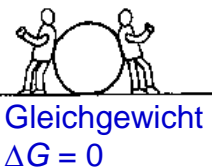




Experimentalvorlesung



*Axel Schulz
Institut für Chemie
der Universität Rostock
2015*



Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht

■ Inhalt

- **Definitionen**
- **Thermochemie**
- **Hauptsätze**
- **Chemisches Gleichgewicht**

Alle Folien sind im Internet als pdf Dokument erhältlich:

<http://www.schulz.chemie.uni-rostock.de/>



Das Geheimnis der Perleninsel

Spiegel 12/2006



„Tag für Tag, seit 137 Jahren, taucht an einem Pazifikstrand ein rätselhaftes Wrack aus den Fluten auf: Forscher wissen jetzt, dass dies die verschollene "Sub Marine Explorer" ist - eines der ersten U-Boote der Welt, genial konstruiert von einem Deutschen, dem seine Erfindung **den Tod** brachte.“

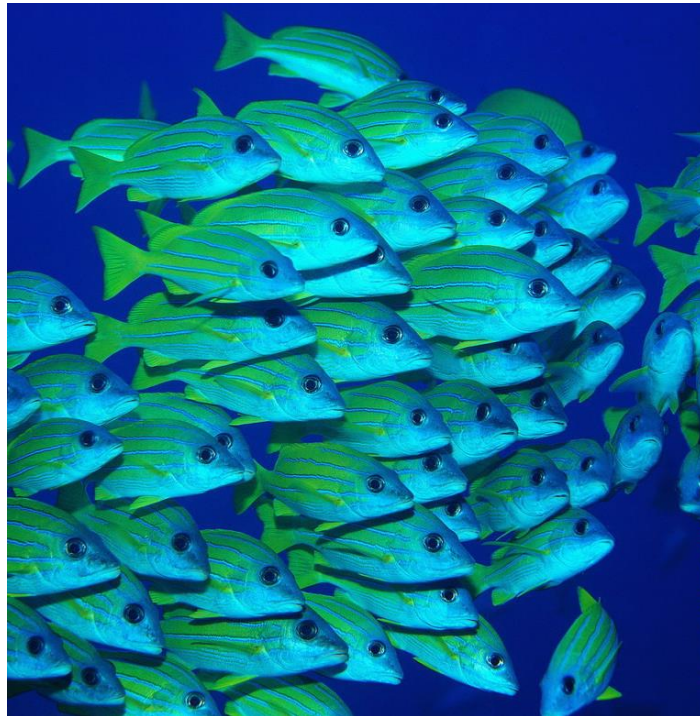


Was hat das mit dem chemischen Gleichgewicht zu tun?



Warum begann die Evolution im Wasser?

- oder warum löst sich mehr Sauerstoff als Stickstoff?



Was hat das mit dem chemischen Gleichgewicht zu tun?



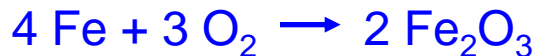
Warum rosten wir nicht?

... man könnte auch fragen, warum fangen WIR nicht an zu brennen?



Korrosion

Auflösen von Metallen



+ O₂ = ?

Spinverbotene Reaktion 😊

Das hat NICHTS mit dem Gleichgewicht zu tun... sondern mit der **KINETIK**, der Reaktionsgeschwindigkeit: die Reaktion ist zu **TRÄGE** (hohe Aktivierungsbarriere)



Thermodynamik vs. Kinetik

Zustand

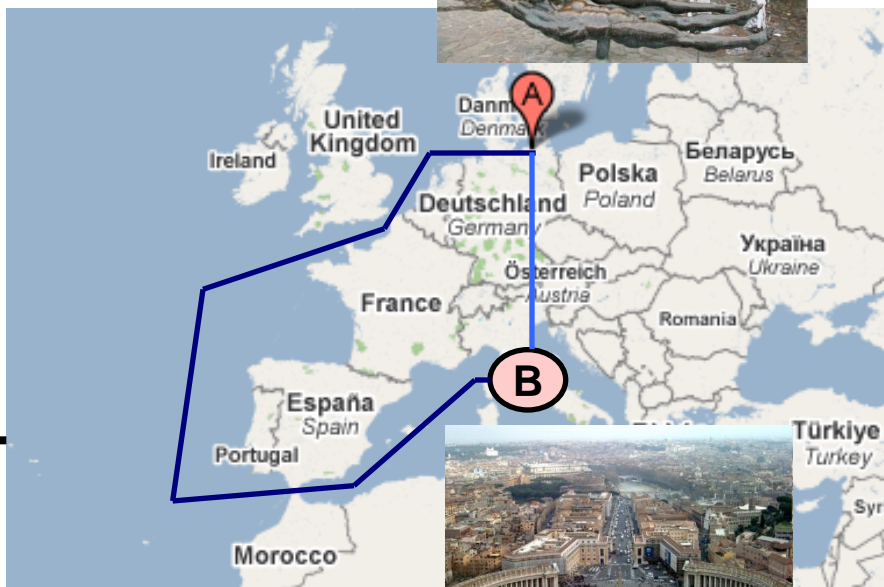
Zustandsgrößen

Anfang **13m**

Ende **37m**

*Zustands-
änderung*

24m



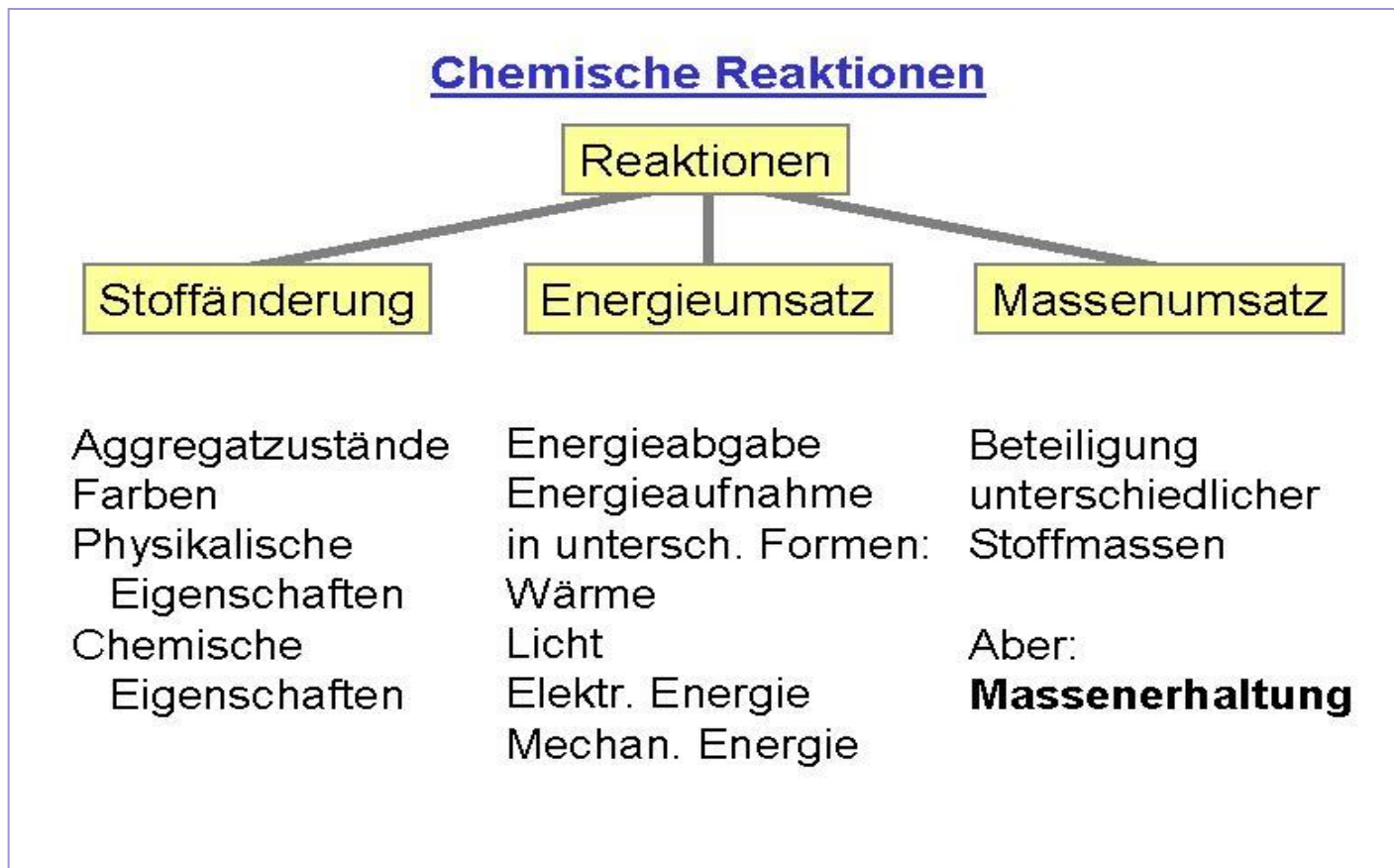
Weg

Reaktionsgeschwindigkeit
Aktivierungsenergie

Überwinden
der
Alpen



Thermodynamik





Mikro- vs. Makroskopisch

Atomare Bausteine
(mikroskopische Teilchen)

