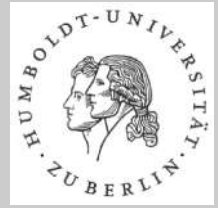


Heft

1

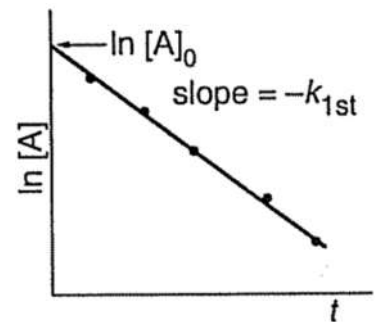
2018/19



HUMBOLDT-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

Institut für Chemie

**Bringen Sie dieses
Heft zu jeder
Vorlesung mit, so dass
Sie darin Notizen
machen können.**



Allgemeine und Anorganische Chemie (AAC)

Energetik und Kinetik chemischer Reaktionen

Heft

1

ALLGEMEINE UND ANORGANISCHE CHEMIE (AAC)

Energetik und Kinetik chemischer Reaktionen

Dr. Michael J. Bojdys
1'103 • Tel: +49 30 2093 7383
E-mail: michael.janus.bojdys@chemie.hu-berlin.de

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
0.1 Basisvokabular	2
Stoffmenge, $n(X)$	2
Molare Masse, $M(X)$	2
Stoffmengenkonzentration, $c(X)$	2
0.2 Ideale Gase und Gasdruck	2
Gasgemische	2
1. Was ist die treibende Kraft einer chemischen Reaktion?	3
1.1 Spontane oder natürliche Prozesse	3
1.2 Energieminimierung	3
1.3 Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik	5
Was ist Entropie?	5
Standardzustände und ihre typischen Werte	5
1.4 Evaluierung der Änderung der Entropie des Universums	5
Änderung der Entropie des Systems	6
Änderung der Entropie der Umgebung	6
Entropie, Hitze und Temperatur	6
Evaluierung der Änderung der Entropie der Umgebung	6
Änderung der Hitze der Umgebung	7
1.5 Der Zweite Hauptsatz in Aktion	7
Gefrierendes Wasser	7
Gleichgewicht	8
1.6 Gibbs-Energie	9
1.7 Gleichgewicht	10
Das $A \rightleftharpoons B$ Gleichgewicht	10
Die Änderung der Gibbsschen Standardreaktionsenergie	12
1.8 Die Gleichgewichtskonstante und die Gibbssche Standardreaktionsenergie	12
Typische Werte	13
$\Delta_r G^\circ$ berechnen	13
1.9 Qualitative Anwendungen	14
Änderung der Entropie	14
Endotherme Reaktionen	14
Reaktionen mit einem Abfall der Entropie	15
Vorteilhafte Änderung in Enthalpie und Entropie	15
Unvorteilhafte Änderung in Enthalpie und Entropie	15
1.10 Fazit	15
Aufgaben	16

0.1 Basisvokabular

Stoffmenge, $n(X)$

- Einheit: mol
- Ein mol einer Substanz enthält so viele Teilchen, wie Atome in 12 g des C-Nuklids ^{12}C sind. (Teilchen können Atome, Moleküle, Ionen, etc. sein).
- Teilchenanzahl in 1 mol eines Stoffes ist gegeben durch:

Molare Masse, $M(X)$

- Einheit: kg mol^{-1} oder g mol^{-1}
- Die molare Masse eines Stoffes (X) ist der Quotient der Masse, $m(X)$, und der Stoffmenge, $n(X)$.

•

Stoffmengenkonzentration, $c(X)$

- Einheit: mol dm^{-3} oder mol L^{-1}
- Stoffmenge pro Volumen

•

0.2 Ideale Gase und Gasdruck

Der Druck, p , den ein Gas ausübt, steht im Bezug zum Volumen, V , der Stoffmenge, n , und der Temperatur, T , durch das *ideale Gasgesetz*:

Bei allen idealen Gasen bei $p = 1 \text{ atm}$, $T = 273.15 \text{ K}$ und $n = 1 \text{ mol}$ gilt

$$V_0 = 22.413 \text{ L.}$$

Man merke, dass bei konstanter T die Konzentration direkt proportional zum Druck ist.

Gasgemische

In einer Reaktion liegen in der Regel Gasgemische vor. Also können wir von Partialdrücken, p_i , von jedem Gas, i , sprechen.

$$\text{Gesetz von Dalton: } p_{\text{tot}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_i$$

p_i ist der Partialdruck, den ein Gas, i , im gleichen Volumen ausüben würde:

1. Was ist die treibende Kraft einer chemischen Reaktion?

1.1 Spontane oder natürliche Prozesse

Einige Reaktionen „laufen“ – oftmals heftig – komplett zu Produkten ab, ohne unsere Einwirkung:

Einige physikalische Prozesse laufen auch ohne unsere Einwirkung ab:

Gase mischen sich komplett
Gase expandieren, um das Ihnen zugängliche Volumen zu füllen
Ein Tintentropfen im Wasser färbt letztendlich das gesamte Volumen
NaOH(s) löst sich im Wasser komplett

Wenn ein heißes Objekt in Kontakt mit einem kälteren kommt, so kühlt sich das Heiße ab und das Kühle heizt sich auf

Die Umkehrung dieser Prozesse passiert nicht spontan, aber wir können dies oftmals durch Einwirkung forcieren:

Starkes Erhitzen kann zur Dissoziation von Ammoniumchlorid führen: $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$
Gase können getrennt werden z.B. durch Verflüssigung oder fraktionierte Destillation
Ein Objekt kann im Kühlschrank gekühlt werden

Diese Beobachtungen führen uns zur Erkenntnis, dass einige physikalische und chemische Prozesse als *spontan* und *natürlich* beschrieben werden können. Solche Prozesse finden „natürlich“ statt; ohne unsere Einwirkung. Die Umkehrung spontaner Prozesse findet nicht auf natürlichem Wege statt, kann aber durch Einwirkung erzwungen werden.

1.2 Energieminimierung

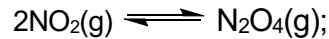
Es ist verlockend zu denken, dass spontane Reaktionen stattfinden, weil die Produkte „stabiler“ sind als die Edukte. Was meinen wir mit „stabiler“? Für gewöhnlich meinen wir damit „niedriger in Energie“.

Wenn Reaktionen stattfinden, weil die Produkte niedriger in Energie sind als die Edukte, dann ist die Implikation, dass spontane Reaktionen Hitze abgeben müssen, da sie von einer Senkung der Energie begleitet sind. In anderen Worten, sie müssen exotherm sein. Funktioniert das in der Praxis?

Dies sind alles spontane, exotherme Prozesse, aber uns fallen auch Beispiele von Prozessen ein, die spontan aber *nicht* exotherm sind:

Es wird deutlich, dass die Idee, dass spontane Prozesse exotherm sein *müssen*, nicht korrekt ist.

