigt **endotherme Reaktionen**begünstigt **exotherme Reaktionen**begünstigt **Gasreaktionen**, die unter **Volumenabnahme** verlaufenbegünstigt **Gasreaktionen**, die unter **Volumenzunahme** verlaufen- keine Beeinflussung der Gleichgewichtslage ($K = \text{konstant}$)- Veränderung der **Ausbeute** durch Störung des Gleichgewichts

- Erhöhung der Ausbeute durch Einsatz eines Edukts im Überschuss oder durch Entfernen eines Produkts aus dem Gleichgewicht

Katalysatoren haben keinen Einfluss auf die Lage eines chemischen Gleichgewichts und auf die Ausbeute einer Reaktion. Sie **beschleunigen** nur die Einstellung des Gleichgewichts.

Prinzip von Le Châtelier: Flucht vor dem Zwang

Jede Störung eines chemischen Gleichgewichts durch die Änderung der äusseren Bedingungen führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichts, die der Störung entgegenwirkt.





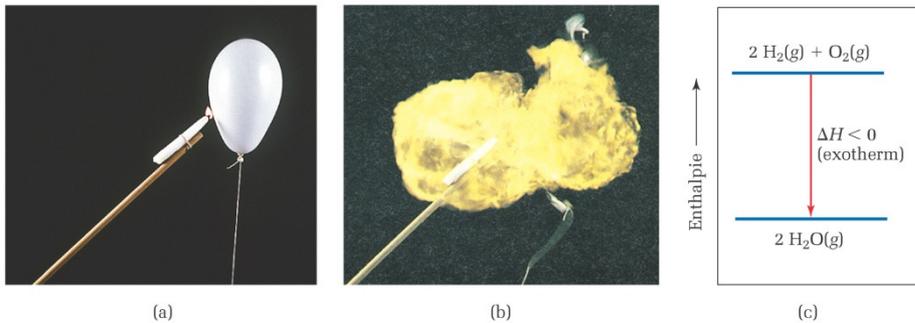
5.6 Thermodynamik, verschiedene Enthalpien

5.6.1 Allgemeine Gedanken

Die Enthalpieänderung einer chemischen Reaktion entspricht gleich der Enthalpie der Produkte abzüglich der Enthalpie der Reaktanten:

$$\Delta H = H_{\text{Produkte}} - H_{\text{Edukte}}$$

Beispiel:



Hinweis 1: ΔH ist so zu lesen: Wenn die Reaktion bei konstantem Druck mit 2 mol H_2 und einem Mol O_2 zu 2 mol H_2O durchgeführt wird, so werden vom System 482.6 kJ Wärme an das Umgebung abgegeben, ΔH also negativ.

Hinweis 2: Die Enthalpieänderung ΔH einer Reaktion ist für die Umkehrreaktion betragsmässig gleich, hat aber das umgekehrte Vorzeichen: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$, $\Delta H_{\text{R}} = + 483.6 \text{ kJ/mol}$,

Hinweis 3: Die Enthalpieänderung einer Reaktion hängt vom Zustand der Reaktanten und Produkte ab. Beispiel: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $\Delta H = +44 \text{ kJ/mol}$

Hinweise 4: Die Enthalpie ist eine **extensive** Eigenschaft, d.h. der Betrag von ΔH ist daher direkt proportional zur Menge des im Prozess verbrauchten Reaktanten. Also bei 2 mol H_2 und 1 Mol O_2 entstehen 483 kJ Wärme, bei der doppelten Menge, also 4 mol H_2 und 2 Mol O_2 entstehen somit $2 \cdot 483 \text{ kJ} = 966 \text{ kJ}$ Wärme.

Hinweis 5: Der Tabellenwert beträgt $\Delta H_{\text{f}}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -241.8 \text{ kJ/mol}$: $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$.



5.6.2 Standard-Reaktionsenthalpien ΔH_R°

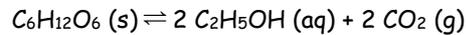
Es gilt folgender Zusammenhang:

$$\Delta H_R^\circ = \sum (\Delta H_f^\circ \text{Produkte}) - \sum (\Delta H_f^\circ \text{Edukte}), \quad \text{Angabe in kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Hier ist ΔH_f° die Standardbildungsenthalpie (siehe eines der folgenden Kapitel).