Makroskopische Körper

Spin, Welle-Teilchen-Dualismus,
Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Volumen, Druck, Temperatur,
Aggregatzustand

Statistische Thermodynamik

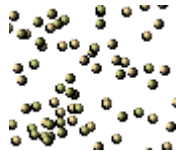
Quantenmechanik

Phänomenologische
Thermodynamik

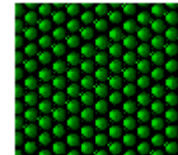


Die Thermodynamik betrachtet makroskopische Systeme mit sehr vielen Freiheitsgraden

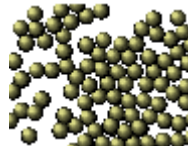
Gas



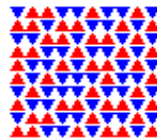
Feststoff



Flüssigkeit

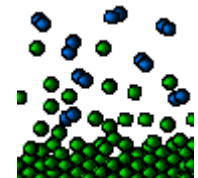
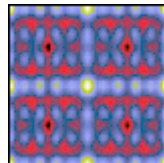


Magnetische Systeme



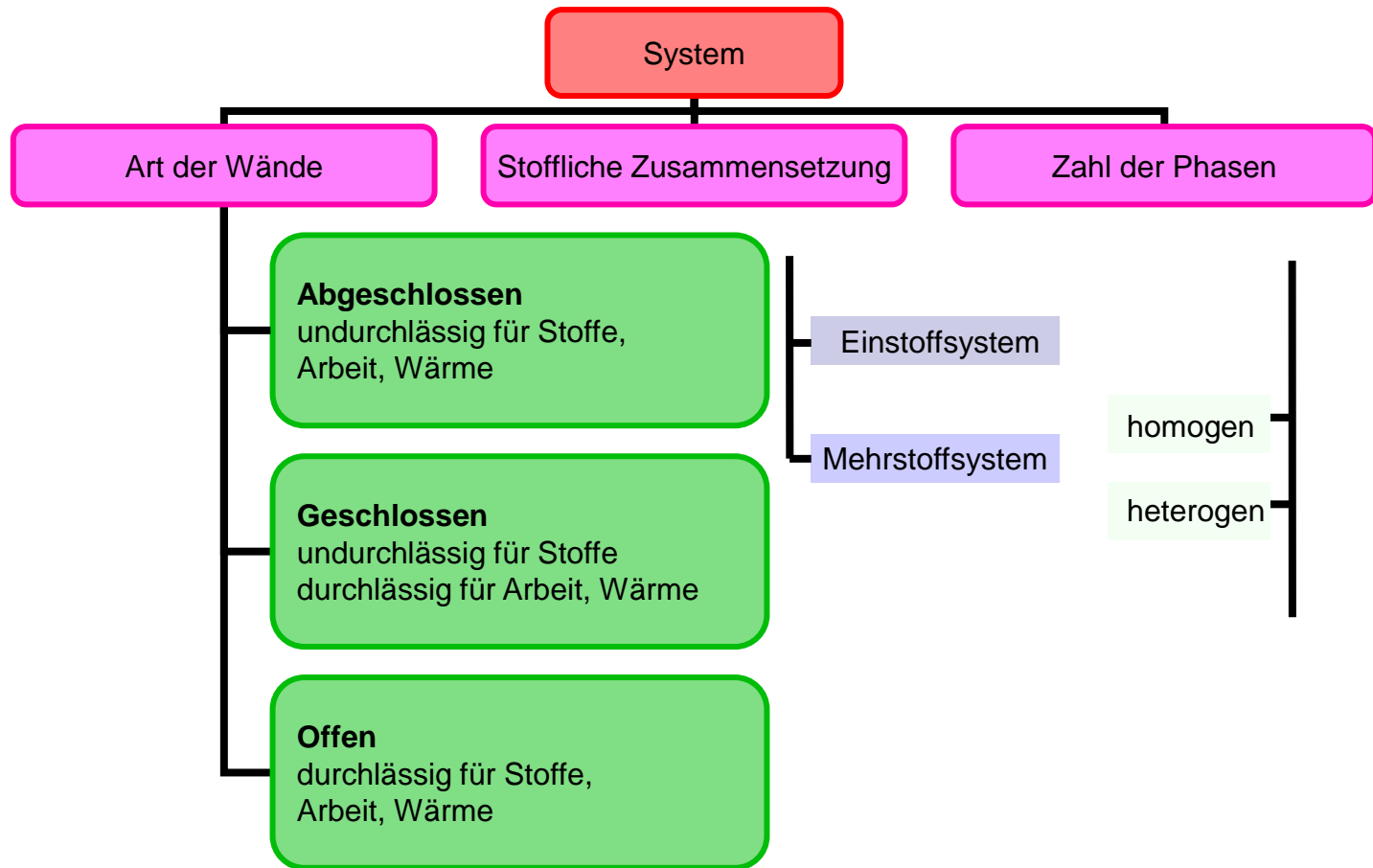
Systeme bestehend aus mehreren Bestandteilen

Strahlungsfeld





Definition System



Ein abgeschlossenes System befindet sich im **thermodynamischen Gleichgewicht**, wenn sich die thermodynamischen Größen zeitlich nicht ändern.

Mikroskopisch finden auch im thermodynamischen GG Veränderungen statt.



Größe = Zahlenwert x Einheit

Zustandsgrößen: physikalische Größe, die den Zustand eines Systems beschreibt (T, p)

Prozeßgrößen: physikalische Größe, die vom Weg abhängig sind (Arbeit, Wärme)

- **Extensive Größen** sind proportional zur Teilchenzahl: V, E, S, ...

- **Intensive Größen** sind nicht proportional zur Teilchenzahl: T, p, ..., ...

Einige Größen lassen sich direkt aus mechanischen/mikroskopisch definierten Größen ableiten (E, V, N, ...), andere sind nur für makroskopische Systeme definiert (S, T, p, ...).

In der Thermodynamik werden zur Beschreibung eines Systems makroskopische Größen verwendet, die als Mittelwerte von mikroskopisch definierten Größen aufzufassen sind oder - wie die Entropie - nur für makroskopische Systeme definiert werden können.

Beispiele thermodynamischer Größen: Druck p, Volumen V, Energie E, Temperatur T, Entropie S, Stoffmenge N ...



Innere Energie, Enthalpie, Freie Enthalpie und Entropie

Den gesamten Energievorrat eines Systems aufgrund innerer Parameter nennt man die *innere Energie*, U , des Systems.

Kernenergie

Chemische Energie

Thermische Energie

Absolutwert ?

$$E = mc^2$$

Masseerhaltung ?

$$\Delta U = W + Q$$

$$\Delta U = 0$$

(geschlossenes System)

(abgeschlossenes System)



Enthalpie

Den gesamten Wärmeaustausch eines Systems bei konstantem Druck nennt man die *Enthalpie*, H, des Systems.

$$\Delta U = W + Q_p$$

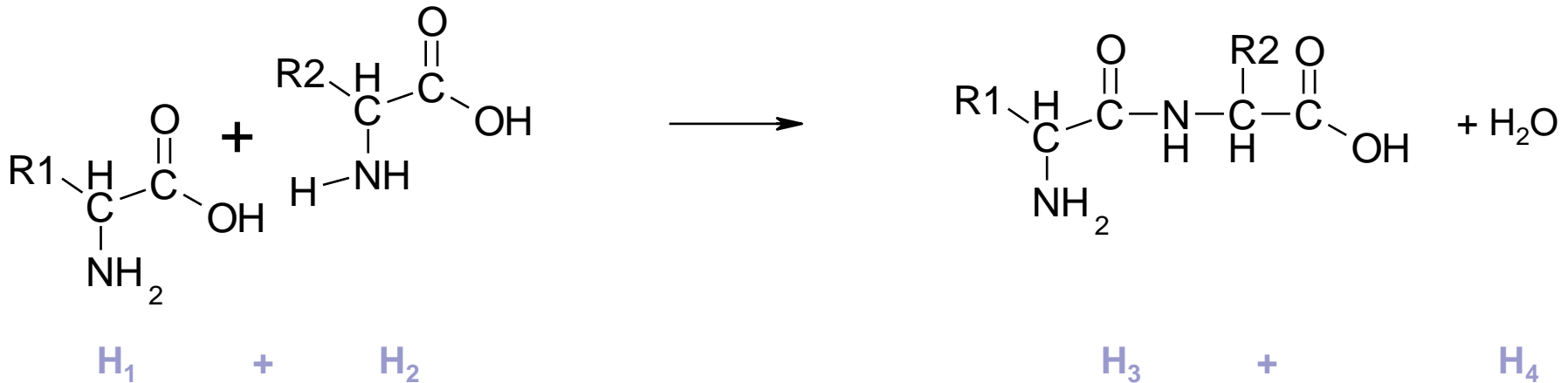
$$\Delta U = -p\Delta V + Q_p$$



$$Q_p = \Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Absolutwert ?