Chemische Gleichgewichte illustrieren diesen Punkt auch sehr schön: z.B. gilt für die Dimerisierung von NO_2 zu N_2O_4 :



bei 25 °C besteht die Gleichgewichtsmischung aus ca. 70% N_2O_4 . Die Reaktion von links nach rechts verläuft unter Bildung einer Bindung (zwischen zwei Stickstoff-Atomen), und deshalb ist sie nicht überraschend exotherm. Die Umkehrreaktion, in der die Bindung bricht, muss deshalb *endotherm* sein; d.h. Hitze wird absorbiert.

Angenommen wir beginnen mit reinem NO_2 und lassen das System zum Gleichgewicht kommen. Wir können das Experiment ausführen, in dem wir zunächst den Druck mindern, was die Dissoziation begünstigt (Dissoziation beinhaltet die Erhöhung der Stoffmenge an Gas); bei ausreichendem niedrigem Druck finden wir nur sehr wenig N_2O_4 vor. Wenn wir den Druck erhöhen auf – sagen wir eine Atmosphäre – ändert sich die Position des Gleichgewichtes, und etwas N_2O_4 gebildet sich; dies ist in **Abbildung 1** illustriert. An der Reaktion ist ein exothermer Prozess beteiligt:

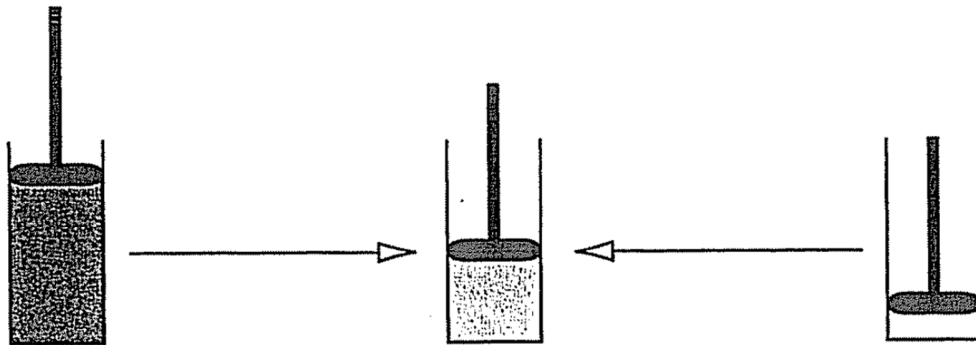
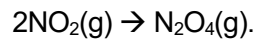
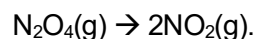


Abbildung 1 Illustration, wie das Gleichgewicht zwischen N_2O_4 und NO_2 durch Änderung des Drucks verändert werden kann. Da NO_2 dunkel braun und N_2O_4 farblos ist, kann die Änderung des Gleichgewichts einfach an der Farbänderung abgelesen werden.

Andersrum, können wir uns dem Gleichgewichtszustand annähern, wenn wir mit dem reinen Produkt, N_2O_4 , beginnen. Experimentell kann das durch Erhöhung des Drucks auf das System erreicht werden; dies begünstigt das Dimer, und bei ausreichend hohem Druck ist die Dimerisierung im Wesentlichen abgeschlossen. Wenn wir den Druck nun wieder auf eine Atmosphäre verringern, so dissoziieren einige Dimere zu NO_2 , wenn wir uns dem Gleichgewicht annähern. Die beteiligte Reaktion ist ein endothermer Prozess:



Wir sehen, dass der Gleichgewichtszustand erreicht werden kann beginnend einzig mit Edukten *oder* einzig mit Produkten. Die Annäherung an das Gleichgewicht von der einen Seite geht mit einem *exothermen* Prozess einher, und von der anderen Seite mit einem *endothermen* Prozess; beide Prozesse sind spontan.

1.3 Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Der Zweite Hauptsatz der Thermodynamik regelt, ob ein Prozess spontan ist, oder nicht; wir geben den Hauptsatz einfach an, und dann erkunden wir seine Folgen:

Was ist Entropie?

Entropie ist eine Eigenschaft von Materie, genauso wie Dichte oder Wärmekapazität. Sie hat das Symbol S und Einheiten in J K^{-1} , oder für molare Größen, $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$. Entropie wird oftmals mit „Zufälligkeit“ und „Unordnung“ assoziiert. So hat zum Beispiel ein Gas eine höhere Entropie als eine Flüssigkeit, die wiederum eine höhere Entropie hat als ein Feststoff.

Verschiedene chemische Stoffe haben verschiedene Entropien; diese können gemessen werden, und umfassende tabellarische Aufstellungen ihrer Werte sind verfügbar. Für gewöhnlich sind tabulierte Werte in molaren Größen im *Standardzustand* angegeben.

Standardzustände und ihre typischen Werte

Der Standardzustand einer Substanz hängt von ihrer Phase ab:

Feststoffe: der Standardzustand ist der reine Feststoff

Flüssigkeiten: der Standardzustand ist die reine Flüssigkeit

Gase: der Standardzustand ist die reine Substanz bei 1 bar Druck ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ N m}^{-2}$)

Lösungen: der Standardzustand ist die (ideale) Lösung mit einer Konzentration von 1 mol dm^{-3} .

Der Standardzustand wird mit dem Symbol $^\circ$ (oder mit einer Plimsoll-Marke \ominus) gekennzeichnet. Man beachte, dass der Standardzustand keine bestimmte Temperatur impliziert; die Temperatur wird gesondert spezifiziert. Im Folgenden einige typische Werte molarer Standardentropien (S°) bei 298 K:

$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Au(s) 27	Hg(l) 76	Ar(g) 155	Xe(g) 179
---	----------	----------	-----------	-----------

Wie erwartet $S(\text{Gas}) > S(\text{Flüssigkeit}) > S(\text{Feststoff})$; man beachte weiter, dass $S(\text{Xe}) > S(\text{Ar})$, was der höheren Atommasse von Xe geschuldet ist.

Die Rotation und Vibration der Moleküle trägt auch zur Entropie bei; je mehr Atome es im Molekül gibt, desto größer ist die Anzahl von möglichen Vibrationen und somit größer ist die Entropie. Zum Beispiel $S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 189 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} > S^\circ(\text{Ne}(\text{g})) = 146 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ obwohl Ne schwerer als H_2O ist.

1.4 Evaluierung der Änderung der Entropie des Universums

Man beachte dringend, dass der Zweite Hauptsatz besagt, dass die Entropie des *Universums* ansteigt. D.h. wir müssen nicht nur über die Änderung der Entropie in dem Gegenstand unseres Interesses nachdenken (des chem. oder phys. Prozesses), sondern im ganzen Universum. Dies scheint eine schwere Aufgabe, aber wir werden sehen, da das Universum so groß ist, ist es relativ einfach die Änderung seiner Entropie zu berechnen.

