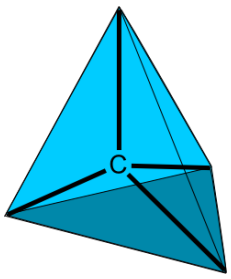
Allgemeine Chemie

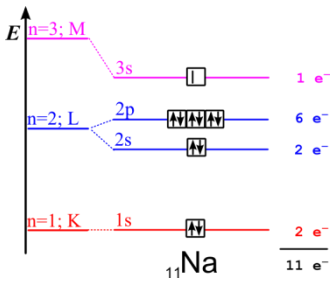
mit besonderen Bezügen zur Biologie und Ernährungslehre

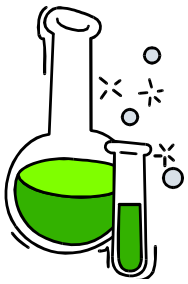
in der Sekundarstufe II

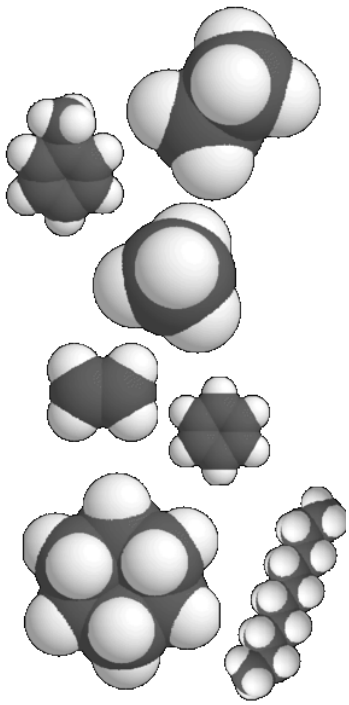
Teil 3a: chemische Reaktion, allgemein

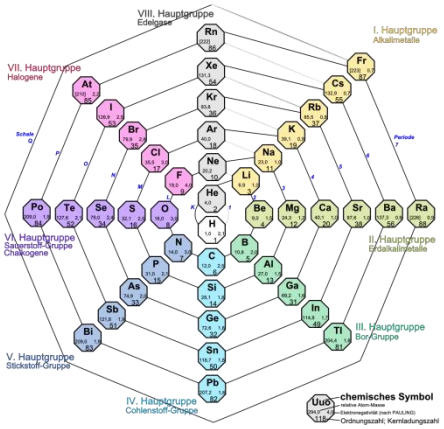
Autor: L. Drews

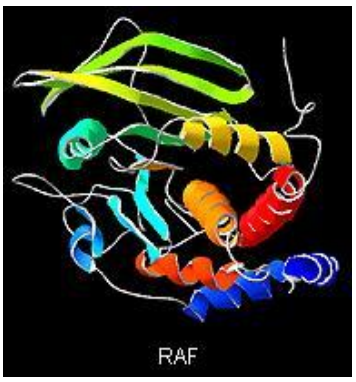


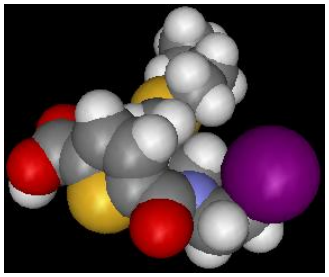


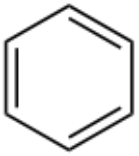


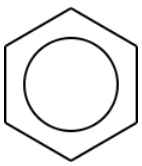


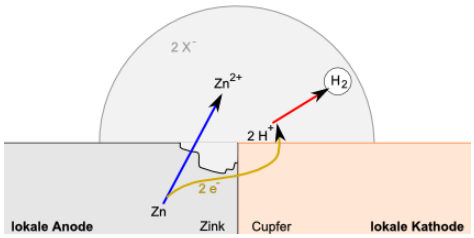










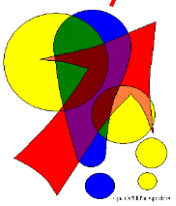


Bilder-Quellen (z.T. nachbearb.): commons.wikimedia.org (Algarech + Van Flamm); UD-Bildschirmschoner; …, lsp: dre

Version 0.61 (2026) teilredigierte Arbeitsversion!!!

 (c,p) 2009-2026 lern-soft-projekt: drews

Legende:
mit diesem Symbol werden zusätzliche Hinweise, Tips und weiterführende Ideen gekennzeichnet



Nutzungsbestimmungen / Bemerkungen zur Verwendung durch Dritte:

(1) Dieses Skript (Werk) ist zur freien Nutzung in der angebotenen Form durch den Anbieter (lern-soft-projekt) bereitgestellt. Es kann unter Angabe der Quelle und / oder des Verfassers gedruckt, vervielfältigt oder in elektronischer Form veröffentlicht werden.

(2) Das Weglassen von Abschnitten oder Teilen (z.B. Aufgaben und Lösungen) in Teildrucken ist möglich und sinnvoll (Konzentration auf die eigenen Unterrichtsziele, -inhalte und -methoden). Bei angemessen großen Auszügen gehören das vollständige Inhaltsverzeichnis und die Angabe einer Bezugsquelle für das Originalwerk zum Pflichtteil.

(3) Ein Verkauf in jedweder Form ist ausgeschlossen. Der Aufwand für Kopierleistungen, Datenträger oder den (einfachen) Download usw. ist davon unberührt.

(4) Änderungswünsche werden gerne entgegengenommen. Ergänzungen, Arbeitsblätter, Aufgaben und Lösungen mit eigener Autorenschaft sind möglich und werden bei konzeptioneller Passung eingearbeitet. Die Teile sind entsprechend der Autorenschaft zu kennzeichnen. Jedes Teil behält die Urheberrechte seiner Autorenschaft bei.

(5) Zusammenstellungen, die von diesem Skript – über Zitate hinausgehende – Bestandteile enthalten, müssen verpflichtend wieder gleichwertigen Nutzungsbestimmungen unterliegen.

(6) Diese Nutzungsbestimmungen gehören zu diesem Werk.

(7) Der Autor behält sich das Recht vor, diese Bestimmungen zu ändern.

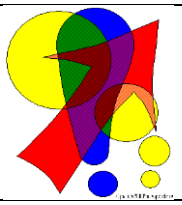
(8) Andere Urheberrechte bleiben von diesen Bestimmungen unberührt.

Rechte Anderer:

Viele der verwendeten Bilder unterliegen verschiedensten freien Lizenzen. Nach meinen Recherchen sollten alle genutzten Bilder zu einer der nachfolgenden freien Lizenzen gehören. Unabhängig von den Vorgaben der einzelnen Lizenzen sind zu jedem extern entstandenen Objekt die Quelle, und wenn bekannt, der Autor / Rechteinhaber angegeben.

public domain (pd)	Zum Gemeingut erklärte Graphiken oder Fotos (u.a.). Viele der verwendeten Bilder entstammen Webseiten / Quellen US-amerikanischer Einrichtungen, die im Regierungsauftrag mit öffentlichen Mitteln finanziert wurden und darüber rechtlich (USA) zum Gemeingut wurden. Andere kreative Leistungen wurden ohne Einschränkungen von den Urhebern freigegeben.
gnu free document licence (GFDL; gnu fdl)	
creative commens (cc) creative commons	BY: od. neu … Namensnennung … nichtkommerziell … in der gleichen Form … unter gleichen Bedingungen

Die meisten verwendeten Lizenzen schließen eine kommerzielle (Weiter-)Nutzung aus!



Bemerkungen zur Rechtschreibung:
Dieses Skript folgt nicht zwangsläufig der neuen **ODER** alten deutschen Rechtschreibung. Vielmehr wird vom Recht auf künstlerische Freiheit, der Freiheit der Sprache und von der Autokorrektur des Textverarbeitungsprogramms microsoft® WORD® Gebrauch gemacht.
Für Hinweise auf echte Fehler ist der Autor immer dankbar.

Inhaltsverzeichnis:

Seite

5. chemische Reaktion 7
5.0. erste allgemeine und wiederholende Betrachtungen 7
Modifikations-Umwandlungen - Grenzfälle chemischer Reaktionen 21
Experimente zum Thema: Chemische Reaktion / physikalischer Vorgang 21
5.1. Teilchen- und Stoß-Theorie der chemischen Reaktion 25
5.1.1. die Stoß-Theorie 25
5.1.1.1. Arten von Teilchen-Zusammenstößen 26
5.1.1.2. Wahrscheinlichkeit von Stößen in Abhängigkeit von der Teilchen-Anzahl ... 28
5.1.1.3. Wahrscheinlichkeit von Stößen in Abhängigkeit vom verfügbaren Raum 29
5.1.2. die Theorie des Übergangszustandes 30
5.1.3. der typische Reaktions-Ablauf 32
(Kombination der Stoß-Theorie mit der Theorie des Übergangs-Zustandes) 32
der einfache Zusammenstoß 32
der effektive Zusammenstoß 32
5.2. die Thermodynamik chemischer Reaktionen 34
5.2.0. Grundlagen / Wiederholung aus der Physik 36
5.3.0.1. Energie als zentrale Größe in der Thermodynamik 37
5.2.1. einfache Thermodynamik chemischer Reaktionen 43
Messung der Reaktionswärme im Kalorimeter 45
Volumen-Arbeit 46
spezielle Kalorimeter 48
Reaktionen mit isochorer Prozess-Führung 49
Reaktionen mit isobarer Prozess-Führung 53
Enthalpie-Änderung bei einem Phasen-Übergang 57
Wasser als ganz besonderer Stoff 59
ZURÜCK ZU: Reaktions-Enthalphie in isochoren Systemen 71
Standardisierung der Enthalpie 73
spezielle Enthalpien 75
Bildungs-Enthalpien 77
Lösungs-Enthalpien 81
kleines Praktikum mit Kälte-Pack's / Kälte-Kompresse / Kühl-Pack 84
kleines Praktikum mit Wärme-Kissen / Taschenwärmer 85
Energie-Veränderungen während einer Reaktion 87
5.2.2. weiterführende Thermodynamik chemischer Reaktionen 91
5.2.2.x. Ermittlung und Berechnung von Reaktions-Enthalpien 92
Wärme-Kapazität 94
Wärme-Kapazität eines Kaloriemeter's 95
kalorimetrische Messungen mit einfachen (Schul-)Kalorimetern 97
Satz von HESS 100
Anwendung des Satzes von HESS auf die Oxidationen von Cohlenstoff 104
Kann eine endotherme Reaktion auch freiwillig ablaufen? 112
Frage nach der Freiwilligkeit einer chemischen Reaktion 114
die Entropie – das Maß für die Unordnung 118
Wie ändert sich die Entropie beim Erwärmen eines Stoff's? 121
die GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung 124
Temperatur-Abhängigkeit der freien Enthalpie, der inneren Energie und des Entropie-Ausdruck's für die Aggregatzustände 127
Konzentrations-Abhängigkeit der freien Enthalpie; Abhängigkeit von der System-Zusammensetzung 128
Freie Enthalpie oder Welche Reaktionen laufen nun wann freiwillig? 130
alternative Formulierungen der thermodynamischen Hauptsätze: 142
Formeln und Kennwerte der Thermodynamik (Auszug aus dem Tafelwerk) 145
5.2.2.x. Freiwilligkeit und Reaktionsgeschwindigkeit 150
5.2.3. Katalyse 151
5.2.3.1. homogene Katalysen 157
5.2.3.2. heterogene Katalysen 158

LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus ... 159
RIDEAL-ELEY-Mechanismus ... 159
Auto-Katalysator ... 160
5.2.3.3. Autokatalyse ... 161
5.2.3.4. Bio-Katalysen – Enzyme als Katalysatoren ... 162
5.2.3.4.1. Organo-Katalysatoren – Bio-Katalysatoren minimal ... 167
5.3. die Kinetik chemischer Reaktionen ... 169
5.3.1. einfache Kinetik chemischer Reaktionen ... 169
5.3.1. die Reaktions-Geschwindigkeit ... 174
von der Durchschnitts-Geschwindigkeit zur Momentan-Geschwindigkeit ... 176
die Reaktions-Geschwindigkeits-Konstante k ... 177
Halbwert-Zeit $t_{½}$ bzw. $\tau_{½}$ ... 186
5.3.1.1. Reaktionsordnung ... 187
Reaktion 0. Ordnung ... 189
Reaktion 1. Ordnung ... 190
Reaktion 2. Ordnung ... 198
Reaktion 3. Ordnung ... 201
Reaktionen höherer Ordnung ... 201
Bestimmung der Reaktions-Ordnung ... 203
Umkehrbarkeit chemischer Reaktionen ... 209
5.3.1.2. Abhängigkeit der Reaktions-Geschwindigkeit gerichteter Reaktionen ... 212
Konzentrations-Abhängigkeit ... 212
Temperatur-Abhängigkeit ... 213
Berechnung der Aktivierungs-Energie (ARRHENIUS-Gleichung) ... 217
Druck-Abhängigkeit ... 221
Verfolgung chemischer Reaktionen über den Druck ... 223
5.3.2. das chemische Gleichgewicht ... 227
5.3.2.1. das Massenwirkungs-Gesetz ... 233
Gleichgewicht erreicht? ... 237
Ausbeute 237
Abwandlungen des Massenwirkungs-Gesetz ... 239
Berechnungen im chemischen Gleichgewicht ... 240
Lösungs-Schema für Berechnungen zum chemischen Gleichgewicht ... 241
5.3.2.2. Abhängigkeit und Beeinflussung des chemischen Gleichgewichtes ... 255
5.3.2.2.1. Konzentrations-Abhängigkeit ... 255
5.3.2.2.2. Temperatur-Abhängigkeit ... 261
5.3.2.2.3. Druck-Abhängigkeit ... 265
Verfolgung chemischer Gleichgewichte über den Druck ... 269
5.3.2.2.4. Einfluß eines Katalysator's auf das chemische Gleichgewicht ... 274
Prinzip von LE CHÂTELIER / BRAUN ... 275
Beziehungen zwischen K_c und K_p ... 278
Beziehungen zwischen der Gleichgewichts-Kinetik und der Thermodynamik ... 278
Vorhersage der Reaktions-Richtung ... 279
5.3.2.3. spezielle chemische Gleichgewichte ... 281
5.3.2.3.1. Löslichkeits-Gleichgewichte ... 281
Wiederholung wichtiger Kenngrößen von Lösungen ... 282
der Lösungs-Vorgang – thermodynamisch betrachtet ... 289
Regeln zur Löslichkeit von Salzen ... 291
Argentometrie ... 294
5.3.2.3.2. Verteilungs- oder Extraktions-Gleichgewichte ... 310
Daten für Aufgaben zum chemischen Gleichgewicht und MWG ... 317
5.4. Thermodynamik und Kinetik – wer bestimmt die Reaktion? ... 319
5.5. chemisch-technische Verfahren ... 329
5.5.1. Ammoniak-Synthese ... 329
5.5.2. OSTWALD-Verfahren – Synthese von Salpetersäure ... 333
5.5.3. Kontakt-Verfahren – Synthese von Schwefelsäure ... 334
5.5.4. der Hochofen-Prozess – Herstellung von Eisen ... 336
5.5.x. Wassergas-Reaktion (Synthese-Gas-Herstellung) ... 337
5.5.x. Wassergas-Shift-Reaktion ... 338
5.5.x. Dampfreforming ... 338

Anhänge 343
Formeln der Tabellenkakulation 344
Literatur und Quellen: 348
Hilfs-Tabellen, Formeln, Schemata etc. zum Ausdrucken 352
Thermodynamik 352
Massenwirkungs-Gesetz 354

interessante / weiterführende / begleitende Links:

www.ltam.lu/IntroductionCD.html (div. Flash-Animationen zur Chemie (dt.))
http://www.lte.lu/chimie/shama/javapgrs.htm (div. JAVA-Programme (JAR-Dateien))
http://www.lte.lu/chimie/2GSN/Cours/tdm.htm (div. Chemie-Themen)
https://de.wikibooks.org/wiki/Tabellensammlung_Chemie/_Enthalpie_und_Bindungsenergie (Tabellenbuch der Chemie (Enthalpien und Bindungs-Energien)

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

5. chemische Reaktion

5.0. erste allgemeine und wiederholende Betrachtungen

Physikalische und chemische Grundkenntnisse (z.B. Merkmale, Eigenschaften und Vorgänge) haben wir nun zur Genüge wiederholt oder auf das notwendige Level gebracht. Wenden wir uns nun unserem eigentlichen Inhalt in der Chemie zu – den chemischen Reaktionen. Chemie ist eben, wenn es knallt, pufft und stinkt.

Chemische Veränderungen haben die Menschen schon frühzeitig fasziniert.
Auch lange vor der hochentwickelten Feuerwerks-Kunst der Chinesen benutzten die Menschen die verschiedensten chemischen Reaktionen zur Herstellung von Materialien, der Erzeugung von Wärme und Energie, der Zubereitung von Nahrung und vielem anderen mehr. Allerdings waren diese Vorgänge nicht in das naturwissenschaftliche Bewusstsein integriert.
Eine wichtige Epoche für die "Erkenntnis" chemischer Reaktionen war die Allchemie im Mittelalter. Hier begannen Forscher systematisch Stoffe und ihre Reaktionen miteinander zu untersuchen.

Die Abgrenzung zwischen Physik und Chemie ist eigentlich nicht so einfach, wie es auf den ersten Blick scheint. Beide Wissenschaften beschäftigen sich u.a. mit Stoffen. Sie analysieren ihre Eigenschaften und Veränderung. In der Schule werden Änderungen an den Zuständen (fest, flüssig und gasförmig) im Allgemeinen der Physik zugeschrieben. Kommt es dagegen zu veränderten (neuen) Stoffen, dann sind wir eher im Gebiet der Chemie. Betrachtet man z.B. radioaktive Vorgänge, dann tut sich ein kleines Problem auf. Durch Radioaktivität kann es ebenfalls zur Bildung neuer Stoffe kommen. Der radioaktive Zerfall des Isotop's ^{14}C zeigt dies beispielhaft:

$$^{14}C \longrightarrow {}^{14}N + e^- + \bar{\nu}_e$$

$\bar{\nu}_e$ … Elektron-Antineutrino

böse Frage zwischendurch:

Welches elementare Teilchen muss sich hier umwandeln? Zeigen Sie dies u.a. auch durch Hinzufügen der Kernladungszahlen in der Gleichung!

Definition(en): chemische Reaktion / chemischer Vorgang
Unter einer chemischen Reaktion versteht man einen Vorgang / Prozess, bei dem neue Stoffe mit neuen Eigenschaften entstehen.

Trotzdem werden solche Vorgänge heute eher selten der Chemie zugerechnet. Traditionell scheint es in einigen Bundesländern eine historische bedingte Zuordnung der Kernvorgänge zur Chemie zu geben. Diesem Ansatz folgen wir hier nicht.

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

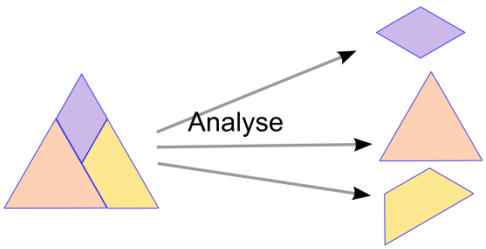
In der modernen Wissenschaft sieht man die Chemie als Physik der Elektronenhüllen. Chemische Veränderungen sind also immer mit Veränderungen der Elektronen-Hüllen und –Zuständen verbunden. Somit fallen die Kernreaktionen, Radioaktivität usw. aus dem chemischen Interesse heraus.

Aufgaben:

1. *Definieren Sie die Wissenschaft / den Begriff Chemie!*
2. *Vergleichen Sie Ihre Definition mit mindestens drei anderen aus dem Internet und verschiedener Fach-Literatur!*

Aus traditioneller (allchemistischer) Sicht gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Arten von chemischen Reaktionen. Manchmal gehr man sogar soweit, dass es sich um zwei verschiedene Arten der Chemie selbst handelt.
Die erste Art – von chemischen Reaktionen – mit denen sich die frühen Chemiker herumgeschlagen haben, sind die aufklärenden Untersuchungen gewesen. Man wollte einfach wissen, woraus der eine oder andere Stoff besteht und "was die Welt im Innersten zusammenhält" (GOETHE). Solche Reaktionen nennen wir Analysen.

Wenn man einfache, allgemeine Reaktions-Schemata für die Analysen angeben soll, dann tauchen die folgenden bestimmt besonders häufig auf:



$$A \longrightarrow B + C$$

$$A \longrightarrow B + C + D$$

Der Stoff **A** wird durch irgendwelche Methoden (z.B. Erhitzung, Elektrolyse, Bestrahlung) in mehrere Teile zerlegt. Dabei kann man davon ausgehen, dass diese Teile zu einem Großteil die Bau-Bestandteile von A waren. Setzt man eine zweiten Stoff **X** zu, um A zu zerlegen / zerstören, dann wären auch solche Schemata denkbar:

$$A + X \longrightarrow B + C$$

$$A + X \longrightarrow B + C + D$$

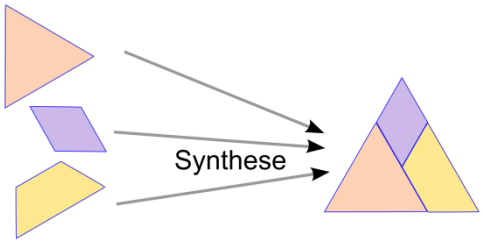
Natürlich lassen sich die Reihen auf noch mehr Stoffe erweitern.

Definition(en): Analyse
Chemische Vorgänge, bei denen ein (Rein-)Stoff in einfachere Verbindungen oder Elementen zerlegt wird, nennt man Analysen.
Die Analyse eines Stoffes ist die Aufklärung seiner Bestandteile.

Das Gegenstück zu den Analysen sind die Synthesen. Hier soll ein Stoff gezielt zusammengebaut werden. Das große Ziel der alchemistischen Synthesen war damals Gold, was sich aber als unrealisierbare Möglichkeit herausstellte.

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Wenn wir nun unseren Stoff A bilden wollen, dann können wir zuerst einmal versuchen die Analysen einfach umzudrehen:



B + C ⟶ A

B + C + D ⟶ A

oder:

B + C ⟶ A + X

B + C + D ⟶ A + X

In den meisten Fällen führt das auch zum Erfolg. Manchmal bedarf es anderer Reaktionen, die sich aber nicht im Schema unterscheiden:

E + F ⟶ A

E + F + G ⟶ A

H + J ⟶ A + X

H + J + K ⟶ A + X

Definition(en): Synthese
Chemische Vorgänge, bei denen ein (Rein-)Stoff aus einfacheren Verbindungen oder Elementen gebildet wird, nennt man Synthesen.
Die Synthese eines Stoffes ist chemisch-technisch gesehen ein Verfahren zur Herstellung dieses Stoffes.

In der Chemie gibt es ein verbindliches Vorschriften-System zur Darstellung von chemischen Reaktionen. Das Mittel ist die chemische Gleichung, die bis auf einen oder zwei gerichtete Pfeile – statt einem Gleichheits-Zeichen – genau auch dem Anspruch einer Gleichung erfüllen muß. Mit anderen Worten, sachlich müssen die linke und die rechte Seite der chemischen Gleichung auch wirklich gleich sein. Für den Chemiker heißt dies, dass z.B. auf beiden Seiten gleichviele Atome vorkommen müssen. Auch die Summe der Ladungen muß auf beiden Seiten äquivalent sein.
Die Ausgangsstoffe (Edukte, Reaktanten) stehen üblicherweise auf der linken Seite der Gleichung. Über dem Reaktions-Pfeil, der die rechte Seite mit den Produkten abtrennt, können die Reaktions-Bedingungen notiert werden:

Edukte $\xrightarrow{\text{Reaktionsbedingungen}}$ Produkte

 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

Kann parallel zur Produkt-Bildung auch die Rückbildung der Edukte (Zerfall der Produkte) beobachtet werden, dann unterscheidet man Hin- und Rück-Reaktion, die in einer gemeinsamen Reaktions-Gleichung notiert werden können:

Edukte $\underset{\textit{Rückreaktion}}{\overset{\textit{Hinreaktion}}{\rightleftharpoons}}$ Produkte

Hinter den Produkten folgt oftmals noch eine Angabe zu Energie-Aufnahme oder –Abgabe:

Edukte $\longrightarrow$ Produkte ; $\Delta_R H$ = x kJ/mol

Dazu werden wir gleich noch genauere Angaben machen.
Chemische Reaktionen zeigen verschiedene charakteristische Merkmale. Sie lassen sich so zusammenfassen:

Merkmale einer chemischen Reaktion:

- Veränderung der Stoffe (Stoffumwandlung / neue Stoffe mit neuen Eigenschaften)
- Veränderung der Energie(-Form) (Energieumwandlungen)
- Veränderung der Bindungen (Umbau der Bindungen)
- Veränderungen der Teilchen und / oder ihrer Arten

Das Merkmal der **Veränderung der Stoffe (Stoffumwandlung)** ist meist relativ leicht nachzuvollziehen. Im Verlauf einer chemischen Reaktion verändern sich die Stoffe. Da jeder Stoff mit charakteristischen Eigenschaften ausgestattet ist, können wir durch Vergleich der Eigenschaften der Ausgangsstoffe mit denen der Reaktionsprodukte Veränderungen erkennen.

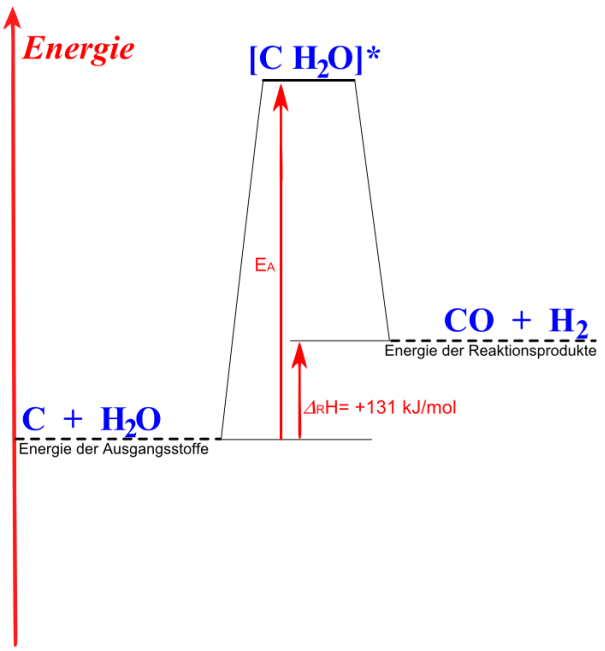
2 Mg	+	O_2	$\longrightarrow$	2 MgO	; $\Delta_R H$ = -601 kJ / mol
fest silberfarbend glänzend		gasförmig farblos geruchlos		fest, pulvrig weiß in W. lösl.	

Mit Hilfe der neuen Eigenschaften (der entstehenden Stoffe) können wir auch oft die Art der Reaktionsprodukte bestimmen. Dadurch erhalten wir Hinweise auf **umgebaute oder veränderte Bindungen** sowie **neue Teilchen-Arten**. Sind z.B. Reaktions-Produkte im Vergleich zu den Ausgangsstoffen Wasser-löslich, dann deutet dies auf die Bildung polarer Bindungen hin. Die Merkmale Veränderung von Bindungen und der von Teilchen sind makroskopisch nur indirekt zugänglich. Hier ist eine Betrachtung auf theoretischer Ebene notwendig.
Die offensichtlichsten Zeichen von **Energie-Umwandlungen (Veränderungen der Energie(-Formen))** sind die häufig auftretenden Energie-Abgaben. Aber auch das Vielfach notwendige Erwärmen von Stoffen zum Starten eines chemischen Vorgang's sind ein charakteristisches Zeichen für energetische Prozesse. Bei Verbrennungen / Oxidationen – wie der von Magnesium – treten helle Licht-Erscheinungen oder / und Wärme-Abgaben auf.
Betrachten wir aber einmal den Verlauf der Reaktion (Vergasung von Kohle) von glühender Kohle mit Wasserdampf (Wassergas):

$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2\uparrow$; $\Delta_R H$ = 131 kJ / mol

Bei dieser Reaktion muss Energie zugefügt werden, damit die Reaktion läuft. Es reicht auch nicht, wie bei vielen anderen Reaktionen ein bisschen Anwärmen, um die Reaktion zu starten, sondern hier ist ständiger Energie-Einsatz notwendig.
Den energetischen Verlauf einer chemischen Reaktion kann man in einem Energie-Schemata darstellen.

Die Ausgangsstoffe C und H_2O haben vor der Reaktion ein bestimmtes Energie-Niveau. Dieses ist weitaus größer als 0 kJ / mol. Das genaue Niveau lässt sich aber nicht bestimmen. Der absolute Energie-Inhalt eines Stoffes ist derzeit noch nicht zugänglich.
Gut bestimmbar sind aber Energie-Differenzen, wie z.B. die Bildungs-Energie (= Bildungs-Enthalpie) eines Stoffes aus seine Elementen. Da die Elemente nicht aus Elementen gebildet werden können, wird deren Bildungs-Energie auf 0 kJ/mol gesetzt. Damit hat man eine gute relative Bezugsgröße. Hier soll nochmals betont werden, dass eine Bildungs-Enthalphie von 0 kJ / mol nicht bedeutet, dass der Stoff keine Energie besitzt. Die besitzt er natürlich, aber wir können den genauen Wert nicht bestimmen. Nur die Messung von Veränderungen sind derzeit physikalisch möglich. Deshalb schreiben wir auch immer Δ H bzw. Δ E (Δ für delta ... Differenz / Veränderung). Chemisch lassen sich Elemente nicht aus anderen "kleineren" Teilchen bilden, deshalb ist die Bindungs-Energie definitionsgemäß auf 0 kJ/mol gesetzt.



einfaches Energie-Niveau-Schema einer Reaktion mit (notwendiger) Energie-Aufnahme

nach dem prinzipiellen Reaktions-Schema lassen sich die folgenden Reaktions-Typen klassifizieren:

- einfache / gerichtete Reaktion

$$A \longrightarrow B$$

- reversible / umkehrbare Reaktion (chemisches Gleichgewicht)

$$A \longrightarrow B \qquad B \longrightarrow A \qquad A \rightleftharpoons B$$

- Parallel-Reaktionen

$$A \begin{cases} \longrightarrow B \\ \longrightarrow C \\ \longrightarrow D \end{cases}$$

- Folge-Reaktionen

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D$$

- konkurrierende Folge-Reaktionen

$$A + B \longrightarrow C + D$$
$$A + C \longrightarrow E + F$$

- geschlossene Folge-Reaktionen (Ketten-Reaktionen)

$$(A \longrightarrow 2\,K)$$
$$A + K \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D + K$$

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

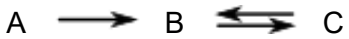
- Folge-Reaktionen mit Parallel-Reaktionen



- Folgereaktionen mit umkehrbaren Teilschritten
  - … mit vorgelagertem Gleichgewicht



  - … mit nachgelagertem Gleichgewicht



 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

Methode: Schrittfolge zum Aufstellen und Ausgleichen von chemischen Gleichungen (Empfehlungen)

Das Aufstellen und Ausgleichen von chemischen Reaktions-Gleichungen wird häufig als schwieriges Problem in der Chemie betrachtet. Praktisch ist es eigentlich recht einfach, wenn man bestimmte Regeln und Arbeitsschritte beachtet. Die folgenden Arbeitsschritte führen in den meisten Fällen zum Erfolg:

Beispiel:
Eisen(II,III)-oxid soll mit Hilfe von Aluminium zu Eisen reduziert werden.

1. Erfassen von Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten (bei Bedarf zuerst als Wortgleichung)! Die Ausgangsstoffe werden auf der linken Seite, die Reaktionsprodukte auf der rechten Seite mit Plus getrennt notiert. Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte sind durch einen Reaktionspfeil voneinander getrennt (der Doppelpfeil darf ebenfalls verwendet werden).
   (solange eine Gleichung noch nicht fertiggestellt ist, sollten links und rechts senkrechte Striche als Kennzeichen genutzt werden)

   | Eisen(II,III)-oxid + Aluminium ⟶ Eisen |

2. Umwandeln der Stoffnamen in chemische Symbole bzw. Formeln! Verwenden Sie dazu – zumindestens bis Sie sich sicher sind und weitesgehend fehlerfrei arbeiten - ein Tafelwerk!

   | Fe_3O_4 + Al ⟶ Fe |

3. Ergänzen fehlender Elemente / Stoffe! Prüfen Sie, ob alle Elemente auf beiden Seiten vorkommen oder, ob noch Stoff ergänzt werden müssen! Man kann sich die Elemente usw. immer gut unter der (werdenden) Gleichung notieren (als eine Art Nebenrechnung (z.B. mit Bleistift)).

   | Fe_3O_4 + Al ⟶ Fe |

   Fe O Al Fe

   In diesem Fall brauchen wir auf der Produkte-Seite noch Al und O. Als mögliche Verbindung kommt hier Aluminiumoxid in Frage (Die Oxidation von Aluminium würde auch gut zur erwähnten Reduktion passen).

   | Fe_3O_4 + Al ⟶ Fe + Al_2O_3 |

   Fe O Al Fe Al O

4. Erfassen der Stoffmengen / Atom-Zahlen auf beiden Gleichungs-Seiten! Beachten Sie dabei sowohl die indizierten Mengen-Angaben, wie auch die Mengen-Angaben, die ev. schon vor einer Formel stehen!

   | Fe_3O_4 + Al ⟶ Fe + Al_2O_3 |

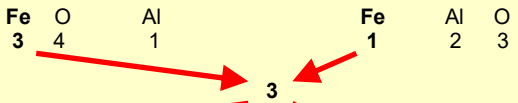
Fe	O	Al	Fe	Al	O
3	4	1	1	2	3

5. Ausgleichen der einzelnen Elemente über das "kleinste gemeinsame Vielfache"! Gehen Sie dabei für jedes Element einzeln vor! Zuerst sollte man die Elemente ausgleichen, die auf der Ausgangsstoff-Seite besonders häufig vorkommen! An gerade ausgeglichene Elemente gebundene weitere Elemente sollten dann gleich nachfolgend bearbeitet werden! (Bei anorganischen Reaktionen sollte man sich immer zuerst an die "besonderen" Metall- und Nichtmetall-Elemente heranmachen, zum Schluss können dann die "gewöhnlichen" Elemente, wie Wasserstoff und Sauerstoff folgen! Bei organischen Reaktionen hat sich die Reihenfolge **C – H – O – weitere Elemente** als recht praktisch herausgestellt.)

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

| Fe_3O_4 + Al ⟶ Fe + Al_2O_3 |

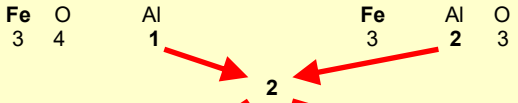
1. Runde:



| Fe_3O_4 + Al ⟶ **3** Fe + Al_2O_3 |

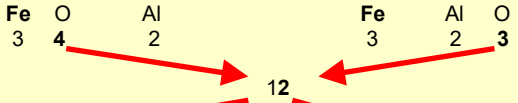
Hinweis!:
die 1 (vor Fe_3O_4) wird nicht mitgeschrieben!

2. Runde:



| Fe_3O_4 + **2** Al ⟶ 3 Fe + Al_2O_3 |

3. Runde:



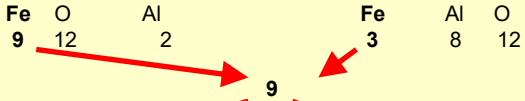
| **3** Fe_3O_4 + 2 Al ⟶ 3 Fe + **4** Al_2O_3 |

Wenn alle Elemente 1x durch

sind, dann wieder von vorne anfangen (zumindestens um

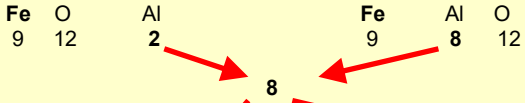
den Erfolg zu kontrollieren)!

4. Runde:



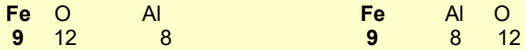
| **3** Fe_3O_4 + 2 Al ⟶ **9** Fe + 4 Al_2O_3 |

5. Runde:



| 3 Fe_3O_4 + **8** Al ⟶ 9 Fe + **4** Al_2O_3 |

6. Runde:



keine Differenzen mehr → damit fertig:

3 Fe_3O_4 + 8 Al ⟶ 9 Fe + 4 Al_2O_3

6. Kontrolle, ob z.B. auch Ladungen ausgeglichen! Die chemische Gleichung muss insgesamt dem Anspruch einer mathematischen Gleichung genügen.

3 Fe_3O_4 + 8 Al ⟶ 9 Fe + 4 Al_2O_3
±0 **±0**

keine Differenz → damit fertig:

3 Fe_3O_4 + 8 Al ⟶ 9 Fe + 4 Al_2O_3

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Aufgaben (Ausgleichen von chemischen Gleichungen):

1. Gleichen Sie aus! (Für weitere vertiefende Übungen und zur Wiederholung der Chemie aus der allgemeinbildenden Schule stehen weitere Informationen zu den Reaktionen in Klammern!)

a) $CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$ (Methan wird mit Chlor substituiert, es bildet sich Monochlormethan und Chlorwasserstoff)

b) $Cu_2O + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$ (Cupfer(I)oxid wird mit Wasserstoff reduziert, es entsteht elementares Cupfer und Wasser)

c) $SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$ (Schwefeldioxid reagiert mit Wasser zu schwefliger Säure) *[Nichtmetalloxid + Wasser → Säure]*

d) $Cu + O_2 \longrightarrow CuO$ (Cupfer wird (mit Sauerstoff) verbrannt / oxidiert zu Cupfer(II)-oxid)

e) $Al + O_2 \longrightarrow Al_2O_3$ (Aluminium wird (mit Sauerstoff) verbrannt / oxidiert zu Aluminiumoxid)

f) $Na + Cl_2 \longrightarrow NaCl$ (Natrium verbrennt in Chlor zu Natriumchlorid (Kochsalz)) *[Metall + Nichtmetall → Salz]*

g) $P + Cl_2 \longrightarrow PCl_3$ (Phosphor verbrennt in Chlor zu Phosphortrichlorid (Phosphor(III)-chlorid))

h) $Fe_2O_3 + C \longrightarrow Fe + CO$ (Eisen(III)-oxid wird mit Cohlenstoff zu Eisen und Cohlenmonoxid reduziert (Hochofen-Prozess))

i) $Mg(OH)_2 + H_3PO_4 \longrightarrow Mg_3(PO4)_2 + H_2O$ (Magnesiumhydroxid wird mit Phosphorsäure neutralisiert, es bildet sich Magnesiumphosphat und Wasser) *[Base + Säure → Salz + Wasser]*

j) $C_6H_{12}O_6 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$ (Glucose wird mit Sauerstoff zu Cohlendioxid und Wasser umgesetzt (Zell-Atmung))

k) $N_2 + H_2 \longrightarrow NH_3$ (Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff)

l) $K_2O + H_2O \longrightarrow KOH$ (Kaliumoxid reagiert mit Wasser zu Kaliumhydroxid) *[Metalloxid + Wasser → Base]*

2. Prüfen Sie welche alternativen Gleichungen (mit anderen Zahlen-Kombinationen) möglich sind! Begründen Sie Ihre Auswahl!

3. Stellen Sie zu den folgenden Wort- bzw. Stoff-Gleichungen passende chemische Gleichungen auf!

a) Magnesium verbrennt in der Luft (/mit Sauerstoff) zu Magnesiumoxid
b) Ethan wird mit Chlor substituiert, es bildet sich Monochlorethan und Chlorwasserstoff
c) Phosphor verbrennt zu (Di-)Phosphorpentoxid (Phosphor(V)-oxid)
d) Natrium reagiert mit Sauerstoff zu Natriumoxid
e) Zink reagiert mit Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) zu Zinkchlorid und Wasserstoff(-Gas) *[Metall + Säure → Salz + Wasserstoff]*
f) (Di-)Stickstoffdioxid (Stickstoff(II)-oxid) reagiert mit Sauerstoff zu (Di-)Stickstoffpentoxid (Stickstoff(V)-oxid
g) Calciumcarbonat wird mit Salzsäure umgesetzt, es bildet sich Calciumchlorid, Wasser und Cohlendioxid
h) Natrium reagiert mit Wasser unter Bildung von Natriumhydroxid *[Metall + Wasser → Base]*
i) Silbernitrat reagiert mit Blei(IV)-chlorid zu Silberchlorid und Blei(IV)-nitrat
j) Aluminium reagiert in Schwefelwasserstoff(-Gas) zu Aluminiumsulfid und Wasserstoff(-Gas)
k) Zinn(IV)-chlorid reagiert mit Wasser zu Zinnhydroxid und Chlorwasserstoff
l) Blei(II)-oxid reagiert mit schwefliger Säure zu Blei(II)-sulfit und Wasser *[Metalloxid + Säure → Salz und Wasser]*

4. Ergänzen Sie die folgenden Wort- bzw. Stoff-Gleichungen um fehlende Stoffe und stellen Sie dazu die chemischen Gleichungen auf!

a) Wasserstoff + ??? ⟶ Wasser
b) ??? + Sauerstoff ⟶ Schwefeldioxid
c) Magnesiumoxid + ??? ⟶ ??? + Wasser
d) Magnesium reagiert mit ??? zu Magnesiumoxid
e) Mangan reagiert mit Schwefelsäure zu Mangansulfat ((und einem Gas))
f) Schwefeldioxid verbrennt zu Schwefeltrioxid
g) Eisen reagiert mit ??? zu Eisen(III)-chlorid
h) Methan wird Brom substituiert
i) Quecksilber(I)-oxid reagiert mit Salpetersäure und Sauerstoff zu Quecksilber(II)-nitrat und ???
j) Silbernitrat reagiert mit Zinkchlorid zu Silberchlorid und Zinknitrat

5. Stellen zu den folgenden Reaktions-Beschreibungen die vollständigen Wort- bzw. Stoff-Gleichungen sowie die chemischen Gleichungen auf!

a) Verbrennung von Aluminium
b) (Mono-)Stickstoff(mon-)oxid wird zu Distickstofftrioxid umgesetzt
c) Natriumoxid wird in Wasser gelöst, es bildet sich u.a. Natriumhydroxid
d) Calcium wird oxidiert
e) Aluminiumhydroxid reagiert mit Schwefelsäure
f) Eisen(III)-oxid wird mit Cohlenstoff umgesetzt
g) Methan wird mit Brom substituiert
h) salpetrige Säure wird mit Calciumhydroxid umgesetzt / neutralisiert
i) Calciumcarbonat reagiert in Lösung mit Cohlendioxid zu Calciumhydrogencarbonat
j) Phosphorchlorid reagiert mit Wasser zu (Di-)Phosphortrioxid und Chlorwasserstoff

6. Ergänzen Sie eventuelle Fehlstellen und stellen Sie die vollständigen chemischen Gleichungen auf! (ev. müssen auch weitere Stoffe ergänzt werden!)

a) Schwefeltrioxid reagiert mit Wasser
b) P + ??? ⟶ PCl_3
c) CuS + ??? ⟶ CuO + SO_2
d) Fe + Br_2 ⟶ (Hinweis!: Eisen ist meist drei-wertig)
e) Na_2O + H_2O ⟶
f) SO_2 + ??? ⟶ SO_3
g) Aluminium reagiert mit ??? zu Aluminiumbromid
h) Calciumoxid wird in Wasser gelöst
i) Phosphorpentoxid wird in Wasser gelöst
j) Helium wird mit Sauerstoff erhitzt

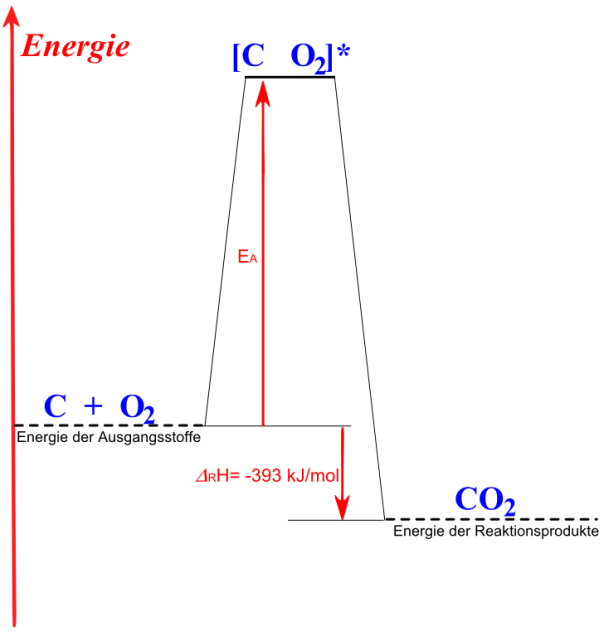
für die gehobene Anspruchsebene:

7. Finden Sie die Fehler in den folgenden Gleichungen! (Die Fehleranzahl ist in geschweiften Klammern angegeben! Je nach Auslegung können es natürlich auch noch mehr Fehler sein.)

a) 2 C + 3 O_2 ⟶ 2 CO_3 {4}
b) Li + O_2 ⟶ LiO_2 {3}
c) 3 Fe + Cl_3 ⟶ $FeCl_3$ {4}
d) Na_2O_2 + 2 HO ⟶ $Na(OH)_2$ {5}
e) Mg + Br ⟶ AlF_2 {3}
f) Al_3O_2 + 4 H_2O ⟶ $Al_3(OH)_4$ {6}
g) CO_2 + H_2O ⟶ $C_6H_{12}O_6$ + O_2 {3}
h) H_3SO_3 + MgOH ⟶ $MgSO_4$ + H_3O {4}
i) CH_4 + Cl_2 ⟶ CH_2Br_2 + 2 HCl {2}
j) Mn + H_2SO_4 ⟶ $Mn_2(SO_3)_3$ + O_2 + H_2O {3}

Für einen effektiven Zusammenstoß müssen die Teilchen eine bestimmte Energie (Bewegungs-Energie) besitzen. Diese nennen wir Aktivierungs-Energie E_A, weil sie quasi die Reaktion in Gang setzt. Nur mit ihr kann es zum Umbau der chemischen Bindungen kommen.
Eventuell muss den Ausgangsstoffen noch Energie zugeführt werden, damit genug Teilchen eine ausreichende Energie besitzen. Erst dann können genügend effektive Zusammenstöße im Stoffgemisch ausführen werden.