Standardbildungs
Enthalpien, $\Delta H_B = \Delta H^\circ_{298}$

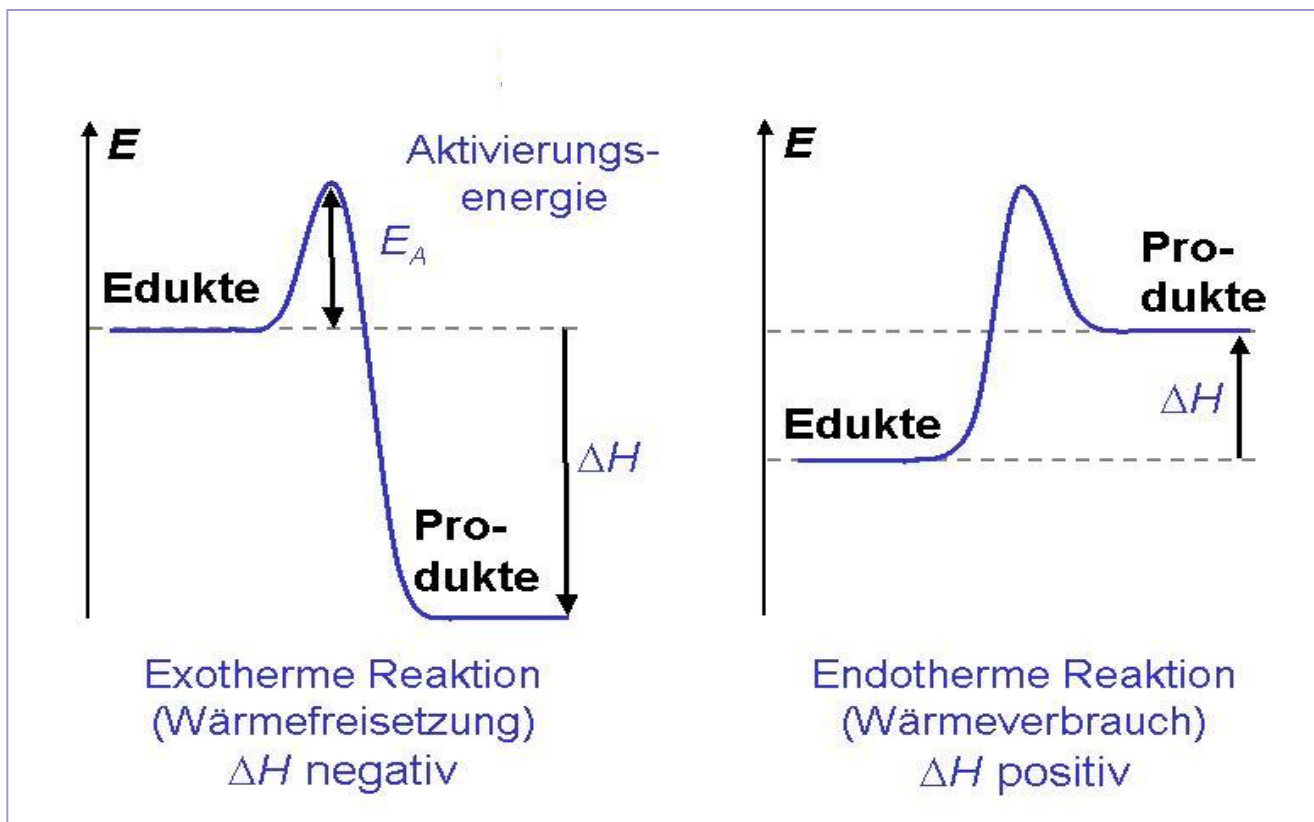


$$\Delta H = \sum H(\text{Produkte}) - \sum H(\text{Edukte}) = (H_4 + H_3) - (H_2 + H_1) = (\Delta H_{B4} + \Delta H_{B3}) - (\Delta H_{B2} + \Delta H_{B1})$$

< 0 EXOTERM bzw. > 0 ENDOTHERM

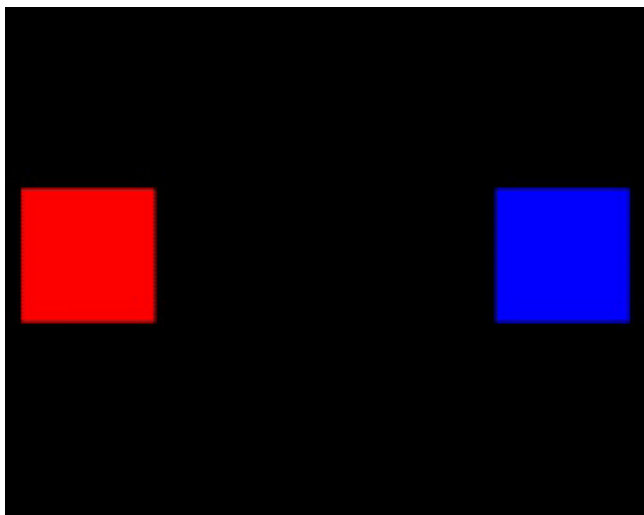


Thermochemie





Entropie



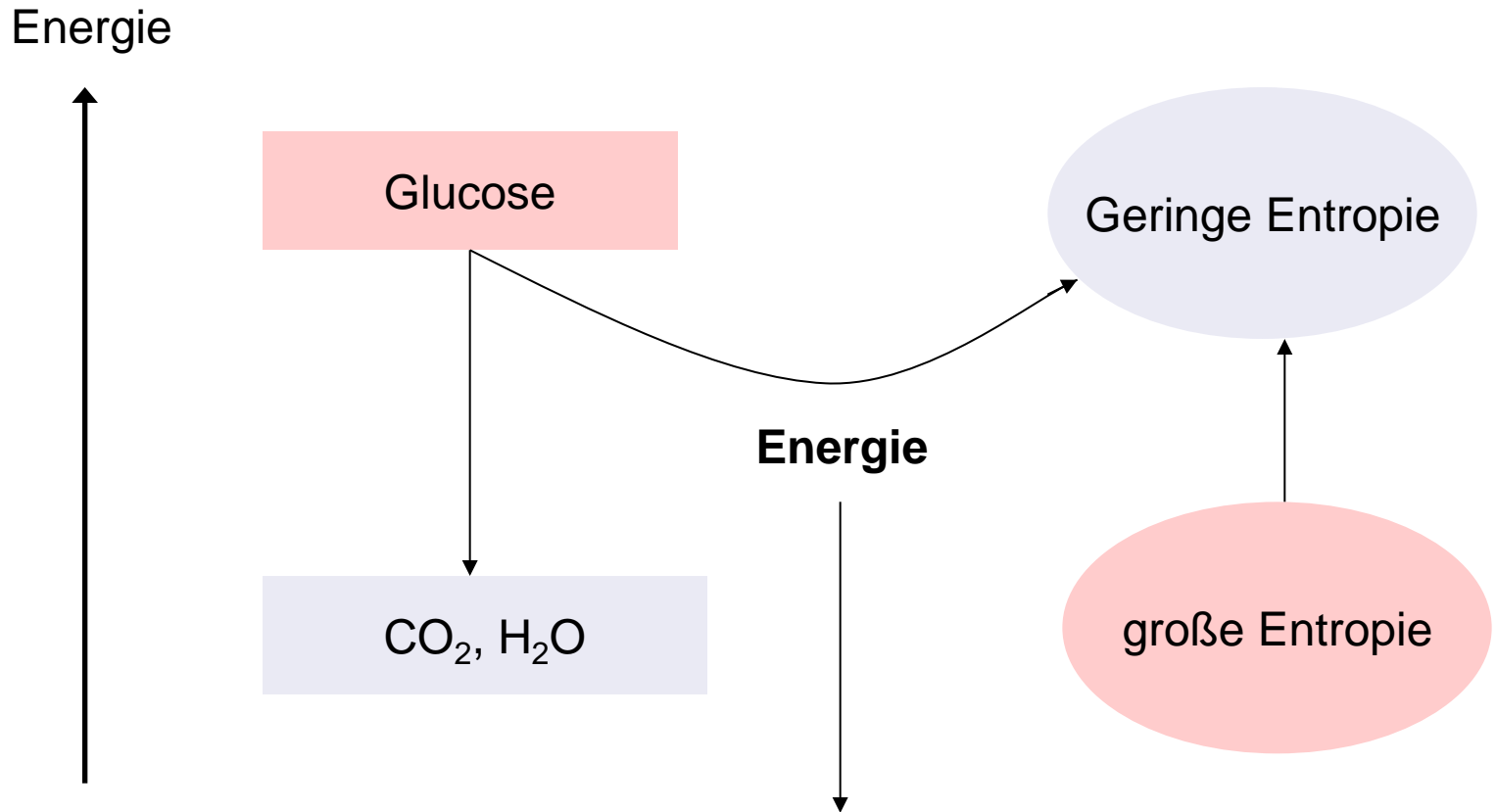
Die Entropie eines Systems bestimmt den Ordnungsgrad, auch Maß der Unordnung