Wir unterteilen das Universum in zwei Teile:

- das *System*, also den Gegenstand unserer Betrachtung, d.h. die chem. Spezies, die reagieren;
- die *Umgebung*, die den Rest des Universums ausmacht.

Wir können die Änderung der Entropie des Universums, ΔS_{univ} , ausdrücken als die Summe der Änderung des Systems, ΔS_{sys} , und der Änderung der Umgebung, ΔS_{surr} :

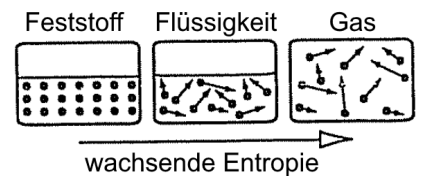
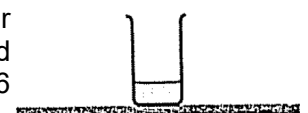


Abbildung 2 Die Entropie eines Gases ist größer, als die einer Flüssigkeit, die wiederum größer ist, als die eines Feststoffes. Die Steigerung der Entropie kann mit einem Anwachsen der Freiheitsgrade einzelner Moleküle assoziiert werden, wenn wir von fest zu gasförmig wechseln.



denken wir uns als

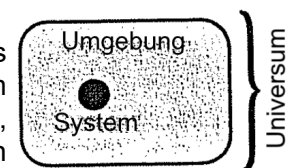


Abbildung 3 Das Universum ist geteilt in den Teil, in den wir interessiert sind – das System, und den Rest – die Umgebung. So wäre zum Beispiel das System unsere chem. Edukte und die Umgebung wäre der Labortisch und alles andere im Universum.

Um zu evaluieren, ob ein Prozess spontan ablaufen wird oder nicht, müssen wir die Änderung der Entropie des Systems und der Umgebung ausrechnen; dies erlaubt uns, die Änderung der Entropie im Universum zu bestimmen, die wir dann mit Hinblick auf den Zweite Hauptsatz betrachten können.

Änderung der Entropie des Systems

Da Entropie eine Eigenschaft von Materie ist, kann ΔS_{sys} aus Tabellen der Entropien von Stoffen gefunden werden.

Änderung der Entropie der Umgebung

ΔS_{surr} ist eine größere Herausforderung. Wie können wir die Änderung der Entropie im Rest des Universums herausfinden?

Für gewöhnlich richten wir ein, dass das Einzige, was zwischen System und Umgebung ausgetauscht wird, *Hitze* ist; ein solches System wird als *abgeschlossen* (oder *isoliert*) beschrieben; was bedeutet, dass kein Austausch von Materie zwischen System und Umgebung erlaubt ist.

Die Änderung der Entropie der Umgebung ist dann einfach Folge von Gewinn oder Verlust von Hitze; wir werden in den folgenden Abschnitten sehen, wie die Änderung der Entropie berechnet werden kann.

Entropie, Hitze und Temperatur

Wenn Hitze einem Objekt zugeführt wird, so nimmt die Entropie zu. Wenn zum Beispiel Hitze einem Gas zugeführt wird, geht die Energie in kinetische Energie der Moleküle über – sie bewegen sich schneller (mehr durcheinander) – und in Folge ist ihre Entropie größer (s. **Abbildung 4**).

Die Erhöhung der Entropie ist größer, je kühler das Objekt ist, dem Hitze zugeführt wird. Wenn das Objekt bereits heiß ist – sprich, wenn es bereits viel Energie hat – hat eine weitere Zuführung von Energie (als Hitze) keinen so großen Effekt auf seine Entropie, wie die Zuführung des gleichen Betrages an Hitze zu einem viel kühleren Objekt (siehe **Abbildung 5**).

Diese Beobachtungen stimmen mit der formellen Definition der Entropie überein:

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$$

Diese gibt eine kleine Änderung der Entropie, dS , an, wenn eine kleine Menge Hitze, δq , von einem Objekt der Temperatur T absorbiert wird.

Wenn Hitze absorbiert wird, d.h. δq positiv ist, steigt die Entropie; Division durch T bedeutet, dass der Zuwachs an Entropie größer ist, je niedriger die Temperatur ist. Demzufolge hat die Definition der Entropie exakt die Eigenschaften, die wir oben beschrieben haben.

Der „rev“ Index bedeutet, dass die Hitzeänderung unter *reversiblen* Bedingungen abläuft; dieser subtile Punkt wird im Detail später im Kurs diskutiert. Die Definition der Entropie lässt sich nicht ohne Weiteres zum Berechnen der Änderung der Entropie des Systems anwenden, da seine Temperatur steigen wird, wenn Hitze zugeführt wird. Allerdings ist die Situation anders für die Umgebung.

Evaluierung der Änderung der Entropie der Umgebung

Die Umgebung ist sehr groß (der Rest des Universums!), was bedeutet, dass:

- (1) sich ihre Temperatur nicht ändert, wenn sie Hitze vom System absorbiert, oder Hitze an das System abgibt;
- (2) jegliche ausgetauschte Hitze mit dem System kann vom Standpunkt der Umgebung als reversibel betrachtet werden.

Diese Punkte bedeuten, dass die sehr große Umgebung gleichermaßen Energie abgeben oder aufnehmen kann; etwas, dass auf kleinere Systeme nicht zutrifft. Mittels dieser Vorschriften können wir schreiben

$$\Delta S_{\text{surr}} = \frac{q_{\text{surr}}}{T_{\text{surr}}}$$

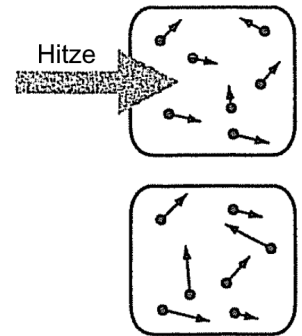


Abbildung 4 Wenn ein Objekt Hitze absorbiert, so bewegen sich die Moleküle schneller, und die Entropie nimmt zu.

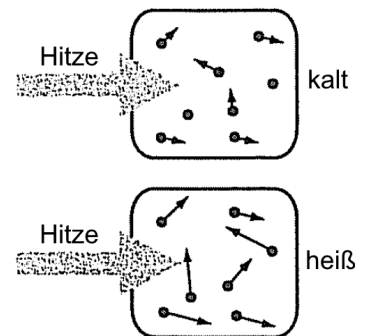


Abbildung 5 Zuführung von Hitze zu einem kühlen Objekt, in dem die Moleküle sich nicht viel bewegen, verursacht einen größeren Anstieg der Entropie, als die Zuführung der gleichen Menge Hitze zu einem heißen Objekt, in dem sich die Moleküle bereits angeregt bewegen.

Dies wurde nun für eine endliche Änderung formuliert: q_{surr} ist die Hitze, die von der Umgebung absorbiert wurde, T_{surr} ist die Umgebungstemperatur, und ΔS_{surr} ist die Änderung der Entropie der Umgebung.