Wie wir schon gesehen haben gibt es zwei mögliche Fälle. Entweder die Reaktion benötigt Energie, wie es z.B. in der oben vorgestellten Reaktion der Fall ist. Dann wird nicht der gesamte Teil der zugeführten (Aktivierungs-)Energie wieder abgegeben. Die Reaktionsprodukte haben letztendlich ein höheres Energie-Niveau als die Ausgangsstoffe. Eine Reaktion, die Energie für ihren Ablauf bindet ("verbraucht"), nennen wir **endotherm**. Im zweiten Fall ist der Reaktionsverlauf von einer größeren Energie-Abgabe begleitet (z.B. Licht, Wärme, elektrische Energie). Diese Energie-Abgabe übersteigt auch die zugeführte Energie (zur Aktivierung der Reaktion). In so einem Fall nennen wir die Reaktion **exotherm**. Exotherme Reaktionen erkennt man an einem Minus-Zeichen vor dem Energie-Betrag.
Insgesamt müssen wir uns aber immer vergegenwärtigen, dass Energie nie neu entsteht oder einfach so verschwindet.



einfaches Energie-Niveau-Schema
einer exothermen Reaktion

Die Summe aller Energien ist immer konstant. Wir haben es immer nur mit Energie-Umwandlungen zu tun (Energie-Erhaltungssatz).
Die sparate Schreibweise der Energie hinter die chemische Gleichung erscheint zu Anfang vielleicht etwas verwirrend.

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \quad ; \quad \Delta_R E = -394\ kJ/mol \ \text{(exotherm)}$$

Dabei wird versucht den stofflichen Teil, der ja exakt einer mathematischen Gleichung entspricht, vom energetischen zu trennen. Hier haben wir mal auf der einen und mal auf der anderen Seite kein Äquivalent. Der Grund dafür ist, dass uns die absoluten Energie-Werte nicht zugänglich sind.
Wollte man die Energie mit in die chemische Gleichung schreiben, dann würde eine exotherme Reaktion (s. Bsp. oben) so aussehen:

$$C + O_2 + E[C] + E[O_2] \longrightarrow CO_2 + E[CO_2] + E_{Abgabe}$$

Da die absoluten Energien der Stoffe nicht zugänglich sind, würde

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + E_{Abgabe}$$

übrigbleiben. Für eine endotherme Reaktion (z.B. BOUDOUARD-Reaktion) hätte man dann eine leicht veränderte Gleichung, da ja die Energie zusätzlich notwendig ist:

$$C + CO_2 + E_{Aufnahme} \longrightarrow CO$$

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Will man sich die Energie mit in die gleichungen denken, dann wird das folgende Schema für alle chemeischen Reaktionen verwendet:

$$A + B + \mathbf{\mathit{E}} \longrightarrow C + D$$

Ist die Reaktion endotherm – wie eben vorgestellt – dann steht in der vorgeschriebenen Schreibweise genau diese Energie hinter der Gleichung:

$$A + B + \mathbf{\mathit{E}} \longrightarrow C + D \;;\; \Delta E = \mathbf{\mathit{E}}$$

Um bei einer exothermen Reaktion die freigesetzte Energie auf die Ausgangsstoff-Seite zu bekommen müssen wir sie von der Produkteseite abziehen. Sie taucht dann mit negativen Vorzeichen bei den Ausgangsstoffen auf:

$$A + B \longrightarrow C + D + \mathbf{\mathit{E}}$$

$$A + B + \mathbf{\mathit{-E}} \longrightarrow C + D$$

In der fachlich exakten Schreibung dann nun so:

$$A + B \longrightarrow C + D \;;\; \Delta E = \mathbf{\mathit{-E}}$$

Die **Veränderungen der Bindungen** lassen sich am Aufbrechen von Bindungen ("Lösen der Bindungen") und am Neuknüpfen solcher festmachen. In unserem Beispiel werden die Bindungen zwischen den Wasserstoff- und Sauerstoff-Atomen (des Wassers) aufgebrochen. Neue Bindungen entstehen im molekularen Wasserstoff und im Cohlenmonoxid(-Molekül).
Auch die Bindungs-Arten ändern sich. Im Cohlenstoff finden wir eine Atom-Bindung. Die Atome im Wasser sind über eine Atombindung mit teilweisen Ionen-Charakter (auch: polare Atom-Bindung) verknüpft. In den Reaktionsprodukten finden wir ebenfalls eine Atom-Bindung (Wasserstoff-Molekül) und eine polare Atombindung (Cohlenmonoxid). Diese ist hier aber weitaus schwächer ausgebildet, als beim Wasser-Molekül.
Im gewissen Sinne hätten wir damit auch das letzte Merkmal der chemischen Reaktion – die Veränderungen der Teilchen – mit abgehandelt. Die Teilchen bzw. ihre Arten haben sich deutlich geändert. Aus einem Feststoff (Atom-Gitter) und einem Molekül entstehen zwei neue Moleküle. Später werden wir auch noch sehen, dass sich auch die Art der Teilchen (Atome bzw. Ionen) u.U. verändert.
Zur Unterscheidung von chemischen Reaktionen hat man diverse Möglichkeiten. Jede rückt besondere Aspekte einer chemischen Reaktion (bzw. einer Gruppe von Reaktionen) in den Vordergrund.

Definition(en): exotherme Reaktion
Chemische Reaktionen, bei denen es insgesamt zu einer Energie-Abgabe kommt, nennen wir exotherm.
Eine exotherme Reaktion ist eine chemische Reaktion, bei der mehr Energie abgegeben als aufgenommen (z.B. zur Aktivierung) wird.

Definition(en): endotherme Reaktion
Chemische Reaktionen, bei denen es insgesamt zu einer Energie-Aufnahme kommt, nennen wir endotherm.
Eine endotherme Reaktion ist eine chemische Reaktion, bei der mehr Energie aufgenommen (einschließlich der Aktivierung) als abgegeben wird.

Die Vielzahl von verschiedensten chemischen Reaktionen schreien schon nach einer weitreichenden Klassifizierung. Einige Möglichkeiten haben wir gerade wiederholt bzw. kennengelernt. Solche Einteilungs-Möglichkeiten waren:

nach der Reaktions-Arten

- Synthesen (Bildungs-Reaktionen)
- Analysen (Zerlegungs- bzw. Spaltungs-Reaktionen)
- Kombinationen aus Analysen und Synthesen (Umwandlungen)

nach dem energetischen Verlauf

- endotherme Reaktionen (Reaktionen mit/unter Energie-Aufnahme)
- exotherme Reaktionen (Reaktionen mit /unter Energie-Abgabe)

Diejenigen, die sich schon mit organischer Chemie beschäftigt haben, kennen vielleicht noch das Einteilungs-Prinzip **nach dem Reaktions-Schema**:

- Additions-Reaktionen

  $A + B \longrightarrow C$
- Eleminierungs-Reaktionen

  $A \longrightarrow B + C$
- Substitutions-Reaktionen

  $A + B \longrightarrow C + D$

Bei geeigneter Differenzierung nach der Angriffs-Art (nukleophil, elektrophil, radikalisch) lassen sich mit diesem Prinzip auch schon erste Einblicke in das Wesen chemischer Reaktionen erhaschen. Für weiterführende Untersuchungen – vor allem im anorganischen Bereich – bietet sich dagegen die Einteilung **nach dem charakterisierendem Verlauf** (Wesen der Reaktion) an. Man unterscheidet dann:

- Säure-Base-Reaktionen (Reaktionen mit Protonen-Übergang) (→ 5.4.1. Säure-Base-Reaktionen)
- Redox-Reaktionen (Reaktionen mit Elektronen-Übergang) (→ 5.4.2. Redox-Reaktionen / Reaktionen mit Elektronen-Übergang)
- photochemische Reaktionen (Licht-abhängige Reaktionen)
- Komplex-Reaktionen (Bildung, Umwandlung und Zerlegung von Komplexen) (→ 5.4.4. Komplex-Reaktionen)

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Modifikations-Umwandlungen - Grenzfälle chemischer Reaktionen

Stoff	Modifikationsumwandlung Modifikation1		Modifikation2	Umwandlung-Bedingung(en)
S	rhombisch	⇆	monoklin	thermisch; 369 K
Sn	kubisch	⇆	tetragonal	thermisch; 291 K
Co	hexagonal	⇆	kubisch flächenzentr.	mechanisch
SiO_2	α-Quarz	⇆	β-Quarz	thermisch; 846 K
SiO_2	β-Quarz	→	α-Quarz	Neutronen-Strahlung
SiO_2	β-Quarz	→	amorph	mechanisch
TiO_2	rhombisch	→	tetragonal	thermisch; 369 K
ZrO_2	tetragonal	→	kubisch	Neutronen-Strahlung
$BaTiO_3$	tetragonal	→	kubisch	Neutronen-Strahlung
FeS_2	Markasit	→	Pyrit	mechanisch
NH_4Cl	α-Modifikation	⇆	β-Modifikation	thermisch; 458 K
NH_4I	α-Modifikation	⇆	β-Modifikation	thermisch; 256 K

Experimente zum Thema: Chemische Reaktion / physikalischer Vorgang

Labor-Experiment 5.0.A

Durchführung / Ablauf:

- Wir erhitzen ein Stück Schwefel (≈Würfel 1 x 1 x 1 cm) oder entsprechende Menge Pulver in einem Reagenzglas (RG) vorsichtig über einer Hitze-Quelle (BUNSEN-Brenner od.ä.).

Beobachtungen:

- Die feste, kristalline bis pulvrige Stoff-Probe ist hellgelblich gefärbt und nur sehr schwach bis gar nicht riechend.
- Der Schwefel schmilzt. Es entsteht eine braune, relativ leichtgängige Flüssigkeit.
- Beim weiteren Erhitzen siedet die Flüssigkeit. Es bildet sich gelblicher Rauch, der sich an den oberen (kälteren) RG-Bereichen absetzt. Die hier abgesetzten festen Teile sind fein-kristallin und gelblich.
- Beim ev. noch weiteren Erhitzen wird die braune Flüssigkeit dick-flüssig und hat nach dem Zerstören des RG eine Gummi-artige Konsistenz.

Labor-Experiment 5.0.B

Durchführung / Ablauf:

- Wir erhitzen eine Stück bzw. eine entsprechende Pulver-Menge von Schwefel in einem Verbrennungs-Löffel stark (bis er sich entzündet). Die Verbrennung sollte im Abzug erfolgen und die Produkte ev. in einem ERLENMEYER-Kolben aufgefangen werden

Beobachtungen:

- Die feste, kristalline bis pulvrige Stoff-Probe ist hellgelblich gefärbt und nur sehr schwach bis gar nicht riechend.

- Der Schwefel schmilzt beim Erhitzen. Es entsteht eine braune (nur bei neuen Löffeln sichtbar), relativ leichtgängige Flüssigkeit. Die Schmelze fängt dann mit schwacher bläulicher Flamme an zu brennen. Es bildet sich ein stechend riechender Rauch.

Labor-Experiment 5.0.C

Durchführung / Ablauf:

- Es soll versucht werden, die gebildeten Stoffe (Produkte) aus den Experimenten 5.0.A und 5.0.B in Wasser zu lösen und die Lösung dann mit Unitest-Papier od. –Lösung geprüft werden.

Beobachtungen:

- Die abgesetzten gelblichen Kristalle (Exp. 5.0.A) lösen sich nicht in Wasser. Das Unitest verändert seine Farbe hin zu neutral.
- Der gelbliche Rauch (Exp. 5.0.B) verschwindet bei Kontakt mit Wasser, auch der Geruch reduziert sich deutlich (bleibt aber feststellbar). Unitest zeigt eine deutliche Veränderung zu einem sauren Medium / pH an.

Ergebnisse (Exp. 5.0.C):

- Das Produkt von Exp. 5.0.A hat die gleichen Eigenschaften wie Schwefel, beide Stoffe sind gelblich, fest, kristallin und wahrscheinlich nicht in Wasser löslich . Eine Stoff-Veränderung hat somit nicht stattgefunden.
- Das Produkt von Exp. 5.0.B hat andere Eigenschaften als der Schwefel. Das Produkt bleibt gasförmig (Rauch) und hat einen starken beißenden Geruch, es löst sich Wasser (verschwindet aus dem Gefäß). Unitest zeigt eine Lösung als Säure an. Da neue Stoffe auftauchen, muss eine Stoff-Veränderung stattgefunden haben.

Ergebnisse (Exp. 5.0.A):

- Da trotz kurzzeitiger Veränderung der Eigenschaften (Farbe von gelb nach braun) nach dem Sieden und Kondensieren wieder gelber Schwefel entsteht, kann man davon ausgehen, dass keine Stoff-Veränderung stattgefunden hat. Es handelt sich beim Erhitzen des Schwefels um einen physikalischen Vorgäng. Die Veränderung der Farbe bei der Schmelze zeigt eine veränderte Struktur des Stoffes an.

Ergebnisse (Exp. 5.0.B):

- Da wir mittels Exp. 5.0.C mindestens einen neuen Stoff (mit veränderten Eigenschaften) beobachten konnten, liegt hier wahrscheinlich eine chemische Reaktion vor. Es ist eine Energie-Freisetzung zu beobachten (brennende blaue Flamme), was den Verdacht auf einen chemischen Vorgang verstärkt.

Für eine ordnungsgemäß durchgeführte experimentelle Methode hätten wir natürlich vorher passende Vorbetrachtungen machen müssen und dann eine geeignete experimentelle These für unseren Versuch aufstellen sollen. Die könnte z.B. so lauten:

Wenn es beim Erhitzen eines Stoffes zur Bildung eines neuen Stoffes mit neuen / anderen Eigenschaften und zu einer Energie-Freisetzung oder notwendigen Zufuhr kommt, **dann** liegt eine chemische Reaktion vor, **sonst** handelt es sich um einen physikalischen Vorgang (Änderung des Aggregatzustandes).

hervorgehobene Elemente:
Durchführung
Beobachtung
mögliches Ergebnis1 (Bestätigung / positiver Test) bzw. Ergebnis2 (Ablehnung / positiver Test)

Aufgaben:

1. Prüfen Sie ob es sich bei den folgenden Vorgängen um physikalische oder chemische Vorgänge handelt! Begründen Sie jeweils Ihre Entscheidung!

Nr.	Beschreibung des Vorgangs	Bemerkungen
1	Schmelzen von (Wasser-)Eis (und ev. wieder einfrieren)	selbst ausprobieren und testen
2	Verbrennen von einem Stück Papier	selbst ausprobieren und testen **Vorsicht! Verbrennungs-Gefahr!**
3	Wasser sieden und den Dampf (Gas) an einem kalten Gegenstand kondensieren lassen	selbst ausprobieren und testen **Vorsicht! Verbrennungs-Gefahr!**
4	Anzünden einer Kerzen und brennen lassen	selbst ausprobieren und testen **Vorsicht! Verbrennungs-Gefahr!**
5	Erhitzen von Kerzen-Stücken mit / in Wasser	selbst ausprobieren und testen **Vorsicht! Gefahr durch Verbrühen!**
6	Abkühlen lassen der Produkte von Nr. 5	selbst ausprobieren und testen
7	Lösen von Zucker in Wasser (und ev. wieder verdunsten lassen)	selbst ausprobieren und testen
8	Anstecken einer Wunderkerze	selbst ausprobieren und testen **Vorsicht! Verbrennungs-Gefahr!**
9	Lösen von Fett (Öl) auf Wasser unter Zuhilfenahme eines Geschirrspülmittels	selbst ausprobieren und testen
10	Leuchten einer Lampe im elektrischen Stromkreis	selbst ausprobieren und testen z.B. mit einer Taschenlampe
11	Aufbrühen von Kaffee-Pulver und abfiltrieren der Lösung	selbst ausprobieren und testen **Vorsicht! Gefahr durch Verbrühen!**
12	Aufladen eines Akku's	
13	Kochen eines rohen Ei	selbst ausprobieren und testen **Vorsicht! Gefahr durch Verbrühen!**
14		

Vorgang / Sachverhalt	Veränderungen / Beobachtungen	Vorgangs-Art	
Schmelzen von Eis	Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand	physikalisch	
Verdunsten von Wasser	Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand	physikalisch	
Sieden von Wasser	Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand	physikalisch	
Entladung der Atmosphäre (bei einem Gewitter)	Blitze und Donner	physikalisch	
Leuchten eines Stoffes (in der Flamme / nach dem Erhitzen)	Abgabe von Licht in bestimmter Farbe	physikalisch	
Lösen von Salz in Wasser		physikalisch/chemisch	Grenzfall
Erhitzen von Salz (bis zur Schmelze)		physikalisch	
Lösen von Zucker in Wasser		physikalisch	
Erhitzen von Zucker (bis zum Braun- bzw. Schwarz-werden)		chemisch	
Erhitzen von Schwefel (bis zum Braunwerden)		physikalisch	
Bildung eines Amalgam (Lösen eines Metalls in Quecksilber)		chemisch/physikalisch	Grenzfall
Schmelzen von Kerzenwachs		physikalisch	
Brennen einer Kerze		chemisch	
Farbveränderung eines Indikators in Anwesenheit z.B. einer Säure		chemisch	
Herstellen von Bronze (Schmelzen von Cupfer und Zinn)			
Bräunung von Fleisch beim Anbraten		chemisch	
Farbigwerden der Blätter im Herbst		chemisch	

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

5.1. Teilchen- und Stoß-Theorie der chemischen Reaktion

Die Entwicklung der Vorstellungen über das Wesen und den Ablauf von chemischen Reaktionen geht bis ins Mittelalter zurück.

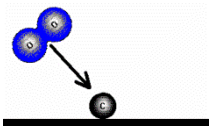
5.1.1. die Stoß-Theorie

Die Stoß-Theorie wird oft auch als Kollisions-Hypothese in den Lehrbüchern geführt.
Die Theorie basiert sachlich auf den antiken Vorstellungen vom Aufbau der Stoffe aus kleinen Teilchen, die Atome genannt wurden. Dabei handelt es sich noch nicht um das Gebilde, was wir heute als Atom verstehen. Vielmehr hatten, laut den antiken Denkern, die Teilchen eines Stoffes immer eine charakteristische Form, die bestimmte Eigenschaften des Stoffes in der Minimal-Form beinhalteten. So könnte eben Kochsalz aus kleinsten farblosen Würfeln bestehen.
Als allgemeine Form hat sich in der Chemie die Kugel bewährt. Sie kann sowohl ein Atom im heutigen Sinn als auch ein komplexes (völlig anders geformtes) Molekül repräsentieren.
Zu mindestens bei Reaktionen mit zwei Stoffen, war schnell klar, dass es einen Kontakt der beiden geben muss, damit die Reaktion von statten gehen kann

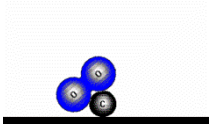
Ausgangspunkt unserer Betrachtungen sind Stoffe, in denen sich die Teilchen relativ frei bewegen können. Dies trifft für Flüssigkeiten und Gase zu. Für die ersten Betrachtungen der Stoß-Theorie reicht es auch aus, wenn nur die Teilchen eines Stoffes frei beweglich ist. Der andere (Fest-)Stoff kann dann von den beweglichen Teilchen durch deren Eigenbewegung erreicht werden. Reine Feststoff-Reaktionen sind sehr selten und können erst einmal als Sonderfall betrachtet werden.
In Flüssigkeiten oder Gasen bewegen sich die Teilchen aufgrund der BROWNschen Molekular-Bewegung (Wärme-Bewegung der Teilchen, → 2.2. Teilchen-Bewegung) mehr oder weniger zufällig im Raum.

Ablauf (heterogener Reaktionen an Grenzflächen):

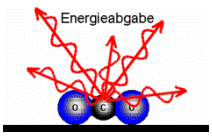
- **Andiffusion** der Ausgangsstoffe aus dem Phasen-Inneren an die Grenzfläche (Zuwanderung)



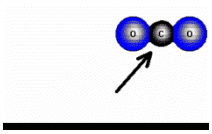
- **Adsorption** der Ausgangsstoffe an der Grenzfläche (Anhaftung)



- **Umsatz** der Ausgangsstoffe zu Reaktionsprodukten (chemische Reaktion)



- **Desorption** der Reaktionsprodukte von der Grenzfläche (Ablösung)

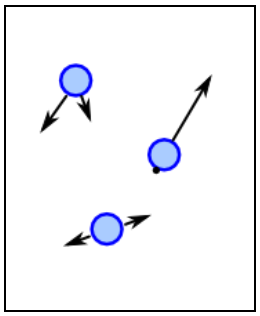


- **Abdiffusion** der Reaktionsprodukte in das Phasen-Innere (Abwanderung)

 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

5.1.1.1. Arten von Teilchen-Zusammenstößen

monomolekulare Ausgangsstoff-Stuation



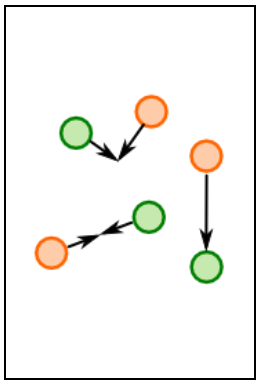
Auch wenn es auf den ersten Blick nicht so scheint, die Reaktionen, welche nur von einem Teilchen ausgehen, benötigen ebenfalls Teilchen-Kontakte.

A ⟶ B

Dies wird uns aber erst klar, wenn wir auch etwas über die notwendige Energie (Aktivierungs-Energie) für eine Reaktion wissen. Davon "weiss" aber die ursprüngliche Stoß-Theorie noch nichts. Deshalb ignorieren wir die Stoß-Situation im monomolekularen Fall einfach erst einmal.

Praktisch benötigen die Teilchen eine bestimmte Energie, damit sie reagieren (zerfallen) können. Diese erhalten sie z.B. durch Stöße von anderen Teilchen.

bimolekulare Ausgangsstoff-Situation

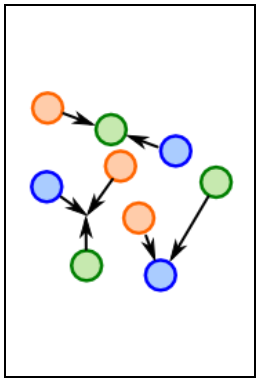


Die Situation, dass sich die Teilchen von zwei reagierenden Stoffen treffen, ist quasi der Standard-Fall in der Chemie. Um zu reagieren, müssen sich die beiden reagierenden Teilchen direkt treffen.

A + B ⟶ C

Wie der Zusammenprall dann weiter abläuft, ist hier nocht nicht wirklich wichtig. Dabei spielt die Energie des Zusammenstoßes eine Rolle. Aber das gehört hier noch nicht her.

trimolekulare Reaktionen



Theoretisch kann man sich einen gleichzeitigen Zusammenstoß der Teilchen von drei verschiedenen Stoffen natürlich genauso gut vorstellen, wie den von zwei. In der Realität kommt eine solche Situation schon sehr selten vor.

A + B + C ⟶ D

Bei der genauen Untersuchung von Reaktionen – bei denen scheinbar drei Teilchen miteinander reagieren haben gezeigt, dass es sich meist um Reaktionen handelt, bei mehrschrittig ablaufen. D.h. zuerst reagieren zwei Teilchen miteinander und dann reagiert das (Zwischen-)Produkt mit dem dritten.

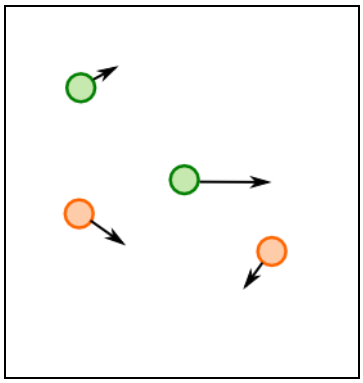
Also sind es z.B. zwei bimolekulare Reaktionen hintereinander.

A + C ⟶ E

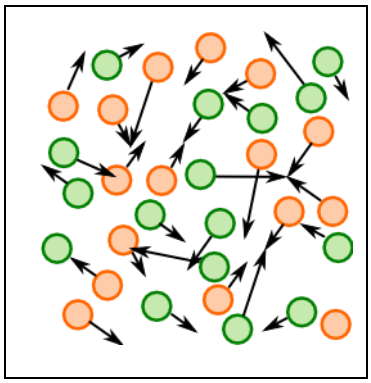
E + B ⟶ D

Die Stoß-Häufigkeit Z gibt die Anzahl der Zusammenstöße x bezogen auf das Stoff-Volumen V und der betrachteten Zeit t wieder.

$$Z = \frac{x}{V \cdot t}$$



Ganz offensichtlich hängt die Anzahl der Stöße von der Anzahl der Teilchen in dem Volumen ab.
Mehr Teilchen im Volumen bedeuten unweigerlich mehr Zusammenstöße (rechte Abb.), wenn die Teilchen dagegen stark ausgedünnt sind, werden auch die Zusammenstöße deutlich seltener (linke Abb.).

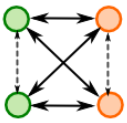
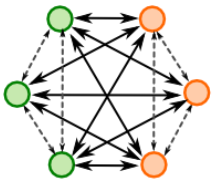
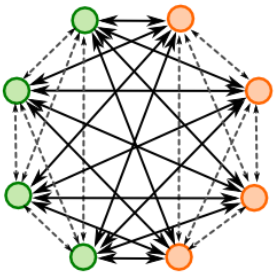


(c,p) 2009-2026 lsp: dre

5.1.1.2. Wahrscheinlichkeit von Stößen in Abhängigkeit von der Teilchen-Anzahl

Unsere ersten klassifizierenden Betrachtungen gingen noch von idyllischen Situationen aus. Die betreffenden Teilchen treffen sich einfach – und gut. Aber so einfach ist es gar nicht.

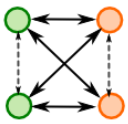
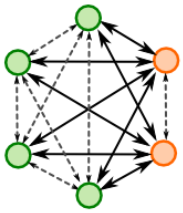
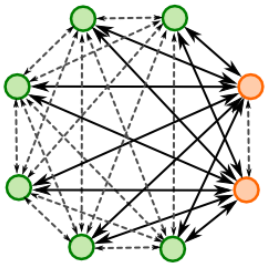
Wir schauen uns in der Folge nur den häufigsten Fall, eine chemische Reaktion zwischen zwei verschiedenen Stoffen an. Die möglichen Zusammenstöße unterscheiden sich auch hinsichtlich der Reaktions-Partner. Zwischen Teilchen der gleichen Art kommt es zu **uneffektive**n **Stöße**n, da diese nicht miteinander reagieren können. Die Teilchen verschiedener Art können **effektive Stöße** vollziehen, d.h. bei ihrem Zusammentreffen könnte es zu einer chemischen Reaktion kommen.

			
Teilchen **Grün**	**2**	**3**	**4**
Teilchen **Orange**	**2**	**3**	**4**
verschiedene mögliche Stöße insgesamt	**6**	**15**	**28**
mögliche effektive Stöße	**4**	**9**	**16**
uneffektive Stöße	2	6	12
verschiedene Stöße je Teilchen	3	5	7
effektive Stöße je Teilchen	2	3	4
uneffektive Stöße je Teilchen	1	2	3

Vernachlässigt man den verfügbaren Raum und die benötigte Zeit, dann spielt die Anzahl der Teilchen zumindestens für die Anzahl der möglichen Stoß-Kombinationen eine wichtige Rolle. Die Zahlen der effektiven und der uneffektiven Stöße je Teilchen steigen linear mit der Teilchen-Anzahl. Der um ein Teilchen kleine Anzahl uneffektiver Stöße spielt nachher bei x-Millionen Teilchen in einem Reaktions-Gefäß keine Rolle mehr.

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Interessant wird das Ganze, wenn man von ungleichmäßigen Teilchen-Zahlen ausgeht.

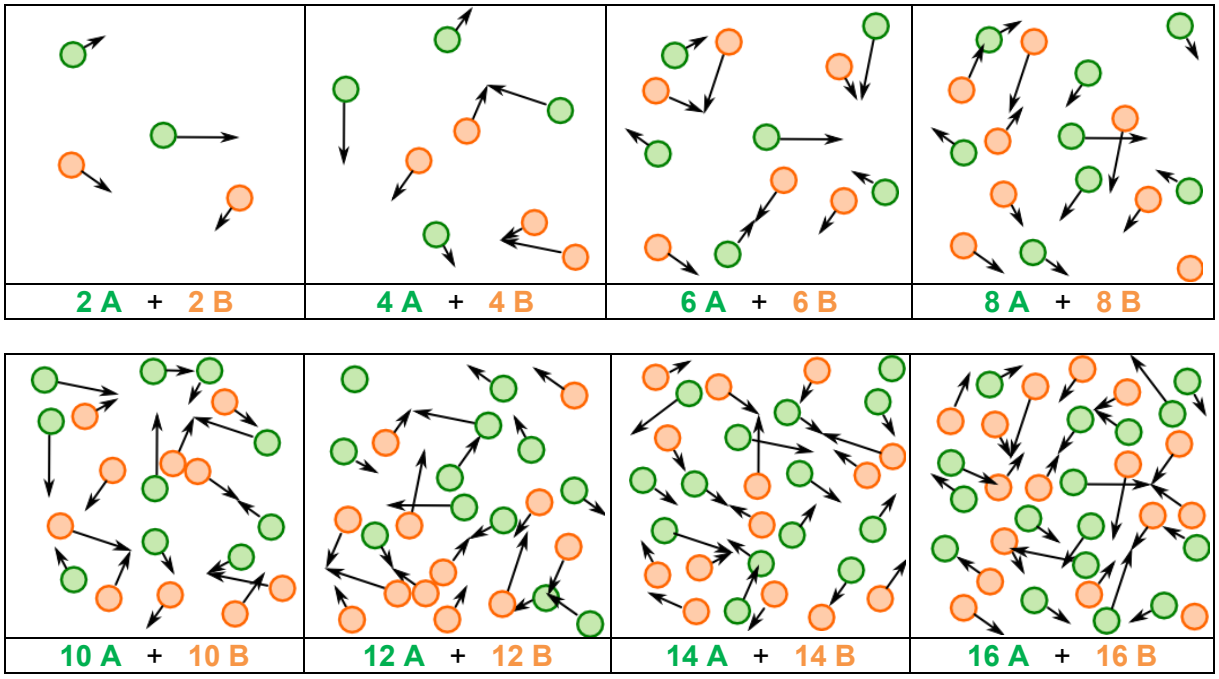
			
Teilchen **Grün**	**2**	**4**	**6**
Teilchen **Orange**	**2**	**2**	**2**
verschiedene mögliche Stöße insgesamt	6	15	28
mögliche effektive Stöße	4	8	12
uneffektive Stöße	2	7	16
verschiedene Stöße je Teilchen	**grün: 3 orange: 3**	**grün: 5 orange: 5**	**grün: 7 orange: 7**
effektive Stöße je Teilchen	**grün: 2 orange: 2** (Σ=4)	**grün: 2 orange: 4** (Σ=6)	**grün: 2 orange: 5** (Σ=7)
uneffektive Stöße je Teilchen	**grün: 1 orange: 1** (Σ=2)	**grün: 3 orange: 1** (Σ=4)	**grün: 5 orange: 1** (Σ=6)

Zwar steigen die effektiven und uneffektiven Stöße auch mit der Anzahl der variierten Teilchen, aber es kommt nicht mehr zu einem linearen Zusammenhang. Trotzdem wird der ungleichmäßige Einsatz der Stoffe – gerade im technischen Bereich – häufig verwendet. Man nimmt einfach den billigeren Stoff und setzt ihn verstärkt ein, dann erhält man auch eine verstärkte Reaktion. Zwar nicht so stark, wie man es bei einer gleichmäßigen Steigerung beider Teilchen-Arten erwarten könnte, aber in der Produktion spielen die Kosten oft eine sehr große Rolle. Ein Nebeneffekt ist eine weitgehende Umsetzung des anderen (teureren) Stoffes, da die überschüssigen anderen (billigeren) Teilchen fast garantiert mal mit einem (teureren) zusammentreffen und auch irgendwann mal reagieren können.
Aus der praktischen Erfahrung weiss man, dass nicht alle effektiven Stöße zu einer chemischen Reaktion führen. Diesen Sachverhalt können wir mit der Stoß-Theorie nicht weiter klären.

5.1.1.3. Wahrscheinlichkeit von Stößen in Abhängigkeit vom verfügbaren Raum

Eben haben wir den verfügbaren Raum und die benötigte Zeit einfach ausgeklammert. Das können wir natürlich nicht ewig machen. In den nächsten Variationen verwenden wir das gleiche Volumen – hier ersatzweise die gleiche Fläche – und lassen die Teilchen auch nur noch die gleiche Zeit miteinander interagieren.

(c,p) 2009-2026 lsp: dre



Schon beim Betrachten der Abbildungen wird deutlich, dass sich die Chancen auf ein Zusammentreffen deutlich erhöhen, je mehr Teilchen im Raum zu finden sind (→ Konzentration).

5.1.2. die Theorie des Übergangszustandes

Ob die effektiven Stöße dann wirklich zu einer Reaktion führen, hängt auch von der verfügbaren Energie der Teilchen ab. Haben die Teilchen z.B. zusammen nur eine sehr geringe Energie, werden sie nicht reagieren, sondern sich wieder voneinander abstoßen (wie z.B. Billardbälle). Haben sie dagegen die notwendige Energie, dann wird es zur Umwandlung kommen. Diese Sachverhalte versucht die Theorie des Übergangszustandes (EYRING-Theorie, Transition State Theorie (TST)) zu erklären.
Wir gehen dabei wieder von einer allgemeinen chemischen Reaktion aus, die nach einem bimolekularen Muster abläuft:

$$A + B \longrightarrow C + D$$

A und B müssen sich zuerst einmal treffen (Stoß-Theorie), bei ausreichendem Energie-Inhalt bilden die reagierenden Teilchen so eine Art Zwischen-Gebilde (Übergangs-Objekt bzw. -Teilchen) diese Zwischen-Objekte befinden sich im sogenannten Übergangszustand
das Zwischen-Teilchen befindet sich in einem sehr Energie-reichen Zustand. Diesen kennzeichnen wir durch ein kleines Sternchen im Exponenten. In einigen Schriftwerken wird auch eine Raute (#) statt dem Sternchen benutzt.

$$A + B \longrightarrow AB^*$$

aus diesem Zustand heraus gibt es zwei mögliche Auswege;

1. der Komplex bildet sich zu C und D um (reagiert also)

oder

2. der Komplex zerfällt wieder in die beiden Ausgangsstoffe A und B ohne zu reagieren



zusammengefasst ergibt sich das Formel-Bild:



Die Existenz des Übergangszustandes ist i.A. extrem kurzweilig. Erst in jüngster Zeit konnte man durch Spezial-Methoden (Foto's mit RÖNTGEN- und Laser-Blitzen) den Übergangszustand nachweisen

aus heutiger Sicht ist auch immer die entgegengesetzte Reaktion möglich, was dann als chemisches Gleichungs-Konstrukt so aussehen würde



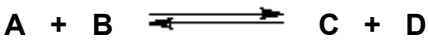
Mit der Annahme das AB* und CD* praktisch sowieso nur sehr kurzlebig sind und sie gewissermaßen eine ähnlichen bis gleichen Zustand darstellen; ev. sind sie sogar identisch

$$AB^* = CD^* = X^*$$

kann man dann schreiben



oder verkürzt:



 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

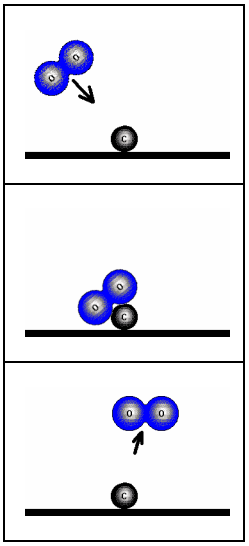
5.1.3. der typische Reaktions-Ablauf

(Kombination der Stoß-Theorie mit der Theorie des Übergangs-Zustandes)

Für erste Betrachtungen gehen wir hinsichtlich des Ablaufes einer chemischen Reaktion von der einfachen Stoß-Theorie aus. Zum Zeitpunkt des Zusammenstoßes erinnern wir uns dann an die Erkenntnisse aus der Theorie des Übergangszustandes und lassen den Energie-Inhalt der Teilchen mit einfließen.

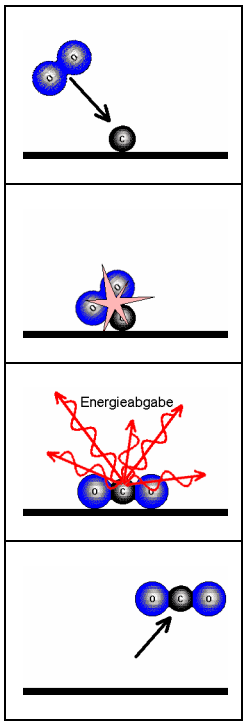
der einfache Zusammenstoß

Bedingt durch ihre innere Energie bewegen sich Teilchen und stoßen konsequenterweise irgendwann mal zusammen. Zur vereinfachten Betrachtung soll nur ein Teilchen (ein Sauerstoff-Molekül) eine Bewegung ausführen, das andere beteiligte Teilchen (ein Cohlenstoff-Atom) liegt an / auf einer Oberfläche.
Bewegt sich das Sauerstoff-Molekül langsam – hat es also nur einen kleinen Energie-Betrag, dann führt der Zusammenstoß mit dem C-Atom zu keiner Veränderung. Das O_2-Molekül wird – quasi wie ein Gummiball – einfach weggestoßen. Normalerweise kommt es auf Grund von Reibungen und Energie-Übertragungen zum Energie-Verlust beim zurückgestoßenen Teilchen.
Beide Teilchen bleiben unverändert. Es entsteht kein neuer Stoff. Somit hat auch keine chemische Reaktion stattgefunden.
Da bei dem Zusammenstoß praktisch nichts chemisches passiert, sprechen wir von einem uneffektiven Zusammenstoß.



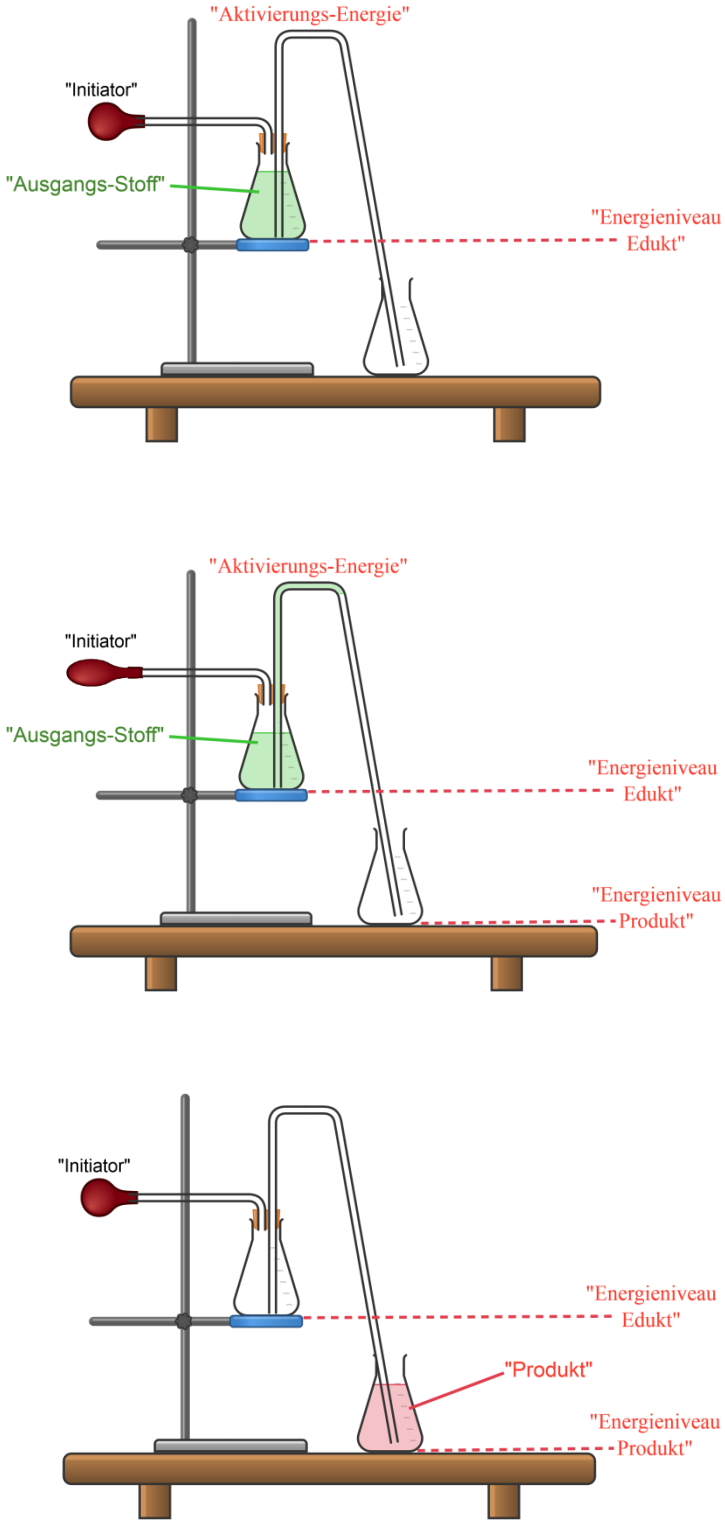
der effektive Zusammenstoß

Anders verhält es sich, wenn der Zusammenstoff mit mehr Energie verbunden ist. In unserem Beispiel bewegt sich das Sauerstoff-Molekül dabei schneller. Der Zusammenstoß mit dem Cohlenstoff-Atom ist mit so viel Energie verbunden, dass z.B. die Bindung im Sauerstoff-Molekül aufgebrochen und die Elektronen der Sauerstoff- und des Cohlenstoff-Atoms neu anordnen werden. Es entstehen in der Folge neue Bindungen. Wir nennen solche Zusammenstöße dann auch effektiv.
Grundsätzlich kommt es nun zu einer Energie-Abgabe. In welcher Form die Energie abgegeben wird, ist von diversen Umgebungsbedingungen abhängig. Ob der abgegebene Energie-Betrag größer oder kleiner als der aufgenommene ist, hängt von den konkreten Stoffen ab.
Im Falle der Reaktion von Cohlenstoff mit Sauerstoff – also einer Oxidation – ist die Energie-Abgabe sogar sehr beachtlich (Verbrennung).
Das gebildete Reaktions-Produkt kann nun ev. mit einem Anteil der Energie in Bewegung versetzt werden.