$$\Delta S \geq 0$$



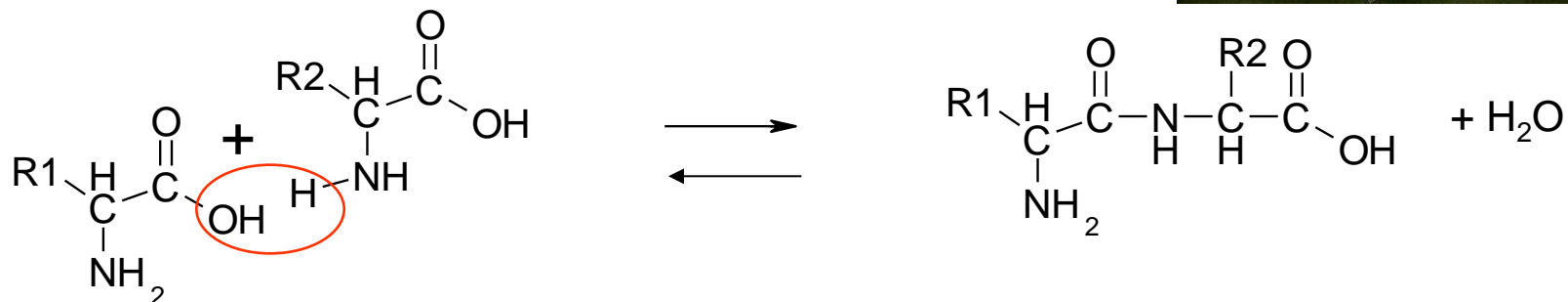
Stoffwechsel-Entropie und Energie



zur Aufrechterhaltung des entropiearmen Zustandes

Genannt Lebewesen ☺

Die Freie Molare Enthalpie

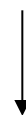


$$\Delta G = \sum G(\text{Produkte}) - \sum G(\text{Edukte}) = (G_4 + G_3) - (G_2 + G_1) = (\Delta G_{B4} + \Delta G_{B3}) - (\Delta G_{B2} + \Delta G_{B1})$$

< 0 EXERGONISCH,

= 0,

> 0 ENDERGONISCH



Reaktion läuft freiwillig ab

Gleichgewicht

Reaktion läuft nicht freiwillig ab

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



Eine endotherme Reaktion, die freiwillig abläuft?

Auflösen von **CaCl₂ exotherm** vs Auflösen von **CaCl₂•6H₂O endotherm**

- Auflösen: Keine isolierten Ionen oder Moleküle in Lösung



- Wechselwirkung mit Lösemittel



$$\Delta G_{\text{solv}} = \Delta H_{\text{solv}} - T \Delta S_{\text{solv}}$$

$$\Delta H_{\text{solv}} = Q_{\text{Lösung}} - U_{\text{Gitter}}$$



Experimente

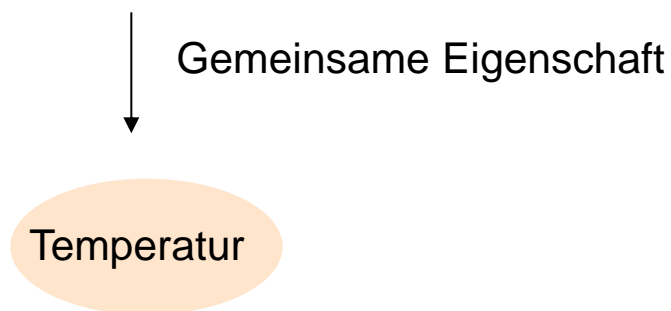
- Auflösen von CaCl_2 und $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in Wasser



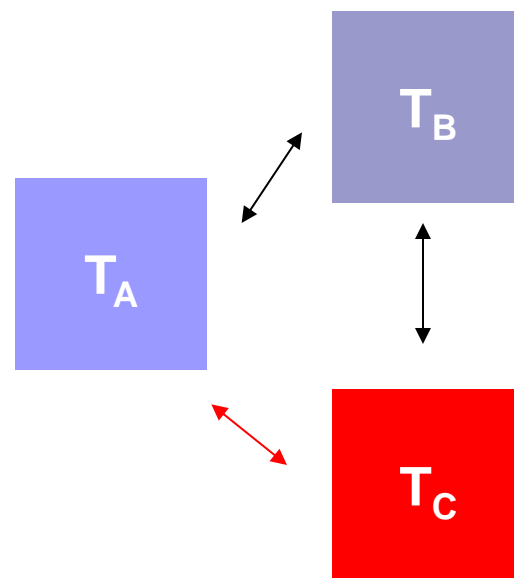
Hauptsätze der Thermodynamik

"Nullter Hauptsatz":

Wenn System A sich im thermischen Gleichgewicht mit B befindet, und B im Gleichgewicht mit C ist, so sind auch A und C miteinander im thermischen Gleichgewicht.



Das Kelvin ist der 273.16 te Teil der Temperatur des Tripelpunktes von Wasser





Der Erste Hauptsatz

ist der Energieerhaltungssatz:

Die innere Energie ist eine Zustandsgröße, deren Änderung bei geschlossenen Systemen gleich der Summe der ausgetauschten Arbeit und Wärme ist.

$$\Delta U = W + Q$$

$$\Delta U = 0$$

(geschlossenes System)

(abgeschlossenes System)



Der Zweite Hauptsatz

stellt eine weitere Einschränkung der in der Natur möglichen Prozesse dar. Bei diesen muß nicht nur die Energie erhalten bleiben, sondern es gilt zusätzlich:

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems kann niemals kleiner, sondern Nur größer werden (bei irreversiblen Vorgängen) oder konstant bleiben (im Grenzfall reversibler Vorgänge).

$$\Delta S \geq 0$$

Dazu äquivalente Formulierungen sind:

Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die keine andere Veränderung in der Welt hervorruft, als Wärme von einem kalten zu einem warmen Körper zu überführen. (Clausius)

Grenzen: In molekularen Bereichen gibt es Schankungserscheinungen, auf die der II. Hauptsatz nicht anwendbar ist.



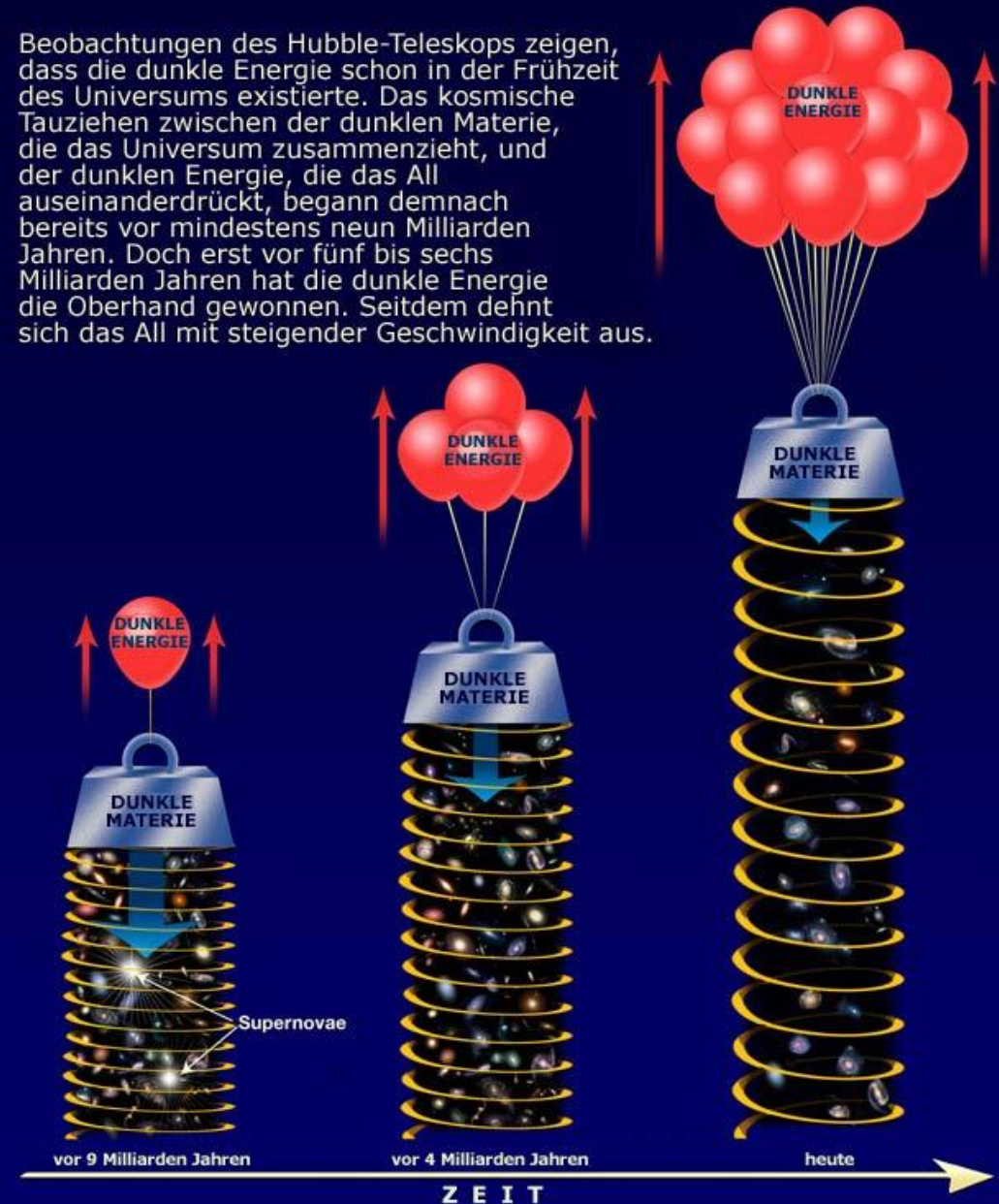
Wärmetod vs. Kältetod

■ Spiegel-Online

<http://www.spiegel.de/wissenschaft/weltall/>

Kosmisches Tauziehen

Beobachtungen des Hubble-Teleskops zeigen, dass die dunkle Energie schon in der Frühzeit des Universums existierte. Das kosmische Tauziehen zwischen der dunklen Materie, die das Universum zusammenzieht, und der dunklen Energie, die das All auseinanderdrückt, begann demnach bereits vor mindestens neun Milliarden Jahren. Doch erst vor fünf bis sechs Milliarden Jahren hat die dunkle Energie die Oberhand gewonnen. Seitdem dehnt sich das All mit steigender Geschwindigkeit aus.