Änderung der Hitze der Umgebung

In einem exothermen Prozess wird Hitze, die vom System abgegeben wird, von der Umgebung absorbiert. Umgekehrt, führt die Umgebung in einem endothermen Prozess dem System Hitze zu. Wie wir sehen, ist die Änderung der Hitze der Umgebung *invers* zu der Änderung der Hitze des Systems

$$q_{\text{surr}} = -q_{\text{sys}}$$

wobei q_{sys} die Änderung der Hitze des Systems ist. Mit dieser Gleichung und unter Annahme, dass die Umgebung die gleiche Temperatur hat, wie das System, können wir die Änderung der Entropie der Umgebung ausdrücken als

$$\Delta S_{\text{surr}} = \frac{-q_{\text{sys}}}{T_{\text{sys}}}$$

Um also die Änderung der Entropie der Umgebung zu berechnen, brauchen wir nur die Änderung der Hitze des Systems zu wissen.

1.5 Der Zweite Hauptsatz in Aktion

Der Zweite Hauptsatz besagt, dass die Entropie des Universums in einem spontanen Prozess ansteigt, d.h. $\Delta S_{\text{univ}} > 0$. Wir haben gesehen, dass wir diese Änderung in zwei Beiträge für das System und die Umgebung aufteilen können

Wir haben ebenso gesehen, dass ΔS_{surr} durch $-q_{\text{sys}}/T_{\text{sys}}$ ersetzt werden kann, so dass

Dies ist eine Hauptbeziehung, mit der wir chemische und physikalische Prozesse beschreiben können.

Gefrierendes Wasser

Wenn Wasser zu Eis gefriert, gibt es eindeutig eine Senkung der Entropie (Flüssigkeit \rightarrow Feststoff), so dass $\Delta S_{\text{sys}} < 0$. Damit dieser Prozess spontan abläuft (d.h. damit $\Delta S_{\text{univ}} > 0$), müssen wir ΔS_{surr} ausreichend positiv machen, um das negative ΔS_{sys} zu überwinden.

Wie machen wir ein positives ΔS_{surr} ? Da gilt $\Delta S_{\text{surr}} = -q_{\text{sys}}/T$, brauchen wir ein negatives q_{sys} , d.h. der Prozess muss exotherm sein. Wir wissen, dass das Abschmelzen von Eis zu Wasser endotherm ist, so dass der Umkehrprozess, Wasser zu Eis, deshalb exotherm ist.

Eis \rightarrow Wasser (endotherm)

Wasser \rightarrow Eis (exotherm)

Aus $\Delta S_{\text{surr}} = -q_{\text{sys}}/T$ folgt, dass ΔS_{surr} für den Gefrierprozess, Wasser zu Eis, positiv ist. Damit ΔS_{surr} ausreichend positiv ist, um das negative ΔS_{sys} zu überwinden, muss die Temperatur *unter* einem bestimmten Wert sein. Dies ist der Grund, warum Wasser nur dann gefriert, wenn die Umgebungstemperatur unter einen bestimmten Wert fällt. Dieser Punkt kann anhand einiger Zahlen illustriert werden.

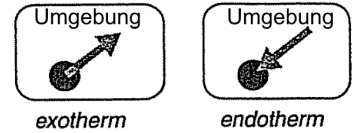


Abbildung 6 Illustrierung des Wärmeflusses zwischen System (schwarzer Kreis) und der Umgebung. Ein exothermer Prozess resultiert in einem Hitzefluss in die Umgebung hinein; ein endothermer Prozess resultiert in einem Hitzefluss aus der Umgebung heraus.



Dies ist auch der Grund, warum wir Wasser in das Gefrierfach stellen müssen, um Eis zu machen: nicht etwa, weil der Kühlschrank „die Hitze aussaugt“, sondern, damit die Temperatur der Umgebung tief genug ist, damit die Änderung der Entropie der Umgebung groß genug wird, um die Abnahme der Entropie des Systems zu kompensieren.

Gleichgewicht

Wir haben gesehen, dass bei einem spontanen Prozess $\Delta S_{\text{univ}} > 0$, und das Prozesse, bei denen $\Delta S_{\text{univ}} < 0$ nicht stattfinden. Was ist mit dem Fall, bei dem $\Delta S_{\text{univ}} = 0$, bei dem es *keine* Änderung der Entropie des Universums gibt?

In dem Fall des Gefrierens von Wasser zu Eis, können wir die Temperatur ausrechnen, für die gilt $\Delta S_{\text{univ}} = 0$.

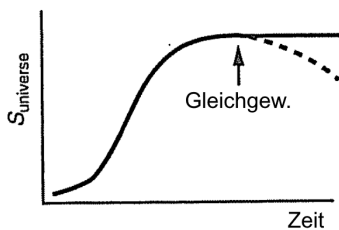
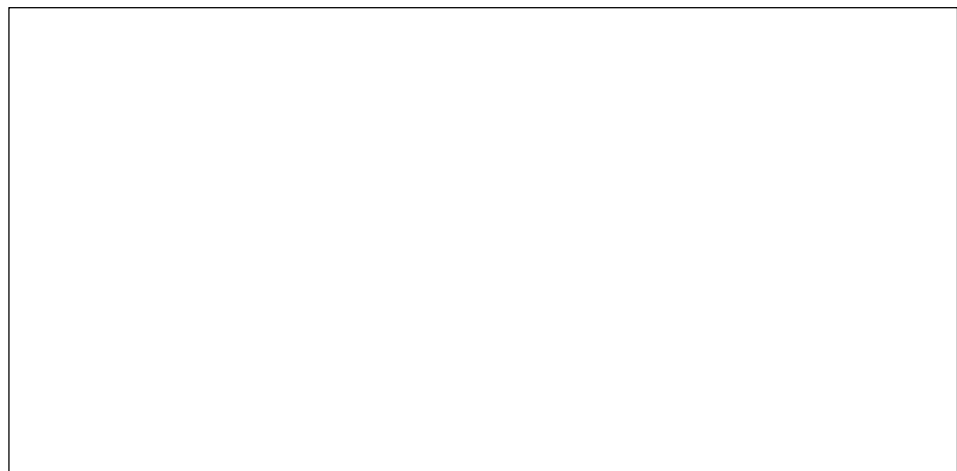


Abbildung 7 In einem spontanen Prozess steigt die Entropie des Universums; sobald der Gleichgewichtszustand erreicht wurde, ist Entropie an ihrem Maximum. Im Gleichgewicht finden keine weiteren Veränderungen mehr statt, da dies unweigerlich zu einer Senkung der Entropie des Universums führen würde, wie mit der gestrichelten Linie gekennzeichnet.



Zusammenfassend:

- (1) die Entropie des Universums steigt bei einem spontanen Prozess an;
- (2) ΔS_{univ} ist Null im Gleichgewichtszustand.