 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

Einige Aspekte des energetischen Verlauf's einer chemischen Reaktion kann man mit Hilfe des nebenstehenden Modell's nachvollziehen.
Der Ausgangsstoff hat ein bestimmtes Energie-Niveau. Im Modell ist dies die Flüssigkeit im oberen ERLENMEYER-Kolben. Die Höhe des Kolbens steht für die Energie des Stoffes (= potentielle Energie). Von sich aus kann die Flüssigkeit nicht in den unteren Kolben fließen.
Dieser steht für die Reaktions-Produkte. Zum Auslösen einer echten chemischen Reaktion würden wir vielleicht etwas Wärme zuführen. Diese Energie-Zufuhr soll durch die Ball-Pumpe dargestellt werden.
Drückt man nun die Ball-Pumpe, dann gelangt Flüssigkeit in den oberen Bogen. Dieser Bogen stellt die für die Reaktion notwendige Energie dar. Wenn genügend Flüssigkeit in den Bogen gelangt ist, dann fließt die Flüssigkeit in den unteren Kolben.
Die Ball-Pumpe ist quasi der Auslöser / der Initiator der Reaktion. Der Vorgang selbst läuft völlig eigenständig ab. Auch ein größerer ERLENMEYER-Kolben mit deutlich mehr Flüssigkeit würde die gleiche – relativ geringe – Energie-Zufuhr benötigen, um dann letztendlich abzufließen.
Am Ende ist die Flüssigkeit im unteren Kolben angekommen. Hier hat sie nun ein geringeres Energie-Niveau (geringere potentielle Energie)

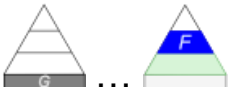


Aufgaben:

1. *Überlegen Sie sich, wie das Modell abgeändert werden muss, wenn die Reaktion schon bei Normal-Bedingungen abläuft!*
2. *Kann auch eine Rück-Reaktion mit dem Modell veranschaulicht werden? Machen Sie einen Vorschlag oder erläutern Sie, warum das nicht geht!*

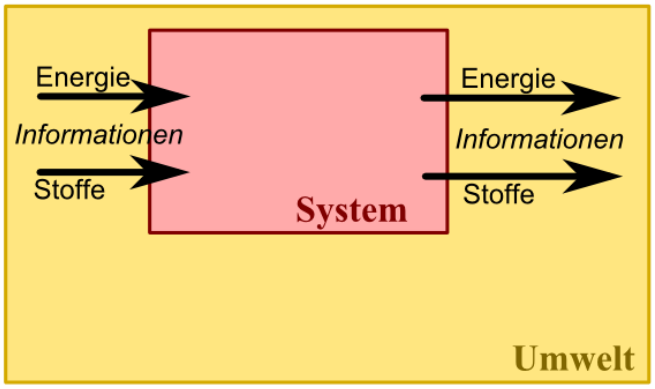
(c,p) 2009-2026 lsp: dre

5.2. die Thermodynamik chemischer Reaktionen



Die energetische Betrachtung von chemischen Reaktionen erfolgt in der Thermodynamik. Da wir hier praktisch nur von Energien und Energie-Umwandlungen sprechen, hat die chemische Thermodynamik viel mit der physikalischen gemein. Wir befinden uns hier praktisch im Übergangsbereich zwischen Chemie und Physik.

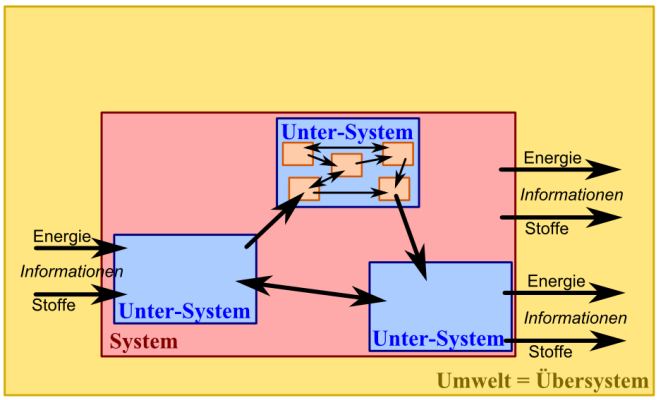
In der Thermodynamik spricht man sehr häufig von Systemen. Dieser Begriff wird auch in anderen Wissenschaften und Lebensbereichen verwendet. Dabei geht die Spannbreite z.B. vom Periodensystem der Elemente über Baukasten-System bis zum Farb-System. Die Systeme in der Chemie sind i.A. Reaktionen oder nahe verwandte Vorgänge aus dem Bereich der Physik (z.B. bestimmte Lösungs-Vorgänge).



Die exakte Abgrenzung von System und Umwelt ist nicht immer möglich. Vielfach werden unterschiedliche beobachtbare Merkmale dazu herangezogen. An den System-Grenzen ändern sich meistens mehrere Merkmale deutlich.

In problematischen Fällen muss künstliche eine Grenze gezogen werden. Ökosysteme sind Beispiele dafür. Praktisch existieren dort keine Grenzen. Wo fängt z.B. ein See genau an? Was gehört vom Uferbereich, Seeboden oder dem Wellenbereich noch zum See?

Zur sinnvollen Bearbeitung werden dann Grenzen definiert, díe aber auch nicht selten fließend sind.



Definition(en): System
Ein System ist ein (ev. künstlich) abgegrenztes Ganzes, das aus mehreren verschiedenen Einzelteilen / Elementen besteht.
Ein abgegrenztes, künstliches oder natürliches Gebilde aus verschiedenen Komponenten bezeichnet man als System.

Schon bei wenigen verknüpften und voneinander abhängigen Untersystemen erhält man ein nicht mehr triviales Gesamt-System-Verhalten. Ein schönes Beispiel für ein System könnte ein Fahrrad sein. Es besteht aus vielen Elementen – einige davon könnten auch als Untersysteme

 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

durchgehen. Legt man alle Elemente zusammen, dann erhält man die Summe der Leistungen der Elemente. Wenn das System "Fahrrad" zusammengestellt ist, ergibt sich ein völlig neues Leistungs-Potential, was man wohl auch den einzelnen Elementen oder deren einfachen Summe nicht zutrauen würde.

Ein System ist immer mehr als die Summe seiner Bestandteile.



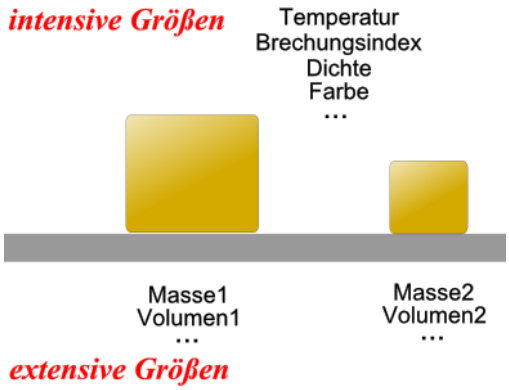
Aufgaben:

1. *Nennen Sie mindestens drei Objekte / Sachverhalte, die sich schon namentlich als System outen!*
2. *Nennen Sie weitere Systeme mit einigen ihrer Bestandteile / Subsysteme!*
3. *Prüfen Sie. ob es sich bei den folgenden Objekten um ein System handelt!*

Objekt	?System	Bemerkungen
Fahrrad		
Auto		
Atom		
in Folie eingeschweißte Apfel-Kiste (mit Äpfeln)		
Sandhaufen		
Mensch		
Stadt		
Gemisch aus Eisen- und Schwefel-Pulver		
Gold-Barren		
Landwirtschaftsbetrieb / Bauernhof		

5.2.0. Grundlagen / Wiederholung aus der Physik

Alle Merkmale, die zur Beschreibung einer Situation (/ einem Zustand) eines Zustands-Größen dienen, heißen **Zustands-Größen**.
In chemischen Systemen unter thermodynamischer Sicht sind das vorrangig die schon bekannten physikalischen Größen **Masse m**, **Temperatur T**, **Volumen V** und der **Druck p**.
Daneben sind natürlich auch Farbe, pH-Wert, Geruch usw. usf. Zustands-Größen.
Viele Größen sind direkt mit der Größe des Systems verbunden. Diese nennen wir **extensive Zustands-Größen**.



Zu ihnen zählen die Teilchenzahl N bzw. die Stoffmenge n oder das Volumen V.

extensive Größe	Symbol	Einheit	Definition	Bemerkung(en)
Masse	m	g kg t	SI-Einheit	
Volumen	V	cm^3 dm^3 m^3 ml l hl	abhängig von der Körperform	
Stoffmenge	n	mol	SI-Einheit	
innere Energie	U	J	$U = Q + W$	

Intensive Zustands-Größen sind nicht von der Größe des Systems abhängig. Dazu gehören z.B. die Temperatur T und der Druck p.

intensive Größe	Symbol	Einheit	Definition	Bemerkung(en)
Temperatur	T	K	SI-Einheit	
	ϑ	°C	$\vartheta = T - 273{,}15$	
Druck	p	Pa	$p = \frac{F}{A_0}$	1 Pa = 1 N/m^2 1 atm = 101,325 kPa
Dichte	ρ	g/cm^3 kg/dm^3 g/ml kg/l	$\rho = \frac{m}{V}$	
molare Masse	M	g/mol	$M = \frac{m}{n}$	
molares Volumen	V_M	l/mol	$V_M = \frac{V}{n}$	
Heizwert	H HW	kJ/kg	$HW = \frac{Q}{m}$	
Konzentration	c	mol/l	$c = \frac{n}{V}$	1 M = 1 mol/l

Intensive Größen sind fast immer Quotienten verschiedener – häufig extensiver – Größen. Man unterscheidet spezifische und molare Größen.
Spezifische Größen sind Quotienten aus einer extensiven Größe und der Masse als Bezugsgröße.

$$spezifischeGröße = \frac{extensiveGröße}{Masse}$$

$$molareGröße = \frac{extensiveGröße}{Stoffmenge}$$

Wird als Bezugsgröße – also als Quotient (Teiler) – die Stoffmenge verwendet, dann spricht man von **molare**n **Größe**n.

Aufgaben:

1. ***Was versteht man unter einer SI-(Basis-)Einheit?***
2. ***Erkunden Sie, ob und welche anderen Einheiten-Systeme benutzt werden!***
3. ***Recherchieren Sie die aktuellen Definitionen für die SI-Einheiten Kevin, Mol, Kilogramm und Meter!***
4. ***Erstellen Sie sich eine MindMap-ähnliche Übersicht, in der die extensiven Größen mehrere einzelne Zentral-Begriffe darstellen! Verbinden Sie diese dann mit geeigneten intensiven Größen! Im Schema dürfen nur die Namen der Größen, Formelzeichen, Einheiten und Definitions-Formeln auftauchen!***

5.3.0.1. Energie als zentrale Größe in der Thermodynamik

Eine besondere Rolle spielt die Energie eines chemischen Systems. In jedem Zustand hat ein chemisches System eine bestimmte system-interne Energie. Diese als **innere Energie U** bezeichnete Ernergie ist die Summe aller im System vorhandenen Energie-Arten.
Mehrere Zustände eines Systems unterscheiden sich durch unterschiedliche Ausprägungen der Zustands-Größen. Mindestens eine Zustands-Größe muss zwischen zwei Zuständen geändert sein.
Um einen System-Zustand zu verändern, ist ein Prozess notwendig. Das kann z.B. ein äußerer Einfluss sein, wie eine Wärme-Zufuhr oder eine Druck-Erhöhung. Ein System kann aber aus sich selbst heraus seinen Zustand ändern. Denken wir da z.B. an eine auf einmal startende chemische Reaktion oder den radioaktiven Zerfall.
Die Veränderung eines Systems bedarf immer einer Zeit. Mit anderen Worten, ein System ist zu einem Zeit-Punkt nicht gleichzeitig in zwei Zuständen.
Alle Größen, die während einer Zustands-Änderung auftreten, werden **Prozess-Größen** genannt. Typisch sind in der Thermodynamik die **Wärme Q** (W_W) und die **Arbeit W**.

Definition(en): Zustands-Größe
Zustands-Größen sind alle Merkmale / Eigenschaften / Charakteristika zur Beschreibung der aktuellen Situation eines Systems.

Definition(en): Zustand
Ein Zustand ist die Beschreibung / Nennung / … aller bzw. der relevanten Merkmale – und ihrer Ausprägungen – eines Systems, zu einem bestimmten Zeitpunkt.

Auch wenn oft keine Veränderung von beobachtbaren Merkmalen mehr vorhanden sind, sind die meisten Systeme im Inneren noch aktiv. Man spricht allgemein von dynamischen Systemen. So ändern sich bei vielen chemischen Reaktionen mit gleichzeitig ablaufenden Hin- und Rück-Reaktionen ständig die Teilchenzahlen. Über die Zeit gleichen sich die Werte meist aber aus.

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Ändern sich die äußeren Merkmale eines dynamischen Systems nicht mehr, dann spricht man einem System im (Fließ-)Gleichgewicht.

Definition(en): Prozess
Ein Prozess ist der Verlauf / eine Entwicklung, die ein System (durch)macht. Prozesse sind durch Veränderungen der System-Zustände charakterisiert.

Definition(en): Prozess-Grösse
Eine Prozess-Grösse ist ein Merkmal / Eigenschaft / Charakteristikum, dass nur während der Zustands-Änderung eines System's beobachtet werden kann.

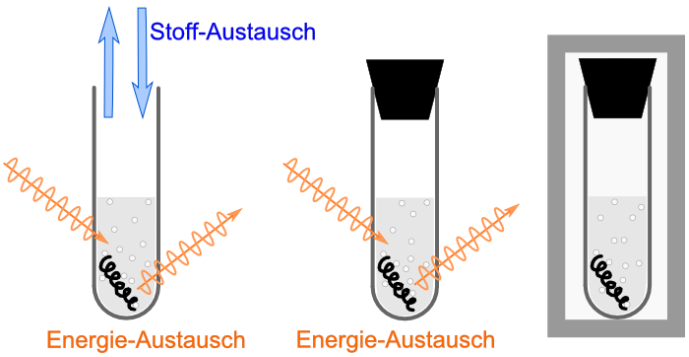
Prozess-Größen sind i.A. vom Weg bzw. der Art der Zustands-Änderung abhängig.
Eine Einteilung von Systemen kann auf sehr unterschiedliche Art und Weise erfolgen. In der Thermodynamik ist vor allem der Stoff- und Energie-Austauch bedeutsam. Je nach Austausch-Möglichkeiten unterscheidet man **offene, geschlossene und isolierte Systeme**.
Betrachten wir z.B. die Reaktion:

$$Zn + 2\,HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow \qquad ; \Delta_R E = -231\ kJ / mol$$

stöchiometrische Gleichung

thermochemische Gleichung

Läuft die Reaktion in einem Reagenz-Glas ab, dann können Stoffe (hier Wasserstoff) und Energie (hier: Wärme) mit der Umgebung ausgetauscht (hier: nur abgegeben) werden. Solch ein System ist **offen**.
Wird das Reagenz-Glas mit einem Stopfen versehen oder anderweitig verschlossen, dann kann kein Stoff mehr ausgetauscht werden. Die Energie kann aber durch die Glaswände hindurch. Man spricht nun von einem **geschlossen**en System.
Bei einem **isolier**ten (**abgeschlossen**em) System wird auch der Energie-Austausch unterbunden.



System-Arten
links: offenes System; mittig: geschlossenes System
rechts: isoliertes System

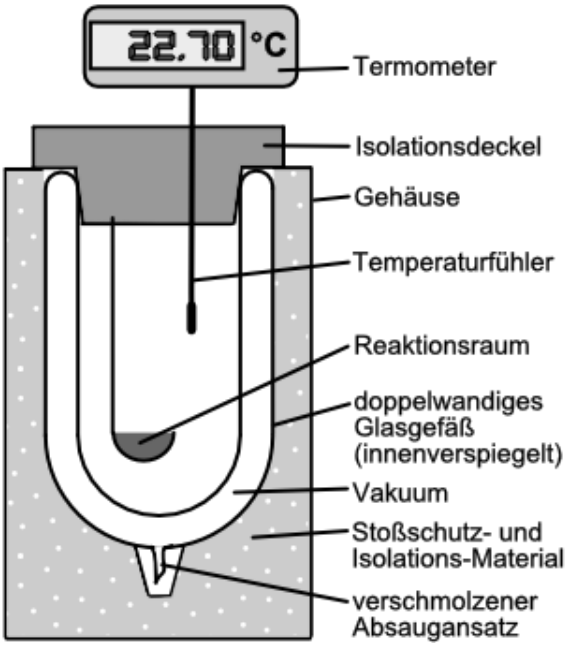
Isolierte Systeme sind vor allem theoretische Systeme, da ein Energie-Austausch letztendlich nicht vollständig verhindert werden kann. Durch geeignete Isolationen kann die Energie-Auf- bzw. –Abgabe aber weitgehend eingeschränkt werden.

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Um chemische Reaktionen thermodynamisch zu verfolgen, verwendet man sehr häufig DEWAR-Gefäße. Praktisch handelt es sich um Thermoskannen (auch Isolierkannen genannt). Im Inneren des Gehäuses steckt ein doppelwandiges Glasgefäß, das innen verspiegelt ist. Im Raum zwischen den Doppelwänden wurde auch noch die Luft herausgesaugt. Es herrscht hier ein Vakuum.
Der Deckel ist oft ähnlich gebaut oder aus einem sehr gut Wärme-isolierendem Material – wie z.B. Kork.

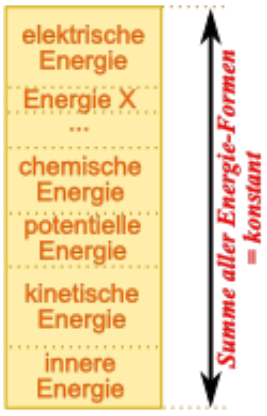


DEWAR-Gefäß
(Deutsches Museum München)
Q: de.wikipedia.org (LepoRello)



Zur Aufnahme von Geräte-Halterungen sind im Deckel meist auch Löcher. In den klassischen DEWAR-Gefäßen war immer eine Öffnung für das Thermometer vorgesehen.
Heute sind nur noch dünne Löcher für die elektronischen Temperatur-Sensoren notwendig.
Für Reaktionen ohne Beteiligung von Gasen sind die DEWAR-Gefäße schon recht gut als isolierte Systeme zu betrachten.

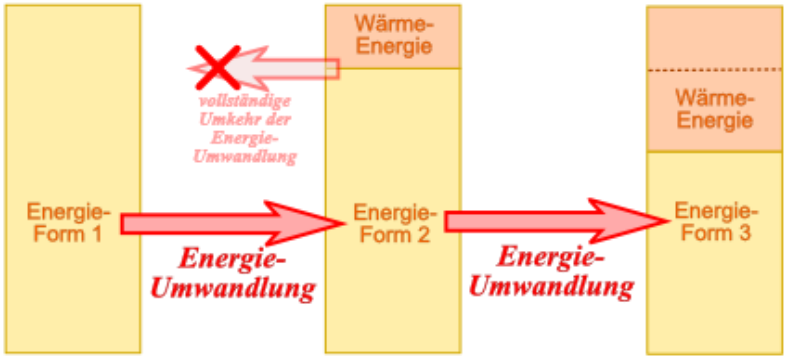
Grundsätzlich gilt der Energie-Erhaltungs-Satz. Dieser sagt aus, dass die Summe aller Energien (in einem isolierten System bzw. insgesamt im Weltall) immer konstant ist.
Energie kann nicht verschwinden oder erschaffen werden, Energie lässt sich nur umwandeln.
Interessanterweise handelt es sich hier um **kein** (physikalisches) **Gesetz**. Es ist derzeit noch nicht bewiesen, dass die obige Aussage stimmt. Aber all unsere Alltags-Erfahrungen und die bekannten physikalischen Forschungen deuten auf die Richtigkeit des Energie-Erhaltungs-Satzes hin. Man nennt diesen Satz auch den **Ersten Hauptsatz der Thermodynamik** (1. HS).
Die Umwandlung einer Energie-Form in eine andere ist immer mit einem Umwandlungs-Verlust verbunden. In den meisten Fällen wird quasi als Umwandlungs-Energie Wärme frei.



1. Hauptsatz der Thermodynamik (Energie-Erhaltungssatz):
In einem abgeschlossenen System ist die (Summe der) Energie immer konstant.

anders ausgedrückt: Es gibt kein Perpetuum mobile 1. Ordnung (System, dass dauerhaft Energie produziert, ohne dass ihm Energie zugeführt wird).

Man spricht auch gerne von Abwärme.Bei den Umwandlungen von einer Energie-Form in eine andere unterliegen diese noch weiteren physikalischen Gesetzen und Regeln.
Eine vollständige Rück-Umwandlung ist auch in einem isolierten System nicht möglich. Eine erneute Umwandlung würde wiederum mit einer Wärme-Abgabe verbunden sein.
Wärme lässt sich nicht vollständig in eine andere Energie-Form umwandeln.



Energie-Umwandlungen sind immer mit "Energie-Verlusten" / Umwandlungs-Verlusten (Wärme-Energie) verbunden
Energie-Form 3 kann auch wieder Energie-Form 1 sein

Es bleibt immer etwas (Rest-)Wärme übrig. Die Summe aller Energien bleibt aber immer gleich.
Der Begriff der Abwärme oder des Energie-Verlustes ist ein aus menschlicher Sicht bzw. ein sehr oberflächlich gebildeter Begriff. Dabei spielen die alltäglichen, phänomenologischen Erfahrungen in unserer Welt eine entsprechende Rolle. Die Umwandlungs-Wärme wird nicht immer merklich.
Die Effektivität der Umwandlung wird in der Physik und in der Technik als Wirkungsgrad η (griechischer Buchstabe eta) bezeichnet. Der Wirkungsgrad berechnet sich z.B.:

$$\eta = \frac{Energie2}{Energie1} = \frac{Energie_{Nutzen}}{Energie_{Aufwand}} = \frac{Energie_{Ab}}{Energie_{Zu}}$$

Ersatzweise kann satt der Energie auch die (physikalische) Arbeit W als Energie-Veräbderung (Energie-Differenz) verwendet werden.

Energie-Form	Formel
potentielle Energie	$E_{pot} = m \cdot g \cdot h$
kinetische Energie	$E_{kin} = \frac{1}{2} m \cdot v^2$
elektrische Energie	$E_{elek} = U \cdot I \cdot t$
Arbeit (Energie-Änderung)	$W = E_2 - E_1$ $W = F \cdot \Delta s$

Energie-Form	Formel
Licht- / Strahlungs-Energie	$E_{Photon} = h \cdot f$
Rotations-Energie	$E_{rot} = \frac{1}{2} J \cdot \omega^2$

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Die Energie ist tatsächlich der Stoff, aus dem alle Elementarteilchen, alle Atome und daher überhaupt alle Dinge gemacht sind, und gleichzeitig ist die Energie auch das Bewegende.
Werner HEISENBERG

Definition(en): Energie
Energie ist die physikalische Größe, die Veränderungen an Objekten (Vergrößern, Verkleinern) oder ihrem Verhalten (Bewegung, …) bewirkt. *sprachlicher Ursprung: griech.: Energeia = Wirksamkeit*
Energie ist die physikalische Größe, die für die Verrichtung von Arbeit notwendig ist.
Energie ist die Fähigkeit (eines System's) Arbeit zu verrichten, Wärme abzugeben oder Licht abzustrahlen.

Definition(en): Wärme
Wärme ist die Energie, die aufgrund einer Temperatur-Differenz zwischen einem System und seiner Umgebung ausgetauscht wird.
In Teilchen-Systemen kann man die Wärme als (übertragbare) Bewegungs-Energie der Teilchen (Atome und Moleküle) verstehen.

Definition(en): Temperatur
Die Temperatur ist das Maß für die mittlere kinetische Energie (Bewegungs-Energie) der Teilchen eines Körpers / eines Systems. Als Formel-Zeichen werden üblicherweise ϑ (griechischer Buchstabe theta) für die Angabe in °C (CELCIUS-Temperatur-Skala) oder T für die Angabe als absolute Temperatur in K der KELVIN-Temperatur-Skala angegeben. Die Temperatur ist nicht von einem Körper auf den anderen übertragbar!
In Teilchen-Systemen kann man die Wärme(-Energie) als Bewegungs-Energie der Teilchen (Atome und Moleküle) verstehen.
Die Temperatur ist der Wärme-Zustand eines Körpers / eines Systems.

0. Hauptsatz der Thermodynamik:
Für ein (thermisch) gekoppeltes System A ←→ B, B←→ C und C ←→ A gilt, wenn AB und BC sich im Gleichgewicht befinden, dann sind dies auch CA.

Einfacher ausgedrückt: Befinden sich zwei Systeme im (thermischen) Energie-Austausch, dann gleichen sich die Temperaturen (Energien) gegenseitig an.

Aufgaben:

1. *Vergleichen Sie allgemein offene, geschlossene und isolierte Systeme in einer geeigneten Tabelle!*
2. *Geben Sie jeweils 5 Beispiele für (vorrangig) physikalische und chemische Energie-Umwandlungen an! Kennzeichen Sie die verschiedenen Arten der Energie bei den Vorgängen!*
3. *Ordnen Sie einen Menschen einem (thermodynamischen) System-Typ zu! Begründen Sie ausführlich!*
4. *Eine Kerze und eine Glühlampe sind unterschiedliche Systeme zum Erzeugen von Licht.*
   a) *Ordnen Sie beide Systeme einem (thermodaynamischen) System-Typ zu und begründen Sie dies!*
   b) *Vergleichen Sie beide Systeme in einer Tabelle! Ziehen Sie ein Resumee!*
   c) *Betrachten Sie ein E-Auto als System! Beschreiben Sie mit Hilfe von Zustands-Größen den Zustand des System's!*
5. *Stellen Sie eine Kette von Stoffen bzw. Prozessen auf, die den Weg der Energie aus der Sonne bis hin zur Nutzung von Bioethanol als Treibstoff für ein Auto darstellt! Notieren Sie immer die Art der Energie! Schätzen Sie die Wirkungsgrade der einzelnen Umwandlung grob semiquantitativ ab!*
6. *Bewerten Sie die Nutzung der Sonnenenergie für das Fahren mit einem Auto aus energetischer Sicht!*
7. *Finden Sie für die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff unterschiedliche Formen der Energie-Umsetzung! Bei welcher Umsetzung kommt es bei gleicher Stöchiometrie zur größten Energie-Freisetzung? Begründen Sie Ihre Meinung / Rangfolge!*
8. *Berechnen Sie den Wirkungsgrad einer elektrischen Maschine, die mit 60 W*h elektrische Energie gespeist wird und rund 37 W*h Wärme- und Licht-Energie abgibt!*
9. *Was versteht man unter einem Perpetuum mobile? Welche Arten gibt es? Welche Maschinen werden z.B. als Perpetuum mobile vorgeschlagen? Setzen Sie sich mit der Möglichkeit der Realisierung und des andauernden Betriebes auseinander!*

> Es ist wichtig, dass wir in der heutigen Physik *nicht* wissen, was Energie ist. Wir haben kein Bild davon, dass Energie in kleinen Klumpen definierter Größe vorkommt.
> Richard FEYNMAN

Energie-Prinzip von THOMSON und BERTHELOT ()

Die **Wärme-Tönung** stellt ein Maß für die Affinität (Triebkraft) einer chemischen Reaktion dar. Die Systeme streben immer die – in der Situation möglichen – Energie-ärmsten Zustände an. Für die Gesamtheit aller Systeme gilt, dass letztendlich ein Minimum an Energie bzw. Wärme(-Inhalt) angestrebt wird.

interessante Links:

https://av.tib.eu/media/15605 (Video-Vortrags-Reihe zur Thermodynamik (1. Video))

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

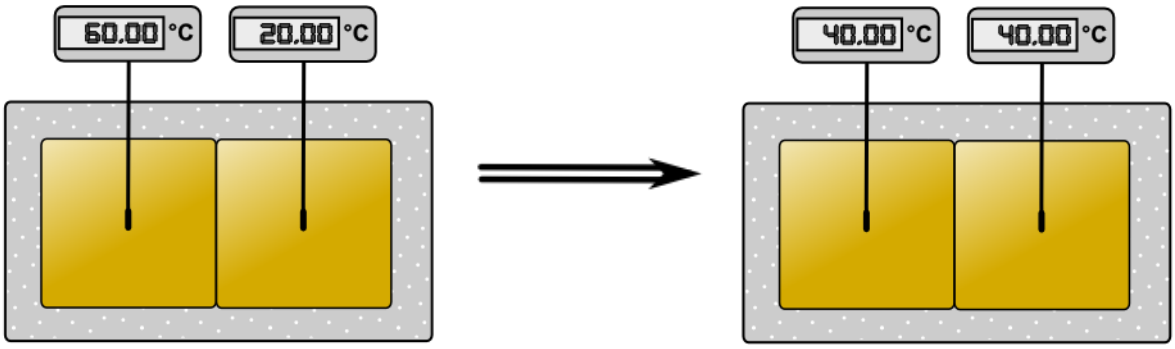
5.2.1. einfache Thermodynamik chemischer Reaktionen



Die (chemische) Thermodynamik beschäftigt sich mit den energetischen Veränderungen, die während einer chemischen Reaktion auftreten. Dabei interessieren uns die Energien, die in den Stoffen drin stecken sowie die Energie-Mengen, die bei Reaktionen aufgenommen oder abgegeben werden.
Die Thermodynamik ist keine leichte Kost. Schon der Begriff Energie stellt uns vor große Verständnis-Probleme. Wer hat sie schon mal gesehen oder beobachtet? Wir können lediglich ihre Wirkungen fühlen, beobachten und messen.
Energie ist neben Raum, Zeit und Information einer der zentralen Begriffe in der Physik (Naturwissenschaft). Hier ist es die Größe, die trotz aller Zeit-Abhängigkeiten der Naturgesetze unverändert bleibt (eine Art Inhaltsgröße).
Definiert wird die Energie heute als abstrakte Größe zur Beschreibung von Veränderungen an und in Systemen. Energie kann nur umgewandelt werden. Es werden viele verschiedene Energieformen beschrieben, von denen:

- potentielle Energie (Lage-Energie)
- kinetische Energie (Bewegungs-Energie)
- elektrische Energie
- chemische Energie
- thermische Energie (Wärme(-Energie))

zu den bedeutensten zählen. Vereinfacht – und populärer verständlich – wird Energie als das bezeichnet, was es einem System ermöglicht, Arbeit zu verrichten, Licht auszustrahlen, Wärme abzugeben, magentische Felder aufzubauen usw. usf.
Die diversen Energie-Unterschiede sind die Ursache vieler physikalischen Vorgänge. Es wird immer ein Ausgleich der Energie-Differenzen (Potentiale, Gradienten) angestrebt.
Betrachten wir zwei gleichgroße Metall-Körper, die direkt nebeneinander liegen. Um Energie-Verluste auszuschließen, betrachten wir die beiden Blöcke zusammen als ein isoliertes System. Der eine Block (hier links) soll eine deutlich höhere Temperatur haben, als der andere. Aus der Alltagserfahrung wissen wir, dass sich die Temperaturen beider Blöcke angleichen werden. Unter den Bedingungen eines isolierten System's und bei gleich großen Blöcken wird die Misch-Temperatur genau der Mittelwert aus den beiden Temperaturen vor dem Prozess-Start sein.



An dieser End-Situation ändert sich in einem isoliertem System nichts mehr, egal wie lange wir warten würden.
Diesen Effekt bezeichnet man vielfach auch als den **Nullten Hauptsatz der Thermodynamik** (0. HS).

Unter Normalbedingungen (300 K = 27 °C) ist z.B. die elektrische und die chemische Energie mit einer der höchsten (organisiertesten / geordnetesten) Energieformen. Bei jeder Energie-Umwandlung entsteht immer mehr oder weniger Wärme. Wie wir noch sehen werden, kann aber die Wärme nicht wieder vollständig in eine andere Energie-Form umgewandelt werden. Deswegen wird die Wärme auch als eine niedrige Form der Energie betrachtet. Letztendlich wird nach unendlichen vielen Energie-Umwandlungen nur noch Wärme-Energie übrig bleiben, die dann völlig gleichmäßig im Universum verteilt ist (Tendenz-Richtung aller Energie-Umwandlungen). Mittlerweile werden auch andere Theorien diskutiert, die nicht vom Wärme-Tod des Universums ausgehen. Die theoretische Physik / Thermodynamik hat hier noch ein riesiges Spielfeld für die Forschung.
Als Formelzeichen verwenden wir für die Energie das E (seltener auch: W (Arbeit bzw. Wärme)). Die genormte SI-Einheit ist das **Joule** (Zeichen: J; gesprochen: *dschuhl*) nach dem Physiker James Prescott JOULE (1818 – 1889). Aus traditionellen Gründen kursieren und halten sich noch verschiedene andere Einheiten. Den Biologen, Chemikern und Trophologen liegt dabei besonders die Kalorie sehr nahe.

Umrechnungen und Namen weiterer Energie-Einheiten:

Zeichen	ausgeschrieben *gesprochen*	Umrechnung(en)
Nm	Newton Meter *njutenmeter*	1 Nm = 1 J
Ws	Watt Sekunde *wattsekunde*	1 Ws = 1 VAs= 1 J 1 kWh = 3,6 * 10^6 J
cal	Calorie *kalorie*	1 cal = 4,187 J
SKE	Steinkohlen-einheit	1 SKE = 29,3 MJ

Zeich.	ausgeschrieben *gesprochen*	Umrechnung(en)
erg	*erg*	1 erg = 0,1 *10^{-6} J
eV	Elektronen Volt *elektronenvolt*	1 eV = 1,6 * 10^{-19} J

Dass Energie nicht geschaffen oder vernichtet werden kann, haben wir schon gesagt. In der Physik wird dieser Sachverhalt durch den Energie-Erhaltungs-Satz beschrieben. Ganz anders als sonst üblich, ist dieser Satz kein Gesetz. Der Energie-Erhaltungs-Satz (1. Hauptsatz der Thermodynamik) ist derzeit nicht beweisbar. Er gilt aber als der wichtigste Grundsatz der Naturwissenschaften. Bis heute ist aber noch kein einziger Verstoß gegen dieses Quasi-Gesetz beobachtet worden. Nach unserem derzeitigen Erkenntnisstand gilt es auch im gesamten Universum.
Die innere Energie U haben wir schon als die Summe aller System-internen Energien definiert.

$$U = E_a + E_b + \ldots E_z$$

In einem Stoff gehören zu den bestimmenden Energie-Formen die Bindungs-Energie, die Bewegungs-Energie und die Kern-Energie. Aber auch Kristallisations- und Dissoziations-Energien bestimmen den Gesamt-Betrag der inneren Energie. Derzeit gibt es keinen Ansatz, der es uns gestatten den Gesamt-Betrag der inneren Energie zu bestimmen. Wir können nur Energie-Differenzen messen.

$$\Delta U = U_{End} - U_{Start}$$

Für eine chemische Reaktion bedeutet das:

$$\Delta_R U = U_{RP} - U_{AS}$$

also, dass die Änderung der inneren Energie ($\Delta_R U$) während einer Reaktion die Differenz zwischen der inneren Energie der Reaktions-Produkte (U_{RP}) und der, der Ausgangs-Stoffe (E_{AS}) ist. Diese Änderung der inneren Energie wird auch Reaktions-Energie E_{Reak} genannt.

Definition(en): innere Energie
Die innere Energie ist die in einem System / Stoff vorhandene Gesamt-Energie.
Die innere Energie ist vorrangig / vereinfacht die Summe aus der Kern-Energie U_K, der chemischen Energie U_{chem} und der thermischen Energie U_{therm}.

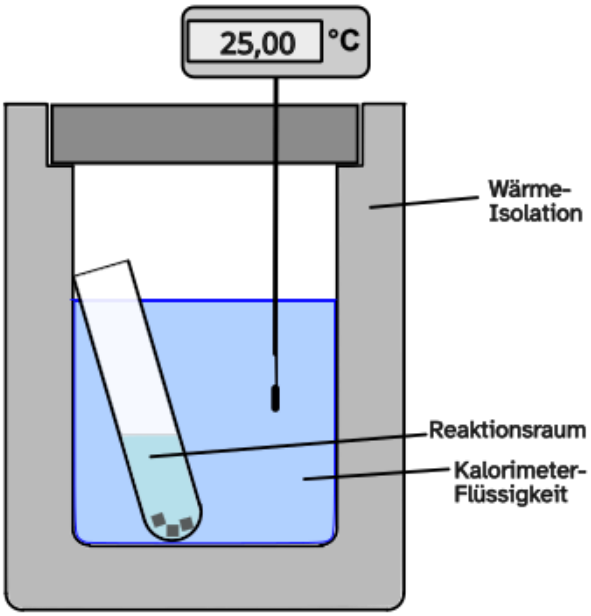
Messung der Reaktionswärme im Kalorimeter



Das Prinzip des Energie-Ausgleich's machen wir uns beim Kalorimeter zu nutze. In einem Reaktions-Raum kann eine Reaktion durchgeführt oder gestartet werden. Der Reaktions-Raum ist von einer Masse umgeben, die die Wärme aus der Reaktion aufnehmen soll. Meist wird Wasser benutzt. Wasser hat sehr gute Eigenschaften für die Wärme-Aufnahme und -Speicherung.
Das Wärme-aufnehmende Material muss von der Stoff-Art und seiner Masse exakt bekannt sein. Handelt es sich nur um Wasser, dann kommt die Grund-Gleichung der Kalorimetrie zur Anwendung:

$$Q = c_p \cdot m[H_2O] \cdot \Delta T$$

Die vom Wasser aufgenommene Wärme-Menge Q ist das Produkt aus der spezifischen Wärme-Kapazität von Wasser c_p, der Masse $m[H_2O]$ dieses Wasser's und der beobachteten Temperatur-Differenz ΔT.



grundsätzlicher Bau eines Kalorimeter's

Erwärmt man z.B. 1 kg (1 Liter) Wasser um exakt 1 Grad (= 1 grd = 1 K), dann benötigt man dazu die Wärme-Menge von 4,18 kJ. Früher definierte man die Einheit KiloCalorie genau über diesen Versuch.

$$Q = 4{,}18 \frac{J}{g \cdot K} \cdot 1\,kg \cdot 1\,K = 4{,}18\,kJ = 1\,kcal$$

Die berechneten Wärme-Mengen können dann mittels eingesetzter Stoffmenge oder Masse in die molare bzw. spezifische Größe umgerechnet werden.

Definition(en): Wärmemenge
Die Wärmemenge Q ist die Quantität der Energie, die zwischen zwei Systemen ausgetauscht wurde.
Die Wärmemenge ist die Menge an Energie, die von einem System (an andere Systeme und / oder dien Umgebung) (bei einem Prozess) abgegeben oder aufgenommen wird.

Aufgaben:

1. ***Berechnen Sie die molare und die spezifische Wärme-Energie für die Erwärmung von einem Kilogramm Wasser um 1 Kelvin!***
2.
3. ***Welche Temperatur-Erhöhung kann man erwarten, wenn in einem Kalorimeter mit 340 g Wasser-Füllung ein Gramm Glucose verbrannt wird? Gehen Sie von der folgenden Reaktions-Gleichung aus!***

$C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2 \longrightarrow 6\ CO_2 + 6\ H_2O$; $\Delta_R E = -2806$ kJ/mol

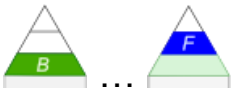
Volumen-Arbeit

wird später (→ Reaktionen mit isobarer Prozess-Führung) ausführlich erläutert

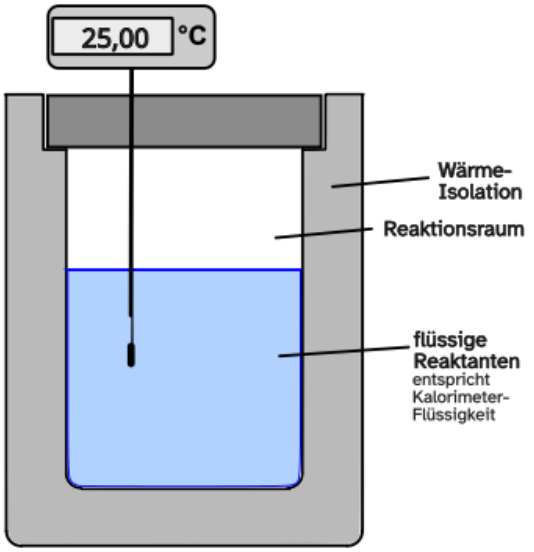
Definition(en): Volumen-Arbeit
Die Volumen-Arbeit W ist die physikalische Arbeit, die ein System leistet, wenn es sich gegen einen kleineren äußeren Druck ausdehnt (expandiert) bzw. wenn es durch einen größeren Druck verkleinert (komprimiert) wird.