Der Dritte Hauptsatz

(Nernst'sches Theorem), besagt, daß die Entropie jeder Substanz gegen Null geht, wenn die Temperatur bei ansonsten festen Bedingungen gegen Null strebt.

(Dies wird in der Statistischen Physik begründet: Am absoluten Nullpunkt ist das System im quantenmechanischen Grundzustand, d.h. die statistische Verteilung ist auf diesen einzigen Zustand konzentriert)

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$



Absolute Entropien berechenbar!



Zusammenfassung - Hauptsätze

Anhand des **Ersten Hauptsatzes** entscheiden wir, ob eine Zustandsänderung *erlaubt* ist

(dies ist genau dann der Fall, wenn die Energie erhalten bleibt);

anhand des **Zweiten Hauptsatzes** entscheiden wir, welche der erlaubten Zustandsänderungen *freiwillig* ablaufen.



Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung

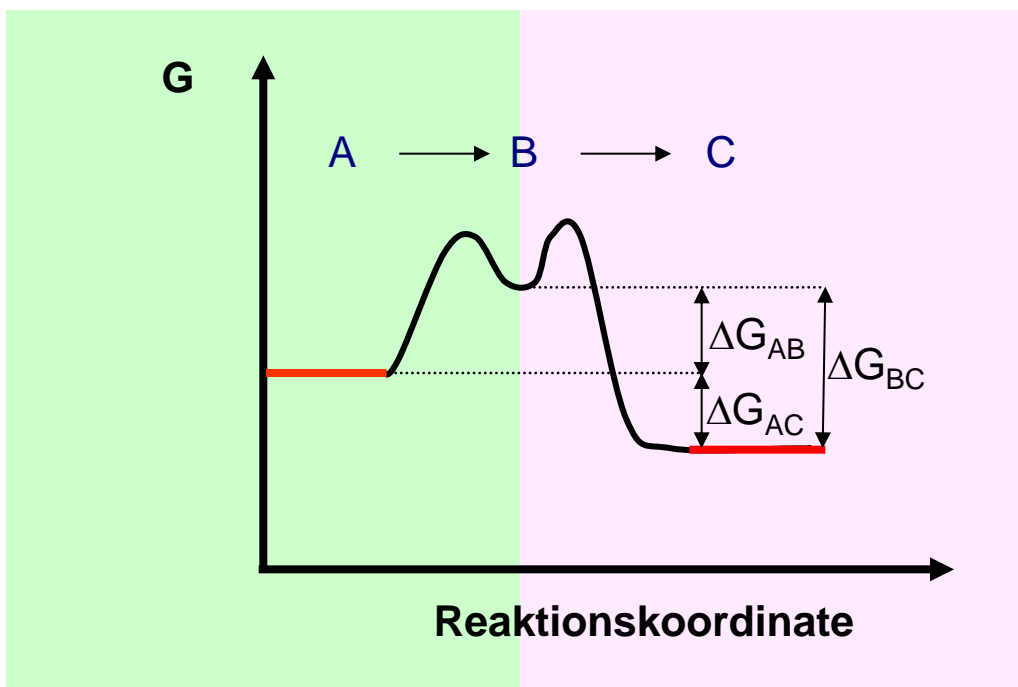
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Freie Enthalpie

Enthalpie

Entropie

grün
endergonisch



violett
exergonisch



Nährstoffe in der Umwelt (komplexe Moleküle, z.b. Zucker, Fette, Eiweiß etc.)

Potentielle Energie

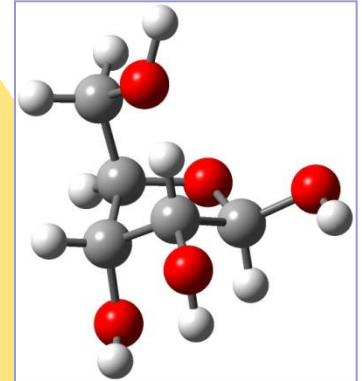


Energieumwandlung



Zunahme der Entropie

SUNNE
 $E = hf$

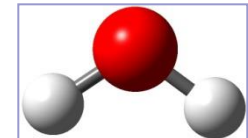
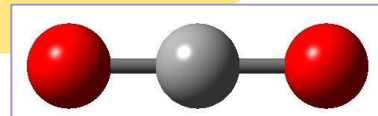


Chemische Umsetzungen in den Zellen

Arbeit der Zellen: chemische Synthese, Transport, Osmose, Reizfortplanzung, genetische Informationsübertragung

Stoffwechselprodukte

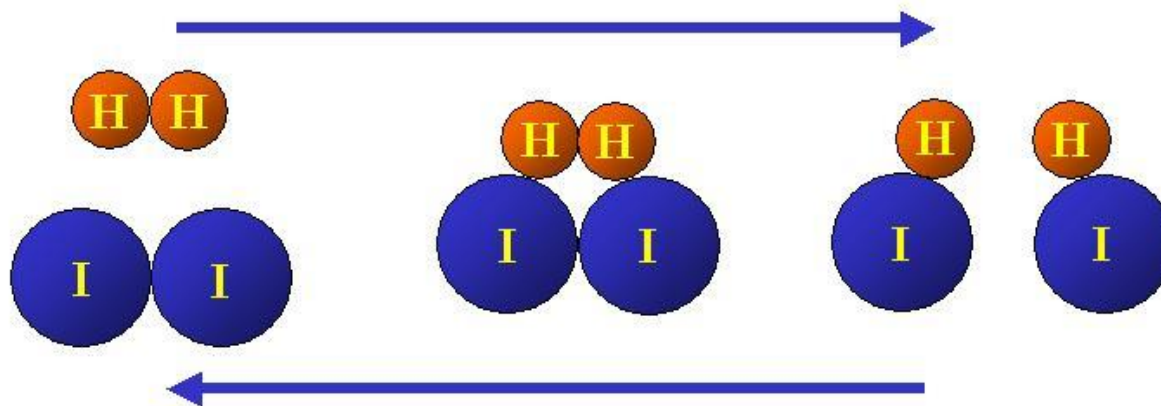
(einfache Moleküle wie CO_2 und H_2O + Wärme)





Das Chemische Gleichgewicht

Beispiel Iodwasserstoff





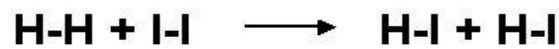
Reaktionsgeschwindigkeit

Chemisches Gleichgewicht



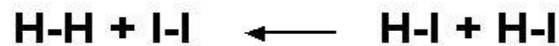
Reaktions-
geschwindigkeit:

**Hin-
reaktion**



$$\vec{r} = \vec{k} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$$

**Rück-
reaktion**



$$\vec{r} = \vec{k} \cdot [\text{HI}] \cdot [\text{HI}]$$

Geschwindigkeits-
konstante

Gleichgewicht

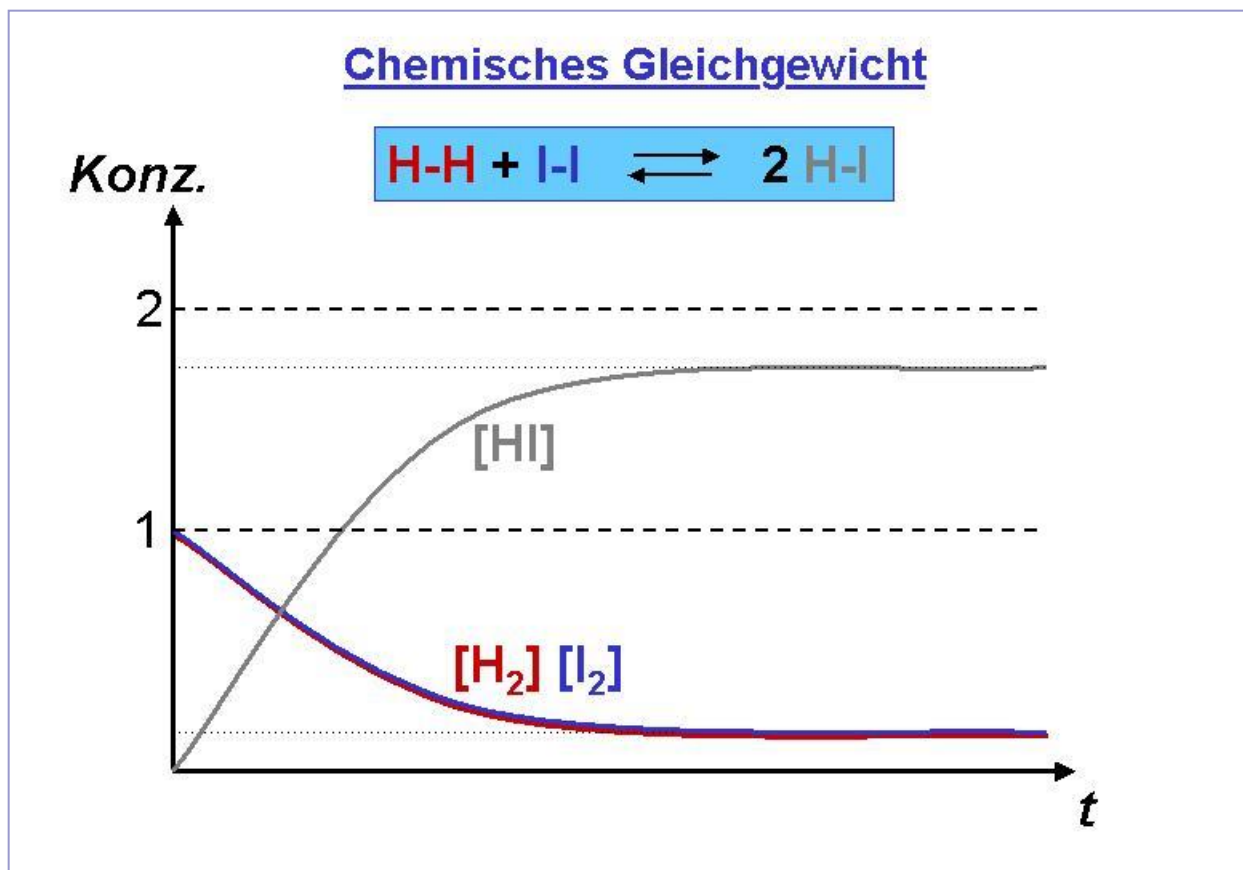
$$\vec{r} = \vec{r} = \vec{k} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] = \vec{k} \cdot [\text{HI}] \cdot [\text{HI}]$$

**Gleich-
gewichts-
konstante**

$$K = \frac{\vec{k}}{\vec{k}} = \frac{[\text{HI}][\text{HI}]}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$



Konzentrationsverlauf bis zur Gleichgewichtseinstellung





Die Gleichgewichtskonstante

Chemisches Gleichgewicht



Edukte

Produkte

**Gleich-
gewichts-
konstante**
für Konzentrationen

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Produkte
Edukte

**Beziehung zur
Thermodynamik**

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_c$$

im Gleichgewicht

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c$$

freie Standard-
reaktionsenthalpie

hohes Produkt/Edukt-Verhältnis \Rightarrow großes negatives ΔG^0

Bei Raumtemperatur nimmt pro 10 kJ mol^{-1} Gewinn an freier Enthalpie die Gleichgewichtskonstante um fast zwei Größenordnungen zu.



Prinzip von Le Chatelier

Prinzip des kleinsten Zwanges



Edukte

Produkte

Ein im Gleichgewicht befindliches System weicht bei Anwendung eines äußeren Zwanges (Temperatur-, Druck-, Konzentrations-änderg.) diesem Zwang aus und stellt ein neues Gleichgewicht ein.

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Da K_C eine Konstante ist,
bewirkt die Änderung einer Konzentration
die Änderung aller anderen Konzentrationen



Henri Le Chatelier



T- und p-Abhängigkeit des Gleichgewichtes

Prinzip des kleinsten Zwanges

Temperaturänderung



Druckänderung



$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{p_{\text{H}_3\text{COH}}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^2}$$

Partialdrucke (Anteil am Gesamtdruck)

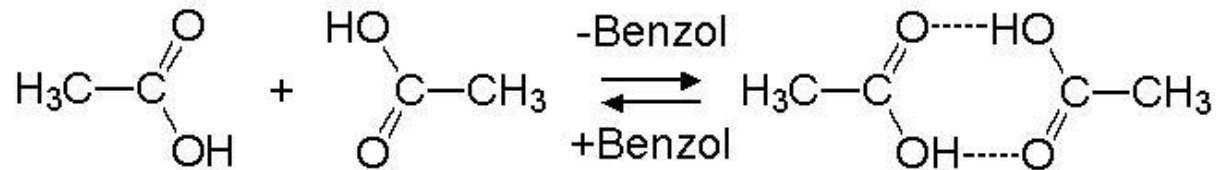


Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichtes

Prinzip des kleinsten Zwanges

Konzentrationsänderung

Beispiel Essigsäure-Dimer



Lösungsmittelzugabe
Konzentrationserniedrigung

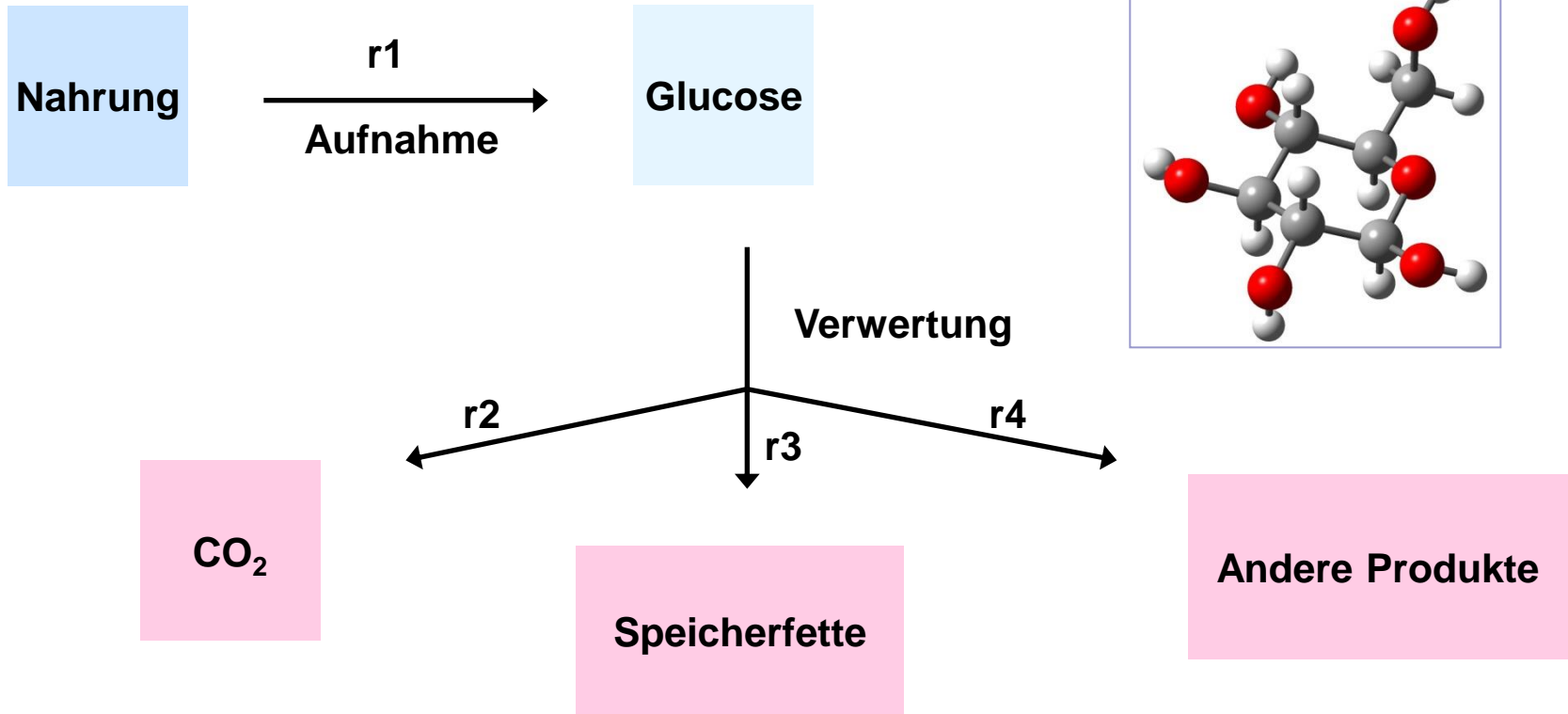


Lösungsmittelentzug
Konzentrationserhöhung

$$K_c = \frac{[\text{HOAc - Dimer}]}{[\text{HOAc - Monomer}]^2}$$



Das Glucosegleichgewicht im Körper



Wenn $r_1 = r_2 + r_3 + r_4$
 ist die Glucosekonzentration im Blut konstant



Gleichgewichte



**Physikalisch-Chemische
Gleichgewichte**
Schmelzen, Sieden,
Ad- Desorption

Oft Überlagerung von mehreren
Gleichgewichten



Experiment

■ Fällern von Silberhalogeniden und Lösen der Niederschläge durch Komplexbildung

Zu einer 0,1M Silbernitratlösung werden nacheinander Lösungen von Kaliumchlorid, verd. Ammoniak, Kaliumbromid, Natriumthiosulfat, Kaliumiodid, Natriumcyanid und Natriumsulfid gegeben.