So folgt, dass in einem spontanen Prozess die Entropie des Universums ansteigt und ihr *Maximum* beim Gleichgewichtszustand erreicht.

1.6 Gibbs-Energie

Chemiker finden es für gewöhnlich praktischer, den Zweiten Hauptsatz in einer Größe bekannt als Gibbs-Energie, G , auszudrücken, anstatt als Entropie des Universums. Für eine Veränderung, die bei Temperatur T_{sys} passiert, ist die Änderung der Gibbs-Energie des Systems, ΔG_{sys} , gegeben durch

wobei ΔH_{sys} für die Änderung der Enthalpie steht. Für einen Prozess, der bei konstantem Druck abläuft – wie so oft in der Chemie – ist diese Änderung der Enthalpie identisch mit dem Wärmeaustausch: $\Delta H_{\text{sys}} = q_{\text{sys, konst. Druck}}$. Division beider Seiten durch $-T_{\text{sys}}$ ergibt

und da $\Delta H_{\text{sys}} = q_{\text{sys}}$ bei konstantem Druck, können wir schreiben

Vergleichen wir dies mit dem Ausdruck für ΔS_{univ} , von vorhin:

Es ist also klar, dass

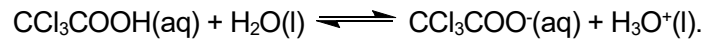
In einem spontanen Prozess gilt $\Delta S_{\text{univ}} > 0$ (S_{univ} steigt); also muss ΔG_{sys} negativ sein (G_{sys} sinkt). Es folgt, dass G_{sys} im Gleichgewichtszustand am Minimum ist, an dem $\Delta G_{\text{sys}} = 0$.

Es ist praktisch in ΔG_{sys} zu denken, da es aus Größen berechnet wird, die dem System zu eigen sind: $\Delta G_{\text{sys}} = \Delta H_{\text{sys}} - T_{\text{sys}} \Delta S_{\text{sys}}$; wir müssen also die Umgebung nicht explizit behandeln. Von diesem Zeitpunkt an werfen wir also den „sys“ Index ab.

1.7 Gleichgewicht

Bisher haben wir Prozesse als entweder spontan oder nicht spontan charakterisiert. Dies ist angemessen für physikalische Prozesse, z.B. Gefrieren von Wasser zu Eis, aber wir wissen, dass viele chemische Prozesse zu einem Gleichgewicht kommen, bei dem Produkte und Edukte in signifikanter Menge vorhanden sind. Wir müssen deshalb herausarbeiten, wie wir das Gleichgewicht mittels einer Senkung der Gibbs-Energie als Kriterium für einen spontanen Prozess beschreiben können.

Als Beispiel nutzen wir das Gleichgewicht



Die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion (bei 298 K) ist ungefähr 0.3. Das bedeutet, dass bei Gleichgewicht um die 8% der Säure dissoziiert in einer 0.1 mol dm^{-3} Lösung vorliegen. Die Folge ist, dass die Gleichgewichtsmischung aller vier Spezies eine *niedrigere* Gibbs-Energie hat, als das Gemisch der reinen Edukte (Säure + Wasser) oder der reinen Produkte ($\text{CCl}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$). Die Kurve der Gibbs-Energie des Gemisches ist unten (**Abbildung 8**) aufgetragen gegen die Reaktionskoordinate (d.h. die Menge, die bereits reagiert ist).

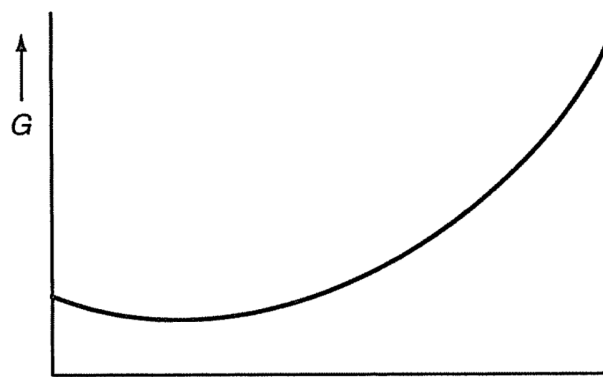


Abbildung 8 Auftragung der Gibbs-Energie für die Dissoziation einer schwachen Säure als Funktion des Grades der Dissozierung.

Die Gibbs-Energie für das Reaktionsgemisch hängt von der Zusammensetzung ab, d.h. den Mengen unterschiedlicher Spezies, die anwesend sind. Wenn die Reaktion voranschreitet, so verändert sich G in Antwort auf die sich ändernde Zusammensetzung.

Das $A \rightleftharpoons B$ Gleichgewicht

Das Gleichgewicht zwischen zwei chemischen Spezies, A und B, illustriert die Schlüsselideen sehr schön. Beispiele solcher Gleichgewichte finden sich bei Isomeren:

Zur Vereinfachung nehmen wir an, dass A und B Gase sind, und dass wir mit einem Mol von A bei einem Druck von 1 bar (10^5 N m^{-2}) beginnen. Wenn die Reaktion voranschreitet, bildet sich B, aber der Druck

ändert sich nicht, da die Molmenge konstant ist. Wenn die Reaktion abgeschlossen wäre, würden wir mit reinem B – ebenfalls bei einem Druck von 1 bar – enden.

Abbildung 9 unten zeigt wie G des Reaktionsgemisches variiert, wenn wir uns von reinem A zum reinen B bewegen; die Zusammensetzung ist durch die % von B im Gemisch spezifiziert.

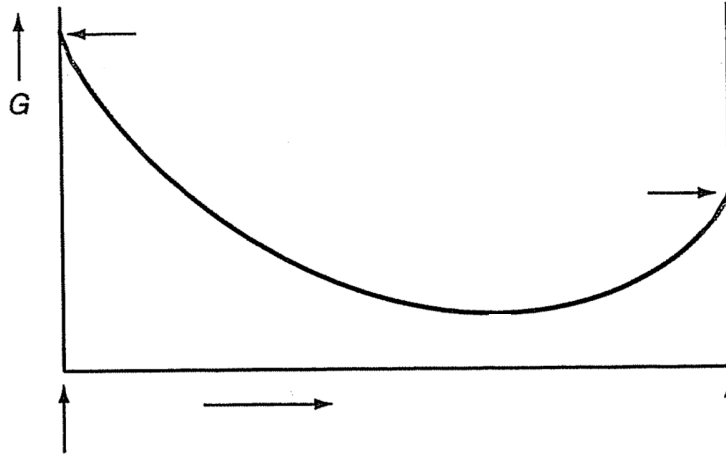


Abbildung 9 Auftragung der Gibbs-Energie als Funktion der Zusammensetzung für das Gleichgewicht zwischen A und B

Wenn das Gemisch aus reinem A besteht (links), ist die Gibbs-Energie gleich der von reinem A; da wir 1 mol bei 1 bar Druck haben, ist G die molare Standard-Gibbs-Energie von A, $G^\circ_m(A)$. Wenn das Gemisch reines B ist (rechts), dann ist die Gibbs-Energie gleich der von reinem B, $G^\circ_m(B)$. Wir sehen, dass dazwischen, die Gibbs-Energie auf ein Minimum fällt, und dieses Minimum ist der Gleichgewichtspunkt.