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Bestimmung der Kalorimeter-Konstante



Der obige Versuch hat einen Schönheits-Fehler. Die Wärme-Aufnahme durch die Teile des Gerätes (Kalorimeter ohne das Wärme-aufnehmende Wasser) wird nicht beachtet. Für einfache Kalorimeter reicht dies aus. Ich nenne solche Geräte in diesem Skript meist Schul-Kalorimeter. Der Fehler dieser Konstrukte ist für Schulversuche gerade so akzeptabel und meist geht es ja auch mehr um die Demonstration des Prinzip's.
In einem Labor genügt die Vereinfachung nicht. Hier müssen wir auch das Gerät selbst mit betrachten.
Die freigesetzte Reaktions-Energie (Reaktions-Wärme) verteilt sich praktisch auf das Wasser und das Gerät:



vereinfachtes Schul-Kalorimeter

$$Q = Q[H_2O] + Q[Kal]$$

Jede der Wärme-Mengen kann nach der Grund-Gleichung berechnet werden:

$$Q = c_p \cdot m[H_2O] \cdot \Delta T + c_{Kal} \cdot \Delta T$$

Um die Wärme-Kapazität des Gerätes c_{Kal} zu bestimmen, verwenden wir eine definierte Wasser-Menge m_1 mit genau bekannter Temperatur T_1. Diese Wärme-Menge ist unser Erwartungs-Wert Q. Somit ergibt sich:

$$c_p \cdot m_1[H_2O] \cdot \Delta T = c_p \cdot m[H_2O] \cdot \Delta T + c_{Kal} \cdot \Delta T$$

Nach dem Einfüllen ins Kalorimeter mischt sich die Temperatur. Deshalb müssen auch die ΔT's exakter aufgeschlüsselt werden. (Sie sind abhängig von den Masse-Verhältnis Gerät und Wasser).

$$c_p \cdot m_1[H_2O] \cdot (T_1 - T_M) = c_p \cdot m[H_2O] \cdot (T_M - T_0) + c_{Kal} \cdot (T_M - T_0)$$

Nun brauchen wir diese Gleichung nur noch nach unserer gesuchten Geräte-Kapazität c_{Kal} umstellen:

$$c_{Kal} = \frac{c_p \cdot m_1[H_2O] \cdot (T_M - T_0) - c_p \cdot m[H_2O] \cdot (T_M - T_0)}{T_M - T_0}$$

und ausrechnen.
Bei gleichbleibender Wasser-Füllung des Kalorimeter's bleibt auch die Wärme-Kapazität des Gerätes gleich. In Laboren wird der Wert dann z.B. auf dem Gerät notiert oder eingespeichert. Ab sofort ist dann die von der getesteten Reaktion abgegebene Wärme-Menge leicht zu berechnen:

$$Q = \left(c_p \cdot m[H_2O] + c_{Kal}\right) \cdot \Delta T$$

Da meist die Wasser-Menge im Kalorimeter immer gleichbleibt, können alle Werte (Klammer-Ausdruck) zu einer Geräte-Konstante zusammengefasst werden:

$$K_{Kal} = c_p \cdot m[H_2O] + c_{Kal} \quad \rightarrow \quad Q = K_{Kal} \cdot \Delta T$$

Aufgaben:

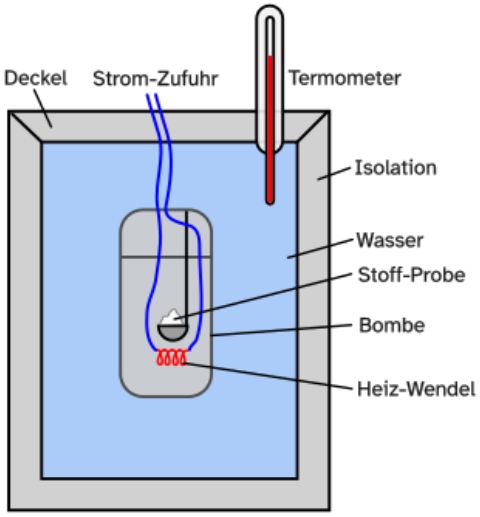
1. ***Prüfen Sie, ob die Umstellung der großen Gleichung nach c_{Kal} so richtig war! Notieren Sie die Umformungen matheüblich!***
2. ***Berechnen Sie die Wärme-Kapazität des Kalorimeter's und die Kalorimeter-Konstante für ein Kalorimeter, bei dem folgender Vorversuch gemacht wurde! Kalorimeter-Wasser = 500 g, 22 °C; zugegebene Wassermenge: 250 g, 48 °C; Misch-Temperatur: 28,1 °C***

spezielle Kalorimeter

Bomben-Kalorimeter

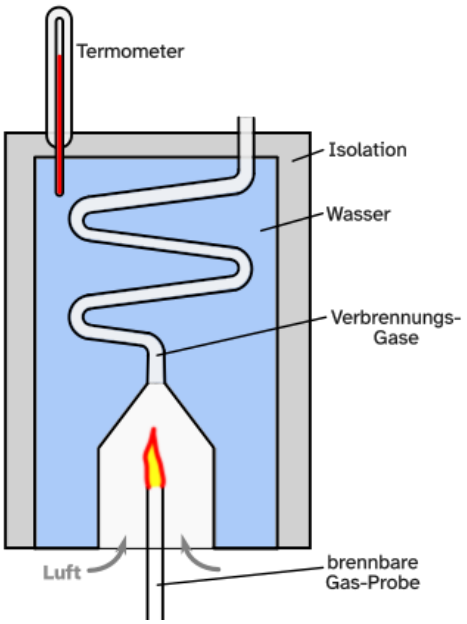
der zu verbrennende bzw. die reagierenden Stoffe werden in einer hermetrisch verschließbaren Metall-Dose eingebracht
die Dose – Bombe genannt – wird in die Flüssigkeit des Kalorimeter's eingetaucht
Die Flüssigkeit nimmt dann die gesamte gebildete Wärme-Energie der Reaktion auf

die Zündung der Reaktion erfolgt mit Hilfe einer elektrischen Heiz-Wendel
Die aufgewendete Energie (Spannung * Stromstärke * Zeit) wird dann später abgezogen



Flammen-Kalorimeter

brennbares Gas wird mittels Brenner (z.B. BUNSEN- od. TEKLA-Brenner) verbrannt
die Abgase werden durch einen umgedrehten Trichter aufgefangen und durch einen Wasser-Körper geleitet
den Abgasen wird so die gesamte Wärme-Energie entzogen und die Wärmemenge kann dann über das erwärmte (Kühl-)Wasser erfasst werden



 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

Reaktionen mit isochorer Prozess-Führung



Betrachten wir nun eine chemische Reaktion in einem (praktisch) isolierten System:

$$Zn + 2\,HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow \quad ; \Delta_R E = -156{,}5\ kJ / mol$$

Die Masse des Zink's **m[Zn]** und der Salzsäure-Lösung **m[HCl]** messen wir vorher aus.

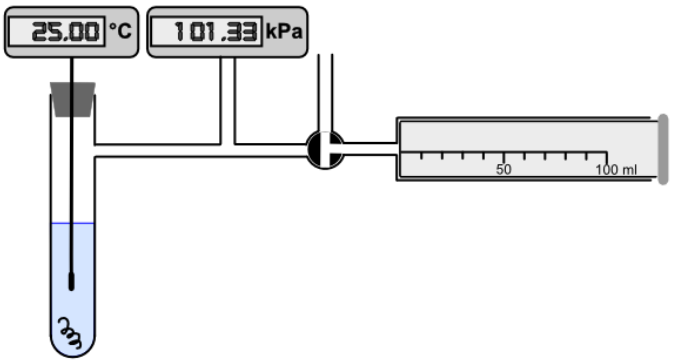
Wir starten bei 25 °C und 101,325 kPa – also bei Standard-Bedingungen.

Durch die gewählte Stellung des Drei-Wege-Hahn's ist keine Volumen-Veränderung möglich. Wir arbeiten hier **isochor**.

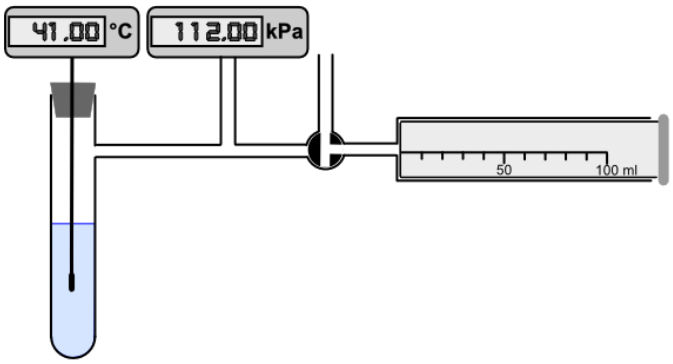
Der Verlauf der Reaktion zeigt sich an der intensiven Gas-Bildung und dem Verschwinden des Zink-Stückes. Desweiteren ändern sich die Anzeigen für die Temperatur und den Druck.

Es kommt also auch zu einer Energie-Freisetzung in Form von Wärme.

Ein Teil der Wärme kommt sicher aus der Reaktion selbst. Aber auch der steigende Druck im Reaktions-Gefäß lässt das System wärmer werden.



Ausgangs-Situation



End-Situation

Mit Hilfe der Salzsäure-Masse, welche die größte Menge der freiwerdenden Energie aufgenommen hat, können wir nun die freigewordenen Wärmemenge Q ermitteln. (Natürlich müssen wir für exakte Berechnungen auch den erwärmten Wasserstoff beachten.)

Laut Physik (und Tafelwerk) brauchen wir dazu noch die spezifische Wärme-Kapazität der Salzsäure $c_W[HCl]$ und die Temperatur-Differenz ΔT (bzw. $\Delta\vartheta$ bei Celcius-Temperatur-Werten).

$$Q = -c_w[HCl] \cdot m[HCl] \cdot \Delta T$$

c_W … spezifische Wärmekapazität

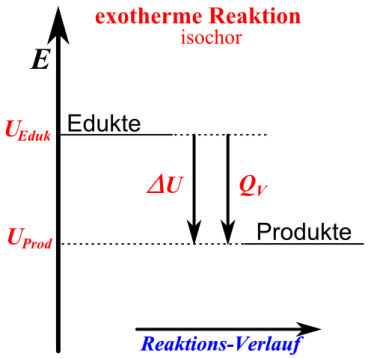
Läuft eine Reaktion bei einem konstanten Volumen (isochor) ab, dann ist die **Reaktions-Wärme Q_V** (oder auch $Q_{r,V}$ bzw. $Q_{V=const}$) gleich der Reaktions-Energie ΔU (bzw. $\Delta_R E$):

$$\boldsymbol{Q_V = \Delta U = \Delta_R E}$$

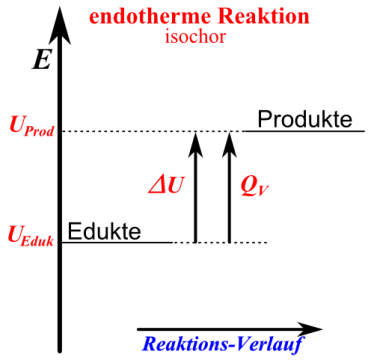
 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

Definition(en): Reaktions-Energie
Die Reaktions-Energie ist die bei einer chemischen Reaktion veränderte innere Energie.
Die Reaktions-Energie ist die Differenz zwischen der inneren Energie der Reaktions-Produkte und der der Ausgangs-Stoffe.
Die Reaktions-Energie ist die Wärme-Menge, die eine chemische Reaktion bei isochorer Prozessführung (unter konstanten Volumen) umwandelt (abgibt oder aufnimmt).

Über die Wärme-Abgabe bzw. –Aufnahme definieren wir die einfache energetische Betrachtung von Reaktionen. Eine Reaktion die Wärme-Energie (od. vergleichbare Energie-Formen) freisetzt – also abgibt – heißt **exotherm**. Muss eine Reaktion Energie aufnehmen – ihr also Wärme zugeführt werden, dann nennen wir sie **endotherm**.



Die gesamte Veränderung der inneren Energie (ΔU) finden wir in der Reaktions-Wärme Q wieder.
In der Technik (technische Chemie) werden isochore Reaktionen z.B. in Autoklaven durchgeführt. Alle Ausgangsstoffe kommen in einen stabilen Druck-Behälter. Dieser wird dann verschlossen und die Reaktion durchgeführt. Ev. wird zur Aktivierung der Reaktion auch noch der Druck erhöht (z.B. auch durch Temperatur-Erhöhung).
Voraussetzung für eine isochore Prozessführung sind Gase als beteiligte Stoffe. Entstehen diese z.B. bei einer Reaktion in einem Autoklaven, dann steigt die Temperatur durch den steigenden Druck praktisch von ganz allein.
Sind nur flüssige oder feste Stoffe an einer Reaktion beteiligt, dann kommt es sowieso zu keiner wesentlichen Volumen-Änderung. Die Erhöhung oder Erniedriegung des Druck hat nur einen sehr geringen – zu vernachlässigbaren – Effekt auf den Reaktions-Verlauf.



Das für die meisten Autoklaven-Reaktionen mit steigender Temperatur ausgenutzte Prinzip ist die **RGT-Regel** (**VANT HOFFsche Regel**).
Nach dieser steigt die Reaktions-Geschwindigkeit um das 2- bis 3-fache, wenn man die Temperatur um 10 K (bzw. 10 grd) erhöht.

Der Begriff Autoklav bedeutet so viel wie "selbstverschließend". Die Größe richtet sich nach den zu behandelnden Stoffen. Für die Herstellung von imprägnierten Hölzern, Verbund-Werkstoffen mit Epoxidharzen oder dem Vulkanisieren von Auto-Reifen werden meist sehr große Geräte gebraucht (siehe Abb.).
Im Labor und im Medizin-Bereich nutzt man Autoklaven zur Herstellung kleiner Stoffmengen (Medikamente) oder für die Sterilisation von Utelsilien.
Aus der Küche kennen viele vielleicht den Schnell-Kochtopf. Er ist quasi eine

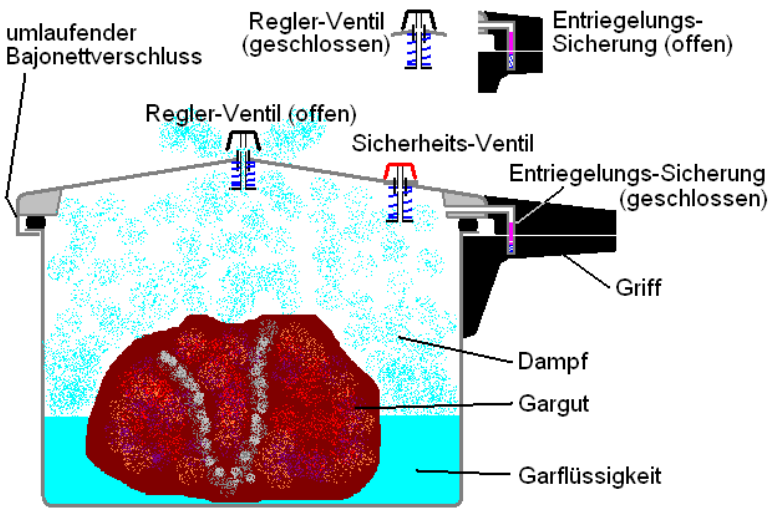


Heim-Ausführung eines Autoklaven. Die zu kochenden Lebensmittel (z.B. zähes Kochfleisch) wird hier bei rund 120 °C gekocht.

Autoklav zur Herstellung von Verbund-Glas (auch Sicherheits-Glas genannt)
Q: de.wikipedia.org (JaviRD)

Das ist dadurch möglich, dass der Schnell-Kochtopf Druck-dicht verschlossen wird. Beginnt das Wasser zu sieden, dann kann der Wasser-Dampf nicht entweichen und baut so einen Überdruck auf.

Dieser bewirkt nun wiederum eine Erhöhung der Siede-Temperatur des (Koch-)Wasser's auf. Die Temperatur kann nun weiter gesteigert werden. Letztendlich erreicht man im Schnell-Kochtopf einen Druck von 2 atm . also dem doppelten des üblichen Luftdruck.



Schnitt durch einen Schnell-Kochtopf

Danach löst das Überdruck-Ventil aus. Eine weitere Temperatur-Erhöhung bringt also nichts. Optimal ist eine so große Wärme-Zufuhr, dass das Überdruck- bzw. Regel-Ventil immer gerade so auslöst (leicht zischt).

Das Kochgut wird unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur deutlich schneller gar. Die höhere Temperatur ist die eigentlich wirkende Größe.

Das Kochen im Schnell-Kochtopf ist auch wieder ein schönes Beispiel für die Anwendung / Gültigkeit der RGT-Regel.

Die bei isochoren Vorgängen beobachtete Wärme-Aufnahme oder -Abgabe Q_V ist keine Enthalpie. Für diese muss der Vorgang isobar ablaufen. Man kann aber Q_V über die Zustands-Gleichung idealer Gase in die Enthalpie H umrechnen.

Dies spielt z.B. eine Rolle, wenn man mit einem Bomben-Kalorimeter (→ Messung der Reaktionswärme im Kalorimeter) die Reaktions-Wärme bestimmt. Die "Bombe" ist verschlossenes Reaktions-Gefäß in einem Kalorimeter.

$$Q_V = m \cdot c_p \cdot C_{Kal} \cdot \Delta T$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

...

Aufgaben:

1. *Erkunden Sie, ob in Ihrer (näheren) Familie Schnell-Kochtöpfe vorhanden sind und benutzt werden! Was wird damit vorrangig zubereitet und welchen Zeit-Vorteil erreicht man dadurch?*
2. *Erklären Sie, warum man medizinische Geräte und Bekleidung in (teilweise mit Wasser befüllten) Autoklaven sterilisiert!*
3. *Eine Wasser-Menge von 800 ml wird von 20 °C auf 75 °C erwärmt. Wie groß ist die notwendige Wärme-Menge unter der Vernachlässigung einer nebenläufigen Wärme-Abgabe an die Umgebung! (184,36 kJ)*
4. *Von einem Reaktions-Gemisch mit einer Masse von 26 g wird bei ablaufender Reaktion eine Wärme-Menge von 14 kJ freigesetzt. Wieviel Stoff-Gemisch muss eingesetzt werden, wenn man 183 ml Wasser (Verlust-frei) damit von 23 °C auf 45 °C erwärmen möchte!*
5. *In einem sehr gut Wärme-isoliertem und Druck-dicht verschlossenen Reaktions-Gefäß werden 267 ml einer verdünnten Schwefelsäure-Lösung und 534 ml einer gleichkonzentrierten Kaliumhydroxid-Lösung zur Reaktion gebracht. Die Temperatur ist dabei von anfangs 22 °C auf 35 °C gestiegen. Berechnen Sie die umgesetzte Wärme-Energie und die Reaktions-Energie!*
6. *Die Einheit Calorie wurde zuerst darüber definiert, dass dies die notwendige Wärme-Menge ist, mit der 1 g Wasser um 1 grd (exakt von 14,5 auf 15,5 °C) erwärmt werden kann. Berechnen Sie die notwendige Energie in J, kJ und kcal für das Erwärmen von 1 kg Wasser um 1 K! (4190 J; 4,19 kJ; 1 kcal)*
7. *Mit Versuchen soll die Temperatur-Abhängigkeit einer Reaktion (Zink + Salzsäure) ermittelt werden. Prüfen Sie die folgenden Versuchs-Bedingungen auf Eignung für die Aufgabe! Begründen Sie immer Eignung bzw. Nichteignung! (Angaben beziehen sich immer auf 3 Einzel-Versuche; eine statistische Absicherung erfolgt unabhängig)*

	Zink	**Salzsäure**	**Temperatur**	**Druck**	**Volumen**
a)	1, 2 und 5 g Stücke	immer 50 ml	20, 30 und 50 °C	konstant	abgeschlossen, veränderlich
b)	je 3 g Pulver	immer 30 ml	20, 30 und 50 °C	konstant	abgeschlossen, veränderlich
c)	je 3 g Pulver	immer 30 ml	jeweils langsam steigend von 20 bis 50 °C	zu Beginn gleich	abgeschlossen, unveränderlich (konstant)
d)	1, 2 und 5 g Stücke	passend dazu 10, 20 und 50 ml	jeweils langsam steigend von 20 bis 50 °C	zu Beginn gleich	abgeschlossen, unveränderlich (konstant)
e)	jeweils 1 g Stücke	10, 20 und 50 ml	konstant 25 °C	zu Beginn gleich	abgeschlossen, veränderlich
f)	je 3 g Pulver	immer 30 ml	20, 30 und 50 °C	zu Beginn gleich	abgeschlossen, unveränderlich (konstant)

für die gehobene Anspruchsebene:

8. *Warum verwendet man überhaupt Wasser im Sterilisations-Autoklaven? Könnte man den gleichen Effekt nicht auch mit einer trocknen Hitze (gleicher Temperatur) erreichen?*

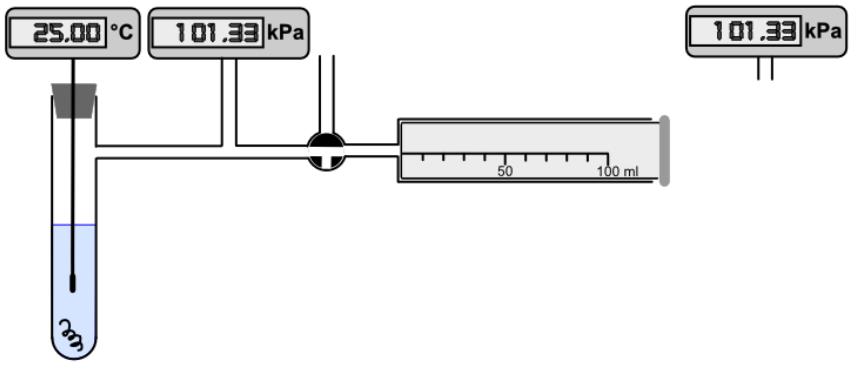
(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Reaktionen mit isobarer Prozess-Führung



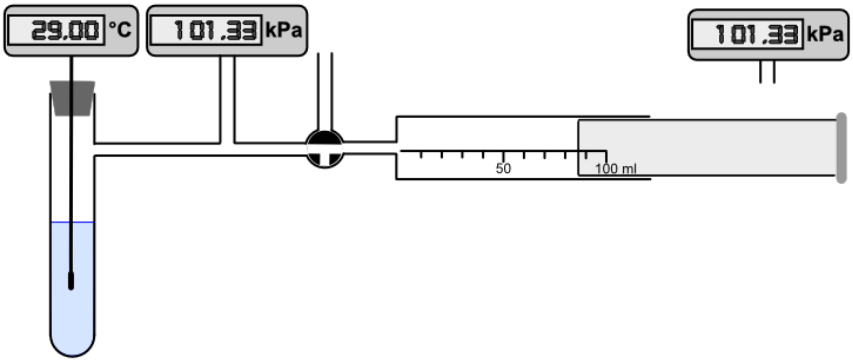
Eine andere Möglichkeit eine chemische Reaktion thermodynamisch zu verfolgen, ist eine isobare Versuchanordnung. Dabei wird darauf geachtet, dass der Druck immer konstant bzw. unverändert bleibt.

Um den freiwerdenden Wasserstoff aufzufangen, verwenden wir einen Kolbenprober. Mit ihm lässt sich das entstehende Wasserstoff-Volumen gut erfassen. Die Reaktion wird bei Standard-Bedingungen (25 °C und 101,325 kPa) gestartet.



Ausgangs-Situation

Schon nach kurzer Zeit beobachtet man eine Temperatur-Erhöhung und eine Volumen-Zunahme. Damit ein ev. klemmender Kolbenprober das Ergebnis nicht verfälscht, halten wir den Druck (bei 101,325 kPa) konstant. Dazu kann man die Kolben leicht rauszeihen oder reinschieben.



End-Situation

Nachdem die Reaktion abgelaufen ist, können wir eine bestimmte Temperatur und das gebildete Volumen ablesen.

Die Temperatur ist hier deutlich geringer, als in der isochoren Versuchs-Führung. Bedeutet das nun, dass hier weniger Energie frei wird? Natürlich nicht! Es wird ganz offensicht weniger Wärme-Energie frei. Mit Hilfe der Temperatur-Differenz können wir diese wiederum exakt berechnen. Aber wo steckt nun genau die restliche Energie? Sie wird für die Verschiebung der Kolben's aufgewendet. Was man immer schnell übersieht, aber trotzdem vorhanden ist, ist der Luftdruck. Er drückt von außen auf den Kolben. Gegen diesen Druck arbeitet nun unser System. Bei festgestelltem Kolben würde der interne Druck steigen. Unser Ziel ist aber eine isobare Versuchsführung. Es muss also darauf geachtet werden, dass der innere und äußere Druck gleich groß sind.

Um nun die verrichtete **Arbeit W** beim Verschieben des Kolbenprober's zu berechnen, benutzen wir wieder definierte Größen de Physik. Dabei ist die Arbeit die (wirkende) **Kraft F** und der (in Kraft-Richtung liegende) zurückgelegte **Weg s**.

$$W = F \cdot s$$

Auf den Kolbenprober wirkt von außen der Luftdruck p. Dieser wirkt auf den Kolben und verschiebt diesen um ein bestimmtes **Volumen V**, welches wir praktischerweise gleich am Kolbenprober ablesen können. Ansonsten müssten wir uns diesen aus der Kolben-Fläche und

 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

dem Verschiebe-Weg berechnen. Und genau hierrüber bestimmen wir jetzt den Weg. Der Innenraum des Kolbenprober ist ja ein Zylinder.
Aus der Volumen-Gleichung:

$V = A_0 \cdot h$ mit $A_0 = \frac{\pi}{4} d^2$

Die Höhe h entspricht dabei dem gesuchtem Weg s und berechnet sich:

$s = h = \frac{V}{A_0}$

Die von außen wirkende Kraft – die zu überwinden ist – entspricht dem Luftdruck. Dieser wirkt praktisch auf die Kolben-Grundfläche. Somit lässt sich die Kraft F aus dem Druck p ermitteln:

$p = \frac{F}{A_0}$ umgestellt nach der Kraft F: $F = p \cdot A_0$

Setzen wir nun alle diese Teil-Formeln in die gesuchte Gleichung für die Arbeit W, dann ergibt sich:

$W = p \cdot A_0 \cdot \frac{V}{A_0}$ wobei sich die Fläche A_0 rauskürzen lässt, und:

$W = p \cdot V$

übrigbleibt. Dabei müssen wir beachten, dass es hier um das neu gebildete Volumen geht. Häufig wird deshalb auch $\Delta_R V$ als Symbol benutzt.

Gab es schon vorher ein Volumen, dann muss mit der Endsituation die Volumen-Differenz ΔV bestimmt werden.

$$\boldsymbol{W = p \cdot (V_2 - V_1) = p \cdot \Delta V}$$

Zu beachten ist hier die definierte Vorzeichensetzung für die Arbeit. Wird Energie abgegeben bzw. Arbeit nach außen geleistet, dann bekommt die Arbeit ein negatives Vorzeichen. Kommt es dagegen zur Aufnahme von Arbeit (Energie) (es wird also Arbeit von außen auf das System ausgeführt), dann bekommt die Arbeit ein positives Vorzeichen.

Volumen	Druck	Arbeit		Vorzeichen	
$\Delta V > 0$	p = const.	Abgabe durch System	**W < 0**	**-**	
$\Delta V < 0$	p = const.	Aufnahme durch System	**W > 0**	**+**	

Die als **Volumen-Arbeit W** (besser: W_{Vol}) bezeichnete Energie ist ein zweiter Bestandteil der beobachteten Reaktions-Energie:

$\Delta U = Q - W_{Vol}$

Die Änderung des Vorzeichens in der Formel ist zur eindeutigen / definitionsgemäßen Kennzeichnung der Energie-Verrichtung an die Umgebung unbedingt notwendig!
In der Natur, im Labor und auch in technischen Einrichtungen finden die Reaktionen typischerweise in offenen Systemen statt. Es wird also bei konstantem Druck (→ isobar) gearbeitet. Für diese Prozess-Führung gilt also, dass die Änderung der inneren Energie bzw. die Reaktion-Energie der Summe aus der (bei konstantem Druck) umgewandelten Energie und der Volumen-Arbeit ist:

$\Delta U = Q_p - W_{Vol} = \Delta_R E$

Die Kennzeichnung als Q_p ist hier vor allem für die saubere Unterscheidung der Wärme-Mengen vorgenommen worden. In den meisten Formel-Sammlungen wird das nicht speziell gemacht.

Um dem besonderen Aspekt der isobar ermittelten Wärme-Menge Rechnung zu tragen – schließlich sollen Werte ja vergleichbar und handhabbar bleiben – hat man die thermodynamische Größe der **Enthalpie H** definiert. Sie ist die Summe aus der Änderung der inneren Energie und der Volumen-Arbeit.

$$Q_p = \Delta U + W_{Vol}$$

wobei eben auch gilt:

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V \quad = \Delta U + p\,(V_2 - V_1) = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1)$$

Betrachtet man nun die Enthalpie H als das Wärme-Äquivalent eines Zustands, dann kann man auch:

$$H = U + p \cdot V$$

schreiben. Daraus ergibt sich dann die Änderung der Enthalpie z.B. bei einer Reaktion mit:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = Q_p \qquad \text{bzw.} \qquad \Delta H = U_2 + p \cdot V_2 - (U_1 + p \cdot V_1) \qquad p = const.$$

Enthalpie setzt sich aus dem griechischem *en* für darin und *thalpos* für Wärme zusammen. Das Formelzeichen H könnte von heat (engl. für Wärme, Hitze) kommen.

Definition(en): Enthalpie
Die Enthalpie ist die umgewandelte (aufgenommene oder abgegebene) Wärme-Menge bei einer chemischen Reaktion unter konstanten Druck-Verhältnissen (isobare Führung).
Die Enthalpie ist die Differenz der Wärme-Energie-Inhalte (H) zweier Zustände eines Vorgangs. Δ H = H [Reaktionsprodukte] - H [Ausgangsstoffe]
Die Enthalpie ist die Differenz der inneren Energie der End-Situation eines System's (bei isobarer Prozess-Ablauf) und der Ausgangs-Situation.
Die Enthalpie ist die Differenz der Energie-Terme von zwei verschiedenen System-Zuständen. Die Energie-Terme sind jeweils das Produkt aus der inneren Energie U und der Volumen-Arbeit W des System-Zustandes.

Bezieht man die Enthalpie einer Stoffprobe auf die Stoffmenge **n**, dann erhalten wir die:

molare Enthalpie H_m $\qquad H_m = \frac{H}{n} \qquad \left[\frac{J}{mol}\right]$

bezieht man sich dagegen auf die Masse **m** der Stoffprobe, dann ergibt sich die

spezifische Enthalpie h $\qquad h = \frac{H}{m} \qquad \left[\frac{J}{kg}\right]$

Ableitung der Enthalpie:

Berechnung der Volumenarbeit mittels:

$$W = -p \cdot \Delta V$$

$$\Delta U = Q_p - p \cdot \Delta V = Q - W$$

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V = \Delta U + W$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p \cdot (V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1)$$

$$H = U + p \cdot V$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

bei p = const. gilt dann:

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V = \Delta U - W$$

Die Änderung der Enthalpie drückt also die Summe der Veränderung der inneren Energie U und der an die Umgebung geleisteten Volumen-Arbeit W aus.

Definition(en): exotherme Reaktion
Kommt es im Laufe einer chemischen Reaktion insgesamt zu einer Energie-Abgabe, die sich als Wärme-Energie beschreiben lässt, dann spricht von einer exothermen Reaktion.
Eine exotherme Reaktion ist durch die Abnahme der Enthalpie gekennzeichnet.

Definition(en): endotherme Reaktion
Kommt es im Laufe einer chemischen Reaktion insgesamt zu einer Energie-Aufnahme, die sich als Wärme-Energie beschreiben lässt, dann spricht von einer endothermen Reaktion.
Eine endotherme Reaktion ist durch die Zunahme der Enthalpie gekennzeichnet.

Enthalpie-Änderung bei einem Phasen-Übergang

z.B.: $H_2O(l) \longrightarrow H_2O(g)$

flüssiges Wasser im Gleichgewicht mit seinem Dampf; Temperatur ist 10 °C
Sättigungs-Dampfdruck 1228 Pa

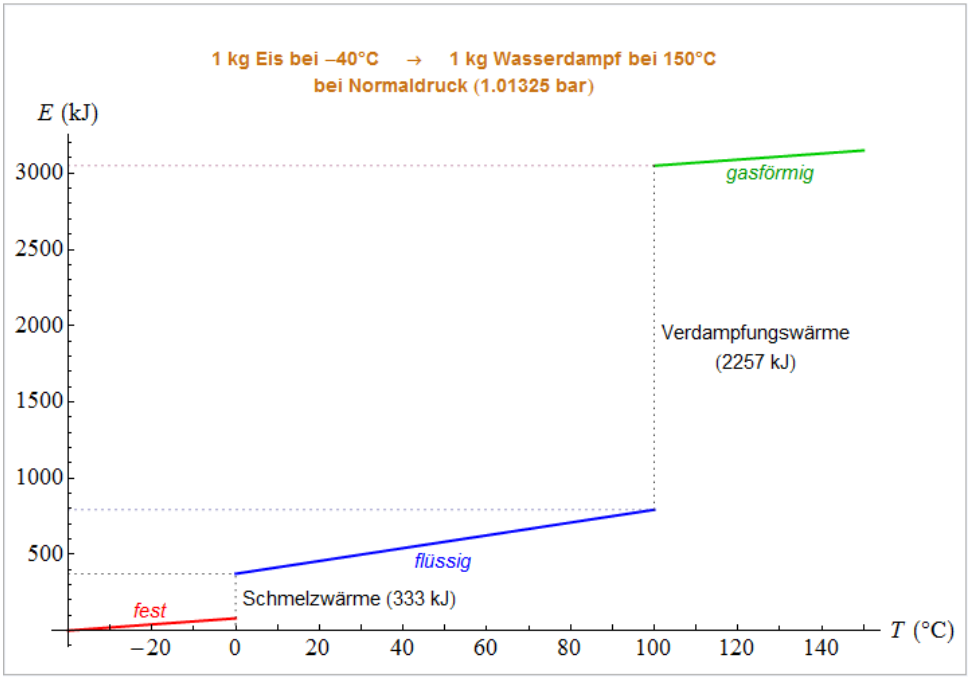
für flüssiges Wasser ist die spezifische Enthalpie $h[H_2O(l)] = 42\frac{kJ}{kg}$ und
für gasförmiges Wasser (Wasserdampf) $h[H_2O(g)] = 2675\frac{kJ}{kg}$

wenn 1 kg flüssiges Wasser bei 10 °C in den Dampf-Zustand übergehen soll, dann sind dafür:

$$\Delta h = h_2 - h_1 = h[H_2O(g)] - h[H_2O(l)] = 2675\frac{kJ}{kg} - 42\frac{kJ}{kg} = 2633\frac{kJ}{kg}$$

$$\Delta H = \Delta h \cdot m = 2633\frac{kJ}{kg} \cdot 1\,kg = 2633\,kJ$$

also 2633 kJ notwendig. Mit anderen Worten: Das Verdunsten von 1 kg (flüssigem) Wasser bei 10 °C benötigt 2633 kJ. Diese Wärme-Energie wird der Umgebung entzogen. Die Umgebung kühlt sich somit ab.
Den Effekt kennen wir vom Baden im Wasser (*naja vielleicht nicht bei 10 °C* (;-)), das auf der Haut anhaftende Wasser kühlt unseren Körper, wenn wir dann an die Luft gehen.
Das Verdunsten von Schweiß ist physikalisch nichts anderes.



Q: https://homepage.univie.ac.at/franz.embacher/Splitter/VomEisZumWasserdampf/

$$h_{subl} = h_{schm} + h_{verd}$$

Berechnung über die Bildungs-Enthalpien mögl. (dazu später → Bildungs-Enthalpien)

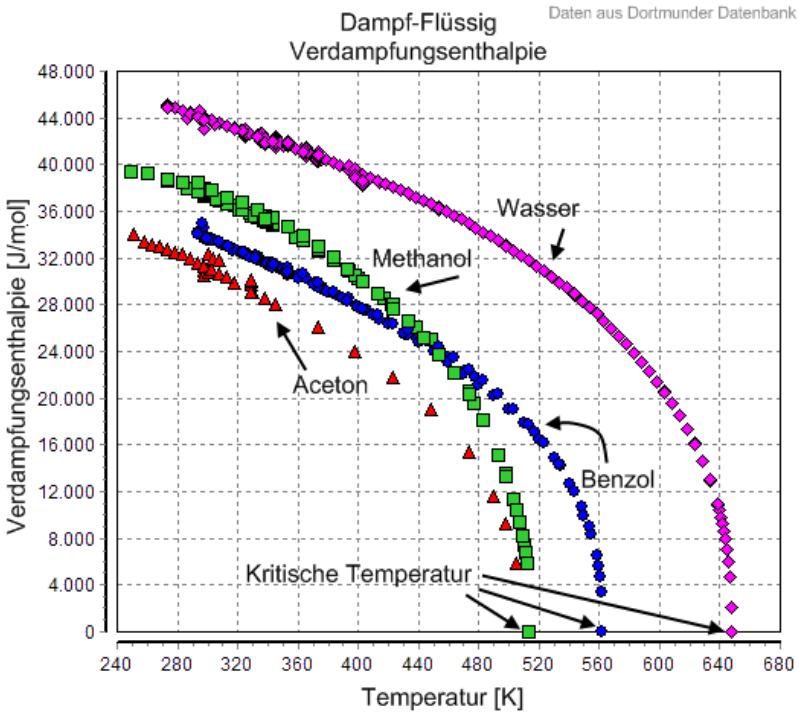
Aufgaben:

1. *Berechnen Sie die Masse an Wasser, die verdunsten muss, um einem Körper 500 J zu entziehen!*
2. *Für die verschiedenen Phasen-Übergänge sind die folgenden molaren Enthalpien $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$ $\Delta_{schm}H = 6{,}01$ kJ/mol und $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ $\Delta_{verd}H = 40{,}66$ kJ/mol. Berechnen Sie die Sublimations-Enthalpie! Ermitteln Sie die Kondensations- und Erstarrungs- (/ Gefrier-)Enthalpie!*
3. *In einem Industrie-Kühler soll ein Liter Wasser mit einer Leitungs-Temperatur von 17 °C auf 6 °C runtergekühlt werden. Berechnen Sie das Volumen an Wasser, was verdunstet werden muss, wenn die Anlage mit einem Wirkungsgrad von 87 % arbeitet!*
4. *Ein Student behauptet, dass man Wäsche auch bei Minusgraden draußen trocken lassen kann. Setzen Sie sich mit der Behauptung auseinander!*
5. *Die Ureinwohner Alaska's und aus Nordcanada empfehlen, wenn man ausversehen in ein Eisloch stürzt, unbedingt die nassen Sachen auszuziehen und sich dann an ein Feuer zu setzen. Erklären Sie, warum man seine Sachen lieber nicht am eigenen Körper trocknet!*
6. *Interpretieren Sie die Energie-Abhängigkeit bei Wasser von der Temperatur (siehe oben)!*
7. *Oft sind für Stoffe nur die spezifischen Verbrennungs-Enthalpien gegeben. Zeigen Sie, wie man allgemein (mit einer Formel) daraus die molare Größe berechnen kann!*

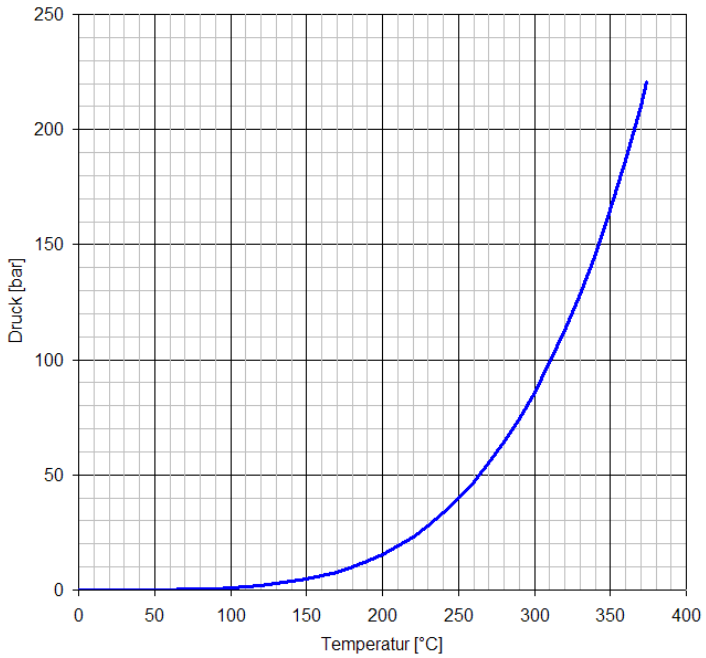
für die gehobene Anspruchsebene:

8. *Ein anderer Student behauptet, dass ab einer bestimmten Temperatur die Sublimations-Enthalpie die Verdampfungs-Enthalpie übersteigt. Setzen Sie sich mit dieser Behauptung auseinander!*

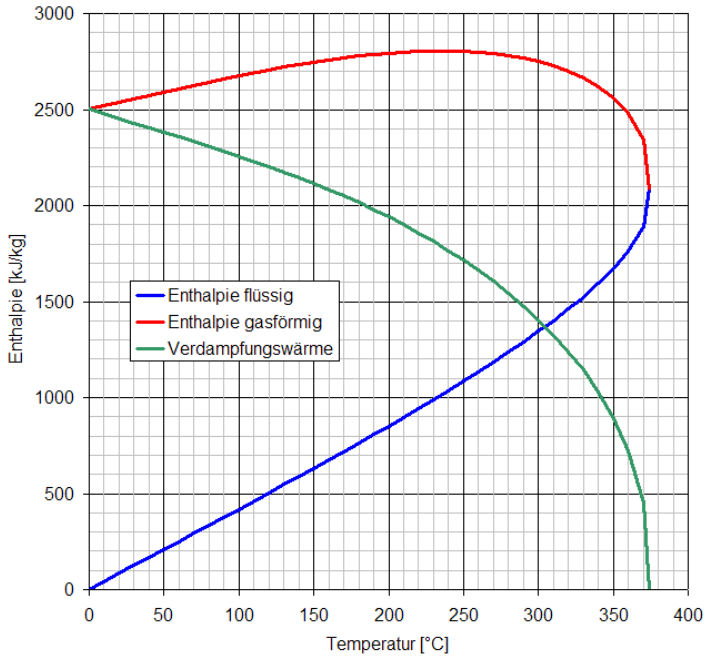
Wasser als ganz besonderer Stoff



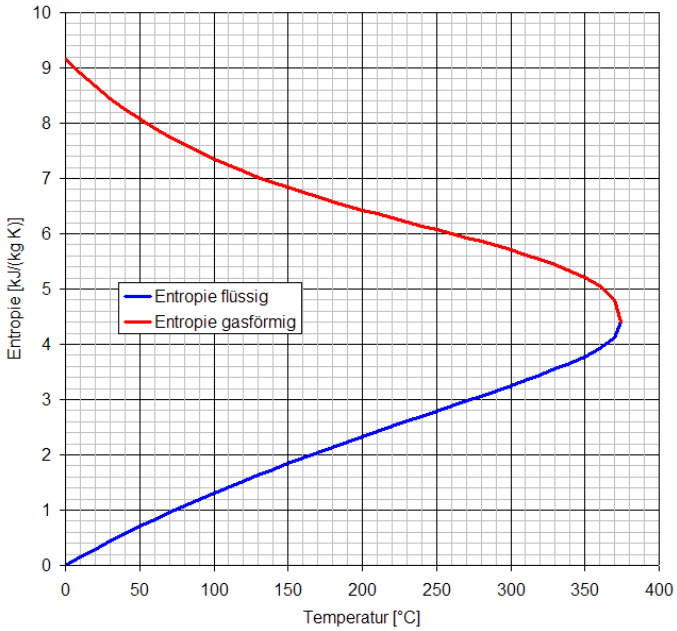
Temperatur-Abhängigkeit der Verdampfungs-Enthalpie
Q: de.wikipedia.org (WilfriedC)



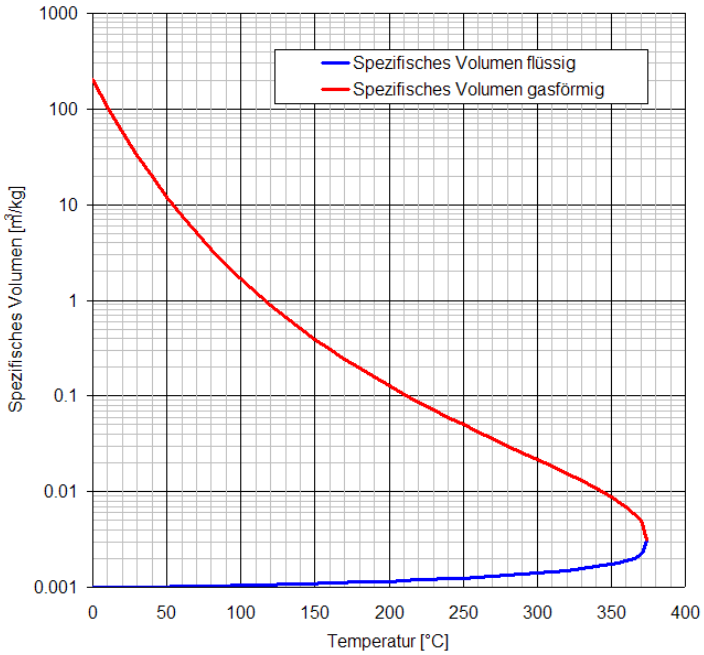
Q: https://energie.ch/dampftabelle/



Q: https://energie.ch/dampftabelle/



Q: https://energie.ch/dampftabelle/



Q: https://energie.ch/dampftabelle/

Betrachten wir einige Beispiele für unterschiedliche Verhältnisse von ΔU, W und Q_p. Zuerst die **exothermen Reaktionen**:

Beispiel: Reaktion von Calciumcarbonat mit einer starken Säure

$$H_2SO_4(l) + CaCO_3(s) \longrightarrow CaSO_4(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

l s s l g



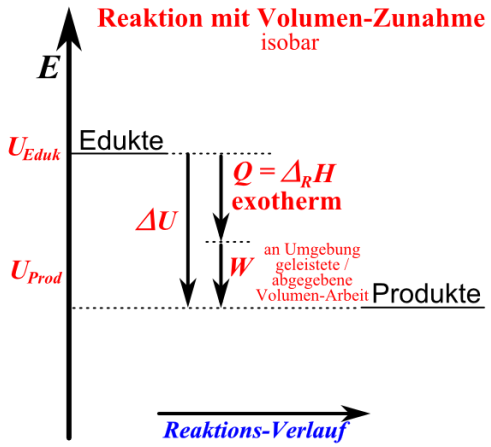
Die Symbole – Kästchen mit Abkürzung des Aggregatzustandes (s … fest (solid); l … flüssig (liquid); g … gasförmig (gaseous)) unter den Stoffen in der chemischen Gleichung – sollen Modell-haft die Veränderungen der Volumina darstellen.
Die Aggregatzustände oder ein gelöster Zustand (aq … aquatisiert) werden in chemischen Gleichungen hinter die Stoff-Formeln geklammert als Index geschrieben. Auch eine nicht-indizierte Schreibung ist üblich.

$$H_2SO_4(l) + CaCO_3(s) \longrightarrow CaSO_4(s) + H_2O(l) + CO_2(g)$$

Es entsteht ein Gas (CO_2), was bedeutet, dass Volumen-Arbeit verrichtet wird. Diese Energie-Menge macht einen Teil der Änderung der inneren Energie aus, die hier negativ ausfällt:

$\Delta U < 0$

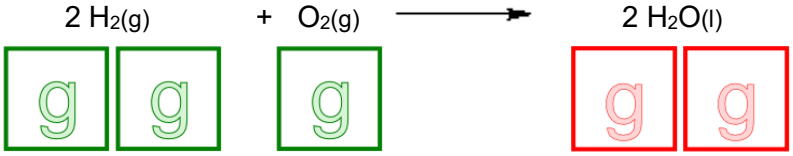
Der restliche Betrag an abgegebener Energie ist die Wärme-Energie. Da wir diese als Änderung der Enthalpie betrachen, sehen wir letztendlich auch die exotherme Reaktion.
Da ein Teil der Reaktions-Energie (Änderung der inneren Energie) als Volumen-Arbeit weg geht, sehen wir eine schwächer exotherme Reaktion, als die Änderung der inneren Energie aussagt.