Experiment

■ Demonstration einer chemischen Uhr (Ioduhr)

Farbwechsel: farblos – goldgelb – blau – farblos

Lösung 1: 30%iges H_2O_2

Lösung 2: 4.0g 70%ige HClO_4

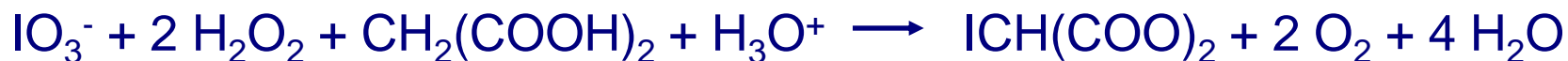
4,5g HIO_3 in 100ml H_2O

Lösung 3: 5,0g MnSO_4

2,0g Malonsäure

0,5g Stärke in 100ml H_2O

Gleiche Mengen (15ml) dieser drei Lösungen werden in einem Erlenmeyerkolben mit 100ml H_2O gegeben und gerührt bis das Gleichgewicht oszilliert.





Experiment

■ Gleichgewicht NO_2 / N_2O_4

Eine Ampulle mit einem Gemisch aus NO_2 / N_2O_4 wird im Wasserbad auf 100°C erwärmt. (Vertiefung der Farbe)

Eine zweite Ampulle mit einem Gemisch aus NO_2 / N_2O_4 wird in einem Kältebad abgekühlt. (Aufhellung der Farbe)



Experiment

■ Belousov-Zhabotinsky-Reaktion

Lösung A: 200ml H₂O, 1,25ml konz. H₂SO₄, 7,5g KBrO₃

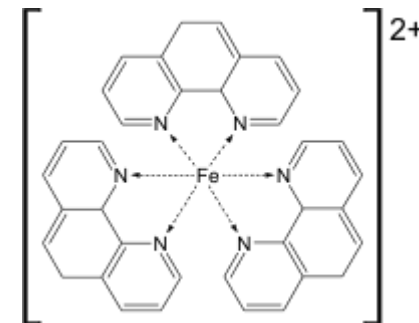
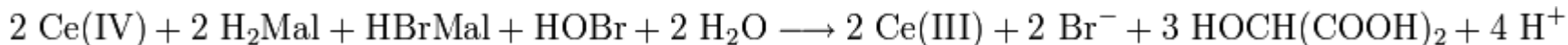
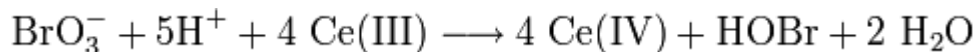
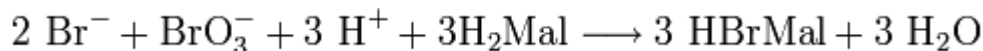
Lösung B: 200ml H₂O, 1,4g KBr, 6,3g Malonsäure

Lösung C: 200ml H₂O, 30ml konz. H₂SO₄, 2,1g Ammonium-Cer-IV-nitrat

Lösung D: 10ml H₂O, 0,024g FeSO₄*7H₂O, 0,046g 1,10-Phenanthrolin

Zur Vorführung des Experiments werden die Lösungen A,B,C und D im 1 Liter Standzylinder vereinigt und kräftig gerührt.

Farbwechsel: grün – blau – violett – rot

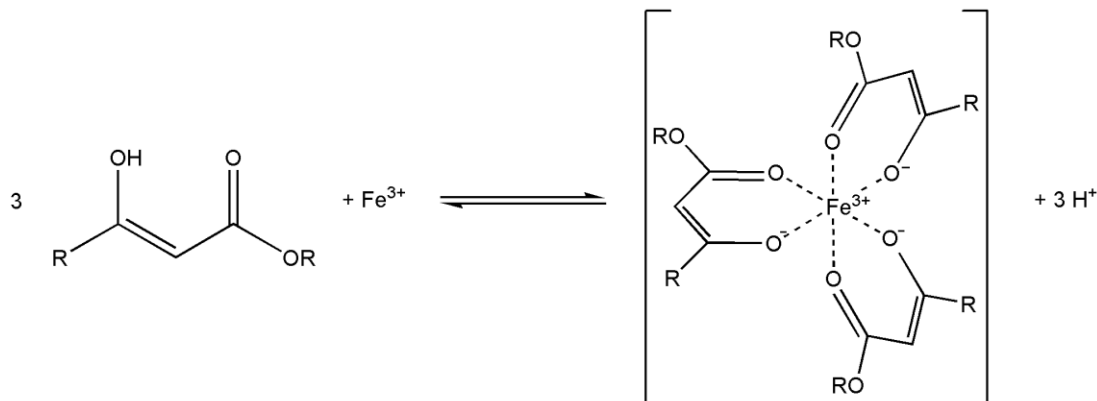




Experiment

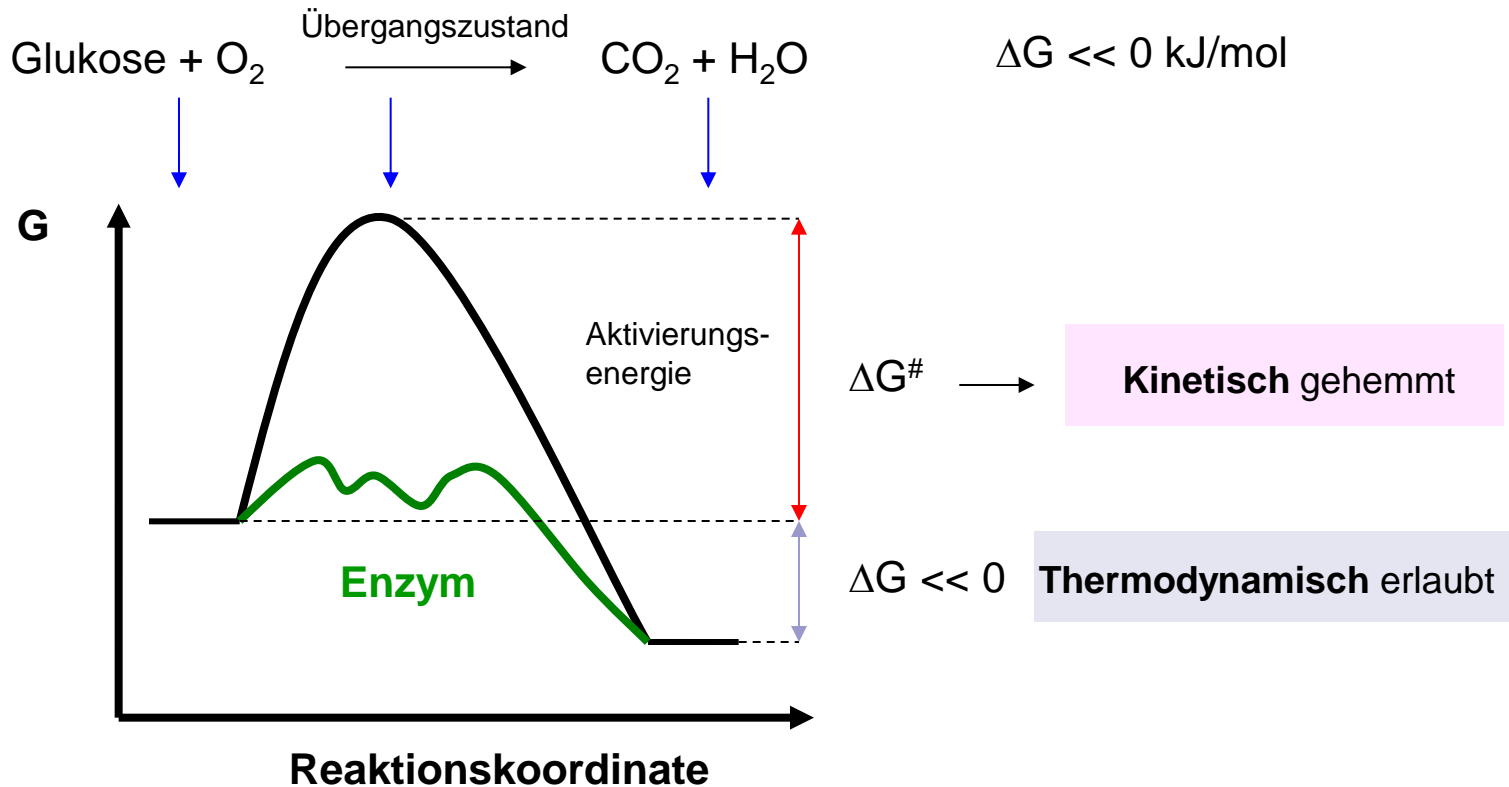
■ Keto – Enol – Tautomerie

In einem 250ml Kelchglas werden 1ml Acetessigsäureethylester in 150ml Wasser gelöst und etwas Eisen(III)-chlorid hinzugegeben. Nach ein paar Sekunden färbt sich die Lösung violett. Anschließend werden 3ml Bromwasser unter Rühren zugefügt. Dabei schlägt der violette Farbton nach einem hellen gelbbraun um. Nach einiger Zeit kehrt die violette Farbe wieder zurück, worauf erneut etwa 3ml Bromwasser zugegeben werden. Beim Acetessigsäureethylester liegt eine Keto – Enol – Tautomerie vor. Die beiden tautomeren Formen befinden sich in einem chemischen Gleichgewicht.