Warum nimmt die Kurve diese Form an? Wir können dies teilweise wie folgt rationalisieren. Wenn wir mit reinem A beginnen und der Reaktion erlauben, ein wenig voranzuschreiten, so wird ein wenig B generiert. Die Mischung von ein wenig B mit einem Überschuss von A hat eine höhere Entropie als reines A; also ist es für die Reaktion stets vorteilhaft ein wenig voranzuschreiten. Wenn allerdings mehr und mehr B gebildet wird, verringert sich die Abnahme der Gibbs-Energie des Gemisches bis ein Minimum erreicht wird. Danach sorgt der ansteigende Anteil von B für einen Anstieg von G . Gleichermäßen fällt die Gibbs-Energie des Gemisches, wenn wir mit reinem B beginnen, und die Bildung von einem kleinen Anteil von A zulassen, ganz gleich, ob die Gibbs-Energie von reinem A höher ist als die von B.

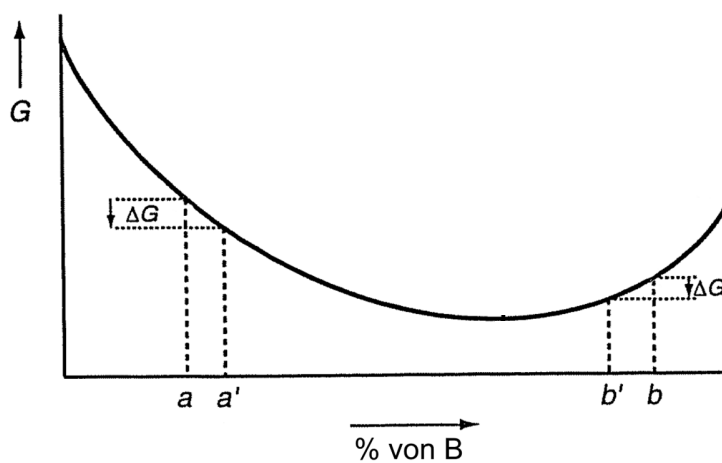


Abbildung 10

Wir können mehr über die Kurve in **Abbildung 9** lernen, wenn wir uns überlegen, was mit einem Gemisch der Zusammensetzung *a* passiert, wie gezeigt in **Abbildung 10**. Wenn die Reaktion nur ein wenig voranschreiten würde, so dass mehr B produziert würde – durch Voranschreiten zu Zusammensetzung *a'* – so ist klar, dass die Gibbs-Energie abfallen würde: ΔG um von *a* nach *a'* zu kommen ist negativ; ein spontaner Prozess.

Umgekehrt, wenn wir an einem Punkt *b* beginnen und uns in Richtung weniger B bewegen (d.h. nach Punkt *b'*), ist dies ebenfalls ein spontaner Prozess, da es ein negatives ΔG hat. Beginnend mit jedweder Seite (*a* oder *b*) ist die Richtung von spontaner Veränderung (sprich: die Änderung mit negativem ΔG) stets auf den Gleichgewichtspunkt zu, an dem ΔG Null ist.

Die Änderung der Gibbsschen Standardreaktionsenergie

Es stellt sich heraus, dass das Minimum der obigen Kurven – d.h. der Gleichgewichtspunkt – *einzig* von der Differenz der molaren Standard-Gibbs-Energie von reinem B, $G_m^\circ(B)$, und der von reinem A, $G_m^\circ(A)$, abhängt. Diese Differenz nennt man $\Delta_r G^\circ$, die *Gibbssche Standardreaktionsenergie*. Für diese Reaktion

Merke, dass $\Delta_r G^\circ$ definiert ist als „Produkte minus Edukte“, so wie wir es bereits für $\Delta_r H$ gesehen haben. In Worten, $\Delta_r G^\circ$ ist die Änderung der Gibbs-Energie unter Standardbedingungen. Für kompliziertere Reaktionen, müssen wir die stöchiometrischen Verhältnisse in Betracht ziehen

$\Delta_r G^\circ$ ist die Änderung der Gibbs-Energie, wenn zwei Mol von A vollständig mit einem Mol von B zu zwei Mol von C reagieren, mit allen Spezies unter Standardbedingungen.

Es ist wichtig zur Kenntnis zu nehmen, dass $\Delta_r G^\circ$ derart definiert ist, dass sie einen bestimmten Wert (bei gegebener Temperatur) für eine bestimmte Reaktion hat; ihr Wert hängt nicht von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ab, da sie die Differenz der Gibbs-Energien der Reinstoffe ist.

1.8 Die Gleichgewichtskonstante und die Gibbssche Standardreaktionsenergie

Die Position des Gleichgewichtspunktes hängt einzig vom Wert von $\Delta_r G^\circ$ ab. Für eine Reaktion die im Gleichgewicht ist, sind die Konzentrationen der beteiligten Spezies durch die Gleichgewichtskonstante, *K*, verknüpft, die für das Gleichgewicht $A \rightleftharpoons B$ definiert ist als

wobei $[A]_{\text{eq}}$ die Konzentration von A im Gleichgewicht (*engl.* equilibrium) repräsentiert etc. Für komplexere Reaktionen sind die stöchiometrischen Koeffizienten beteiligt

Es gibt unterschiedliche Wege, die Gleichgewichtskonstante zu schreiben, abhängig von den Einheiten, die für die Konzentration benutzt werden. Wir werden später sehen, dass wir *K* so definieren müssen, dass sie dimensionslos ist.

Der Bruch hat die Form „Produkte/Edukte“ unter Einbezug der stöchiometrischen Koeffizienten.

Wir werden im späteren Kursverlauf zeigen, dass es einen einfachen Zusammenhang zwischen $\Delta_r G^\circ$ und *K* gibt:

wobei R die universelle Gaskonstante ist ($R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Dies ist ein außerordentlich wichtiger Zusammenhang, den wir oft nutzen werden.

Diese höchst wichtige Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen $\Delta_r G^\circ$ und der Gleichgewichtskonstante her. Chemiker benutzen diesen Zusammenhang, um darüber „nachzudenken“, wie das chemische Gleichgewicht durch Veränderungen der Spezies in einer Reaktion beeinflusst wird.

Typische Werte

Es ist wichtig zur Kenntnis zu nehmen, dass ein positives $\Delta_r G^\circ$ nicht bedeutet, dass eine Reaktion nicht ablaufen wird. Es bedeutet lediglich, dass das Gleichgewicht auf der Seite der Edukte liegt. Aufgrund des exponentiellen Zusammenhangs zwischen $\Delta_r G^\circ$ und K , können kleine Änderungen von $\Delta_r G^\circ$ große Änderungen in K bewirken. Dies illustriert die folgende Tabelle, die für 298 K berechnet wurde.