Hefezellen produzieren aus Glucose unter anaeroben Bedingungen bei 28°C Ethanol und Kohlenstoffdioxid. (Die Hefe wird hier als Katalysator angesehen.). Gesucht ist die Standard-Reaktionsenthalpie.



$$\Delta H_R^\circ = \sum (\Delta H_f^\circ \text{Produkte}) - \sum (\Delta H_f^\circ \text{Edukte}) = [2 \cdot (-278) + 2 \cdot (-393)] - [-1268] = -74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Die Reaktionsenthalpie ist negativ, die Reaktion ist also exotherm.

Aussage: Bei der Umsetzung von einem Mol Glucose werden 74 kJ frei.

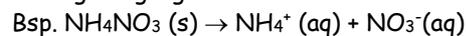


Berechne die Standard-Reaktionsenthalpie folgender Reaktion: $H_2(g) + \frac{1}{8} S_8(s) \rightleftharpoons H_2S(g)$



Wie funktionieren die Ice-Packs, welche bei Verletzungen etc. auch im heißen Sommer sofort eine Kühlung bringen?

Im Prinzip funktionieren alle Ice-Packs gleich: sie nutzen die endotherme Reaktion des Lösungsvorganges eines Salzes in Wasser aus:



Berechnungsannahme: Ein Ice-Pack enthält 75 ml Wasser sowie 25 g NH_4NO_3 . Um wie viel Grad Celsius kühlt sich diese Kältemischung ab? (Spezifische Wärmekapazität von Wasser: $75.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)





5.6.3 Entropie

Die Entropie (entropien (gr.) = umkehren) ist eine Form von Energie, die in der Unordnung sichtbar wird. Ein System ist bestrebt ein Maximum an Unordnung zu erreichen.

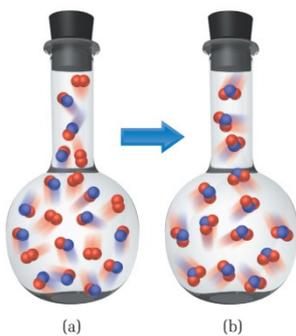
Die **Entropie S** ist ein Mass für die Unordnung eines Systems. Sie ist ein Mass für die Plätze und Stellungen, die ein System einnehmen kann. Die Zunahme der Entropie begünstigt den Ablauf einer freiwillig ablaufenden Reaktion.



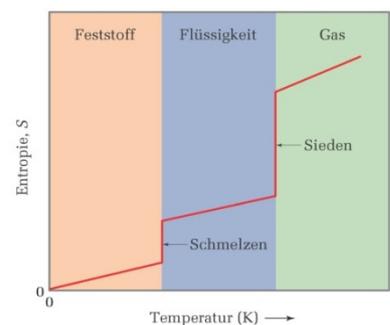
Entropieänderungen bei chemischen und physikalischen Prozessen

Auch wenn das Konzept der ‚Unordnung‘ resp. der Entropie auf den ersten Blick einfach und einleuchtend ist, so gibt es doch einige Hürden.

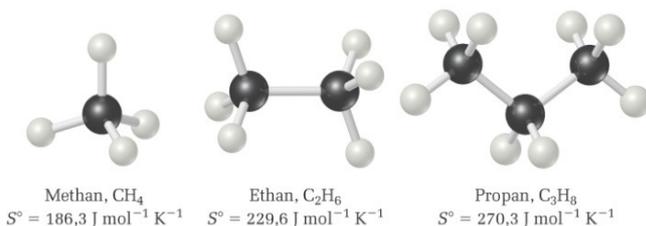
Folgende Reaktion sei betrachtet: $2 \text{NO} (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$



Entropieänderung während einer Reaktion. Die Verringerung der Anzahl gasförmiger Moleküle führt zu einer Abnahme der Entropie des Systems. Bei der Reaktion von $\text{NO}(\text{g})$ und $\text{O}_2(\text{g})$ in (a) zur Bildung von $\text{NO}_2(\text{g})$ in (b) verringert sich die Anzahl gasförmiger Moleküle. Die Atome verfügen über weniger Freiheitsgrade, da neue N–O-Bindungen entstehen und die Entropie abnimmt.