Dieses und die nächsten Diagramme sind so gestaltet, dass eine gleichgroße (absolute) Differenz der inneren Energie als Vergleichs-Maß benutzt wurde. Dadurch werden die unterschiedlich großen Anteile und Richtungen von Wärme und Arbeit besser sichtbar.

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

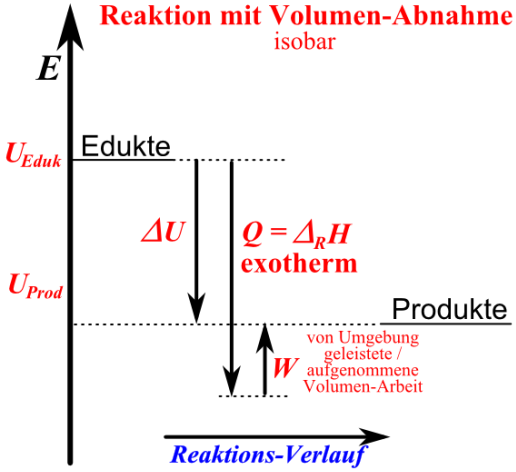
Beispiel: Synthese von Wasser:



Bei dieser Reaktion nimmt das Volumen in jedem Fall ab, auch wenn vielleicht das Reaktions-Produkt Wasser zuerst noch gasförmig ist. Die Umgebung leistet also Volumen-Arbeit auf unser System (Umgebungs-Druck drückt System zusammen)
Die abgegebene Wärme-Menge ist größer, als es die Änderung der inneren Energie (Reaktions-Energie) aussagt. Diese bleibt negativ:

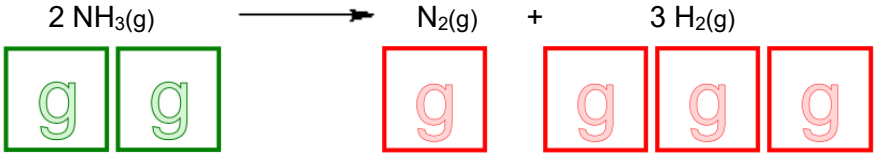
$\Delta U < 0$

Die freigesetzte Wärme (exotherme Reaktion) nun die aufgenommene Arbeit (Volumen-Abnahme) heben sich im Verlauf gegenseitig teilweise auf.



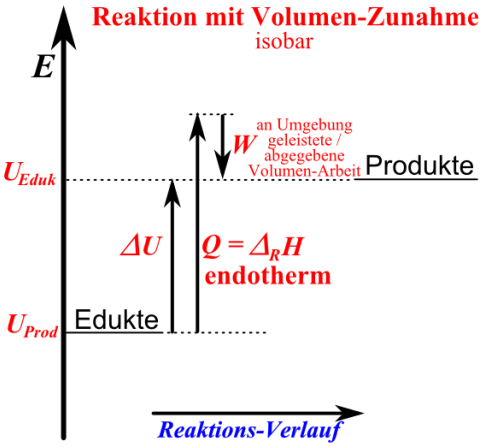
Betrachten wir nun die **endothermen Reaktionen**. Auch hier wurde als Vergleichs-Maß eine gleichgroße Änderung der inneren Energie (Reaktions-Energie) verwendet.

Beispiel: Ammoniak-Zerlegung:



Da Volumen nimmt hier deutlich zu - praktisch entsteht doppelt so viel Volumen. Dafür ist eine große Wärme-Menge notwendig (Zersetzungs-Wärme). Ein Teil der Energie leistet das System als Volumen-Arbeit an die Umgebung zurück. Insgesamt ist die Reaktion-energie (Änderung der inneren Energie) also positiv bzw. größer als Null.

$\Delta U > 0$



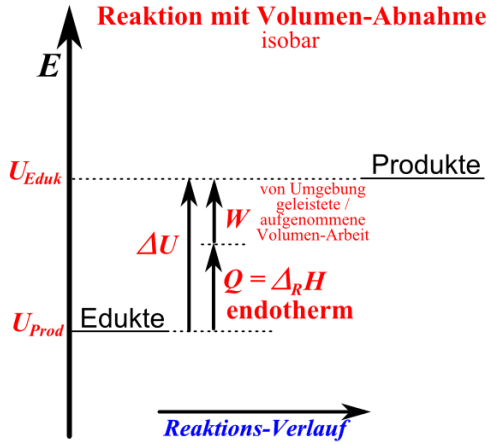
(c,p) 2009-2026 lsp: dre

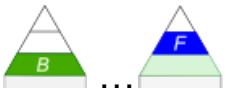
Beispiel: Modell:



endotherm mit Volumen-Verkleinerung
Arbeit und Wärme müssen aufgenommen werden, damit die Änderung der inneren Energie vollzogen werden kann

$\Delta U > 0$





Für technische Zwecke, wie z.B. das Heizen kann man von den brennbaren Stoffen den Heizwert und den Brennwert berechnen. Der **Heizwert HW** (auch **unterer Heizwert HW_u**, auch: H_u bzw. H_i (i … inferior)) gibt an, wieviel der bei der Verbrennung freiwerden Energie lässt sich als Wärme(-menge) nutzen, ohne dass es zu Kondensationen von Verbrennungs-Produkten (hier Wasser) kommt.
Der **Brennwert H_s** (kalorischer Brennwert od. oberer Heizwert HW_o, auch: H_o) ist dagegen die Wärmemenge, die bei der Verbrennung eines Stoffes und der anschließenden Abkühlung der Verbrennungs-Produkte auf 25 °C einschließlich deren Kondensation freigesetzt wird. Als Hinweis, beim Heizwert wird die Kondensation (der Verbrennungs-Produkte) nicht betrachtet!
Brenn- und Heiz-Wert haben mit J/g (bzw. kJ/kg) die gleiche Einheit.
Der Heizwert von Wasser-freien Brennstoffen ist immer (deutlich) geringer, als deren Brennwert.

Bei exothermen Reaktionen ist der Brennwert der Absolut-Betrag der Standard-**Verbrennungs-Enthalpie $\Delta_V H°$**. Diese Korrektur ist notwendig, da per Definition Energie-Abgaben mit einem negativen Vorzeichen versehen werden. Natürlich sind dies keine negativen Energien! So etwas gibt es nicht.
Mit dem Vorzeichen zeigen wir nur an, ob Energie hinzugefügt (+) oder abgegeben (-) wird.

$$\Delta H_m = \frac{H_S}{n}$$

$$\Delta_V H^0 = |H_S| \quad \text{; exotherme Reak.}$$

$$H_S = \frac{\Delta_v H}{m}$$

Aufgaben:

1. *Berechnen Sie aus der molaren Verbrennungs-Enthalpie $\Delta_c H_m$=-3268 kJ/mol den Brennwert H_S und den Heizwert HW von Benzen! (41,9 kJ/g / 40,2kJ/g)*

Für <u>feste und flüssige Brennstoffe</u> können H_S und HW aus den Massen-Prozent-Anteilen der brennbaren Bestandteile berechnet werden.

$$H_S = 35 \cdot \frac{m\%[C]}{100\%} + 116{,}3 \cdot \frac{m\%[H]}{100\%} + 6{,}3 \cdot \frac{m\%[N]}{100\%} + 10{,}4 \cdot \frac{m\%[S]}{100\%} - 10{,}8 \cdot \frac{m\%[O]}{100\%} \left[\frac{MJ}{kg}\right]$$

$$HW = 35 \cdot \frac{m\%[C]}{100\%} + 94{,}3 \cdot \frac{m\%[H]}{100\%} + 6{,}3 \cdot \frac{m\%[N]}{100\%} + 10{,}4 \cdot \frac{m\%[S]}{100\%} - 10{,}8 \cdot \frac{m\%[O]}{100\%} - 2{,}44 \cdot \frac{m\%[H_2O]}{100\%} \left[\frac{MJ}{kg}\right]$$

$$HW = H_S - 2{,}44 \cdot \frac{m\%[H_2O]}{100\%} + 9 \cdot \frac{m\%[H_2O]}{100\%} \left[\frac{MJ}{kg}\right]$$

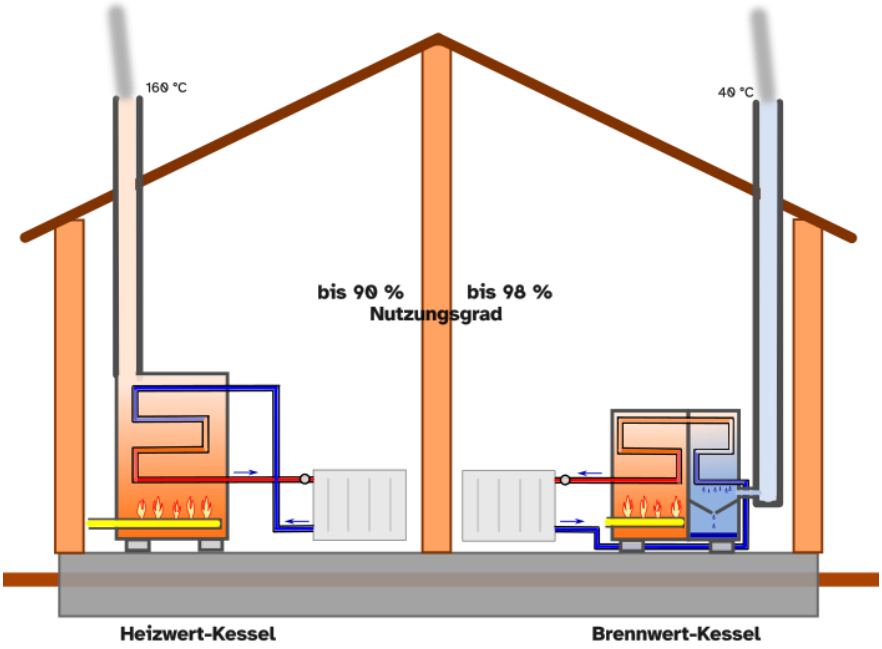
Die Berechnungen für <u>brennbare Gas-Gemische</u> sehen folgendermaßen aus:

$$H_S = 282{,}98 \cdot \frac{n\%[CO]}{100\%} + 285{,}83 \cdot \frac{n\%[H_2]}{100\%} + 890{,}63 \cdot \frac{n\%[CH_4]}{100\%} + 1411{,}18 \cdot \frac{n\%[C_2H_4]}{100\%} \ldots\cdot$$
$$+1560{,}69 \cdot \frac{n\%[C_2H_6]}{100\%} + 2058{,}02 \cdot \frac{n\%[C_3H_6]}{100\%} + 2219{,}17 \cdot \frac{n\%[C_3H_8]}{100\%} + 2877{,}40 \cdot \frac{n\%[C_4H_{10}]}{100\%} \left[\frac{MJ}{kg}\right]$$

$$HW = 282{,}98 \cdot \frac{m\%[CO]}{100\%} + 241{,}81 \cdot \frac{m\%[H_2]}{100\%} + 802{,}60 \cdot \frac{m\%[CH_4]}{100\%} + 1323{,}15 \cdot \frac{m\%[C_2H_4]}{100\%} \ldots\cdot$$
$$+11428{,}64 \cdot \frac{m\%[C_2H_6]}{100\%} + 1925{,}97 \cdot \frac{m\%[C_3H_6]}{100\%} + 2043{,}11 \cdot \frac{m\%[C_3H_8]}{100\%} \ldots.$$
$$+ 2657{,}32 \cdot \frac{m\%[C_4H_{10}]}{100\%} \left[\frac{MJ}{kg}\right]$$

Natürlich können die Summanden, die stofflich nicht präsent sind, gleich weggelassen werden. Das vereinfacht die Formeln dann deutlich.

Eine schöne Veranschaulichung lässt sich über die unterschiedliche Nutzung von Brennstoffen in verschiedenen Heizungs-Systemen herstellen. Der Heizwert-Kessel verbennt den Stoff und gibt die noch heißen Verbrennungsgase über den Schornstein ab. Bei einem Brennwert-System werden die heißen Gase weiter ausgenutzt, bis sie so kalt sind, dass sie gerade so noch aufsteigen.



Die Schmelz- und Verdampfungs-Enthalpien sind ein Maß für den Zusammenhalt der Teilchen.

Der Brennwert eines Brennstoff's ist immer größer als sein Heizwert.

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Definition(en): Heizwert
Der Heizwert (HW, H_i,) (veraltet: unterer Heizwert H_u) ist die spezifisch nutzbare Wärme-Energie ohne die Kondensation des Wasserdampf's mit einzubeziehen.
Der Weizwert ist der Quotient aus der bei einer vollständigen Verbrennung freiwerdenden Energie und der eingesetzten Masse des Brennstoff's.
Der Heizwert gibt die Menge der Energie in kJ/g bzw. MJ/kg an, die bei der Verbrennung einer bestimmten Menge des Stoffes frei wird.

Definition(en): Brennwert
Der Brennwert (H_S, BW) (früher auch: oberer Heizwert H_o) ist die bei der Verbrennung und der anschließenden Kondensation des Wassersdampf's freiwerdende Wärme (Energie / Enthalpie) eines Brennstoff's.
Der Brennwert ist die Summe aus dessen Heizwert und der bei der Abkühlung der Abgase freiwerdende Kondensations-Wärmemenge eines Energie-Träger's.
Der (physikalische) Brennwert ist die chemisch gebundene Energie (Reaktions-Enthalpie), die Form von Wärme bei der Verbrennung frei wird.

Der Brennwert entspräche bei einer technischen Nutzung einem Wirkungsgrad von 100 % (≡ 1,0).

Definition(en): physiologischer Brennwert
Der physiologische Brennwert ist die bei der vollständigen Veratmung (Zellatmung) freiwerdende Energie eines Nährstoff's (/ Lebensmittel's).

Der physiologische Brennwert ist deutlich kleiner als der (physikalischer) Brennwert. Nur wenige Stoffe / Stoffgruppen (Kohlenhydrate, Fette und Proteine) haben auch einen physiologischen Brennwert.

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Exkurs: Lebensmittel mit negativem Brennwert

das wären die perfekten Lebensmittel in einer Lebenswelt von uns Menschen, in der wir zuviel Esseen und uns zuwenig bewegen

innerhalb der Definition unmöglich

gemeint ist hier die gesamte Energie-Bilanz eines Stoffes bei seiner Verdauung und Veratmung (Zellatmung)
z.B. bewirkt das Trinken von kaltem Wasser, dass dem Körper Energie entzogen wird, da das Wasser auf Körper-Temperatur gebracht werden muss.
Bei dieser einfachen Betrachtung wird aber nicht beachtet, dass ein Teil der Energie aus veränderten Wärme-Austauschen über die Haut genutzt wird.
Eine exakte physikalische Erfassung und Berechnung ist sehr schwierig.
Der gesamt-Effekt muss als relativ gering eingeschätzt werden.

Gemüse wird manchmal als Nahrungsmittel mit negativem Brennwert betrachtet, weil dess Verdauung und Verstoffwechslung mehr Energie verbrauchen soll als die im Nahrungsmittel enthaltene und dann freigesetzte Energie.

Bei einer ausschließlichen (Energie-äquivalenten) Ernährung durch Gemüse müsste eine Person dann langfristig abnehmen. Dieser Effekt wurde nicht beobachtet.

Aufgaben:

1. *Vergleichen Sie für wichtige Nährstoffe den (physikalischen) Brennwert mit dem physiologischen! Recherchieren Sie dazu die passenden Werte!*
2. *Berechnen Sie jeweils den physiologischen Wirkungsgrad!*

für die gehobene Anspruchsebene und Biologie-Kursbesucher:

3. *Überlegen Sie sich in einem Fließ-Diagramm mit Wirkungs-Pfeilen und Wirkungs-Zusammenhängen (+, -) wie sich Veränderungen der ATP-Gewinnung aus Nährstoffen auf biologische Prozesse und Merkmale der Organismen auswirken würden!*

Brennstoff	H_S [kWh/kg]	H_S [MJ/kg]	HW [MJ/kg]	HW [kWh/kg]	HW [MJ/m³]	
Altfett			36,0	10,0		
Altgummi			35,0	9,7		
Autoreifen			32,0	9,0		
Benzen (Benzol)		41,8	40,1	11,1		
Benzin		43,5	40,9	11,4		
Biodiesel		40,0	37,0	10,2		
Braunkohle-Brikett			19,6	5,6		
Braunkohle-Koks			29,9	8,3		
Buchen-Holz	4,0					
Diesel		45,4	42,6	11,8		
Eichen-Holz	4,2					
Erdgas		42,0	38,5		36,0	
Erdöl			42,8	11,9		
Ethan		51,87	47,49		64,345	
Ethanol		29,7	26,8	7,4		
Ethen (Ethylen)		50,28	47,15		59,46	
Ethin (Acetylen)		49,12	48,22		56,49	
Fichten-Holz	4,5					
Hausmüll			10,0	2,75		
Heizöl		40,9				
Isopropanol		33,6	30,7	8,5		
Kohlen(stoff)monoxid		10,1	10,1		12,63	
Methan		55,5	50,01		35,88	
Methanol		22,7	19,9	5,5		
Pappel-Holz	4,1					
Paraffin		49,0	45,0	12,5		
Stadtgas		18,21	16,34		17,5	
Steinkohle-Koks			28,7	7,97		
Wasserstoff		141,8	119,97		10,78	

div. Quellen

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Enthalpie und Aggregat-Zustände

Stoff	**FP [° C]**	**$\Delta_S H_m$ [kJ/mol]**	**KP [° C]**	**$\Delta_S H_m$ [kJ/mol]**
Aluminium	660	11	2467	294
Chlor	-101	6	-35	20
Chlorwasserstoff	-114	2	-85	16
Magnesium	649	9	1107	127
Magnesiumchlorid	712	43	1418	198
Natrium	98	3	883	97
Natriumchlorid	800	28	1460	207
Phosphor (weiß)	44	1	280	64
Schwefel (romb.)	113	2	444	53
Schwefelwasser-stoff	-114	2	-60	19
Silicium	1410	50	2355	385
Wasser	0	6	100	41
Wasserstoff	-259	0,1	-253	1

Aufgaben:

1. *Erstellen Sie in einer Tabellenkalkulation ein Diagramm zur Darstellung einer möglichen Beziehung zwischen der Schmelz- bzw. Siede-Temperatur und der Schmelz- bzw. Verdampfungs-Enthalpie! Untersuchen Sie die Elemente auch unabhängig von den Verbindungen!*
2. *Ein See hat eine Oberfläche von 3 km^2. In einem Winter hat sich eine 10 cm dicke Eis-Schicht gebildet, dessen Dichte mit 0,915 g/cm^3 ermittelt wurde. Berechnen Sie die benötigte / freigesetzte Wärme-Menge!*
3. *Welche Energie (Sonnen-Strahlung) muss aufgebracht werden, um 1 mm der obersten Wasser-Schicht des See's zu verdampfen?*
4. *Vergleichen Sie die molaren Schmelz- und Verdampfungs-Enthalpien der folgenden Stoffe Aluminium, Schwefelwasserstoff, Silicium und Wasser miteinander! Erklären Sie die Unterschiede!*

Bestimmung der Schmelz-Enthalpie von Wasser

Materialien / Geräte:
Kalorimeter (mit bekannter Wärme-Kapazität); Wasser; Eis-Würfel; Thermometer; Rührstab

Hinweis:
- die jeweils zugesetzten Massen kann man gut messen, wenn man das Kalorimeter auf einer Waage stellt und dann über die Tara-Funktion die Masse-Veränderung erfasst

Durchführung / Ablauf:
- Befüllen Sie das Kalorimeter 1/2 mit Wasser (Masse bestimmen m_W)
- Messen Sie die Temperatur nach 1 min (ϑ_0)
- Geben Sie einige Eis-Würfel dazu (Masse m_E und ϑ_E bestimmen)
- Nehmen Sie den zeitlichen Verlauf der Schmelze bis zur stabilen Misch-Temperatur ϑ_M auf
- Notieren Sie alle 30 s die Wasser-Temperatur (vorher immer vorsichtig umrühren), mindestens 2 min länger, nachdem die Temperatur sich nicht mehr verändert
- Berechnen Sie die Schmelz-Enthalpie des Eises über:

$$(C_K + c_W \cdot m_W) \cdot (\vartheta_0 - \vartheta_M) = \Delta_S H + c_W \cdot m_E \cdot \vartheta_M \quad \text{und} \quad \Delta_S H_m = \frac{M_W}{m_E} \cdot \Delta_S H$$

ZURÜCK ZU: Reaktions-Enthalphie in isochoren Systemen



Gilt denn hier auch die Formel für die Berechnung für die Veränderung der inneren Energie bei isochorer Prozess-Führung?

$$\Delta U = Q + W_{Vol}$$

Die Wärme Q können wir direkt in einem Kalorimeter od.ä. messen. Die Volumenarbeit W_{Vol} lässt sich berechnen mit:

$$W = p \cdot \Delta V$$

Das Volumen verändert sich ja per Definition bei einem isochoren System nicht. D.h. die Volumen-Änderung ΔV ist gleich Null:

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 0 \qquad \text{da:} \quad V_2 = V_1$$

In die Berechnung der Volumen-Arbeit geht somit die Volumen-Änderung mit dem Faktor Null ein, was den ganzen Ausdruck auf den Wert Null bringt:

$$W = p \cdot 0$$

Mit anderen Worten, **es wird keine Volumen-Arbeit verrichtet**.

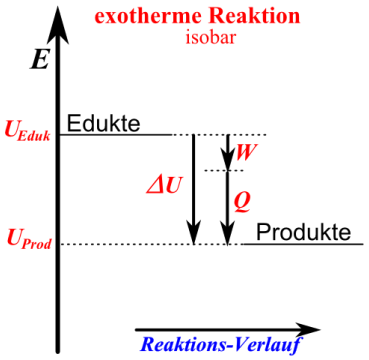
$$\Delta U = Q + 0$$

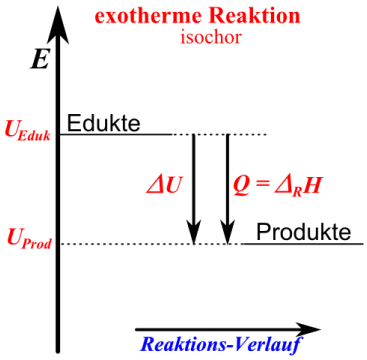
Die gesamte Energie-Umwandlung vollzieht sich über die Wärme-Auf- bzw. Abgabe.
Etwas genauer und ausführlicher über Volumenarbeit sprechen wir im Abschnitt (→ Berechnung von Reaktionsenthalpien aus Reaktionsdaten)

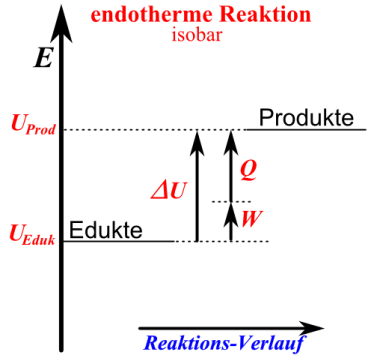
Aufgaben:

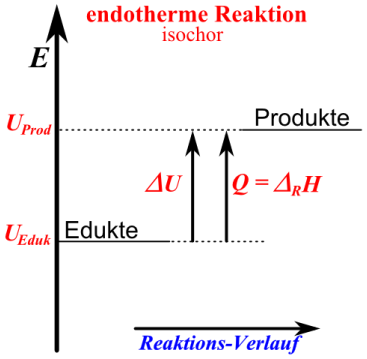
1. *Überlegen Sie sich, ob 18 g flüssiges Wasser eine größere / gleich große / kleinere innere Energie hat als 18 g gasförmiges Wasser! Begründen Sie Ihre Position!*
2. *Berechnen Sie die Volumen-Arbeit, die bei einer (isobaren) Reaktion verrichtet wird, wenn (unter Standard-Bedingungen) 1 mol Gas gebildet wird!*
3. *Erstellen Sie für die folgenden chemischen Reaktionen die Energieniveau-Schemata für eine isobare und die isochore Prozess-Führung!*
   a) endotherme Zersetzung von Wasser in die Elemente
   b) vollständige Oxidation von Cohlenstoff
4. *Für die Knallgas-Reaktion ist die Reaktions-Enthalpie mit -484 kJ/mol ermittelt worden. Geben Sie die innere Energie der Reaktions-Produkte an! Begründen Sie!*
5. *In einem Hand-Feuerlöscher beginnt mit dem Aktivieren der Ablauf einer chemischen Reaktion, die genügend Gas zum Austreiben des Löschmittels erzeugt. Um welche Art der Prozess-Führung handelt es sich hier? Unterscheiden Sie die Phasen vor und nach dem Öffnen der Schlauch-Spritze!*

(c,p) 2009-2026 lsp: dre


exotherme Reaktion
isobar
E
U_{Eduk}
Edukte
W
ΔU
Q
U_{Prod}
Produkte
Reaktions-Verlauf


exotherme Reaktion
isochor
E
U_{Eduk}
Edukte
ΔU
$Q = \Delta_R H$
U_{Prod}
Produkte
Reaktions-Verlauf


endotherme Reaktion
isobar
E
U_{Prod}
Produkte
Q
ΔU
W
U_{Eduk}
Edukte
Reaktions-Verlauf


endotherme Reaktion
isochor
E
U_{Prod}
Produkte
ΔU
$Q = \Delta_R H$
U_{Eduk}
Edukte
Reaktions-Verlauf

Standardisierung der Enthalpie



Für beliebige Reaktions-Ansätze bekommen wir im Experiment auch irgendwelche Ergebnisse für die Energie-Werte. Die Energie-Umsätze sind extensive Zustands-Größen, die sich mit der Größe der Stoff-Probe ändern. Für Vergleiche braucht man aber standardisierte Werte.
In der Chemie bietet sich hier die Stoffmenge n an. Damit kann man die Energie-Werte auf eine Basis bringen und eine sogenannte molare Größe definieren (s.a. →).

$$\Delta_R H_m = \frac{\Delta_R H}{n}$$

Die molare Reaktions-Enthalpie $\Delta_R H_m$ ist also der Quotient aus der ermittelten Reaktions-Enthalpie und der Stoffmenge der verwendeten Stoff-Probe.
Damit erhalten wir eine intensive Zustands-Größe.
Genauso können wir auch mit der Änderung der inneren Energie verfahren. $\Delta_R U_m = \frac{\Delta_R U}{n}$

Da wir schon gesehen haben, dass Volumen und Druck – besonders bei Gasen – von der Temperatur und vom Umgebungs-Druck abhängen werden diese ebenfalls festgelegt.
I.A. verwendet man Standard-Bedingungen, d.h.:

Die unter Standard-Bedingungen geltenden Werte werden meist mit einer 0 oder einem durchgestrichenen Kreis ⊖ im Exponenten des Formel-Zeichens gekennzeichnet.

Standard-Bedingungen (STP-Bedingungen)	
Temperatur	298 K = 25 °C
(Umgebungs- / Luft-)Druck	101,325 kPa = 1 bar = 1013,25 hPa

Die molare Standard-Reaktions-Enthalpie erhält damit das Symbol: $\Delta_R H_m^0$.
Die Angabe erfolgt Semikolon-getrennt hinter der Reaktions-Gleichung. Eigentlich ist es ein Pflicht-Teil, da die Energie ja im Verlauf der Reaktion umgewandelt wurde und dies zwangsläufig zu einer chemischen Reaktion dazu gehört.

$N_2 + 3\ H_2 \longrightarrow 2\ NH_3$ **; $\Delta_R H$ = -92,4 kJ/mol**

Der Einfachheit halber wird oft nicht der Zahlenwert, sondern die Richtung exo- oder endotherm durch ein negatives bzw. positives Vorzeichen vor einer Variable mit Einheit angegeben.

$N_2 + 3\ H_2 \longrightarrow 2\ NH_3$; $\Delta_R H$ = **-x** kJ/mol

Die molaren Werte beziehen sich vereinbarungsgemäß auf die sogenannten Kardinal-Gleichungen. Das sich die chemischen Gleichungen, die mit den kleinsten ganzzahligen Stoffmengen auskommen. Gleichungen mit gebrochenen Stoffmengen müssen die entsprechend geteilten Energie-Mengen angeben.

$2\ H_2 + O_2 \longrightarrow 2\ H_2O$; $\Delta_R H$ = -571,6 kJ/mol

$H_2 + ½\ O_2 \longrightarrow H_2O$; $\Delta_R H$ = -285,8 kJ/mol (= -571,6 / 2 kJ/mol)

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Eine weitere standardisierte Größe ist das molare Reaktions-Volumen $\Delta_R V_m$. Beim (Reaktions-)Volumen handelt es sich um eine extensive Größe, die mit der Stoffmenge normalisert wurde:

$$\Delta_R V_m = \frac{\Delta_R V}{n} = \frac{V_2 - V_1}{n}$$

Aufgaben:

1. *Bei der Reaktion von 16 g Zink mit 8 g Schwefel wurde eine Reaktions-Enthalpie von – 50,5 kJ ermittelt. Wie groß ist die molare Reaktions-Enthalpie für diese Reaktion?*
2. *Bei der (isobaren) Reaktion von 17,6 g Schwefel mit Sauerstoff wurde eine Wärme von 163 kJ abgegeben. Berechnen Sie die molare Reaktions-Enthalpie!*
3. *Um die Qualität einer Versuch-Anordnung zu prüfen, wurden in dieser 4 g Cupfer-Pulver mit 1 g Schwefel-Pulver umgesetzt. Die erwartete molare Reaktions-Enthalpie (lt. Tabellenwerk) soll -166,5 kJ betragen. Wie groß ist der prozentuale Fehler der Versuchs-Anordnung, wenn eine Freisetzung von 4,9 kJ ermittelt wurden?*

Bei Abweichungen von den Standard-Bedingungen müssen deren Veränderungen beachtet werden. Bei festen und flüssigen Stoffen sind die Abhängigkeiten des Volumen's von Druck und Temperatur zu vernachlässigen. Bei Gasen ergibt sich aber eine starke Abhängigkeit. Sind hierbei Korrekturen notwendig, weil die Standard-Bedingungen nicht eingehalten werden konnten, dann nutzt man hierfür die **Zustands-Gleichung idealer Gase**:

$p \cdot V = R \cdot T \cdot n$ bzw. für molare Bezüge: $p \cdot V_M = R \cdot T$

Die **allgemeine Gas-Konstante R** wird mit 8,3145 J/K*mol eingesetzt.

Aufgaben:

1. *Ein Mol eines Gases hat bei Standard-Bedingungen das Volumen von 22,4 Liter. Berechnen Sie das Volumen des Gases bei 50 °C!*
2. *Um wieviel Prozent ändert sich das Volumen von Stickstoff, wenn es von Standard-Bedingungen auf Normal-Bedingungen gebracht wird?*

Reale Gase weichen doch in einigen Parametern von idealen Gasen ab. Das spielt vor allem bei Berechnungen mit einem hohen Genauigkeits-Anspruch eine Rolle.

Eine angepasste Gleichung stammt von VAN-DER-WAALS:

$$\left(p + \frac{a \cdot n^2}{{V_M}^2}\right) \cdot (V_M - b) = R \cdot T$$

Für die realen Gase hat auch BERTHELOT eine angepasste Zustands-Gleichung entwickelt:

$$\left(p + \frac{a \cdot n^2}{T \cdot V^2}\right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

Diese Gleichung ist deutlich genauer und sie hat auch einen Temperatur-abhängigen Teil für anziehende Kräfte in der Formel.

a … Köhäsions-Druck b … Ko-Volumen

spezielle Enthalpien



Bei der Unzahl von chemischen Reaktionen ist es ein schier unmögliches Unterfangen, alle Enthalpien tabellarisch zu erfassen. Wie wir später (→) noch sehen werden, ist das auch gar nicht notwendig. Mit einer speziellen Gleichung lässt sich praktische jede Reaktions-Enthalpie berechnen.
Trotzdem braucht man natürlich Orientierungs-Größen, um z.B. auch die eigene Messtechnik im Labor abzugleichen.
Die Aggregatzustands-Übergänge als eher physikalische Vorgänge können für praktisch alle Stoffe gut verfolgt werden und meist auch unter standardisierten Bedingungen gemessen werden. Dazu haben wir schon etwas gesagt (→ Enthalpie und Aggregat-Zustände). Als Tabellen-Werte erhalten wir die molaren Schmelz- und Verdampfungs-Enthalpien.
Für einige Reaktions-Arten sind ebenfalls tabellarische Zusammenstellungen gemacht worden. Dazu gehören die vollständige Oxidationen mit den dazu gehörenden Verbrennungs-Enthalpien. Um die **molare Standard-Verbrennungs-Enthalpie $\Delta_V H_m^0$** zu ermitteln, muss man die chemischen Reaktionen so führen, dass beim Aufstellen der dazugehörigen Gleichungen dann:

- (auf der linken Seite) der zu verbrennenden Stoff mit der Stöchiometrie-Zahl 1 (also Stoffmenge 1 mol) und
- soviel Sauerstoff enthalten, dass von jedem in der Substanz enthaltenen Element das Oxid mit der höchsten Oxidations-Zahl entstehen kann

und

- (auf der rechten Seite) nur die genannten Oxide stehen.

Praktisch arbeitet man dabei mit einem Überschuss an Sauerstoff, damit wirklich alle Elemente bis auf die höchste Oxidations-Stufe (Oxidations-Zahl →) gebracht werden können. Die Notwendigkeit der Einhaltung von Standard-Bedingungen (298 K; 101,3 kPa) ergibt sich schon aus der Benennung der Größe.
Gültige Gleichungen wären somit:

$$Si + O_2 \longrightarrow SiO_2 \quad ; \Delta_V H = ? \text{ kJ/mol}$$

$$Al_2S_3 + 6\ O_2 \longrightarrow Al_2O_3 + SO_3 \quad ; \Delta_V H = ? \text{ kJ/mol}$$

aber auch diese mit gebrochenen Stoffmengen:

$$CO + ½\ O_2 \longrightarrow CO_2 \quad ; \Delta_V H = ? \text{ kJ/mol}$$

$$SO_2 + 1½\ O_2 \longrightarrow SO_3 \quad ; \Delta_V H = ? \text{ kJ/mol}$$

$$FeS + 3\ O_2 \longrightarrow ½\ Fe_2O_3 + SO_3 \quad ; \Delta_V H = ? \text{ kJ/mol}$$

Da auch die meisten organischen Stoffe brennbar sind, ist die Verbrennungs-Enthalpie hier sehr gebräuchlich:

$CH_4 + 2\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2O$; $\Delta_V H$ = **?** kJ/mol

$C_3H_8 + 5\ O_2 \longrightarrow 3\ CO_2 + 4\ H_2O$; $\Delta_V H$ = **?** kJ/mol

$C_2H_5OH + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ CO_2 + 3\ H_2O$; $\Delta_V H$ = **?** kJ/mol

oder auch:

$C_3H_5(O_2C\text{-}C_3H_7)_3 + 11\ O_2 \longrightarrow 7½\ CO_2 + 13\ H_2O$; $\Delta_V H$ = **?** kJ/mol

Tributansäurepropylester

Stoff (Energie-Träger)	**molare Verbrennungs-Enthalpie [kJ/mol]**	**spezifische Verbrennungs-Enthalpie [MJ/kg]**	**Volumen-bez. Verbrennungs-Enthalpie [MJ/m³]**
Benzin		-44	
Benzol		-40	
Braunkohlen-Briketts		-20	
Brenn-Torf		-13	
Butan			-124
Erdgas			-32
Erdöl		-42	
Ethanol		-30	
Ethin			-57
Fette		-39	
Generator-Gas			-5
Heiz-Öl		-41	
Holzkohle		-26	
Kohlenstoffmonoxid			-13
Methan			-36
Methanol		-26	
Propan			-93
Stadt-Gas			-16
Steinkohle		-29	
Traubenzucker			
Wasser-Gas			-12
Wasserstoff			-11

Bildungs-Enthalpien

Eine weitere charakteristische Reaktion ist Bildung eines Stoffes aus den Elementen. In praktisch allen Fällen kann man die Bildung eines Stoffes darauf zurückführen, auch wenn es dabei ev. einiger Zusatz- oder Umwege bedarf. Zu mindestens für einfache Stoffe ist eine Bildung aus den Elementen irgendwie möglich. In dem Fall können wir direkt die Bildungs-Enthalpie ermitteln.

Für die **molare Standard-Bildungs-Enthalpie $\Delta_B H_m^0$** werden nun chemische Reaktionen mit ihren Gleichungen gesucht, bei denen:

- (auf der rechten Seite) der gebildete Stoff nur mit der Stoffmenge 1 mol (Stöchiometrie-Zahl 1) steht

und

- (auf der linken Seite) die notwendigen Elemente in einer – unter den gegebenen Bedingungen – stabilen Form stehen

Grundlage der Ermittlung von Bildungs-Enthalpien ist die Festlegung, dass Elemente selbst keine Bildungs-Enthalpie besitzen. Elemente können wir in der Chemie nicht aus kleineren Bestandteilen bilden. Ihre Energie liegt irgendwo auf der Energie-Skala. Da wir sowieso nur Differenzen ermitteln können, ist uns die genaue Lage auch nicht wichtig. Wir starten einfach bei dem Energie-Wert als gedachte (!) Null-Entropie.
Die Einhaltung der Standard-Bedingungen ist natürlich ebenfalls notwendig. Ist dies nicht möglich, sind Korrektur-Rechnungen durchzuführen.
Z.B. würden die Vorgaben zur Gleichungs-Aufstellung für die Bildung von Ammoniak bedeuten, dass eine weniger gebräuchliche Gleichung genutzt wird:

$$\tfrac{1}{2}\,N_2 + 1\tfrac{1}{2}\,H_2 \longrightarrow NH_3 \quad ; \Delta_B H = \textbf{?}\ \text{kJ/mol}$$

aber für viele andere Bildungen, die ganz "normalen" Gleichungen taugen:

$$Fe + S \longrightarrow FeS \quad ; \Delta_B H = \textbf{?}\ \text{kJ/mol}$$

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2 \quad ; \Delta_B H = \textbf{?}\ \text{kJ/mol}$$

$$4\,Al + 3\,C \longrightarrow Al_4C_3 \quad ; \Delta_B H = \textbf{?}\ \text{kJ/mol}$$

Bei organischen Stoffen ist dieser Weg allerdings kaum möglich. Hier müssen andere Wege (→ Satz von HESS) ausgenutzt werden, um die gewünschten Werte zu ermitteln.