Wenn $\Delta_r G^\circ = 0$, $K = 1$ und das Gleichgewicht ist exakt zwischen Produkten und Edukten.
 Wenn $\Delta_r G^\circ > 0$, $K < 1$ und das Gleichgewicht ist auf der Seite der Edukte.
 Wenn $\Delta_r G^\circ < 0$, $K > 1$ und das Gleichgewicht ist auf der Seite der Produkte.

$\Delta_r G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-10	-20	-40	-100
K	57	3200	1.0×10^7	3.4×10^{17}

Ein Wert für $\Delta_r G^\circ$ der kleiner ist als ca. 30 kJ mol^{-1} bedeutet, dass das Gleichgewicht nahezu vollständig auf der Seite der Produkte liegt.

$\Delta_r G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	10	20	40	100
K	0.017	1.0×10^{-4}	9.7×10^{-8}	2.9×10^{-18}

Ein Wert für $\Delta_r G^\circ$ der größer ist als ca. 30 kJ mol^{-1} bedeutet, dass das Gleichgewicht nahezu vollständig auf der Seite der Edukte liegt.

$\Delta_r G^\circ$ berechnen

Wir erinnern uns, dass $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$; demzufolge ist $\Delta_r G^\circ$ zu berechnen mit

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

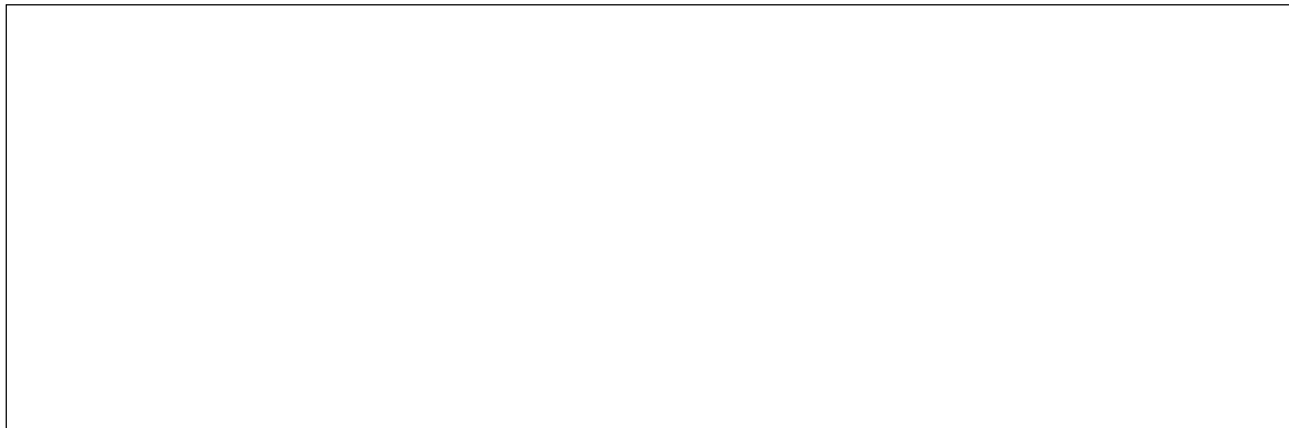
$\Delta_r H^\circ$ ist die Reaktionsenthalpie unter Standardbedingungen, definiert als „Produkte minus Edukte“ und unter Einbezug der stöchiometrischen Koeffizienten. $\Delta_r H^\circ$ kann in Tabellen von Standardbindungsenthalpien abgeleitet werden:

Wir erinnern uns, dass die Standardbindungsenthalpie der Elemente als Null definiert sind.

Gleichermaßen, kann $\Delta_r S^\circ$ aus Tabellen von Standardentropien berechnet werden:

Auf diesem Wege können wir $\Delta_r G^\circ$ bestimmen und dementsprechend auch K . Merke, dass $\Delta_r H^\circ$ für gewöhnlich in kJ mol^{-1} angegeben wird, wohingegen Werte von S° in $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ sind; Vorsicht also bei der Berechnung von $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$.





1.9 Qualitative Anwendungen

Die Schlüsselbeziehungen sind:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{und} \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

Damit eine Reaktion „läuft“ – sprich: damit das Gleichgewicht deutlich auf Seiten der Produkte liegt – wissen wir, dass $\Delta_r G^\circ$ signifikant negativ sein muss. Chemiker denken im Sinne von denjenigen Faktoren, die das Gleichgewicht einer Reaktion vollständig zu Produkten „schieben“, d.h. welche Faktoren $\Delta_r G^\circ$ negativ machen.

Änderung der Entropie

Die Änderung der Entropie einer Reaktion ist für gewöhnlich dominiert durch: (1) die Molmenge von Edukten im Vergleich zu Produkten; (2) den physikalischen Zustand der Edukte und Produkte.

Falls es mehr Mole von Produkten gibt als von Edukten, dann wird $\Delta_r S^\circ$ positiv sein, da die Produkte einen größeren Freiheitsgrad haben (unter Annahme, dass alle Spezies im selben Aggregatzustand sind)

Gase haben deutlich höhere Entropien als Feststoffe; falls es also rechts mehr mol von Gas gibt als links, resultiert dies in einem positiven $\Delta_r S^\circ$

Im Kontrast dazu, falls es rechts weniger Gase gibt als links, dann wird $\Delta_r S^\circ$ negativ

Endotherme Reaktionen

Reaktionen, bei denen $\Delta_r H^\circ > 0$ ist, können trotzdem Produkte begünstigen, solange der $T \Delta_r S^\circ$ Ausdruck groß genug ist, um $\Delta_r H^\circ$ zu überwinden ($-T \Delta_r S^\circ$ ist < 0 für positive $\Delta_r S^\circ$):

Für eine bestimmte Reaktion wird der $T \Delta_r S^\circ$ Ausdruck größer, wenn die Temperatur zunimmt. D.h. selbst, wenn der Ausdruck nicht ausreicht, um ein positives $\Delta_r H^\circ$ bei einer Temperatur zu überwinden, kann eine Erhöhung der Temperatur das Gleichgewicht ändern, und so Produkte begünstigen. Dies ist auch der Grund, warum die meisten Stoffe bei ausreichend hoher Temperatur dissoziieren.

Reaktionen mit einem Abfall der Entropie

Reaktionen mit einer unvorteilhaften Änderung der Entropie, $\Delta_r S^\circ < 0$, können trotzdem Produkte begünstigen, solange $\Delta_r H^\circ$ ausreichend negativ ist

Vorteilhafte Änderung in Enthalpie und Entropie

Diese Reaktionen favorisieren direkt die Produkte

Unvorteilhafte Änderung in Enthalpie und Entropie

Wenn sowohl $\Delta_r H^\circ$ als auch $\Delta_r S^\circ$ unvorteilhaft sind, wird die Reaktion einfach nicht „laufen“.