Die Entropie als Funktion der Temperatur. Bei Erhöhung der Temperatur eines kristallinen Feststoffes, ausgehend vom absoluten Nullpunkt, nimmt die Entropie zu. Die plötzlichen, senkrechten Anstiege der Entropie entsprechen Phasenumwandlungen.



Molare Standardentropien. Allgemein gilt, je komplexer ein Molekül (d.h. je grösser die Anzahl vorhandener Atome), desto grösser ist die molare Standardentropie des Stoffes. Dies wird hier anhand der molaren Standardentropien dreier einfacher Kohlenwasserstoffe veranschaulicht.



5.7 Die freie Enthalpie ΔG (Gibbs-Enthalpie)

Ob eine chemische Reaktion freiwillig abläuft, hängt also von der Enthalpie- und der Entropieänderung des betrachteten *Reaktionssystems* ab.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{Gibbs-Helmholtz})$$

Nach einem Hauptsatz der Thermodynamik laufen also alle Prozesse freiwillig ab, bei denen die Änderung der freien Enthalpie ΔG negativ ist.

Solche freiwilligen Prozesse, also wenn $\Delta G < 0$, nennt man **exergonisch**. Wenn $\Delta G > 0$ ist, spricht man von **endergonischen** Prozessen. Endergonische Prozesse müssen durch Zufuhr von Arbeit, z. B. elektrischer Arbeit wie bei der Elektrolyse von Wasser erzwungen werden.

Folgende Größen wurden bisher definiert:

Abkürzung	Bezeichnung	Bedeutung	Auswirkung
$\Delta_R G$	freie Reaktionsenthalpie	Änderung der freien Enthalpie im System	
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie	Änderung der Enthalpie im System	
$\Delta_R S$	Reaktionsentropie	Änderung der Entropie im System	

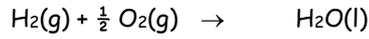
Folgende Kombinationen sind nun also möglich:

ΔH	ΔS	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$	
-	+	-	Reaktion läuft stets freiwillig ab
+	-	+	Reaktion läuft nicht freiwillig ab
-	-	- bei niedrigem T + bei hohem T	Reaktion läuft bei niedrigen Temperatur freiwillig ab, bei hohen Temperaturen nicht
+	+	+ bei niedrigem T - bei hohem T	Reaktion läuft bei hohen Temperaturen freiwillig ab, bei niedrigen Temperaturen nicht.



Wie gross ist die freie Standardbildungsenthalpie: $\Delta_f G^\circ$ für die Bildung von Wasser aus den Elementen bei 298 K?

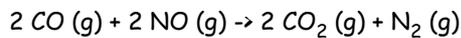
Bei 298 K liegen Wasserstoff und Sauerstoff als Gase, Wasser dagegen flüssig vor. Die Standardbildungsentropie kann aus den tabellierten absoluten Standardentropien berechnet werden.



Die freie Standardbildungsenthalpie für die Bildung von Wasser ist negativ, d. h., die Reaktion erfolgt freiwillig und läuft bei Raumtemperatur ohne Aufwand von Arbeit ab.



Abgasentgiftung von Autoabgasen bei 25 °C. Berechne die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$.

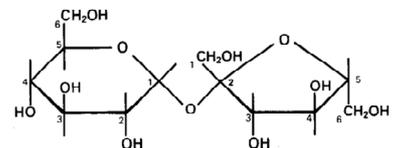


..



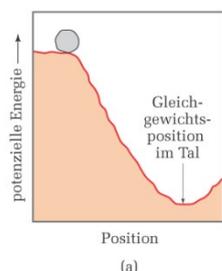
Wie viele Kalorien halten sich in 5 g Zucker (1 Würfelzucker) versteckt?
(Zucker = Saccharose = $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, $\Delta H_f^\circ = -2222 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S^\circ = 360 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
Umrechnung: 1 "Kalorie" = 1 kcal = 4.18 kJ)

Annahme: Saccharose wird im Körper komplett 'veratmet' (Reaktion mit O_2) zu Wasser und Kohlendioxid.