Enzym als Katalysator



Enzyme (Katalysatoren) haben keinen Einfluss auf die **Thermodynamik**, aber auf die **Kinetik**. Sie setzen die Aktivierungsenergie herab und beschleunigen so die Reaktion.



Experimente

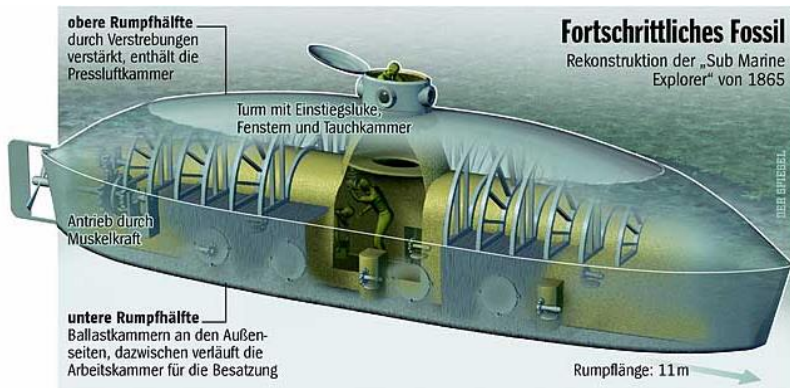
■ **Katalyse mit Kartoffel** + H_2O_2 (10 %)

Einige Kartoffelschnitzel werden in eine Petri-Schale gelegt, in der sich 10 % H_2O_2 Lösung befindetet. In der Overhead-Projektion bzw. Epidiaskop sieht man O_2 -Blasen aufsteigen (Katalase – „Erdbeereisbecher“-Experiment)

- Ebenso wird die Zersetzung von H_2O_2 an einer ausgeglühten **Platinspirale** in der Petrischale demonstriert.

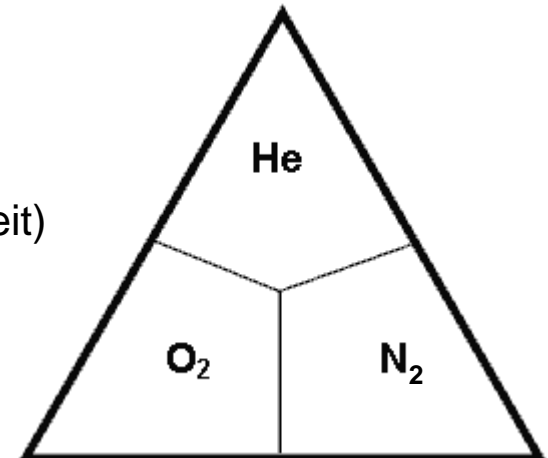


Das Geheimnis der Perleninsel



Julius H. Kröhl (1820 - 1867)

Taucherkrankheit
(Dekompressionskrankheit, Caissonkrankheit, Kastenkrankheit)





Löslichkeit von Gasen



Henry-Gesetz:

$$K_H = m_{\text{Gas, gesättigt}} / p_{\text{Gas}}$$

Gas	K_H	
	0°C	75°C
He	0.0004	0.0004
N ₂	0.0010	0.0004
O ₂	0.0022	0.0008
Ar	0.0025	0.0008
CO ₂	0.0773	0.0134
NH ₃	245.00	10.90

Löslichkeitskonstanten einiger Gase in **Wasser**



Eine exergonische/exotherme Reaktion, die „nicht“ abläuft?



Aktivierung



oder



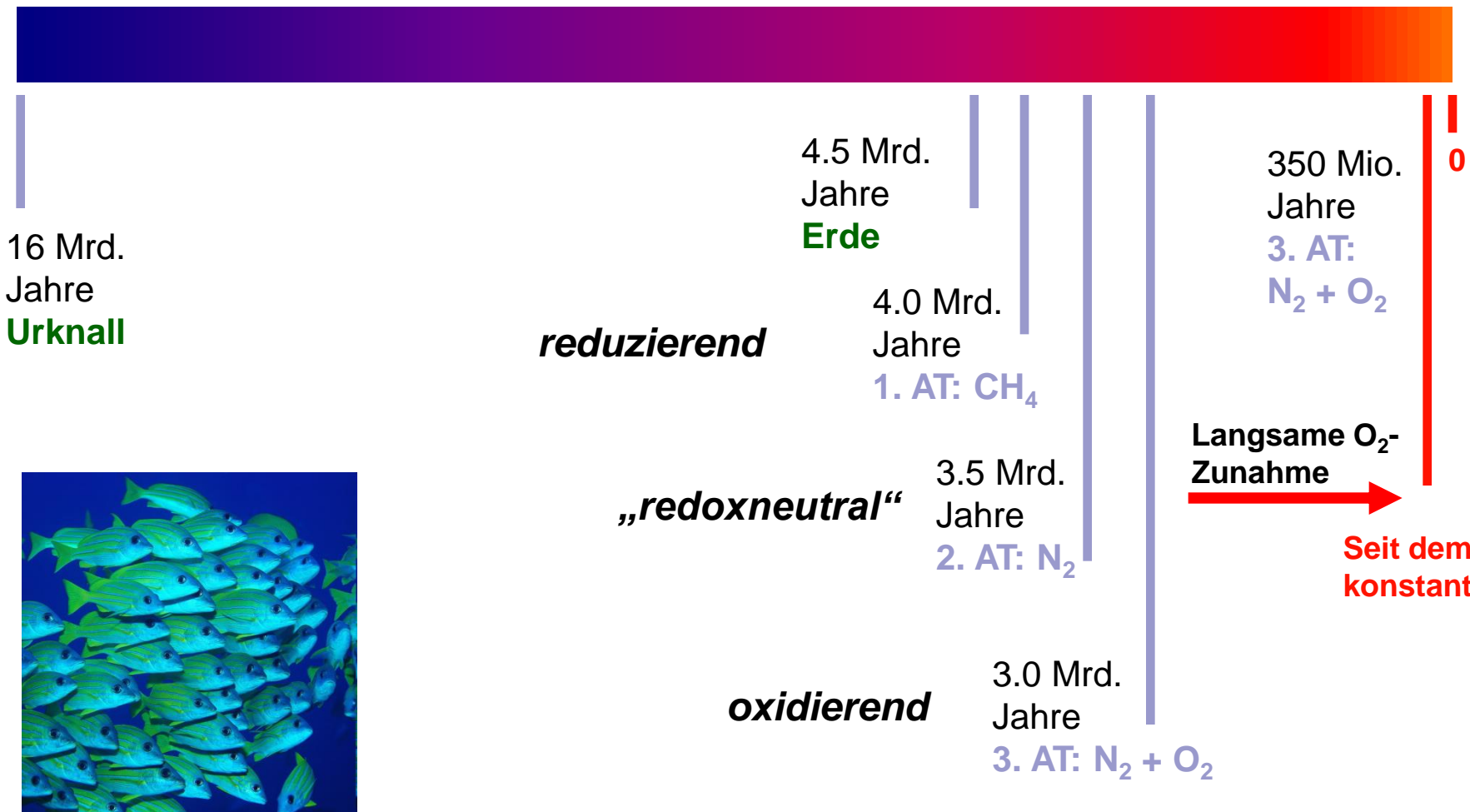
Graphit



Kein Gleichgewicht – aber zu langsam, deshalb **kinetisch stabil!**



Warum begann die Evolution im Wasser?

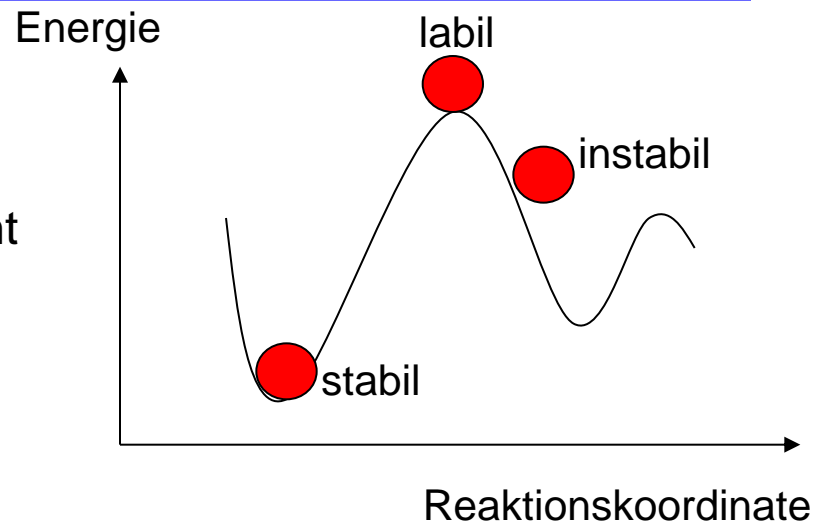


oder warum löst sich mehr Sauerstoff als Stickstoff?



Zusammenfassung – Chemisches Gleichgewicht

"Treibende Kraft" in Richtung Gleichgewicht ist die **Minimierung der Energie**



Mechanisches *und* thermisches *und* chemisches Gleichgewicht

= **thermodynamisches Gleichgewicht**

Das Gleichgewicht in einem Ensemble an Teilchen ist ein **dynamisches Gleichgewicht**.

Makroskopisch ändert sich nichts, *mikroskopisch* gibt es große Änderungen, die sich aber (im Mittel) exakt kompensieren.