Für die Nicht-Biologen; Adenosintriphosphat (ATP) besteht aus dem Triphosphat des Nucleosids Adenosin. Seine energiereichen Phosphatbindungen werden durch Enzyme gespalten, und es entsteht das Adenosindiphosphat (ADP). Dabei werden jeweils etwa 32.3 kJ mol^{-1} Energie pro Phosphat frei. Diese freiwerdende Energie ermöglicht die Arbeitsleistungen in den Zellen.

1.10 Fazit

Die Schlüsselbeziehungen sind:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \text{und} \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

Damit das Gleichgewicht einer Reaktion auf Seiten der Produkte liegt, brauchen wir ein signifikant negatives $\Delta_r G^\circ$. Für die Mehrheit aller Reaktionen, die Produkte bei Gleichgewicht bevorzugen, finden wir ein negatives $\Delta_r G^\circ$ als Folge von $\Delta_r H^\circ < 0$ (d.h. exotherme Reaktion); Effekte aufgrund von Entropie sind für gewöhnlich zu vernachlässigen.

Im Vorfeld stellten wir fest, dass die Idee, dass eine Reaktion abläuft, nur weil die Produkte „stabiler“ sind (sprich: niedriger in Energie, exotherme Reaktion), streng genommen nicht korrekt ist. Wir müssen über den Wert von $\Delta_r G^\circ$ nachdenken, nicht den Wert von $\Delta_r H^\circ$. Trotzdem, ist ein vorteilhaftes $\Delta_r H^\circ$ oftmals ein Indiz für ein vorteilhaftes $\Delta_r G^\circ$, so dass die einfache Herangehensweise oft funktioniert. Folglich tendieren Chemiker dazu, eine Absenkung der Energie als eines der Hauptkriterien für eine Reaktion, die erfolgreich sein wird (d.h. zu Produkten führt), zu bemühen.

Der häufigste Fall, in dem Entropieeffekte eine wichtige Rolle spielen, ist die Betrachtung von Reaktionen zwischen (oder mit) Ionen; wir werden dafür Beispiele im weiteren Verlauf sehen. In kurzen Worten, ist die Bildung eines Ions in einem polaren Lösemittel zwar oftmals energetisch vorteilhaft, aber nicht entropisch, da eine Solvatisierung die Lösemittelmoleküle um das Ion herum bindet, und auf diesem Wege die Entropie des Lösemittels reduziert.

Aufgaben

$$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

1

(i) Ordnen Sie die folgenden Stoffe in Reihenfolge ansteigender Entropie; geben Sie eine *kurze* Begründung Ihrer Wahl ab: $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$, $\text{Br}_2(\text{l})$, $\text{C}(\text{s}, \text{Diamant})$, $\text{CH}_4(\text{g})$.

(ii) Welches hat die größere Entropie, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ oder $\text{N}_2(\text{g})$?

2

Geben Sie den Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik wieder und erklären Sie *kurz*, was Sie unter „System“ und „Umgebung“ verstehen. Wie steht für einen bestimmten Prozess die Änderung der Entropie des Universums in Bezug zu Änderungen der Entropie des Systems und der Umgebung? Erklären Sie, wie die Änderung der Entropie der Umgebung berechnet werden kann, wenn die vom System absorbierte Hitze bekannt ist.

Die Umsetzung von flüssigem Wasser zu Wasserdampf ist ein endothermer Prozess und ist von einem Anstieg der Entropie begleitet; erklären Sie diese Beobachtung. Finden Sie das Vorzeichen der Änderung der Entropie der Umgebung heraus, und bestimmen Sie, wie sich die Entropie der Umgebung mit steigender Temperatur verändert.

3

Es gibt zwei Arten von festem Blei (II) Oxid, PbO , „rot“ und „gelb“. Die Umsetzung von gelbem PbO zu rotem PbO läuft exotherm ab, mit $\Delta H = -1670 \text{ J mol}^{-1}$, und mit einer Änderung der Entropie von $-2.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Diese Daten sind für 298 K angegeben, aber Sie können davon ausgehen, dass sie weitestgehend unabhängig von der Temperatur sind.

Berechnen Sie ΔS_{sur} und somit auch ΔS_{univ} für die Umsetzung von gelbem $\text{PbO} \rightarrow$ rotem PbO bei (i) 298 K und (ii) 1500 K. Kommentieren Sie Ihre Ergebnisse mit Hinblick auf den Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, und benutzen Sie diese, um vorherzusagen, welche Form von PbO bei welcher der beiden Temperaturen angetroffen werden kann.

Berechnen Sie ΔG für gelbes $\text{PbO} \rightarrow$ rotes PbO bei den beiden Temperaturen, und interpretieren Sie die Werte, die Sie erhalten.

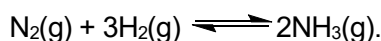
4

Skizzieren Sie, in Analogie zu **Abbildung 8** den Verlauf von G gegen den Grad der Dissozierung für die folgenden schwachen Säuren: (i) Essigsäure (Ethansäure), die eine noch schwächere Säure ist als CCl_3COOH (Trichloressigsäure); (ii) CF_3COOH , die eine etwas stärkere Säure ist als CCl_3COOH .

Fertigen Sie einen weiteren Graphen für die starke Säure, HCl , an.

5

Mittels folgender Daten (für 298 K, siehe unten), berechnen Sie $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ und K für die folgenden Reaktionen bei (i) 298 K und (ii) 500 K. Welche Annahme werden Sie machen müssen, um Teil (ii) der Frage zu lösen? [Geben Sie Acht bei den Einheiten – einige Größen sind in J und andere in kJ].

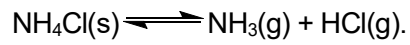


Standardbildungsenthalpie von $\text{NH}_3(\text{g}) = -46 \text{ kJ mol}^{-1}$

Standard-Entropien (in $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$): $\text{NH}_3(\text{g}) = 193$, $\text{N}_2(\text{g}) = 192$, $\text{H}_2(\text{g}) = 131$.

6

Mittels folgender Daten (für 298 K, siehe unten), berechnen Sie $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ und K für die folgenden Reaktion



Finden Sie die Temperatur, bei der die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion 1 ist. [Tip: welchen Wert wird $\Delta_r G^\circ$ annehmen, wenn $K = 1$?]

Standardbildungsenthalpien (in kJ mol^{-1}): $\text{NH}_4\text{Cl(s)} = -314$, $\text{NH}_3\text{(g)} = -46$, $\text{HCl(g)} = -92$

Standard-Entropien (in $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$): $\text{NH}_4\text{Cl(s)} = 95$, $\text{NH}_3\text{(g)} = 192$, $\text{HCl(g)} = 187$.