5.8 Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonstante und freier Standardreaktionsenthalpie



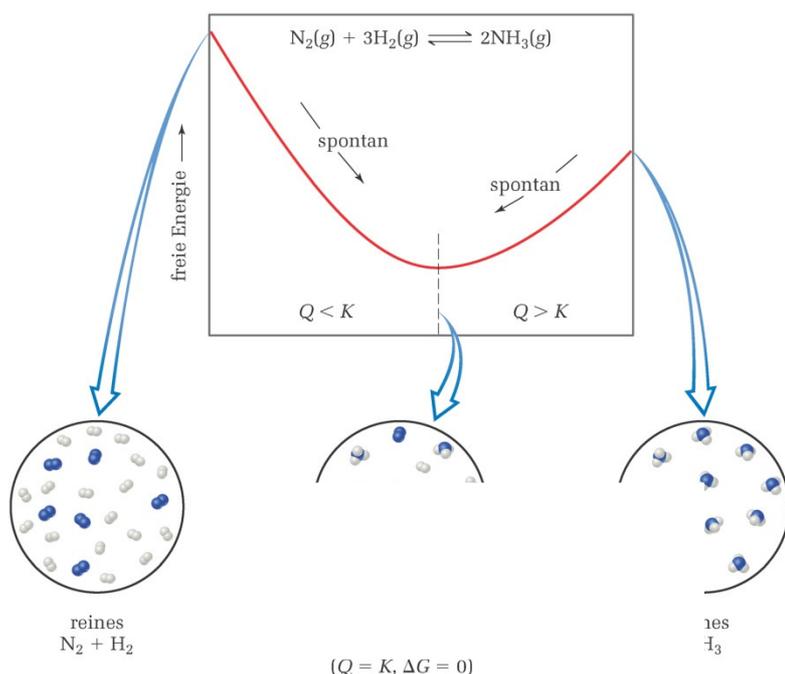
Potenzielle Energie und freie Enthalpie. Es wird ein Vergleich zwischen der Änderung der potenziellen Gravitationsenergie beim Hinabrollen eines Felsblocks über einen Berg (a) und der Änderung der freien Enthalpie während einer spontanen Reaktion (b) angestellt. Die Gleichgewichtsposition in (a) wird durch die dem System minimal zur Verfügung stehende, potenzielle Gravitationsenergie gegeben. Die Gleichgewichtsposition in (b) wird durch die dem System minimal zur Verfügung stehende, freie Enthalpie gegeben.



Zwischen der freien Standardreaktionsenthalpie und der Gleichgewichtskonstante besteht folgender quantitative Zusammenhang:



Anhand des Betrages von $\Delta_R G^0$ kann man relativ einfach voraussagen, auf welcher Seite das chemische Gleichgewicht liegt:



Freie Enthalpie und Gleichgewicht. Wenn das Reaktionsgemisch bei der Reaktion $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$ zu viel N_2 und H_2 aufweist (links), liegt die Reaktion zu weit links, ($Q < K$), und es kommt zu einer spontanen Bildung von NH_3 . Wenn das Gemisch zu viel NH_3 enthält (rechts), liegt die Reaktion zu weit rechts, ($Q > K$), und NH_3 zersetzt sich spontan zu N_2 und H_2 . Bei beiden dieser spontanen Prozesse geht es mit der freien Enthalpie „bergab“. Im Gleichgewichtszustand (Mitte) gilt $Q = K$ und die freie Enthalpie erreicht ihr Minimum ($\Delta G = 0$).

Gib die Werte für $\Delta_R G$ und K an.

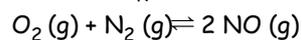
Lage des GG	Wert für K	Wert für $\Delta_R G$
Links		
Mitte		
Rechts		

Für die Verdampfung von Methanol $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ gilt, dass das System im Gleichgewicht, $\Delta G^0=0$ vorliegt. Berechne die zu diesem Gleichgewicht zugehörigen Siedepunkt von Methanol.

5.8.1 Temperaturabhängigkeit von K

$$\Delta_R G = -RT \ln K$$

$$\Delta_R H - T \Delta_R S = -RT \ln K$$

Autoabgase Der Zusammenhang zwischen $\Delta_R G$ und K soll anhand des Stickstoffmonoxid-Gleichgewichts verdeutlicht werden:

Temperatur (K)	$\Delta_R H$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_R S$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta_R G$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	K	Gleichgewichtslage
298 (Umwelt)					
900 (Auspuff)					
2300 (Verbrennungsraum)					

Aussage