Sollte sich keine chemische Gleichung finden, bei der das gewünschte reaktions-Produkt – also unser gesuchter Stoff – nicht mit der Stöchiometrie-Zahl 1 auftauchen, dann muss die berechnete Bildungs-Enthalpie durch die Stöchiometrie-Zahl geteilt werden.

Definition(en): Bildungs-Enthalpie
Die Bildungs-Enthalpie ist die Enthalphie, die bei der Bildung einer Verbindung aus den Elementen gebraucht oder freigesetzt wird. *Die Werte sind für Standard-Bedingungen tabelliert (→ Standard-Bildungs-Enthalpien!*

Definition(en): molare Standard-Bildungs-Enthalpie
Die molare Standard-Bildungs-Enthalpie ist die Enthalphie, die bei der Bildung von einem Mol einer Verbindung unter Standard-Bedingungen (K; kPa) aus den Elementen gebraucht oder freigesetzt wird. (Elemente haben eine Bildungs-Enthalpie von 0 kJ/mol.) *Die Werte sind tabelliert!*

Aufgaben:

1. *Stellen Sie die Verbrennungs-Gleichungen für die folgenden Stoffe! (vollständige Oxidation!)*

a)	H_2	b)	PbO	c)	Ammoniak
d)	H_2S	e)	PH_3	f)	Trihexansäurepropylester

2. *Stellen Sie die chemischen Gleichungen auf, die für die Bildung der nachfolgenden Stoffe genutzt werden müssten! Geben Sie auch immer die einzusetzenden Massen und Volumina (bei Gasen) an, die bei angenommen vollständigem Umsatz notwendig wären!*

a)	BaO	b)	KBr	c)	Magnesiumsulfid
d)	Calciumfluorid	e)	Al_2O_3	f)	Magnesiumhydroxid (fest)

3.

Links zu Tabellen (Standard-Bildungsenthalpien)
https://www.periodensystem-online.de/
https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_enthalpy_of_formation

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

komplexe Aufgaben:

1. *Der Hauptbestandteil von Erdgas wird nicht für Synthesen in der chemischen Industrie,sondern auch zur Energie-Erzeugung verwendet.*
   a) *Formulieren Sie die LEWIS-Formel für den Hauptbestandteil! Leiten Sie aus dem Bau mindestens vier Eigenschaften ab!*
   b) *Stellen Sie die chemische Gleichung für die vollständige Verbrennung des Hauptbestandteil's auf und berechnen Sie die molare Reaktions-Enthalpie für diese Reaktion!*
   c) *Erläutern Sie an dieser Reaktion den 1. Hauptsatz der Thermodynamik!*
   d) *In der Praxis (z.B. Gas-Öfen) wird statt mit reinem Sauerstoff mit Luft gearbeitet. Vereinfacht kann man von einer Luft ausgehen, die zu 20 % Sauerstoff und zu 80 % Stickstoff enthält. Eine Heizungs-Anlage kann man sich vereinfacht als Kalorimeter vorstellen. Das zirkulierende Wasser (im Beispiel 326 l) im Heizsystem stellt den Wärme-aufnehmenden Stoff dar. Berechnen Sie das Volumen vom Erdgas-Hauptbestandteil, der benötigt wird, um das Wasser mit einer Vorlauf-Temperatur von 15 °C auf die notwendigen 65 °C für die Heizkörper zu erwärmen!*
   e) *Berechnen Sie, welcher Anteil der bei b) ermittelten Wärme-Menge in der Anlage genutzt werden können, wenn die Ausgangsstoffe mit 285 K zugeführt und den Verbrennungs-Raum mit 650 K verlassen! Die Wärme-Kapazität der Abgase wird mit 30 J/K*mol angegeben.*
2. *Zur Herstellung von Natronlauge wird 1 mol (elementares) Natrium mit Wasser zur Reaktion gebracht. Mittels Kaloriemeter wurde bei Standard-Bedingungen eine Reaktionswärme von -184 kJ ermittelt.*
   a) *Formulieren Sie die vollständige Reaktionsgleichung (mit ganzen Zahlen)! Geben Sie die molare Reaktionsenthalpie an!*
   b) *Berechnen Sie die Volumenarbeit (unter Std.-Bed.; Vm = 24,5 l/mol)!*
3. *In einem Kaloriemeter mit einer Wasser-Füllung von 280 g werden 1,2 g Alanin verbrannt. Dabei wurde eine Temperatur-Erhöhung um 3,6 K beobachtet.*
   a) *Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf!*
   b) *Skizzieren Sie den Aufbau der Versuchseinrichtung für obiges Experiment!*
   c) *Berechnen Sie aus den Messwerten die molare Verbrennungsenthalpie für Alanin!*
   d) *Bestimmen Sie Brennwert und Heizwert von Alanin!*
4. *Für die Hydrierung von Ethen zu Ethan wird die molare Reaktionsenthalpie gesucht. Bekannt sind nur die Verbrennungsenthalpien für Ethan (-1557 kJ/mol), Ethen (-1409 kJ/mol) und Wasserstoff (-286 kJ/mol).*
   a) *Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Hydrierung auf!*
   b) *Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Verbrennungen!*
   c) *Berechnen Sie die molare Reaktionsenthalpie für die Hydrierung! (-138 kJ/mol)*
   d) *Ermitteln Sie die molare Reaktionsenthalpie für die katalytische Dehydrierung von Ethan!*

 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

5.

x. Aspartam ist ein vielverwendeter Süßstoff. Lösen Sie unter Verwendung von Material 1 die folgenden Aufgaben!

a) Ein Chemiker behauptet, dass bei der Herstellung von Dipeptiden immer zwei verschiedene Dipeptide entstehen können. Setzen Sie sich mit dieser Behaulung auseinander! Bleiben Sie dabei beim Beispiel!
mögl. Abk.: Phenylalanin … Phe, F; Asparaginsäure … Asp, D

b) Stellen Sie für eine der möglichen Reaktionen bei der Herstellung von Aspartam die Reaktionsgleichung auf!

c) Ermitteln Sie den praktischen Brennwert für Aspartam, wenn 2 g Saccharose ersetzt werden soll! Bewerten Sie diesen Wert!

d) Diskutieren Sie Vor- und Nachteile eines Saccharose-Ersatzes durch Aspartam bei z.B. einem Kuchen-Rezept!

e)

Material 1: Aspartam

In vielen Zucker-freien Lebensmitteln findet sich als Süßstoff Aspartam. Aspartam ist rund 200x süßer als Saccharose. Sein physiologischer Brennwert ist aber mit 17 kJ/g fast genausogroß, wie der von Mono- und Disacchariden. Das liegt daran, dass Aspartam ein synthetisches Dipeptid aus Phenylalanin und Asparaginsäure ist und somit zu den Nährstoffen zählt. Für Bakterien und Hefen ist Aspartam praktisch kein Nährstoff. Nur wenige können Aspartam aufnehmen und verstoffwechseln.
Bei vielen Nährstoff-ähnlichen Substanzen kann man davon ausgehen, dass der physiologische Brennwert (H_{bio}, H_{phys}) ungefähr dem physikalischem (H_i) entspricht.
Bei Ernährungsberatern wird Aspartam eher kritsch gesehen. Durch seine Süße vermittelt es dem Körper die Aufnahme von niedermolekularen Sacchariden. Dadurch ensteht für den Körper das Gefühl, jetzt käme Energie in das Verdauungssystem. Da das Gefühl aber nicht erfüllt wird, steigt der Heißhunger auf etwas Zuckersüßes. Der gewünschte Energie-Spareffekt ("Kalorien Sparen") tritt dann nicht ein. Nicht selten wird bei langfristiger und häufter Aspartam-Nutzung eine Geichtszunahme beobachtet.

Lösungs-Enthalpien

Beim Auflösen von Stoffen werden die Bau-Bestandteile – Moleküle oder Ionen – aus dem zu lösenden Stoff herausgebrochen und von Wasser-Molekülen umgeben. Da die meisten Feststoffe Gitter-Strukturen darstellen, muss bei Auflösen die Gitter-Energie überwunden werden. Die Gitter-Energie hält den Feststoff ansonsten zusammen.
Auch bei Flüssigkeiten, die gelöst werden, müssen die Kräfte zwischen den Teilchen beachtet werden. Meist betrachten wir der Einfachheit halber Feststoffe bei Lösungs-Vorgängen.

Die Lösungs-Enthalpie setzt sich auch mehreren Bestandteilen zusammen. Zum einen ist da die Gitter-Energie. Sie ist die Energie, die man aufwenden muss, um Teilchen (Bau-Bestandteile) aus dem Gitter zu entfernen. Die Gitter-Energie ist eine Bindungs-Energie. Das Negative der Gitter-Energie ist die potentielle Energie. Die potentielle Energie beschreibt den Energie-Gewinn, wenn sich die Teilchen zu einem Gitter zusammenfinden.
Bei neutralen Stoffen (z.B. Zucker, Iod) sind es vor allem die VAN-DER-WAALS-Kräfte, die ein Gitter zusammenhalten. Diese Kräfte sind relativ schwach. Dehalb sind beim Lösen auch nur geringfügige Wärme-Tönungen zu beobachten.
Anders ist dies bei ionischen Stoffen (z.B. Natriumchlorid, Zitronensäure). Hier sind es die (starken) elektrostatischen Kräfte, die die Ionen im Gitter zusammenhalten.
Als zweite Energie beeinflusst die Bindungs-Energie des Lösungsmittels die Lösungs-Enthalpie. Hier sind z.B. die Wasserstoff-Brückenbindungen (WBB), die überwunden werden müssen, damit die Wasser-Moleküle sich um das Solvens anordnen können.

Genau für die Umlagerung des zu lösenden Teilchens mit Wasser- bzw. Lösungsmittel-Teilchen wird die Solvatations-Energie frei. Für diesen Vorgang spielt auch die Zunahme der Entropie (Unordnung) einen entscheidenden Beitrag (→ die Entropie – das Maß für die Unordnung).

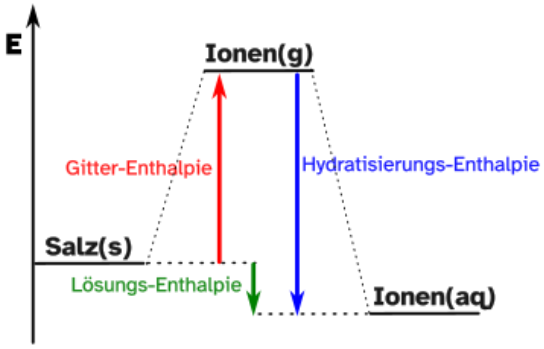
Prinzipiell gibt es drei Möglichkeiten für die Wärme-Tönung beim Auflösen eines Stoffes:

1. Lösung erwärmt sich (z.B. bei Natriumhydroxid, Lithiumchlorid)
2. Lösung kühlt sich ab (z.B. bei Ammoniumnitrat, Kaliumchlorid)
3. es ist keine Wärme-Tönung zu beobachten (z.B. bei Natriumchlorid,)

Im 1. Fall (Erwärmung) wird beim Lösen Energie frei. Der Vorgang ist exotherm. Die Lösungs-Enthalpie ist somit kleiner als Null.
Der Betrag der Gitter-Enthalpie ist kleiner als der Betrag der Hydratisierungs-Enthalpie.

$|\Delta_{Git}H| < |\Delta_{Hyd}H|$ → exotherm

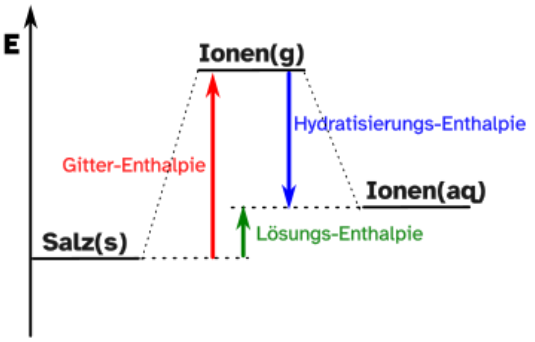
weitere Beispiele:



Beim 2. Fall (Abkühlung) wird zum Lösen des Stoffes weitere Energie benötigt. Es handelt sich somit um einen endothermen Vorgang. Die Lösungs-Enthalpie ist also größer als Null.
Der Betrag der Gitter-Enthalpie ist größer als der Betrag der Hydratisierungs-Enthalpie.

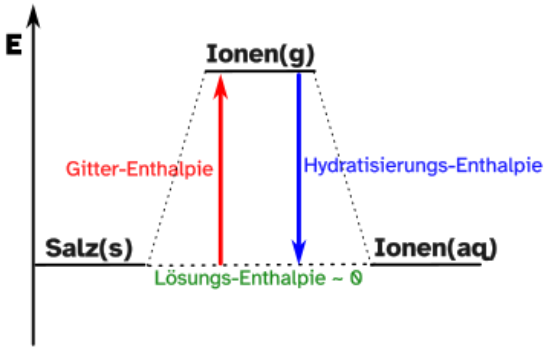
$|\Delta_{Git}H| > |\Delta_{Hyd}H|$ → endotherm

weitere Beispiele:
NH_4Cl;



Die Energie-Beiträge für den 3. Fall (ohne Wärme-Tönung) sind sehr klein oder heben sich gegenseitig auf. Wir können kaum Wärmemengen messen.

$|\Delta_{Git}H| \approx |\Delta_{Hyd}H|$ → ohne Wärmetönung



Die Lösungs-Enthalpie eines Salzes ist die Summe aus seiner Gitter-Enthalpie und der Hydratisierungs-Enthalpie (des Salzes).

Salz	Formel	Gitter-Enthalpie [kJ/mol]
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	638
Lithiumchlorid	LiCl	849
Lihiumfluorid	LiF	1029

$\Delta_L H[Salz] = \Delta_G H[Salz] + \Delta_H H[Salz]$

Die Hydratisierungs-Enthalpie eines Salzes ist die Summe der Hydratisierungs-Enthalpien ihrer Bestandteile (Ionen).

$\Delta_H H[Salz] = \Delta_H H[Kat.] + \Delta_H H[An.]$

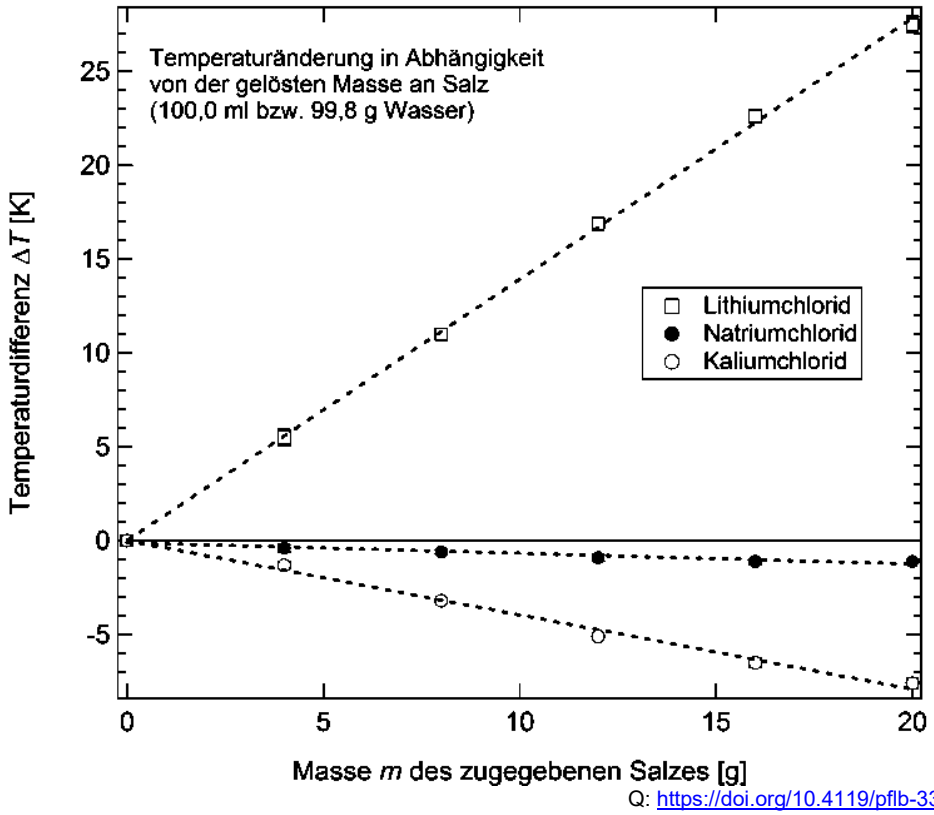
Ion	Formel	Hydratisierungs-Enthalpie [kJ/mol]
Ammonium	NH_4^+	-243
Calcium	Ca^{2+}	
Chlorid	Cl^-	-380
Fluorid	F^-	-525
Lithium	Li^+	-510

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Aufgaben:

1.

2. Interpretieren Sie das folgende Diagramm! Welches Salz löst sich demnach endotherm, exotherm bzw. ohne (deutliche) Wärme-Tönung? Machen Sie Aussagen zum Verhältnis von Gitter- und Hydratisierungs-Enthalpie!



Q: https://doi.org/10.4119/pflb-3305 (cc by sa 4.0)

3. Stellen Sie eine Hypothese auf, wie sich der Lösungs-Vorgang z.B. einer Stoffprobe von 10 g Lithiumchlorid in einem (Schul-)Kaloriemeter im zeitlichen Verlauf darstellen würde! Geben Sie auch eine Diagramm-Skizze an!

4. Beurteilen Sie die experimentelle Anordnung! Machen Sie ev. Verbesserungs-Vorschläge!

kleines Praktikum mit Kälte-Pack's / Kälte-Kompresse / Kühl-Pack

weitere alternative Namen: Sofortkältepack / Sofortkältekompresse / …

Aufgaben:

1. *Erstellen Sie für dieses Praktikum ein Verlaufs-Protokoll! Die Lösungen der Aufgaben werden ebennfalls innerhalb des Protokoll's notiert!*
2. *Untersuchen Sie ein (noch nicht aktiviertes) Kälte-Pack von außen und dann auch durch vorsichtiges Öffnen an der Schmalseite! Notieren Sie Ihre Beobachtungen!*
3. *Recherchieren Sie den Aufbau und die Funktionsweise von Kälte-Pack's für die Anwendung bei Sport-Verletzungen!*
4. *Planen Sie Experimente, mit deren Hilfe Sie die möglichen Inhaltsstoffe nachweisen oder zumindestens unterscheiden können!*
5. *Ermitteln Sie die Reaktions-Wärme eines Kälte-Pack's mit Hilfe der folgenden Versuch-Beschreibung!*
6. *Stellen Sie den Temperatur-Verlauf graphisch dar!*
7. *Berechnen Sie die Reaktions-Wärme eines Kälte-Pack's!*

Bestimmung der Reaktionswärme eines Sofortkältepack's

Materialien / Geräte:
Kochtopf (24 cm Durchmesser); Kälte-Pack; Wasser (möglichst Zimmer-Temperatur); Waage; Thermometer; Rührstab

Durchführung / Ablauf:
- Bestimmen Sie die Masse des leeren Kochtopf's
- Füllen Sie den Topf mit Wasser, so dass der Kälte-Pack vollständig / bedeckt im Wasser liegen kann
- Bestimmen Sie die Gesamtmasse des Topfes mit dem Wasser und die Wasser-Temperatur
- Aktivieren Sie den Kälte-Pack und legen Sie ihn sofort in den Topf
- Notieren Sie nun alle 30 s die Wasser-Temperatur (vorher immer vorsichtig umrühren), mindestens 2 min länger, nachdem die Temperatur nicht mehr sinkt oder wieder steigt

 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

kleines Praktikum mit Wärme-Kissen / Taschenwärmer

Aufgaben:

1. *Erstellen Sie für dieses Praktikum ein Verlaufs-Protokoll! Die Lösungen der Aufgaben werden ebenfalls innerhalb des Protokoll's notiert!*
2. *Untersuchen Sie einen (noch nicht aktivierten) Taschenwärmer von außen und dann auch durch vorsichtiges Öffnen an der Schmalseite! Notieren Sie Ihre Beobachtungen!*
3. *Recherchieren Sie den Aufbau und die Funktionsweise eines Taschenwärmer's!*
4. *Planen Sie Experimente, mit deren Hilfe Sie die möglichen Inhaltsstoffe nachweisen oder zu mindestens unterscheiden können!*
5. *Ermitteln Sie die Reaktions-Wärme eines Taschenwärmer's mit Hilfe der folgenden Versuch-Beschreibung!*
6. *Stellen Sie den Temperatur-Verlauf graphisch dar!*
7. *Berechnen Sie die Reaktions-Wärme eines Taschenwärmer's!*

Bestimmung der Reaktionswärme eines Taschenwärmer's

Materialien / Geräte:
Becherglas (300 ml); Taschenwärmer; Wasser (möglichst Zimmer-Temperatur); Waage; Thermometer; Rührstab

Durchführung / Ablauf:
- Bestimmen Sie die Masse des leeren Becherglases
- Füllen Sie das Becherglas mit Wasser, so dass der Taschenwärmer vollständig / bedeckt im Wasser liegen kann
- Bestimmen Sie die Gesamtmasse des Becherglases mit dem Wasser und die Wasser-Temperatur
- Aktivieren Sie den Taschenwärmer legen Sie ihn sofort in das Becherglas
- Notieren Sie alle 30 s die Wasser-Temperatur (vorher immer vorsichtig umrühren), mindestens 2 min länger, nachdem die Temperatur nicht mehr steigt

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Aufgaben:

1.

2.

für die gehobene Anspruchsebene:

3. In einem Artikel (https://doi.org/10.4119/pflb-3305) werden u.a. die beiden folgenden Diagramme angegeben.
Stellen diese eine äquivalente Darstellung zu unseren Betrachtungen dar? Setzen Sie sich mit den Diagrammen auseinander!

$$\Delta H_{sol} = \Delta H_{git} + \Delta H_{hyd}$$
$$\Delta H_{hyd} = \Delta H_{sol} - \Delta H_{git}$$

H_{git} = Gitterenthalpie
H_{hyd} = Hydratationsenthalpie

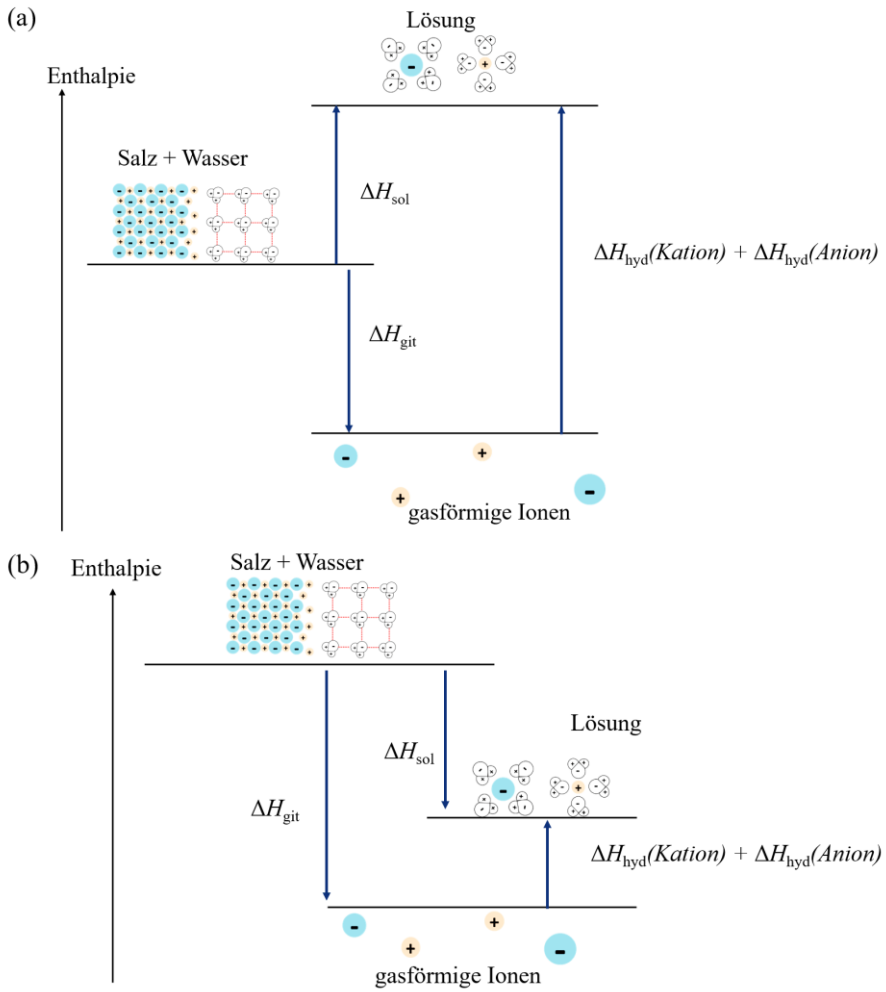
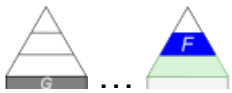


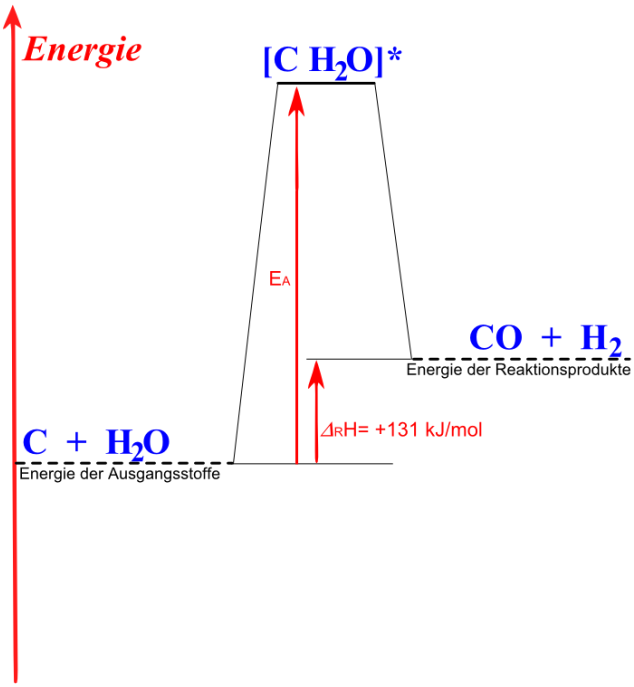
Abbildung 2: Enthalpiediagramme für (a) einen zu lösenden Stoff mit negativen Δ*Hsol* (beim Lösen wird Energie freigesetzt) und (b) einen zu lösenden Stoff mit positivem ΔHsol (benötigt zum Lösen Energie aus der Umgebung) (eigene Darstellung)
Q: https://doi.org/10.4119/pflb-3305 (cc by sa 4.0)

Energie-Veränderungen während einer Reaktion



Kommen wir zum Ablauf der chemischen Reaktion nach der erweiterten Stoß-Theorie zurück.

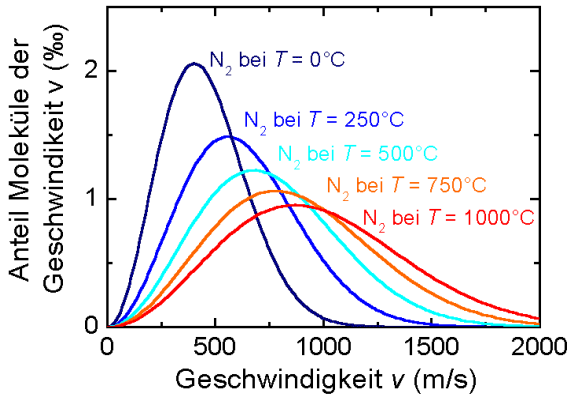
Energetisch ergibt sich der folgende Verlauf, den wir typischerweise in einem Energie-Niveau-Schema darstellen. Hierdrin (s.a. Abb. rechts) werden die verschiedenen Energie-Niveaus der reagierenden Stoffe sowie ev. Zwischen-Schritte / -Situationen dargestellt. Zu beachten ist dabei, dass ein Energie-Niveau-Schema niemals bei einer 0-Energie beginnt. Diesen Wert kann ein Stoff / ein chemisches System niemals erreichen oder besitzen. (Selbst in der Physik ist das Erreichen einer 0-Energie für einen Stoff etc. nicht möglich.) Wir können somit auch praktisch nicht die genaue (innere) Energie ermitteln, die ein Stoff hat. Was aber möglich ist – und von der Physik zur Perfektion gebracht wurde – ist die Ermittlung von Energie-Differenzen.



Energieniveau-Schema einer einfachen Reaktion

Gibt ein Stoff Energie ab oder nimmt er sie auf, dann lässt sich das sehr genau feststellen.
Bei den wenigsten Stoff-Kombinationen kommt es sofort zu einer Reaktion, wenn sie denn überhaupt möglich ist. Praktisch haben nur sehr wenige Teilchen die notwendige Energie um bestimmte Bindungen bei dem anderen Stoff aufzubrechen und einen aktivierten Komplex zu bilden. Die, für eine Reaktion notwendige Energie wird **Aktivierungs-Energie E_A** genannt.
Das A deutet nicht nur auf die Aktivierung hin, sondern ist auch eine Hommage an den Entdecker dieser Größe Svante ARRHENIUS (1859 - 1927). Für seine Arbeiten erhielt ARRHENIUS 1903 einen der ersten NOBEL-Preise für Chemie.
Ist die Aktivierungs-Energie nicht sehr hoch, dann werden relativ viele Teilchen die notwendige Energie für einen effektiven Zusammenstoß haben. Der gebildete Übergangs-Komplex aus beiden Reaktions-Partnern hat jetzt zwei Möglichkeiten. Beide Möglichkeiten sind zufällig. In der ersten Möglichkeit wandelt sich der Übergangs-Komplex so um, dass die Reaktions-Produkte entstehen. Im anderen Fall trennt sich der Übergangs-Komplex wieder in die Ausgangs-Teilchen auf. Die Reaktion ist nicht vollzogen worden. Vielleicht klappt es beim nächsten Zusammenstoß.

Je größer die Aktivierungs-Energie, umso weniger Teilchen haben die notwendige Energie für eine Reaktion (→ BOLTZMANN-Verteilung der Energie).
Im nebenstehenden Diagramm sieht man die Verteilungen der Teilchen mit einer bestimmten Energie nach BOLTZMANN. Betrachtet werden hier beispielhaft Stickstoff-Moleküle.
Die Abszisse gibt die Geschwindigkeit vor, für welche die vorhandenen Teilchen (mit eben genau dieser Geschwindigkeit) abgetragen wurden.
Die Geschwindigkeit und die kinetische Energie sind äquivalente Größen. Je größer die Geschwindigkeit, umso größer ist auch die (kinetische) Energie des Teilchens.



Abhängigkeit der Teilchenzahlen mit einer bestimmten Bewegungs-Geschwindigkeit von der Temperatur
Q: de.wikipedia.org (Kai11)

Nehmen wir nun an, für eine Reaktion bräuchten die Stickstoff-Moleküle die Geschwindigkeit von 1‘000 m/s. Aus der schwarzen Kurve können wir ersehen, dass bei 0 °C (= 273 K) praktisch keine Teilchen mindestens diese Energie haben. Die Reaktion kann bei dieser Temperatur also nicht stattfinden. Bei 250 °C (blaue Kurve) wird dieser Wert wenigstens von einigen – vielleicht auch nur ganz wenigen – Teilchen erreicht. Diese könnten dann auch reagieren. Nach und nach bekommen auch die anderen Teilchen durch normale Stöße mal die notwendige Energie und können sich dann ebenfalls umwandeln. Die Reaktion läuft vergleichsweise langsam.
Ganz anders sieht das bei 1‘000 °C aus. Nun haben alle Teilchen – rechts von der gedachten senkrechten Linie bei 1‘000 m/s – die notwendige Energie. Da werden deutlich mehr effektive Zusammenstöße stattfinden und somit die Reaktion auch deutlich schneller ablaufen.
Die Temperatur-Erhöhung ist eine der typischen Möglichkeiten die Aktivierungs-Energie zu erreichen. Dieser Zusammenhang steckt hinter der RGT-Regel.
Die charakteristische Aktivierungs-Energie einer Reaktion wird durch die Temperatur-Erhöhung selbst nicht verändert, sie liegt immer bei einem bestimmten Wert (bei den angegebene Bedingungen!). In Abhängigkeit von der Temperatur verändert sich nur die Anzahl der Teilchen, die den notwendigen Energie-Wert (eben die Aktivierungs-Energie) überschreiten.

Definition(en): Aktivierungs-Energie
Die Aktivierungs-Energie ist der Energie-Wert, den Reaktionspartner haben müssen, um einen Übergangs-Komplex für eine chemische Reaktion zu bilden.
Die Aktivierungs-Energie ist die Energie-Barriere, die von den Partnern einer chemischen Reaktion überwunden werden muss, um die Reaktion vollziehen zu können.

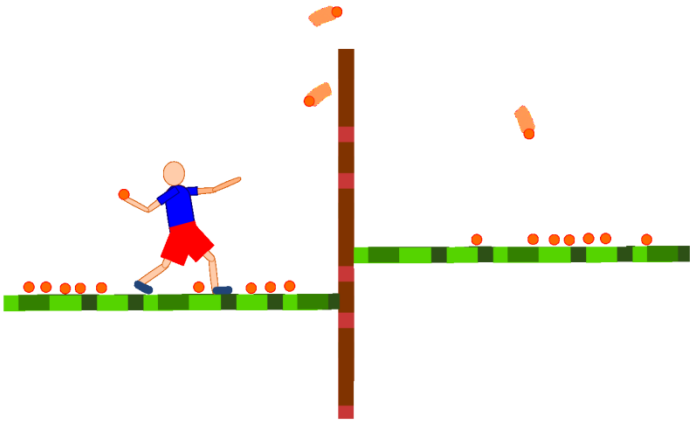
böse Fragen zwischendurch:

Ist die Angabe von Promille im obigen Diagramm nach BOLTZMANN nicht falsch? Wäre da nicht Prozent die eigentlich richtige Angabe? Setzen Sie sich mit dem Problem auseinander!

Die Temperatur-Abhängigkeit der Reaktions-Geschwindigkeit wird auch zu Bestimmung der Aktivierungs-Energie nach ARRHENIUS genutzt. Die Nutzung der ARRHENIUS-Gleichung erläutern wir weiter hinten (→ Berechnung der Aktivierungs-Energie).

Recht intuitiv ist das nebenstehende einfache Modell einer Reaktion. Ein Sportler hat auf seiner Seite einer Mauer ein Reservoir an Wurf-Objekten (Äpfel, Bälle, …). Diese stellen den umzuwandelnden Stoff dar. Befinden sich die Wurf-Objekte auf der anderen Seite der Mauer, dann sind sie in das Reaktions-Produkt umgewandelt (z.B. sind die Äpfel jetzt matsch). Die Höhe der Mauer stellt die Aktivierungs-Energie dar.

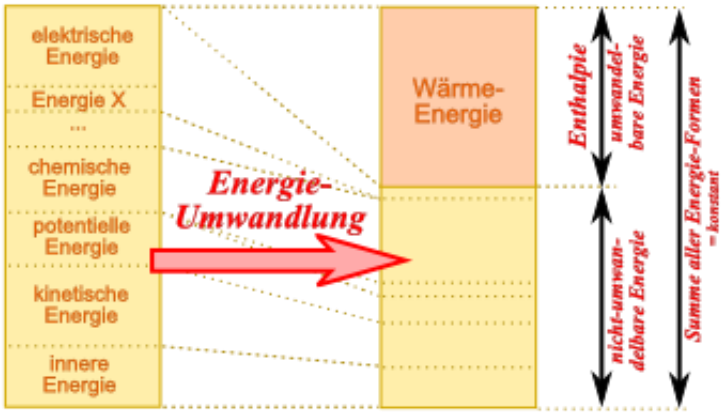
Wenn man davon ausgeht, dass der Werfer sich seine Kräfte gut einteilt, dann wird er mal das eine Wurf-Objekt gleich beim ersten Mal hinüberwerfen, für andere braucht er mehrere Anläufe.



Modell einer einfachen Reaktion

Die Spitze der Mauer ist der Scheide-Punkt (Übergangs-Zustand), über den nur die Objekte mit der notwendigen Bewegungs-Energie kommen. Die schwächer geworfenen Objekte kommen wieder in den Bereich der Ausgangsstoffe zurück.

Die Differenz der Elektronegativität zwischen den Atomen einer neu zu knüpfenden Bindung liefert eine ungefähre annähernde Information über die Größe der Bildungs-Energie (Reaktions-Energie). Je größer die Differenz, umso größer ist auch die frei-werdende Energie. Kleine Elektronegativitäts-Differenzen deuten auf kleine Reaktions-Energien hin. Hierbei kommen sowohl Energie-Aufnahmen (endotherme Reaktionen) als auch Energie-Abgaben (exotherme Reaktionen) in Frage.

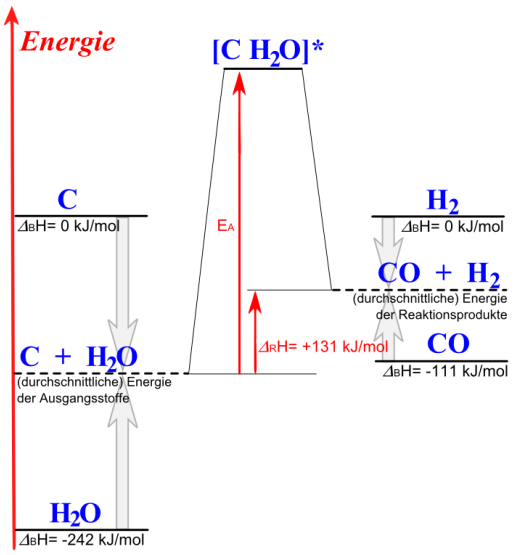


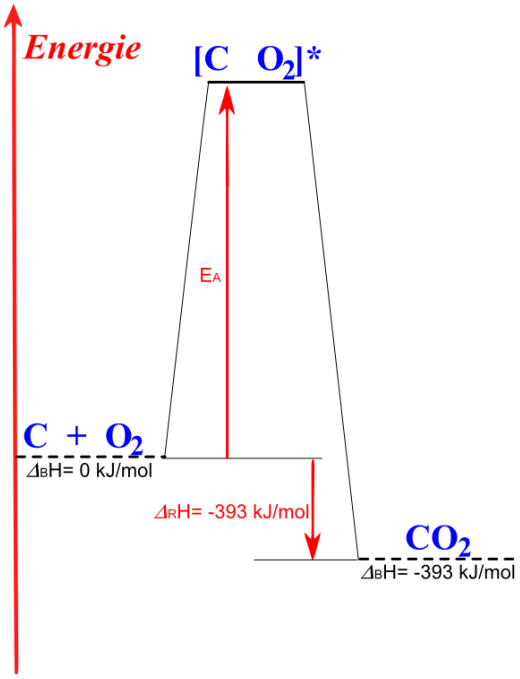
Exkurs: Gibt es ein Perpetuum mobile? (1)

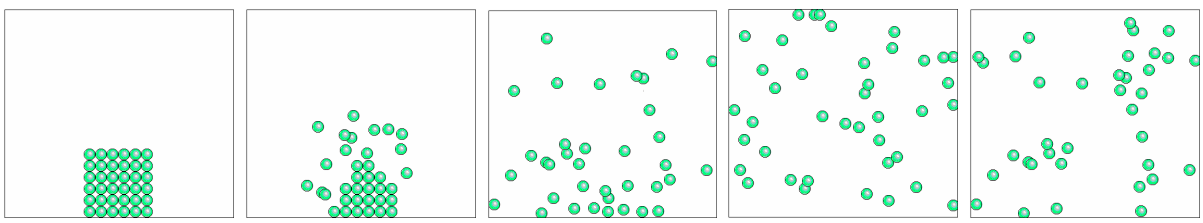
Viele Wissenschaftler und Charlatane haben sich schon auf die Suche begeben, um eine Maschine zu finden / konstruieren / bauen, die ewig läuft. Ein erweitertes Ziel ist es dann auch noch Energie aus diese Maschine abzuzweigen.
Ewig laufende Maschinen ohne weitere Energiezufuhr werden Perpetuum mobile (lat. für "sich ständig Bewegendes") genannt. Die Mehrzahl heißt übrigenz Perpetua mobilia.
Ein Perpetuum mobile wäre vor allem deshalb interessant, weil es einem oder mehreren Hauptsätzen der Thermodynamik wiedersprechen würden. Damit wäre dann zwangsläufig deren Ungültigkeit bewiesen. Z.Z. sind die Hauptsätze nur Erfahrungen, von denen es nach unserem jetzigen Kenntniss-Stand keine Außnahmen gibt. Dem Ersten, der ein Perpetuum mobile präsentieren kann, dem würde sicher eine hohe Anerkennung zuteil werden.
Der Erste Hauptsatz besagt, dass Energie nicht neu entstehen kann, nicht verschwindet und in der Summe (aller Energie-Formen) immer gleich bleibt.
Eine Maschine, die den 1. HS aushebelt, wird Perpetuum mobile der 1. Art genannt.

Erfasst man die Energie-Veränderungen bei einer chemischen Reaktion, dann spricht man von der Reaktions-Energie $\Delta_R U$, wenn während der Reaktion das Volumen konstant gehalten wird. Hält man dagegen den Druck konstant, dann heißt die Energie-Veränderung Reaktions-Enthalpie $\Delta_R H$.
In der Labor-orientierten Praxis und in den meisten Fällen auch in der freien Natur laufen chemische Reaktionen unter konstantem Druck (Athmosphären-Druck) ab, so dass üblicherweise die Reaktions-Enthalpie gemessen wird.

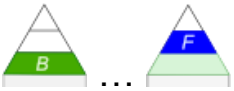
5.2.2. weiterführende Thermodynamik chemischer Reaktionen







5.2.2.x. Ermittlung und Berechnung von Reaktions-Enthalpien



physikalische Grundlagen

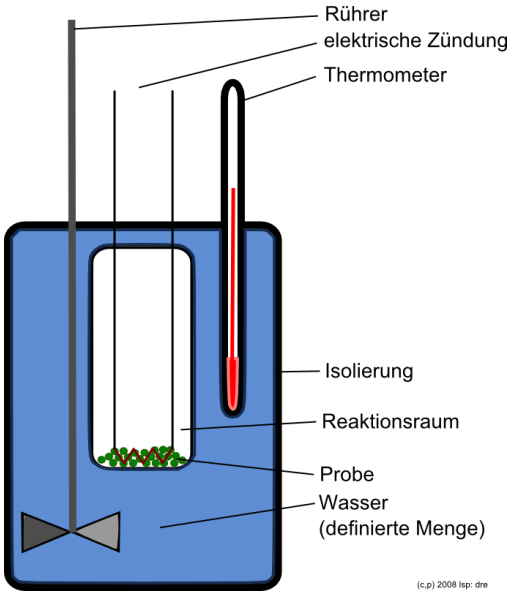
Jeder Stoff kann in unterschiedlicher Menge Wärme auf- und abgeben bzw. speichern. Zum Einen hängt die Wärmenmenge dabei von der Menge des Stoffes ab - genaugenommen von der Masse des Stoffes. Eine große Stoff-Probe kann logischerweise mehr Energie aufnehmen als eine kleine. Zum Anderen spielt die Art des Stoffes eine Rolle. Metalle lassen sich sehr gut erwärmen, kühlen aber auch schnell wieder aus. Öl, Glycerol und Wasser brauchen relativ lange, bis sie eine Wärmemenge aufnehmen, können diese aber auch sehr gut speichern und geben sie nur langsam wieder ab.

Die physikalische Größe, die das Wärme-Aufnahme-Vermögen eines Stoffes charakterisiert ist die spezifische Wärme-Kapazität c. Sie beschreibt die Wärmemenge, die für die Erwärmung von 1 g des Stoff's um 1 K (= 1 grd) notwendig ist. (Der Druck muss dabei konstant bleiben.) Für Wasser beträgt die spezifische Wärme-Kapazität 4,19 J / g * K. Sie ist eine der größten im Bereich der haushalts-üblichen Stoffe. Die Einheit kann auch kJ / kg * K lauten, da dann Nenner und Zähler gleichmäßig erweitert wurden.

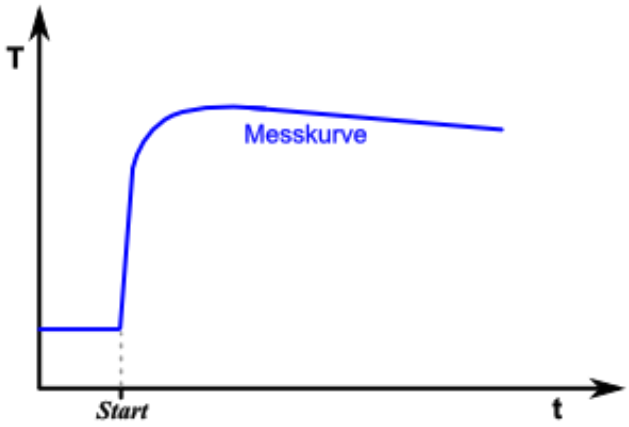
Stoff	**spez. Wärme-Kapazität c [kJ / kg * K]**		
Blei	0,13		
Wolfram	0,13		
Quecksilber	0,14		
Zinn	0,23		
Silber	0,24		
Messing	0,38		
Cupfer	0,39		
Zink	0,39		
Konstantan	0,42		
Eisen	0,45		
Stahl	0,47		
Argon	0,52		
Porzellan	0,73		
Mineralfaserwolle	0,80		
Cohlendioxid	0,85		
Glas	0,86		
Ziegelstein	0,86		
Aluminium	0,90		
Beton	0,90		
Gips / Schamotte	1,00		
Luft (20 °C)	1,01		
Magnesium	1,05		
Natrium	1,23		
Polystyrol	1,40		
Butan	1,66		
Benzen (Benzol)	1,70		
Petroleum	2,00		
Wasser-Dampf (100 °C)	2,08		
Eis (0 °C)	2,09		
Aceton	2,10		
Methanol	2,40		
Ethanol	2,43		
Wasser	4,19		
Helium	5,19		
Wasserstoff	14,32		

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

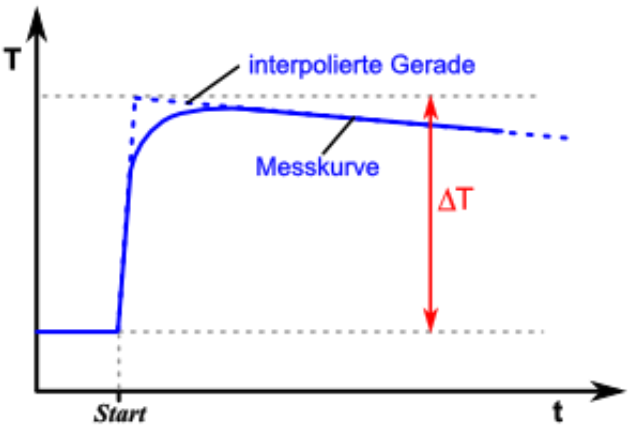
Kalorimetrie



Bei der klassischen Kalorimetrie macht man sich die große Wärme-Kapazität des Wasser's zunutze. In einem geschlossenen Gefäß im Innern lässt man eine Reaktion ablaufen. Um das Reaktions-Gefäß herum ist eine bestimmte Wasser-Menge angeordnet. Sie soll die von der Reaktion gebildete Wärmemenge aufnehmen. Dadurch, dass dies relativ langsam passiert – Wasser ist schließlich ein schlechter Wärme-Leiter – kann man die Temperatur-Veränderungen sehr gut verfolgen. Ein Rührer sorgt für eine gleichmäßige Verteilung der Wärme.
Oft ist die Kalorimetrische Bombe, wie man das Ganze auch nennt, nach außen nochmals Wärme-isoliert. So sollen Wärme-Verluste noch weiter verhindert werden.
Die Reaktion im Innenraum kann z.B. elektrisch gezündet werden.
Da ist vor allem deshalb praktisch, weil man Spannung und Stromstärke einfach messen kann und dann leicht zur elektrischen Arbeit verrechnen kann. Diese muss ja der ermittelten Wärmemenge wieder abgezogen.
Kurz vor, während und nach der Reaktion wird die Temperatur des Wasser-Körper's regelmäßig gemessen. Man benötigt ja die Temperatur-Differenz für die Wärmemengen-Berechnung.
Die Messwerte werden dann zuerst einmal graphisch dargestellt.



Weil jedes Kalorimeter immer auch eine Wärmeabgabe hat und die Wärme im Wasser nur schwach geleitet wird, ergibt sich nie eine exakte, ablesbare Temperatur-Differenz. Die genaue Temperatur-Differenz wird interpoliert: (siehe Abb.)



Die von der Reaktion gebildete Wärmemenge kann man über die spezifische Wärme-Kapazität berechnen:

$$Q = -c_W[H_2O] \cdot m[H_2O] \cdot \Delta T$$

Mit der Masse des Wasser's ist diejenige gemeint, welche die Wärme einer Reaktion / eines Vorgang's aufnimmt bzw. an den Vorgang abgibt. Klassischerweise sind die echten Kalorimeter mit einer festen Masse Wasser bestückt.
Bei unseren Hilfs-Kalorimetern wird die Masse wahrscheinlich jedes Mal neu eingerichtet. Trotzdem ist exaktes Abwiegen hier wichtig für einigermaßen exakte Ergebnisse.

Ist eine Korrektur hinsichtlich der Zündung notwendig, dann ergibt sich:

$Q_{exakt} = Q_{Mess} - W_{Zünd}$ mit z.B.: $W_{Zünd} = W_{elek} = U \cdot I \cdot t_{Zünd}$

Aufgaben:

1. ***Bei der Reaktion von Salzsäure und Natriumhydroxid in einem Kalorimeter wurden die folgenden Messwerte aufgenommen.***

   Umgebungs-Temperatur: 22 °C Luftdruck: 101,3 kPa Versuch-Nr.: 4
   Reaktions-Start nach 1 Minute
   Kalorimeter:
   Wasser-Menge: 350 ml Geräte-Masse: 1,2 kg Baujahr: 1986
   Quecksilber-Termometer Rührer-Geschwindigkeit: 2 Umdrehungen pro min

Zeit [min]	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temperatur [°C]	27,3	29,0	29,1	28,8	28,6	28,4	28,1	27,8	27,6	27,2	26,9

   Ermitteln Sie die Reaktionswärme!
2. ***Kann man mit einem Kalorimeter auch für eine endotherme Reaktion (z.B. notwendige Temperatur 40 °C) die Reaktionswärme ermitteln? Erläutern Sie die notwendigen Veränderungen am Versuchsaufbau oder begründen Sie, warum dies nicht geht!***
3. ***Wie müsste ein Kalorimeter gebaut sein, in dem man Reaktionen mit extremer Hitze-Freisetzung vermessen kann? Begründen Sie die notwendigen Veränderungen!***

Für die Verfolgung von Reaktionen in einem Kalorimeter müssen diese einige Bedingungen erfüllen:

- sie sollten weitgehend vollständig ablaufen
- sie sollten relativ schnell ablaufen
- sie sollten eine ausreichend große Reaktions-Wärme besitzen (praktisch also eine deutliche Temperatur-Veränderung erzeugen)

Somit sind z.B. Veresterungen ausgeschlossen. Sie sind zu langsam, bilden Gleichgewicht deutlich entfernt vom vollständigen Stoff-Umsatz und erzeugen zu geringe Temperatur-Unterschiede.
Für die exakte Berechnung der Reaktions-Wärme muss auch der Geräte-Fehler (Wärme-Verluste / -Abstrahlung) beachtet werden. Diesen Fehler fasst man im C_K-Wert zusammen. Das ist die Wärme-Kapazität des Kalorimeters.

Wärme-Kapazität

Unter der Wärme-Kapazität **C** versteht der Physiker die Wärme(menge), die einem Körper zugeführt werden muss, damit dieser seine Temperatur um 1 K erhöht.

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

Benutzt man nun auch die Grundgleichung der Wärme-Lehre:

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T$$

dann erhält man:

$$C = \frac{c \cdot m \cdot \Delta T}{\Delta T} = c \cdot m$$

Energie-Bilanz des Kalorimeter-Systems

$$Q_1 = Q_2 + C_K$$

$$\underset{\text{vom warmen Wasser abgegeben Wärmemenge}}{m_1 \cdot c \cdot (\vartheta_1 - \vartheta_M)} = \underset{\text{vom kalten Wasser aufgenommene Wärme}}{m_2 \cdot c \cdot (\vartheta_M - \vartheta_2)} + \underset{\text{vom Kalorimeter aufgenommene Wärme}}{C \cdot (\vartheta_M - \vartheta_2)}$$

Definition(en): Wärme-Kapazität
Die Wärme-Kapazität ist die Wärme(menge), die einem Körper / System zugeführt bzw. entnommen werden muss, damit bei diesem die Temperatur um 1 K (= 1 grd) erhöht bzw. verringert wird.

Wärme-Kapazität eines Kaloriemeter's

Die Wärme-Kapazität eines Kalorimeter's ist quasi ein Ausdruck für die Exaktheit eines Kalorimeter's. Bevor man ein Kalorimeter für exakte Messungen benutzt, testet man es erst mit einer bekannten Wärmemenge. Eigenlich sollte man mit dem Kalorimeter genau diese Wärmemenge auch messen. Da es aber zu verzögerten Energie-Übertragungen, Wärme-Verlusten usw. usf. kommen kann, treten Fehler auf. Diese hängen praktisch vollständig von der Arbeitsweise des Nutzers und vom Aufbau des Gerätes ab. Durch die Bestimmung der Wärme-Kapazität erhält man einen Korrektur-Faktor, der dann zum Anpassen der späteren Messwerte genutzt wird.
Zum Bestimmen geht man z.B. so vor:
Nehmen wir an, dass der Reaktion-Raum 100 ml Wasser fassen kann. Dann wird das Kalorimeter mit 50 ml Wasser mit einer Temperatur von 20 °C gefüllt. Die Umgebung und das Gefäß sollten ebenfalls eine Temperatur von 20 °C aufweisen. Nun füllt man z.B. 50 ml heißes Wasser mit einer Temperatur von 60 °C dazu. Nach dem 1. HS sollte die Misch-Temperatur bei exakt 40 °C liegen. Wird diese Temperatur nicht erreicht, was eben typisch ist, dann hat das Gerät selbst ein Teil der Wärme aufgenommen und / oder ist durch die Nutzung (Öffnen / Verschließen) verloren gegangen:

$$Q = C_K \cdot \Delta\vartheta \qquad \text{(Grundgleichung)}$$

$$C_K = \frac{Q}{\Delta\vartheta} \qquad \text{(umgestellt nach der Wärme-Kapazität)}$$

Gebraucht werden für die exakte Berechnung neben der Gesamt-Wasser-Masse **m** auch die beiden Ausgangs-Temperaturen (ϑ_1 und ϑ_2) sowie die gemessene Misch-Temperatur ϑ_M.
Es gilt der Energie-Erhaltungs-Satz für beide Wärme-Energien ($Q_1 + Q_2 = 0$).

Oder anders:

$$Q_1 = -Q_2$$

Zumindestens ist das theoretisch so. Beim Kalorimeter müssen wir aber den Geräte-Fehler mit betrachten. Das Gerät selbst nimmt Wärme auf und gibt einen Teil in die Umgebung ab. Auch der Energie-"Verlust" über den Deckel und die Meß-Sensoren sind mitzubeachten.
Praktisch gilt:

$$Q_1 = -(Q_2 + Q_K)$$

$$c_p \cdot m_1 \cdot \Delta T_1 = c_p \cdot m_2 \cdot \Delta T_2 + C_K \cdot \Delta T_2$$

$$c_p \cdot m_1 \cdot \Delta T_1 - C_K \cdot \Delta T_2 = c_p \cdot m_2 \cdot \Delta T_2$$

$$- C_K \cdot \Delta T_2 = c_p \cdot m_2 \cdot \Delta T_2 - c_p \cdot m_1 \cdot \Delta T_1$$

$$C_K \cdot \Delta T_2 = - c_p \cdot m_2 \cdot \Delta T_2 + c_p \cdot m_1 \cdot \Delta T_1$$

$$C_K = \frac{- c_p \cdot m_2 \cdot \Delta T_2 + c_p \cdot m_1 \cdot \Delta T_1}{\Delta T_2}$$

$$C_K = \frac{- c_p \cdot m_2 \cdot (\vartheta_M - \vartheta_2) + c_p \cdot m_1 \cdot (\vartheta_M - \vartheta_1)}{\vartheta_M - \vartheta_2}$$

$$C_K = \frac{- c_p \cdot m_2 \cdot (\vartheta_M - \vartheta_2) + c_p \cdot m_1 \cdot (\vartheta_M - \vartheta_1)}{\vartheta_M - \vartheta_2}$$

Wenn alles glatt gegangen ist, dann sollte eine Größe der **Kaloriemeter-Kapazität C_K** mit der Einheit J/K herauskommen. Das ist die Wärmemenge, die über das Kaloriemeter "verloren" geht.
Zukünftig können wir dann mit der so bestimmten Kalorimeter-Kapazität (für dieses spezielle Gerät) die Messungen korrigieren:

$$Q_1 = -(c_p \cdot m_2 \cdot \Delta T_2 + C_K \cdot \Delta T_2)$$

$$Q_1 = -(c_p \cdot m_2 + C_K) \cdot \Delta T_2$$

Da der Klammer-Ausdruck für das Gerät unveränderlich ist, kann man diesen Wert als die **Kalorimeter-Konstante $k_{Kal.}$** für das ganz spezielle Gerät berechnen

$$k_{Kal.} = -(c_p \cdot m_2 + C_K)$$

und z.B. auf das Gerät(-Etikett) schreiben. Nun ergibt sich für jede Messung:

$$Q = k_{Kal.} \cdot \Delta T$$

kalorimetrische Messungen mit einfachen (Schul-)Kalorimetern

Einfache Kalorimeter bestehen meist nur aus einem Isolier-Körper und einem eingelassenem Wasser-Gefäß (z.B. ein Becherglas). In dieses wird eine definierte Menge Wasser gefüllt, welches als Wärme-aufnehmendes System fungiert. Die eigentliche Reaktion findet in einem Reagenzglas statt, das in das Wasser getaucht wird.
Trotz des einfaches Aufbau's erreicht man doch ganz gute Werte. Die Reaktionen müssen aber einigermaßen schnell ablaufen, weil sonst die Wärme-Verluste durch die einfache Isolierung zu groß werden. Für sehr schnelle Reaktion (z.B. Neuralisationen muss man sich etwas angepasste Aufbauten ausdenken, um nicht schon einen Teil der Wärme verfliegen zu lassen, bevor man das Gerät vollständig zusammengesetzt hat.

 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

Aufgaben:

1. *Vollziehen Sie die Umstellungs-Schritte für die Ermittlung der Kalorimeter-Konstante (eingerückte Formeln) nach! Notieren Sie – wie in der Mathematik üblich - die Umformungs-Operationen rechts neben den Termen!*
2. *Lässt sich eigentlich auch mit KELVIN-Temperaturen arbeiten? Wie verändern sich dann die Berechnungs-Formeln?*
3. *Berechnen Sie die Wärme-Kapazität eines Kalorimeter's, wenn dieses mit 200 ml Wasser (Kalorimeter-Flüssigkeit) befüllt ist! Die Temperatur im Labor ist auf konstant 25 °C eingestellt und der Luftdruck beträgt 101,325 kPa. Für die Bestimmung wird das Kalorimeter mit exakt 105 ml Wasser befüllt (in den Reaktions-Raum), das exakt eine Temperatur von 58 °C hat. Die Misch-Temperatur wurde mit 35,8 °C bestimmt. (-716,5 J/K)*
4. *Einfache (Schul-)Kalorimeter bestehen aus einem isolierten Innenraum. Dieser wird mit einer speziellen Wasser-Menge gefüllt. Sie soll die Wärme aufnehmen / abgegeben, die dann in einem Reagenz-Glas abläuft, welches in das Wasser eingestellt wird. Da bei solchen Kalorimetern auch die Wasser-Menge veränderlich, ergibt sich eine andere Grund-Gleichung für die Berechnung. Leiten Sie eine (Wasser-)Masse-abhängige Grund-Gleichung für das beschriebene (Schul-)Kalorimeter ab!*
5.
6. *Bei der Verbennung von 1,2 g Marschmellow's in einem Kalorimeter mit 340 ml Wasser als Energie-aufnehmende Masse wird eine Temperatur-Erhöhung von 11,5 grd beobachtet. Berechnen Sie die Verbrennungs-Wärme! (16,312 kJ)*

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Bestimmung des Heizwertes von Kerzenwachs

Materialien / Geräte:
leere Getränke-Dose mit Filz, Woll-Schal od.ä. umwickelt (→ einfaches Kaloriemeter); Teelicht; Stativ mit Halterung für die Getränke-Dose; Digital-Thermometer (Genauigkeit 0,1 K); Waage; Wasser mit Zimmer-Temperatur

Durchführung / Ablauf:
- auswiegen der leeren Getränke-Dose und des Teelichts
- befüllen der Getränke-Dose mit ungefähr 100 ml Wasser und erneutes exaktes Auswiegen
- Teelicht auf Stativ-Fuß stellen und die Getränke-Dose 3m über dem Docht positionieren
- Temperatur des Wassers bestimmen
- wenn die Temperatur des Wasser's konstant ist, dann Teelicht anzünden
- alle 30 s die Temperatur aufnehmen
- wenn die Temperatur in der Getränke-Dose um 10 K gestiegen ist, dann das Teelicht vorsichtig auspusten
- die Aufnahme weiterer Temperatur-Werte erfolgt noch ungefähr 3 min (der Maximal-Wert ist der Endwert)
- Teelicht erneut auswiegen

Berechnungen:
- aus der Temperatur-Erhöhung und der Wasser-Menge die (vom Kaloriemeter) aufgenommene Wärmemenge ermitteln
- aus den Teelicht-Massen die verbrannte Menge an Wachs errechnen
- die erzeugte Wärmemenge zur verbrannten Masse Wachs in Beziehung setzen
- Fehler-Rechnung: laut Tafelwerk Heizwert HW_u [Paraffin] = 41 kJ/g

Verfolgung der Energie-Freisetzung bei einer Reaktion

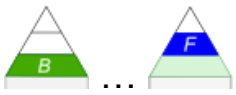
Materialien / Geräte:
einfaches Kaloriemeter; 50 ml Salzsäure 1M; Zink-Stück; Digital-Thermometer (Genauigkeit 0,1 K)

Durchführung / Ablauf:
- Aufbau des Kaloriemeters
- Einfüllen von 50 ml 1M Salzsäure-Lösung in den Reaktions-Raum des Kaloriemeter's
- Temperatur der Lösung bestimmen und dokumentieren
- wenn die Temperatur des Wasser's konstant ist, dann Zink-Stück in die Salzsäure geben
- alle 30 s die Temperatur aufnehmen
- die Aufnahme weiterer Temperatur-Werte erfolgt solange, bis die Temperatur 3 min durch gehend gesunken ist bzw. gleich bleibt

Berechnungen:
- aus der Temperatur-Erhöhung und der Wasser-Menge (Salzsäure) die (vom Kaloriemeter) aufgenommene Wärmemenge ermitteln

Fehlerbetrachtungen:
- Überlegen Sie sich, wieso man bei der genutzten Reaktion keine Berechnung der Enthalpie durchführen kann!

Satz von HESS

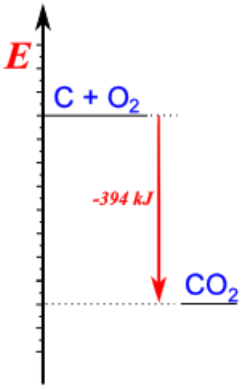


Betrachten wir die vollständige Oxidation / Verbrennung von Cohlenstoff, dann ist die ja auch gleichzeitig die Bildung von Cohlenstoffdioxid. Die Reaktions-Enthalpie ist genauso groß, wie die Verbrennungs-Enthalpie von Cohlenstoff bzw. die Bildungs-Enthalpie von Cohlenstoffdioxid. Wie wir wissen, ist dies eine stark exotherme Reaktion.

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \quad ; \quad \Delta_R H_m^0 = -394 \text{ kJ / mol}$$

TW: $\Delta_V H_m^0$ [C] = - 394 kJ / mol $\qquad$ $\Delta_B H_m^0$ [CO_2] = - 394 kJ / mol

Im Energieniveau-Schema würde das dann so aussehen (s.a. Abb rechts).
Auch andere tabellierte Werte stimmen Werte-mäßig damit überein. Das entspricht voll unserem 1. Hauptsatz der Wärmelehre / Thermodynamik.



Nun kann man aber die Verbrennung auch nur teilweise zu Cohlenstoffmonoxid durchführen:

$$2\,C + O_2 \longrightarrow 2\,CO \quad ; \quad \Delta_R H^0 = -222 \text{ kJ}$$

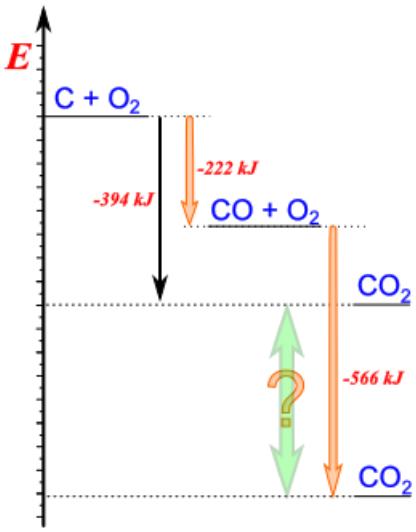
TW: $\Delta_B H_m^0$ [CO] = - 111 kJ / mol

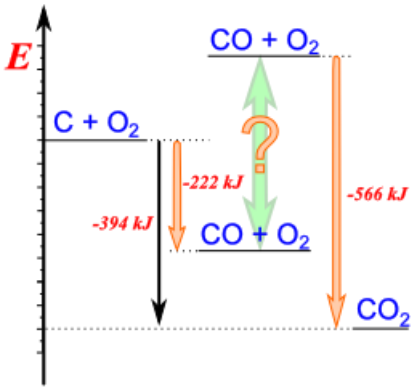
Das gebildete Cohlenstoffmonoxid kann man dann hinterher zu Cohlenstoffdioxid verbrennen:

$$2\,CO + O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 \quad ; \quad \Delta_R H^0 = -566 \text{ kJ}$$

TW: $\Delta_V H_m^0$ [CO]= - 283 kJ / mol $\qquad$ $\Delta_B H_m^0$ [CO_2] = - 394 kJ / mol

Auf diese Weise scheint man doppelt soviel (fast 800 kJ) herauszubekommen (s.a. Abb. rechts).
Allerdings kommen wir in Erklärungs-Not, wenn wir die unterschiedlichen Energie-Niveau's für Cohlenstoffdioxid deuten sollen.





Nimmt man dagegen ein einheitliches Niveau für CO_2 an, dann ergeben sich unterschiedliche Niveau's für die Zwischen-Situation mit dem Cohlenstoffmonoxid (s.a. Abb. links).
Irgendetwas kann hier nicht stimmen. Das könnte unsere Annahme der Energie-Erhaltung sein.

Aber auch die Annahme, dass es für jeden Stoff ein bestimmtes – vergleichbares – Energie-Niveau (bei Standard-Bedingungen gibt, wäre vielleicht zu hinterfragen.
Wenn wir aber genau hinsehen, dann wird der Fehler sichtbar. Natürlich dürfen wir beim zweiten Verbrennungs-Ansatz nicht auch doppelt soviel Cohlenstoff einsetzen – logischerweise ist auch die resultierende Wärmemenge doppelt so groß.
Exakt müssen wir mit folgenden Gleichungen arbeiten, die dann auch direkt mit dem obigen – vollständigen – Verbrennungs-Ansatz vergleichbar sind. Jetzt kommen auch die gleichen Energie-Mengen heraus, was unserem Energie-Erhaltungs-Satz entspricht.

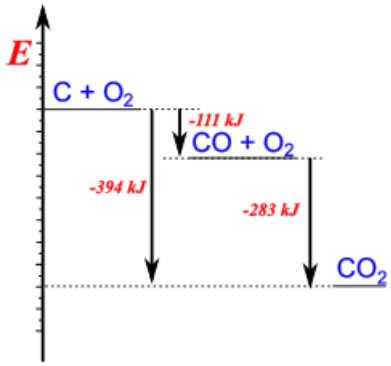
$$C + \tfrac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO \quad ; \quad \Delta_R H_m^0 = -111 \text{ kJ / mol}$$

$$CO + \tfrac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO_2 \quad ; \quad \Delta_R H_m^0 = -283 \text{ kJ / mol}$$

$$\text{---------- }$$

$$-394 \text{ kJ / mol}$$

Unsere Postulate (Energie-Erhaltung und das Vorhandesein bestimmter Energie-Niveau's) wurde hier nicht widerlegt.
Somit ergibt sich eine logische Schlußfolgerung, zu der schon HESS im Jahre 1840 kam. Er stellte fest:



Die Reaktions-Enthalpie einer Reaktion ist unabhängig vom Reaktionsweg. Sie hängt nur vom Ausgangs- und dem End-Zustand des Systems ab.

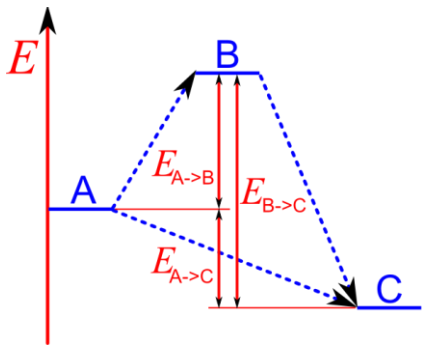
Dieses Prinzip wird auch **HESSscher Wärmesatz** genannt. Grundlage ist der Energie-Erhaltungs-Satz (1.Hauptsatz der Thermodynamik)
Betrachten wir eine einfache Gruppe von Reaktionen der Stoffe A, B und C.

$$A \longrightarrow C$$

und

$$A \longrightarrow B$$

$$B \longrightarrow C$$



Mit anderen Worten Stoff C kann direkt aus A hergestellt werden, oder über eine Kette von Reaktion, die über Stoff B läuft.
Es gilt auf der Basis des Energie-Erhaltungs-Satzes bzw. des Satzes von HESS:

$$\Delta_R E_{A\to C} = \Delta_R E_{A\to B} + \Delta_R E_{B\to C}$$

Die Reaktions-Energie einer Reaktion von Stoff A nach C ist genauso gross, wie die Summe der Reaktions-Energien, wenn die Reaktion über das Zwischenprodukt B laufen.
Für den Fall, dass die gesamte Energie in Form von Wärme aufgenommen oder abgegeben wird (- also keine Arbeit verrichtet wird -) gilt:

$$\Delta_R H_{A\to C} = \Delta_R H_{A\to B} + \Delta_R H_{B\to C}$$

Die Aufnahme bzw. Abgabe von Energie für einen beliebigen (chemischen) Vorgang ist unabhängig von den eingeschlagenen Reaktions-Wegen im Betrag immer gleich. Die Energie der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff ist immer gleich. Dabei ist es egal, in welcher Form die Reaktion abläuft oder in welcher Form die Energie frei wird. Läuft die gleiche Reaktion über

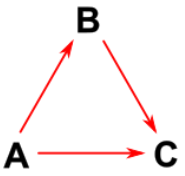
mehrere Zwischen-Schritte ist der Gesamt-Wert am Schluss genau so groß, als wenn die Reaktion direkt abgelaufen wäre.
Für die Oxidation von Wasserstoff kennen wir viele – scheinbar völlig andersartige – Abläufe, und trotzdem ist es immer die Reaktion:

$$2\ H_2 + O_2 \longrightarrow 2\ H_2O \quad ; \quad \Delta_R H = -570\ kJ/mol$$

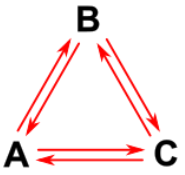
Mal ist es die einfache Knallgas-Probe als Quasi-Nachweis für Wasserstoff. Es kann aber auch das autogene Schweißen oder Brennen von Stahl sein. Die Brennstoff-Zelle basiert – zu mindestens, wenn Wasserstoff als Ausgangsstoff eingesetzt wird, ebenfalls auf der obigen Gleichung. Und ganz im Stillen und bei gerade einmal Körper-Temperatur läuft die Reaktion in unseren Zellen in der Atmungskette ab und liefert die Energie ganz fein portioniert (als ATP) für alle unsere körperlichen und geistigen Aktivitäten.
Wird die Reaktion andersherum betrieben – z.B. bei der Elektrolyse des Wassers, dann wird genau der entgegengesetzte Energie-Betrag gebraucht.

$$2\ H_2O \longrightarrow 2\ H_2 + O_2 \quad ; \quad \Delta_R H = 570\ kJ/mol$$

Häufig wird deshalb beim **Satz von HESS** auch vom **HESsschen Kreislauf-Prozess** gesprochen. Im weitesten Sinne entspricht der oben dargestellte Vorgang mit seinem Alternativ-Weg einem Kreis. Die Reaktionen können hin- und her abgelaufen werden lassen, immer sind die Energie-Beträge der Veränderungen bzw. die Summen der Einzel-Energien von abwegigen Veränderungen gleich groß.
Da beliebig viele Zwischen-Schritte für einen anderen Reaktions-Weg möglich sind, lässt sich der Satz von HESS zum Berechnen beliebiger Bildungs- oder Reaktions-Enthalpien benutzen. Einzige Bedingung ist die exakte stöchiometrische Abbildung. Werden z.B. doppelte Stoffmengen verwendet, dann muss auch die doppelte Enthalpie benutzt werden.
Betrachten wir eine mehrstufige Reaktion zur Bildung von schwefliger Säure:



Satz von HESS
bei gerichteten Reaktionen



Satz von HESS
bei umkehrbaren Reaktionen

	H_2	+	S	+	1½ O_2	⟶	H_2O	+	S	+	O_2	
$\Delta_B H$	0		0		0		-286		0		0	

	H_2O	+	SO_2	⟶	H_2SO_3							
$\Delta_B H$	-286		-297		?							

Für eine allgemeine chemische Reaktion mit den entsprechenden Bildungs-Enthalpien:

	A		+		B		⟶		C		+	D
	$\Delta_B H_m^0$ [A]				$\Delta_B H_m^0$ [B]				$\Delta_B H_m^0$ [C]		$\Delta_B H_m^0$ [D]	

$$\Delta_R H_m^0 = x\ kJ / mol$$

gilt:

$$\Delta_B H_m^0\ [A] + \Delta_B H_m^0\ [B] + \Delta_R H_m^0 = \Delta_B H_m^0\ [C] + \Delta_B H_m^0\ [D]$$

oder:

$$\Delta_R H_m^0 = (\Delta_B H_m^0\ [C] + \Delta_B H_m^0\ [D]) - (\Delta_B H_m^0\ [A] + \Delta_B H_m^0\ [B])$$

Produkte **Edukte**

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Die Reaktions-Enthalpie ist also die Differenz aus der Summe der Bildungs-Enthalpien aller Produkte und der Summe der Bildungs-Enthalpien der Edukte.
Muss man eine von 1 abweichende Stoffmenge beachten, dann lässt dies so ausdrücken:

$$\underset{\Delta_B H_m^0\,[A]}{\mathbf{a}\ A} + \underset{\Delta_B H_m^0\,[B]}{\mathbf{b}\ B} \longrightarrow \underset{\Delta_B H_m^0\,[C]}{\mathbf{c}\ C} + \underset{\Delta_B H_m^0\,[D]}{\mathbf{d}\ D} \quad ; \Delta_R H_m^0 = x\ kJ / mol$$

$$\mathbf{a} \cdot \Delta_B H_m^0\,[A] + \mathbf{b} \cdot \Delta_B H_m^0\,[B] + \Delta_R H^0 = \mathbf{c} \cdot \Delta_B H_m^0\,[C] + \mathbf{d} \cdot \Delta_B H_m^0\,[D]$$

oder:

$$\Delta_R H^0 = (\mathbf{c} \cdot \Delta_B H_m^0\,[C] + \mathbf{d} \cdot \Delta_B H_m^0\,[D]) - (\mathbf{a} \cdot \Delta_B H_m^0\,[A] + \mathbf{b} \cdot \Delta_B H_m^0\,[B])$$

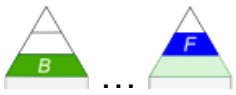
Mit Hilfe der Summen-Formel bekommt man es dann noch etwas allgemeiner und übersichtlicher hin:

$$\Delta_R H^0 = \Sigma\,(\nu \cdot \Delta_B H_m^0\,[Prod]) - \Sigma\,(\nu \cdot \Delta_B H_m^0\,[Eduk])$$

Definition(en): Satz von HESS
Die Enthalpie-Änderung des Gesamt-Prozesses ist genauso groß, wie die Summe der Enthalpie-Änderungen für die Einzel-Schritte.
Die Enthalpie-Änderung eines System's ist unabhängig vom Reaktionsweg. Sie wird nur durch die Differenz der Enthalpie-Zustände nach und vor der Reaktion bestimmt.
Die Reaktions-Enthalpie einer (Gesamt-)Reaktion setzt sich aus der Summe der Reaktions-Enthalpien aller Teilschritte – in die die Gesamt-Reaktion zerlegt werden kann – zusammen.
Der Satz von HESS kann auch als Gesetz der konstanten Wärme-Summen verstanden / bezeichnet werden.

Unter Einbeziehung der Entropie S (Maß für die Unordnung) lässt sich der Satz von HESS auf die GIBBS-Energie (→ die GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung) erweitern.

Anwendung des Satzes von HESS auf die Oxidationen von Cohlenstoff



Bei den Oxidation von Cohlenstoff haben wir ein praktisches Problem. Die vollständige Oxidation:

I $\quad C + O_2 \longrightarrow CO_2 \quad ; \ \Delta_R H_m^0 = -394$ kJ / mol

ist unproblematisch im Kalorimeter durchführbar. Man verwendet einfach einen Überschuß an Sauerstoff. So kann man sich sicher sein, dass aller Cohlenstoff zu Cohlenstoffdioxid umgesetzt wurde. Die ermittelte Verbrennungs-Enthalpie entspricht der Bildungs-Enthalpie von CO_2.
Anders sieht es da bei dem Versuch aus, die teilweise Verbrennung zu Cohlenstoffmonoxid:

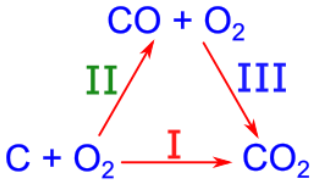
II $\quad C + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO \quad ; \ \Delta_R H_m^0 =$ **?** kJ / mol

kalorimetrisch zu erfassen. Bei einem begrenzten Einsatz von Sauerstoff, der theoretisch genau zur Bildung von CO passen würde, entsteht praktisch immer auch das Nebenprodukt CO_2.
Im Labor könnten wir dessen Anteil ermitteln und dann mit einer angepassten Kalorimeter-Gleichung arbeiten.
Aber einfacher geht die Bestimmung der Bildungs-Enthalpie von CO über den Satz von HESS.
Natürlich bleibt uns letztendlich nichts anderes übrig, als das Ergebnis der Berechnungen auch praktisch zu überprüfen.
Schauen wir uns die Berechnung der Bildungs-Enthalpie für CO einmal genau an:
Neben der Reaktion I ist uns auch die vollständige Oxidation von CO zugänglich:

III $\quad CO + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO_2 \quad ; \ \Delta_R H_m^0 = -283$ kJ / mol

Das Grund-Konstrukt für die HESS-Gleichung wäre also:

$$\Delta_R H[I] = \Delta_R H[II] + \Delta_R H[III]$$



Da wir den Wert für die Reaktion II suchen, stellen wir um:

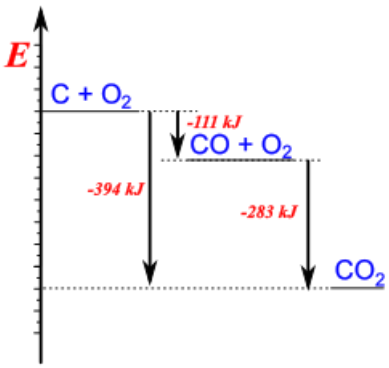
$$\Delta_R H[II] = \Delta_R H[I] - \Delta_R H[III]$$

Die beiden benötigten Reaktions-Enthalpien liegen uns ja schon vor, so dass wir nur noch einsetzen und berechnen müssen:

$$\Delta_R H[II] = -394\ kJ/mol - (-283\ kJ/mol)$$

$$\Delta_R H[II] = -111\ kJ/mol$$

Zur Kontrolle können wir uns auch noch mal die graphische Lösung vergegenwärtigen. Sie zeigt uns ebenfalls die Bildungs-Enthalpie für CO mit -111 kJ/mol.
Aber was passiert, wenn wir die Reaktions-Enthalpien nicht kennen? Dann berechnen wir sie Reaktions-weise einfach aus den Bildungs-Enthalpien:



Für die Reaktion I bedeutet dies:

$$\Delta_R H = \sum \Delta_B H[Produkte] - \sum \Delta_B H[Edukte]$$

$$\Delta_R H[I] = \Delta_B H[CO_2] - (\Delta_B H[C] + \Delta_B H[O_2])$$

(alle Stöchiometrie-Zahlen bzw. Stoffmengen sind 1)

$$\Delta_R H[I] = -394 \frac{kJ}{mol} - (0 \frac{kJ}{mol} + 0 \frac{kJ}{mol})$$

$$\Delta_R H[I] = -394 \frac{kJ}{mol}$$

Entsprechend für Reaktion **III**:

$$\Delta_R H = \Delta_B H[CO_2] - (\Delta_B H[CO] + 0,5 \cdot \Delta_B H[O_2])$$

(Achtung: Stöchiometrie-Zahlen bzw. Stoffmengen beachten)

$$\Delta_R H = \Delta_B H[-394] - (-111 \frac{kJ}{mol} + 0,5 \cdot 0 \frac{kJ}{mol})$$

$$\Delta_R H = -283 \frac{kJ}{mol}$$

Natürlich kann man auch alles in einem Term berechnen. Da geht aber schnell mal die Übersicht verloren:

$$\Delta_R H[II] = (\sum \Delta_B H[Prod.I] - \sum \Delta_B H[Eduk.I]) - (\sum \Delta_B H[Prod.III] - \sum \Delta_B H[Eduk.III])$$

Eine schrittweise Berechnung – wie oben – ist immer zu empfehlen. Auch bei der Fehlersuche wird es einfacher, Probleme zu erkennen.
Sucht man z.B. bei der Reaktion II nur einen Stoff – um z.B. dessen Bildungs-Enthalpie zu berechnen, dann wird die Reaktions-Enthalpie, wie oben, zerlegt:

$$\Delta_R H[II] = \sum \Delta_B H[ProdukteII] - \sum \Delta_B H[EdukteII]$$

Wem das alles zu unübersichtlich ist, der kann sich zuerst mal eine Skizze (Reaktions-Dreieck) machen oder die graphische Lösung zu Kontrolle dagegensetzen.

Aufgaben:

1. *Durch welche Maßnahme könnte man das CO_2, das als Nebenprodukt bei der Bildung von Cohlenstoffmonoxid aus den Elementen entsteht, entfernen und quantitativ erfassen? Erstellen Sie eine Experimentier-Anordnung und stellen Sie die zugehörigen chemischen Gleichungen auf!*
2. *Bei der Verbrennung von 20 g Cohlenstoff im Kalorimeter mit 1,396 kg Wasser als Wärme-Aufnehmer wurde der gesamte Cohlenstoff in Gas umgesetzt und eine Temperatur-Differenz von K gemessen. Das Waschen der Verbrennungs-Gase mit einer Bariumhydroxid-Lösung (320 g) vergrößerte die Masse der Lösung auf 337 g.*
   a) *Berechnen Sie den Massen-Anteil des Cohlenstoff's, der zu CO umgesetzt wurde! (15,35 g ≡ 86,75 %)*
   b) *Berechnen Sie die Bildungs-Enthalpie von CO, die praktisch ermittelt wurde! Geben Sie auch die molare Größe an! ()*
   c) *Vergleichen Sie die praktisch ermittelte Bildungs-Enthalpie von CO mit dem theortischen Wert und berechnen Sie den prozentualen Fehler! ()*
3.

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Heuristik zum Lösen von Aufgaben auf der Basis vom Satz von HESS

Da Aufgaben in der Thermodynamik und hier insbesondere zum Satz von HESS sehr vielgestaltig sein können, kann man zum Lösen kaum einen allgemeingültigen Algorithmus anbieten. Was man aber anbieten kann, ist ein paar Lösungs-Tip's. Man spricht bei solchen Lösungs-Tip's von Heuristiken. Sie beinhalten praktische Lösungs-Hilfen oder -Methoden, mit denen man mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit das Problem lösen kann.

Aufgabe (Beispiel):
Mit Hilfe von glühendem Cupfer-Draht als Katalysator kann man Propanol zu Propanal oxidieren. Berechnen Sie die molare Standard-Reaktionsenthalpie für die Reaktion. Verwenden Sie dazu die die folgenden bekannten Reaktionen:

$C_2H_5CHO + 4\ O_2 \longrightarrow 3\ CO_2 + 3\ H_2O$; $\Delta_R H_m^0 = -1840$ kJ / mol

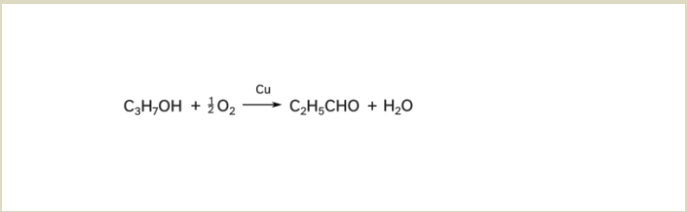
$C_3H_7OH + 4½\ O_2 \longrightarrow 3\ CO_2 + 4\ H_2O$; $\Delta_R H_m^0 = -2017$ kJ / mol

Lösungs-Hilfen:
Aufstellen der Reaktions-Gleichung für die gesuchte Reaktion:
dieser Schritt ist immer zu empfehlen bzw. sogar notwendig, weil desöfteren auch Stöchiometrie-Zahlen beachtet werden müssen

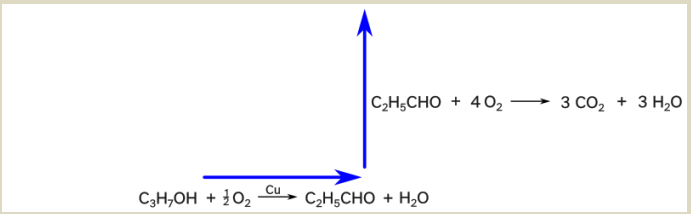
$C_3H_7OH + ½\ O_2 \longrightarrow C_2H_5CHO + H_2O$; $\Delta_R H_m^0 = ???$ / mol

Ableiten / Entwickeln eines "HESS-Dreieck's":

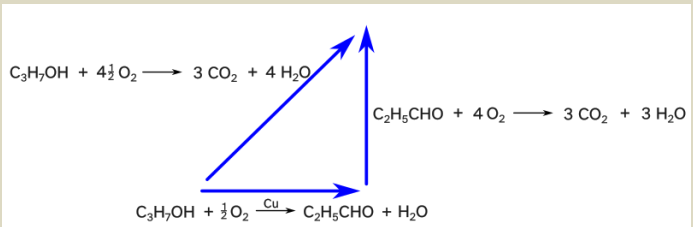
1. zuerst die gesuchte Reaktion notieren



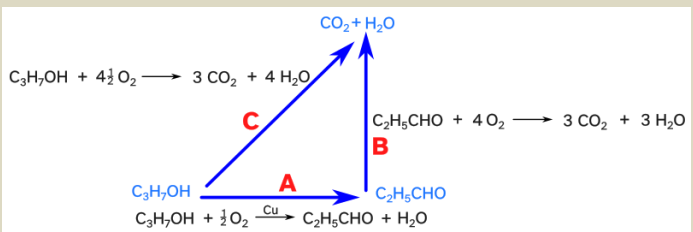
2. nun die gegebenen Reaktionen anordnen (führen sie weg oder hin oder weiter)
die Rk.-Gleichung der Oxidation des Propanal's führt weg



die Rk.-Gleichung der Oxidation des Propanol führt vom Edukt zu den gleichen Produkten wie bei der Oxidation des Propanal's



3. symbolische Benennung der Reaktionen
z.B. wie bei Dreiecken üblich
mit **A**, **B** (für die Katheten) und **C** (für die Hypothenuse)
die bestimmenden Stoffe sind bläulich ergänzt



 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

4. Ableiten der symbolischen Grundgleichung (Satz von HESS): **C = A + B**

Aufstellen die Rechengleichung mit den bekannten Größen:
ges.: **A** also umgestellt: **A = C - B**

$$\Delta_R H_m^0[\boldsymbol{A}] = \Delta_R H_m^0[\boldsymbol{C}] - \Delta_R H_m^0[\boldsymbol{B}]$$

Einsetzen:

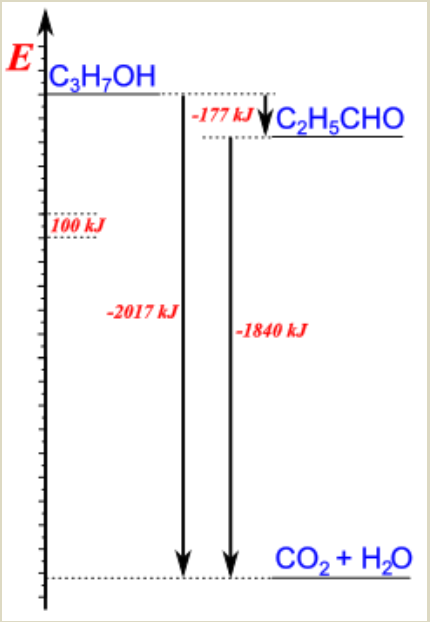
$$\Delta_R H_m^0[\boldsymbol{A}] = -2017\,\frac{kJ}{mol} - \left(-1840\,\frac{kJ}{mol}\right)$$

Ausrechnen:

$$\Delta_R H_m^0[\boldsymbol{A}] = -177\,\frac{kJ}{mol}$$

Formulieren eines Antwortsatzes:

Die molare Standard-Reaktionsenthalpie für die katalytische Oxidation von Propanol zu Propanal beträgt -177 kJ/mol.



graphische Prüfung / Lösung:

Aufstellen eines Energieniveau-Schema mit den Niveau's der Stoffe
z.B. mit grobem Raster für die Energie-Beträge
(eine graphische Lösung ist bei so großen Energie-Beträgen schwierig, für Abschätzungen ist sie aber geeignet)

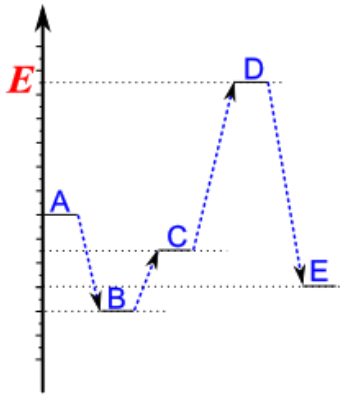
Aufgaben (zur Heuristik):

1. *Berechnen Sie die molare Standard-Bildungsenthalpie für Propanal! (-197 kJ/mol)*
2. *Propanal lässt sich auch zu Propansäure oxidieren. Stellen Sie eine begründete Hypothese auf, wo im gezeigten Energieniveau-Schema die Lage der Propansäure erwartet wird!*

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Aufgaben:

1. *Berechnen Sie die molare Standard-Reaktions-Enthalpie für die Reaktion von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid! (Zielwert: -99 kJ / mol)*
2. *Bei der Herstellung von Branntkalk (CaO) aus Calciumcarbonat wird nebenbei Cohlenstoffdioxid frei. Berechnen Sie die molare Standard-Reaktions-Enthalpie! Überlegen Sie sich, wieso das Calciumoxid (CaO) auch Branntkalk genannt wird! (179 kJ / mol)*
3. *Gegeben sind die folgenden Reaktionen. Zur Vereinfachung gehen wir hier von Ein-Stoff-Reaktionen aus.*



A ⟶ B ; $\Delta_R H$ = -4 kJ/mol

B ⟶ C ; $\Delta_R H$ = 2,5 kJ/mol

C ⟶ D ; $\Delta_R H$ = 7 kJ/mol

D ⟶ E ; $\Delta_R H$ = -8,5 kJ/mol

Berechnen Sie die Reaktions-Enthalpie für die theoretischen Reaktionen:

a) A ⟶ C (**-1,5 kJ/mol**)

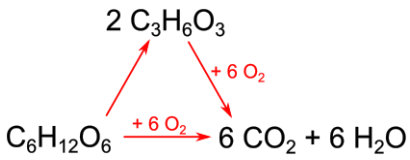
b) A ⟶ D (**5,5 kJ/mol**)

c) A ⟶ E (**-3 kJ/mol**)

d) B ⟶ E (**1 kJ/mol**)

Prüfen Sie, ob Ihre berechneten Werte mit einer graphischen Lösung übereinstimmen!

4. *Ermitteln Sie die molare Lösungs-Enthalpie (Reaktions-Enthalpie) für das Lösen von Natriumchlorid in Wasser! (Die Kennwerte von gelösten / aquatisierten Ionen sind in vielen Tafelwerken in extra Tabellen gesammelt!) (4 kJ / mol)*
5. *Berechnen Sie die Standard-Verbrennungs-Enthalpie von Hexan! Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit einem Meßwert von -2060 kJ/mol prozentual! (-2198 kJ / mol; 6,28 %)*
6. *Nebenstehend finden Sie ein Schema zur Beziehung von Glucose, Milchsäure und den Abbau-Produkten Cohlendioxid und Wasser in der Zell-Atmung, Milchsäure-Gärung sowie einem Abbau der Milchsäure zu CO_2 und H_2O.*



   a) *Prüfen Sie, ob der Satz von HESS auf chemischer und biochemischer Ebene gilt! Begründen Sie Ihre Meinung mit exakten Zahlen / Werten!*
   b) *Bewerten Sie in diesem Zusammenhang auch den praktischen Energie-Gewinn von 2 ATP bei der Milchsäure-Gärung und 36 ATP bei der Zell-atmung! Für die Umwandlung der Milchsäure in Cohlendioxid und Wasser wird i.A. kein Energie-Gewinn bzw. -Bedarf angegeben.*
   c) *Kann das so überhaupt sein? Setzen Sie sich mit dem Sachverhalt auseinander!*
7. *Berechnen Sie die molare Standard-Verbrennungsenthalpie von Glucose aus den molaren Standard-Bildungsenthapien! (-2806 kJ/mol)*

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

8. *Bei der Verbrennung von Benzen (Benzol) wurde eine molare Verbrennungsenthalpie von -3269 kJ*mol^{-1} ermittelt. Berechnen Sie hieraus die molare Standard-Bildungsenthalpie von Benzen! (46 kJ*mol^{-1})*

9. *Die Substanz F kann auf unterschiedlichen Wegen reagieren. Welche Reaktions-Enthalpie ist für die Reaktion I ⟶ J zu erwarten? Geben Sie eine graphische und eine rechnerische Lösung an! (7,5 kJ / mol)*

F ⟶ G ; $\Delta_R H$ = 5 kJ/mol

F ⟶ I ; $\Delta_R H$ = -4 kJ/mol

G ⟶ H ; $\Delta_R H$ = -3 kJ/mol

H ⟶ J ; $\Delta_R H$ = 1,5 kJ/mol

10. *Für einen Labor-Versuch soll die freigesetzte oder benötigte Wärmemenge für die Reaktion von Zink und Cupfer(II)-oxid abgeschätzt werden. Für Dokumentationszwecke soll die molare Größe experimentell ermittelt werden. Bekannt sind die folgenden Reaktionen:*

$2\ CuO \longrightarrow 2\ Cu + O_2$; $\Delta_R H^0$ = 312 kJ

$2\ Zn + O_2 \longrightarrow 2\ ZnO$; $\Delta_R H^0$ = -696 kJ

*Berechnen Sie die molare Reaktionsenthalpie der Redoxreaktion von Zink und Cupfer(II)-oxid! (-192 kJ*mol^{-1})*

11. *Berechnen Sie die molare Standard-Reaktions-Enthalpie für die Oxidation von Methan zu Methanol! Gehen Sie dabei von den bekannten Reaktionen:*

$CH_4 + 2\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2O$; $\Delta_R H^0$ = -889 kJ/mol

$CH_3OH + 1½\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2O$; $\Delta_R H^0$ = -726 kJ/mol

*aus!(-163 kJ*mol^{-1})*

12. *Berechnen Sie die molare Standard-Bildungsenthalpie für das Calciumcyanamid! (-483 kJ*mol^{-1})*

$CaCO_3(s) + 2\ NH_3(g) \longrightarrow CaCN_2(s) + 3\ H_2O(g)$; $\Delta_R H^0$ = 90 kJ/mol

13. *Schwefelkohlenstoff (Cohlenstoff!dioxid) wurde früher zur Reblaus-Bekämpfung in den Weinbergen eingesetzt. Dabei reagierte es mit Wasser unter Bildung von Cohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff. Berechnen Sie die molare Standard-Reaktionsenthalpie für die Reaktion. Benutzen Sie dazu die folgenden bekannten Reaktionen. (44 kJ*mol^{-1})*

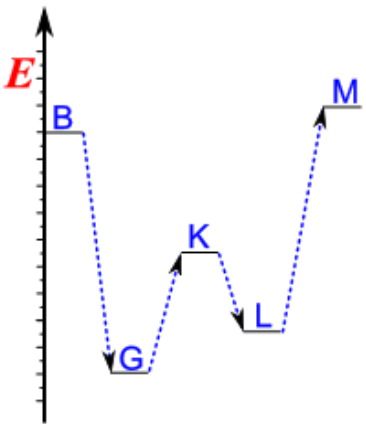
$CS_2 + 3\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\ SO_2$; $\Delta_R H^0$ = -1078 kJ/mol

$H_2S + 1½\ O_2 \longrightarrow SO_2 + H_2O$; $\Delta_R H^0$ = -561 kJ/mol

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Aufgaben für die gehobene Anspruchsebene:

14. Gegeben ist das nebenstehende Reaktions-Schema und die Reaktions-Enthalpie für die Reaktion K ⟶ L *mit -3 kJ/mol. Berechnen oder ermitteln Sie die Reaktions-Enthalpie für die folgenden Reaktionen:*



a) B ⟶ G **(-9 kJ/mol)** (als Kontrolle bzw.
b) B ⟶ K zusätzliche Hilfe)
c) G ⟶ M
d) L ⟶ B

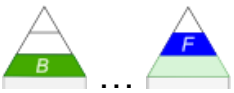
15. Ist es möglich für eine gedachte Reaktion G ⟶ L *eine Reaktions-Enthalpie zu berechnen? Wenn ja, dann zeigen Sie, wie das geht, ansonsten begründen Sie, warum nicht!*

16. Kann man eine Reaktions-Enthalpie für die Reaktion A ⟶ D *berechnen, wenn die folgenden Bedingungen bestehen?*

A ⟶ B ; $\Delta_R H$ = -80 kJ/mol
B ⟶ C ; $\Delta_R H$ = 50 kJ/mol
C ⟶ D ; $\Delta_R H$ = 140 kJ/mol
D ⟶ E ; $\Delta_R H$ = -170 kJ/mol
B ⟶ G ; $\Delta_R H$ = -225 kJ/mol
G ⟶ K ; $\Delta_R H$ = 112,5 kJ/mol
K ⟶ L ; $\Delta_R H$ = -75 kJ/mol
L ⟶ M ; $\Delta_R H$ = 212,5 kJ/mol

Wenn ja, dann berechnen Sie diese, ansonsten begründen Sie, warum dies nicht geht!

Kann eine endotherme Reaktion auch freiwillig ablaufen?



Bisher ließ sich nur eine Aussage darüber machen, ob eine chemische Reaktion Energie aufnehmen muss oder welche abgibt.

Aber läuft eine Reaktion freiwillig ab? Und, wenn es Hin- und Rück-Reaktion gibt, welche läuft dabei freiwillig ab? Oder gibt es da dann keine Richtung.

zwei Prinzipien bestimmen das Reaktions-Verhalten maßgeblich:

Prinzip des Energie-Minimum's
Prinzip der maximalen Unordnung

die Prinzipien für sich stehen immer für einen freiwilligen Verlauf's / einer Reaktion
lommt es bei einer Reaktion sowohl zur Verringerung der inneren Energie, als auch zu einer höheren Unordnung, dann läuft sie immer freiwillig
schwierig wird es, wenn beide Prinzipien gegeneinander wirken, dann stellt sich die Frage, welcher Effekt stärker ist

Für exotherme Reaktionen scheint die Erklärung einfach und plausibel. Wenn die Reaktion einmal begonnen hat – z.B. durch die Zuführung von ausreichend Aktivierungs-Energie – dann reagieren die Stoffe durch. Schließlich wird immer wieder Energie freigesetzt, die dem Rest-Stoff(-Gemisch) genug Energie zum Weiterreagieren liefert. Solche Reaktionen laufen freiwillig ab. Dazu gehören z.B. Oxidationen.
Andere Beispiele sind:

Reaktion von Eisen(-Pulver) mit Schwefel

$$Fe + S \longrightarrow FeS \qquad ; \ \Delta_R H_m^0 = -102 \text{ kJ/mol}$$
exotherm

katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid mit Braunstein:

$$H_2O_2 \xrightarrow{\text{Kat: } MnO_2} H_2O + \tfrac{1}{2} O_2 \uparrow \qquad ; \ \Delta_R H_m^0 = -97 \text{ kJ/mol}$$
exotherm

Reaktion von Natrium mit Chlor

$$2\ Na(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ NaCl(s) \qquad ; \ \Delta_R H_m^0 = -466 \text{ kJ/mol}$$
exotherm

veraltete Alchemisten-Regel
Je größer die Reaktions-Energie, umso heftiger ist die Reaktion bzw. umso größer ist die Affinität der Ausgangsstoffe (zueinander).

Dies stimmt auch mit der alten Regel von BERTHELOT (1827 – 1907) überein. In dieser formulierte er, dass eine exotherme Reaktion immer freiwillig abläuft. Dies impliziert die Gegen-Aussage, dass eben endotherme Reaktionen niemals freiwillig ablaufen.

BERTELOT-Regel: Exotherme Reaktionen verlaufen immer freiwillig.

impliziert fraglichen Schluß:

???: Endotherme Reaktionen verlaufen nur erzwungenermaßen.

Regel stimmt nicht für die verschiedenen Reaktionen einer Säure mit einer Base (Neutralisation):

$$HCl + NaOH \longrightarrow H_2O + NaCl \quad ; \Delta_R H_m^0 = 52\ kJ/mol$$

endotherm

Auch die Reaktion von Zitronensäure mit Natriumcarbonathexahydrat (z.B. auch: Auflösen einer Brause-Tablette) macht ein leicht gekühltes Getränk:

$$C_3H_4OH(COOH)_3 + 3\ Na_2CO_3 * 10\ H_2O \longrightarrow C_3H_4OH(COONa)_3 + 3\ CO_2 + 13\ H_2O;$$

endotherm

Aber auch die folgenden Feststoff-Reaktionen sind endotherme Reaktionen, die bei Zimmer-Temperatur freiwillig ablaufen:

$$Ba(OH)_2 * 8\ H_2O + NH_4SCN \longrightarrow Ba(SCN)_2 + 2\ NH_3 + 10\ H_2O \quad ; \text{endotherm}$$

Barium-octahydroxid; Ammonium-thiocyanat; Barium-thiocyanat

Oder denken wir an die Lösungs-Enthalpie (→ Lösungs-Enthalpien) zurück. Dort haben wir Lösungs-Vorgänge kennen gelernt, die endotherm abliefen und das ganz freiwillig. Die notwendige Energie wurde der Umgebung entzogen. Die Lösung kühlte sich ab.
Ein weiterer Widerspruch tritt bei Kondensationen (Übergang gasförmig nach flüssig) und Erstarrungen (Übergang flüssig nach fest) auf. Diese müssten freiwillig – also spontan – ablaufen:

$$H_2O(g) \longrightarrow H_2O(l) \quad ; \Delta_R H_m^0 = -43\ kJ/mol$$

exotherm

Passiert so aber nicht. Wir wissen aus Erfahrung, dass die Rückreaktion (Verdunstung) freiwillig abläuft, obwohl der Vorgang endotherm ist.

Frage nach der Freiwilligkeit einer chemischen Reaktion

Frage, warum einige Reaktionen bei höheren Temperaturen laufen oder aber andere nicht mehr von statten gehen.
So muss man z.B. für die Reaktion von Cohlenstoff mit Wasser(-Dampf) Temperaturen von rund 750 °C erzeugen.

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2 \quad ; \ \Delta_R H_m^0 = 92 \text{ kJ/mol}$$

Dagegen funktioniert die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff – sonst ja eigentlich ein Muster-Beispiel von Reaktions-Freude (→ Knallgas-Reaktion) – bei über 5800 °C nicht mehr.

Da die Reaktions-Enthalpie praktisch nicht von der Temperatur abhängt, muss der Effekt woanders herkommen (siehe allgemeine Regel unten).
Ein anderes Phänomen ist die scheinbare eindeutige Richtung bestimmter Reaktionen. So lässt sich eine Brause-Tablette in Wasser auflösen.

$$\underset{\text{Natrium-hydrogen-carbonat}}{3\ NaHCO_3} + \underset{\text{Citronen-säure}}{C_6H_8O_7} \longrightarrow \underset{\text{Natrium-citrat}}{Na_3C_6H_5O_7} + 3\ H_2O + 3\ CO_2\uparrow \quad ; \ \Delta_R H_m^0 = 92 \text{ kJ/mol}$$

oder etwas Säure-Base-betonter:

$$3\ NaHCO_3 + C_3H_5O(COOH)_3 \longrightarrow C_3H_5O(COONa)_3 + 3\ H_2O + 3\ CO_2\uparrow$$

Der umgekehrte Vorgang der Rückbildungen ist aber niemals möglich, selbst wenn man das gebildete Cohlenstoffdioxid in einem geschlossenen System behalten würde. (übrigens: Auch ein isoliertes System brächte hier keinen Erfolg.)
Weitere Beispiele für Reaktionen, für die die Regel von BERTHELOT nicht gilt, sind:

$$NH_4NO_3(s) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq) \quad ; \ \Delta_R H_m^0 = 29 \text{ kJ/mol}$$

$$NH_4ClO_4(s) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(aq) + ClO_4^-(aq) \quad ; \ \Delta_R H_m^0 = + \text{ kJ/mol}$$

Die Reaktions-Enthalpie ist praktisch nicht von der Temperatur abhängig.

Aufgaben:

1. *Erklären Sie mit Hilfe eines Energieninveau-Schema's, warum dies so ist! (Wie verändert sich das Schema bei Temperatur-Erhöhung bzw. -Erniedrigung?)*
2. *Berechnen Sie die Reaktions-Enthalpien für die Erstarrung (das Frieren) und die Verdunstung (Sublimation) von Wasser!*
3. *Setzen Sie die Verdunstungs-Enthalpie mit der Kondensations-Enthalpie in Beziehung!*

für die gehobene Anspruchsebene:

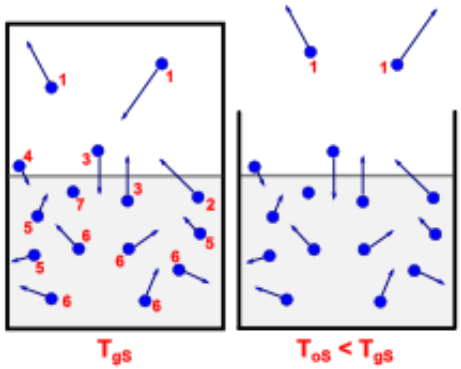
4. *Vergleichen Sie Schmelz- und Verdunstungs- bzw. Siede-Enthalpie miteinander! Erklären Sie, warum sie so unterschiedlich groß sind!*

Auch das Wäsche-Trocken bei niedrigen Temperaturen / … im Wind / Verdunsten von Wasser:

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(g) \quad ; \ \Delta_R H_m^0 = \ kJ/mol$$

widerspricht den Erwartungen lt BERTHELOT. Selbst Eis verdunstet. Die Eis-Kristalle im Gefrierschrank und der Gefrierbrand (an falsch oder überlagerten Frost-Produkten) sind alltäglich beobachtbar.
Schauen wir uns die Vorgänge bei einer Flüssigkeit – wie z.B. eben dem Wasser – etwas genauer an.

In einem (ab-)geschlossenem System bildet sich ein Gleichgewicht zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase aus. Im Gas-Zustand finden wir vorrangig Teilchen (Nr. **1**) mit einer größeren Energie (Geschwindigkeit). Nur mit dieser konnten sie (z.B. Nr. **2**) die zwischenmolekularen Anziehungs-Kräfte in der flüssigen Phase überwinden und die Phase verlassen. Manche Teilchen (**3**) haben genau so viel Energie, dass sie sich im Gleichgewicht von Kondensieren und Verdampfen / Verdunsten befinden. Teilchen (**4**), die in der gasförmigen Phase ihre Energie an andere übertragen haben, fallen in die flüssige Phase zurück. Die meisten Teilchen in der flüssigen Phase (**5** + **6**) haben eine mittlere Energie.



Sie reicht für die Bewegung in Form einer Flüssigkeit, aber nicht für den Gas-Zustand. Einige wenige Teilchen (**7**) haben zeitweilige nur sehr wenig oder keine bewegungs-Energie. Mit dem nächsten Zusammenstoß bekommen sie diese von anderen Teilchen. Im Schnitt bleibt die Energie im abgeschlossenen System konstant.
In einem offenen System können die Teilchen mit der höheren Energie (**1**) den Nahbereich verlassen. Sie werden kaum wieder in die flüssige Phase zurückkehren. Da immer nur die Teilchen mit der hohen Energie austreten und dann "verschwinden", nimmt die mittlere Energie (Geschwindigkeit) immer mehr ab. Zurück bleiben die Teilchen mit einer ungenügenden Energie für den Phasen-Übergang. Die sinkende mittlere Energie (Geschwindigkeit) präsentiert sich uns als sinkende Temperatur. Durch Verdunstung sinkt also die Temperatur des offenen Systems (T_{oS}) im Vergleich zur Temperatur eines abgeschlossenem System's (T_{gS}).

Aufgaben:

1. *Soll Wasser bei 25 °C verdampfen (verdunsten) ist dafür eine Energie von 44 kJ/mol notwendig. Berechnen Sie die Temperatur des Wasser's, wenn aus einem sonst Energie-isolierten Gefäß 10 ml Wasser verdampft sind!*
2. *Durch die Sonnenstrahlung gelangt eine wirksame Energie rund 350 W pro Quadratmeter auf die Erde. Welche Menge Wasser muss verdunstet werden, damit bei:*
   a) einem Tümpel mit einer Wasser-Fläche von 78,5 m^2
   b) einem Laubblatt mit 20 cm^2
   c) einem Baum mit einem Kronen-Durchmesser von 10 m
   die (Oberflächen-)Temperatur konstant bleibt?
3. *Diskutieren Sie, ob man Aufgabe 2c) wirklich berechnen kann!*
4. *Warum fördert Wind eigentlich den Trocknungs-Prozeß von Wäsche?*

Daraus können wir schließen, dass die Regel von BERTHELOT mehr eine Orientierung ist. Später wurde durch BOLTZMANN eine neue – Energie-äquivalente – Größe **die Ordnung** – oder besser **die Unordnung** – erkannt. In der Thermodynamik wird dieses Maß für die Unordnung **Entropie** (→ das Maß für die Unordnung – die Entropie) genannt.

ergänzende Betrachtungen zur Schmelzwärme

Schmelzwärme (exakt: Schmelz-Enthalpie H_{fus}; auch: Schmelz-Energie)
ist die zuzuführende Wärmemenge, die benötigt wird, um einen Stoff vom festen in den flüssigen Zustand zu überführen

spezifische Schmelz-Enthalpie h_{fus}:

$$h_{fus} = \frac{H_{fus}}{m}$$

molare Schmelz-Enthalpie $H_{m,fus}$:

$$H_{m,fus} = \frac{H_{fus}}{n}$$

Schmelz-Enthalpie $\Delta_{fus}H$:

$$\Delta_{fus}H = H_{(l)} - H_{(s)}$$

$$\Delta_{fus}U = U_{(l)} - U_{(s)} \qquad H = U + p \cdot V$$

$$\Delta_{fus}H = \Delta_{fus}U + p \cdot (V_{(l)} - V_{(s)})$$

die **Erstarrungswärme** ist der negative Wert der Schmelzwärme

ergänzende Betrachtungen zur Verdampfungswärme

Verdampfungswärme (exakt: Verdampfungs-Enthalpie H_V; auch: Verdampfungs-Energie Q_V)
ist die zuzuführende Wärmemenge, die benötigt wird, um einen Stoff vom flüssigen in den gasförmigen Zustand zu überführen

spezifische Verdampfungs-Enthalpie h_V:

$$h_V = \frac{H_V}{m}$$

molare Verdampfungs-Enthalpie $H_{m,V}$:

$$H_{m,V} = \frac{H_V}{n}$$

Schmelz-Enthalpie $\Delta_V H$:

$$\Delta_V H = H_{(g)} - H_{(l)}$$

$$\Delta_V U = U_{(g)} - U_{(l)} \qquad H = U + p \cdot V$$

$$\Delta_V H = \Delta_V U + p \cdot (V_{(g)} - V_{(l)})$$

die **Kondensationswärme** $\Delta_K H$ ist der negative Wert der Verdampfungswärme ($\Delta_V H = -\Delta_K H$)

die **Sublimationswärme** ist die Energie, die benötigt wird, um einen Stoff vom festen direkt in den gasförmigen Zustand zu überführen, sie ist die Summe aus Schmelz- und Verdampfungswärme

Aufgaben zu folgendem Schüler-Experiment:

1. *Lesen Sie sich die folgende Experimentier-Anordnung durch!*
2. *Erstellen Sie ein Protokoll bis einschließlich Durchführung! (Kann noch Kladde sein, wird vom Kursleiter abgezeichnet. Muss aber unverändert in die Reinschrift übernommen werden!)*
   In den Vorbetrachtungen gehen Sie darauf ein, wie sich die zentrale Auflöse- und Zersetzungs-Reaktion von Natriumhydrogencarbonat mit Citronensäure u.a. zu Natriumcitrat und Cohlenstoffdioxid thermodynamisch verhält! Analysieren Sie für alle Stoffe Aggregatzustand, Volumen, Masse und Stoffmenge! Berechnen Sie die zu erwartende Reaktions-Enthalpie! Stellen Sie eine passende experimentelle These (am Ende der Vorbetrachtungen) auf!
3. *Führen Sie das Experiment durch!*
4. *Vervollständigen Sie das Protokoll!*

Auflösen einer Brause-Tablette

Materialien / Geräte:
einfaches Kalorimeter (optimal doppelwandiges Glas-Gefäß (Isolier-Becher / -Tasse) mit Styropor-Deckel); Brause-Tabelle, (Digital-)Thermometer (Auflösung möglichst 0,1 K); Trinkwasser (mit Zimmer-Temperatur)

Durchführung / Ablauf:
- optimales Volumen des Trinkwasser's in das Kalorimeter einfüllen
- mit Thermometer beobachten, bis konstante Temperatur vorhanden ist
- Brause-Tablette einwerfen und im Abstand von 15 s Temperatur messen
- Versuch 2 min nachdem sich die Tablette vollständig aufgelöst hat oder sich die Temperatur nur noch gleichmäßig verändert, abbrechen

Berechnungen:
- Reaktions-Enthalpie bestimmen

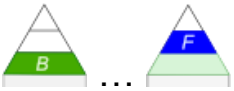
TW+: $\Delta_B H_m^0[C_6H_8O_7]$=-1'544 kJ/mol; $\Delta_B H_m^0[Na_3C_6H_5O_7]$=-1'880 kJ/mol;

Feststoff-Reaktion von Natriumcarbonat mit wasserhaltigem Eisennitrat

Materialien / Geräte:
Eisen(III)-nitratnonhydrat; Natriumcarbonat; Reibschale + Pistill; Filterpapier; Porzellan-Schale (besser –Becher)
alternative Feststoff-Kombination: Bariumhydroxidoktahydrat und Ammoniumnitrat

Durchführung / Ablauf:
- beide Salze separat fein zerreiben
- schnell auf Filterpapier mischen und in ein Porzellan-Gefäß geben
- sofort und im Abstand von 15 s die Temperatur messen
- nach rund 3 min kann man auf 30 s Mess-Abstand wechseln

die Entropie – das Maß für die Unordnung

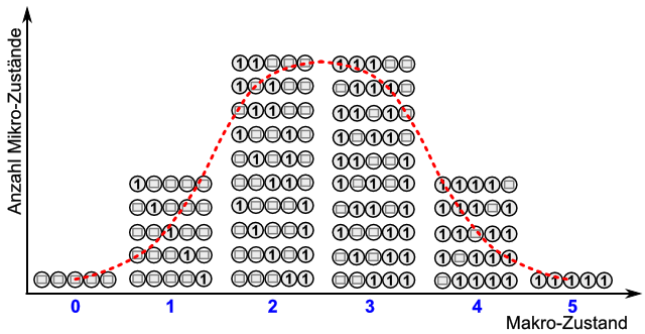


Der Name Entropie leitet sich aus dem griech. ***en*** für "in" bzw. "an" sowie von ***trope*** für "Wendung" ab. Es handelt sich um eine extensive Zustands-Größe, die sich proportional zur Stoffmenge verhält.
Aus der Alltags-Erfahrung wissen wir, dass sich bestimmte Vorgänge nicht wieder rückgängig machen lassen. Rollt z.B. ein rohes Ei von einem Tisch und schlägt auf dem Boden auf, dann wird es in den meisten Fällen zerbrechen und seinen Inhalt freisetzen.
Niemand wir ernsthaft behaupten, er hätte schon mal das Zusammenfließen von Eiklar und Eigelb beobachtet. Daneben müsste auch noch eine heile Kalkschalen aus den vielen Bruchteilen entstehen, das Ei vom Boden auf den Tisch "springen" und an den Ausgangs-Punkt zurückrollen. Nichts davon wird passieren!
Oder nehmen wir das Auflösen einer Brause-Tablette in einem Wasserglas. Wenn die Tablette ins Wasser eintaucht, beginnt sofort eine heftige Blasen-Bildung. Das Wassser trübt sich ein – oft ist es auch noch leicht gefärbt. Am Ende löst sich die Tablette vollständig auf. Auch in diesem Fall ist die Umkehrung nicht denkbar. Selbst, wenn es uns gelingen würde, das Wasser verdunsten zu lassen, die Masse, die übrig bleiben würde, stimmt nicht mit der ursprünglichen Brause-Tablette überein. Auch / Vor allem das gebildete Cohlendioxid lässt sich nicht wieder einfangen.
Beiden Vorgängen ist gemeinsam, dass aus einem strukturierten, geordneten System ein chaotisches, ungeordnetes entsteht. Diese Verlaufs-Richtung scheint irgendwie das Normale zu sein.
Unordnung (kaputtes Ei bzw. aufgelöste Tablette) ist wohl ein sehr stabiler und wahrscheinlich Energie-armer Zustand. Irgendwie müssen Unordnung und Energie miteinander in Verbindung stehen.
Die Beziehung kennt praktisch jeder von sich zuhause (z.B. das eigene Zimmer). Unordnung entsteht praktisch von ganz allein (herumliegende Dinge), da braucht es nicht viel Hilfe. Wenn man dagegen aber wieder Ordnung erzeugen, dann bedarf es einer mehr oder weniger großen Menge an Energie. Das passiert nicht wirklich von allein.
BOLTZMANN (1844 - 1906) – der Begründer der statistischen Thermodynamik – interpretierte die Entropie **S** als Wahrscheinlichkeit der möglichen Mikro-Zustände eines Systems (dem (Makro)-Zustand). Die Mikro-Zustände liegen in den Teilchen selbst oder deren Anordnung / Struktur.
Er schlug die Formel:

$$S = k \cdot \ln W$$

vor. In dieser ist **W** die thermodynamische Wahrscheinlichkeit eines System's und **k** die sogenannte BOLTZMANN-Konstante (auch: k_B) mit:

$$k = \frac{R}{N_A} = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\, J/K$$



Als Modell können wir eine Sammlung von 5 Münzen verwenden. Jede Münze hat ein Bild oder eine Zahl aufgeprägt. Bei jedem Wurf zeigen die Münzen einer der beiden Seiten.
Diese interpretieren wir als (Mikro-)Zustände.

 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

Weiterhin gelten noch nebenstehende Zusammenhänge bezüglich der Entropie.

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

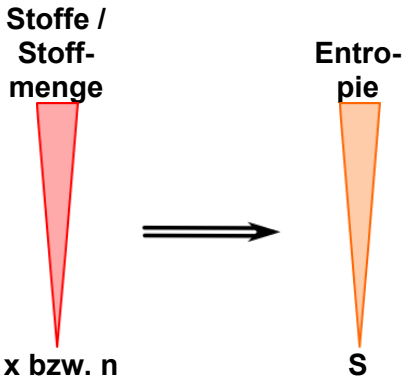
Die während einer Reaktion stattfindende Entropie-Änderung $\Delta_R S$ lässt – ganz äquivalent zu den Enthalpien aus der Differenz der Entropien der Reaktionsprodukte und der Ausgangsstoffe berechnen:

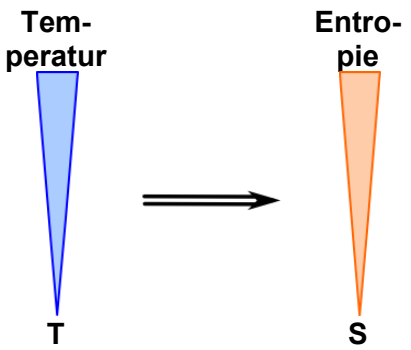
$$\Delta_R S = \sum S\,[Prod] - \sum S\,[Eduk]$$

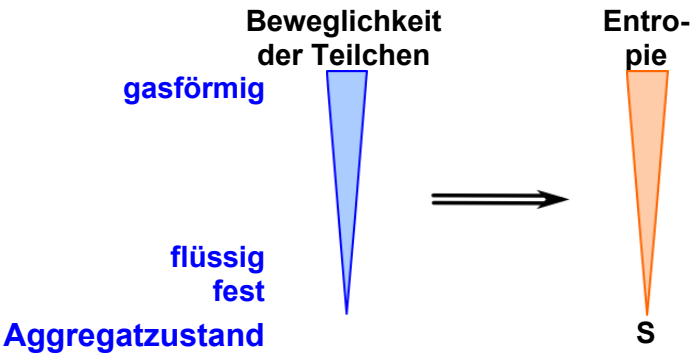
Für die Stoffe sind für Standard-Bedingungen bestimmte Werte als molare Größe tabelliert. Im Gegensatz zur Bildungs-Enthalpie hat jeder Stoff eine Entropie.
Sinkt bei einem Vorgang die Entropie (die Ordnung wird größer), dann sprechen wir von einem **exotrop**en Vorgang. Dagegen steigt bei einem **endotrop**en Vorgang die Entropie (die Ordnung wird geringer).

Abschätzen der Veränderung der Entropie

Schon beim Aufstellen von chemischen Gleichungen erhält man erste Informationen zur Entropie-Änderung. Nehmen die Menge an Teilchen (bzw. Stoffen / Stoffmengen) zu, dann ist eine Zunahme der Entropie anzunehmen.
Das ist auch gut zu erklären. Je weniger Stoffe vorhanden sind, umso weniger System-Zustände sind denkbar. Mit jedem weiteren Stoff sind mehr Zustände vorhanden – die Entropie steigt.
Liegen z.B. Stoffe einzeln vor, dann haben sie weniger Entropie, als wenn sie gemischt sind. Je feiner die Verteilung, umso größer die Entropie.
Auch mit der Temperatur verändert sich die Entropie. Bei einer steigenden Temperatur ist immer eine Zunahme der Entropie zu beobachten. Hier ist die immer mehr steigende Beweglichkeit der Teilchen die entscheidende Ursache. Je beweglicher die Teilchen sind, umso mehr unterschiedliche System-Zustände sind möglich.
Eine weitere Abschätzung zur Entropie ist über die Aggregat-Zustände möglich. Der feste Aggregat-Zustand ist noch durch eine hohe Ordnung – also geringe Entropie - charakterisiert.
Die Teilchen können nur an ihren Gitter-Plätzen hin- und herschwingen. Da sind nicht viele Variations-Möglichkeiten vorhanden. Im flüssigen Zustand nehmen die möglichen System-Zustände schon deutlich zu. Dies ist eben mit einer größeren Entropie (Unordnung) verbunden. Im Gas sind alle Bewegungs-Schranken aufgehoben. Die Entropie ist jetzt am größten.







Physikalische und chemische Prozesse verlaufen immer in die Richtung, in der die Gesamt-Entropie (des stofflichen System's) zunimmt ($\Delta S > 0$).

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Aufgaben:

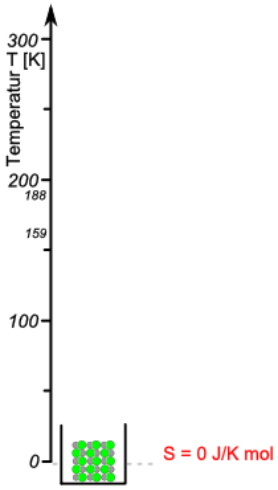
1. ***Vergleichen Sie die Standard-Entropie-Werte aus dem Tabellenbuch für die Stoffe Brom, Iod und Wasser in verschiedenen Aggregatzuständen! (Betrachten Sie die Stoffe für sich und auch im Vergleich zueinander!)***
2. ***Ein Schüler schlägt in einem besonders heißen Sommer vor, einfach in einem geschlossenen Raum den Kühlschrank zu öffnen, um den Raum abzukühlen. Setzen Sie sich mit dem Vorschlag auseinander!***
3. ***Erklären Sie, warum aber Klima-Anlagen (praktisch auch nur Kühlschrank-Systeme) funktionieren!***

In offenen oder geschlossenen Systemen kann die Entropie auch abnehmen ($\Delta S < 0$). Dies ist immer mit einer Wärme- / Energie-Aufnahme aus der Umgebung verbunden.

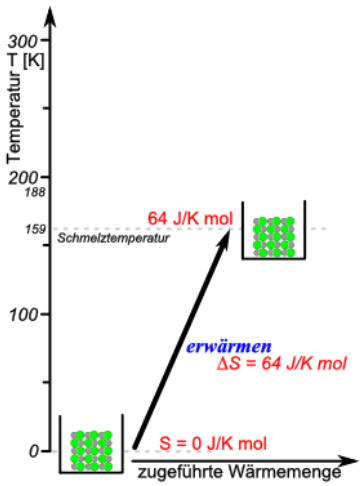
(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Wie ändert sich die Entropie beim Erwärmen eines Stoff's?

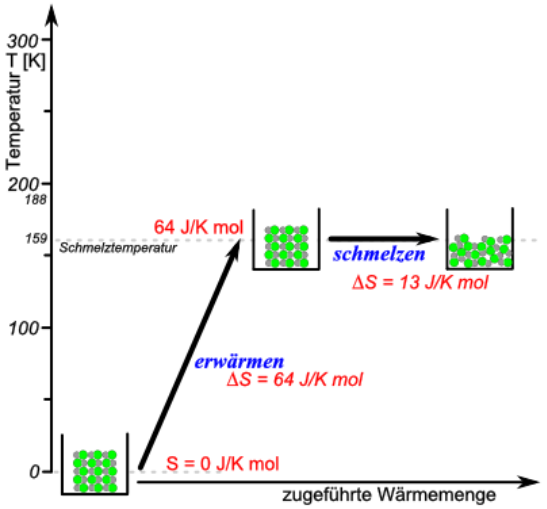




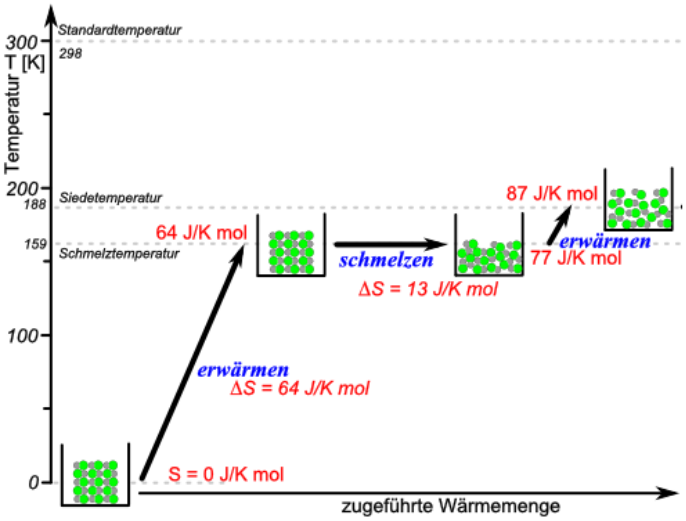
Jeder Stoff hat beim absoluten Null-Punkt der Temperatur (T = 0 K; t = -273°C) eine Entropie von Null (s.a. Abb. links).
Eine steigende Temperatur ist ursächlich mit einer steigenden Bewegungs-Energie der Teilchen verbunden. Da viele Stoff bei so niedrigen Temperaturen noch fest sind, können sich die Teilchen nur an der Gitter-Plätzen bewegen.
Im Fall von Chlorwasserstoff kann man die Temperatur bis knapp unter 159 K (-114 °C) erhöhen. Bis hierhin ist es ein Feststoff. Die erhöhte Beweglichkeit der Teilchen wird als gestiegene Entropie deutlich.



Die Entropie-Änderung (⊿S) lässt sich leicht berechnen. Der positive Wert passt zu unseren Erwartungen einer steigenden Unordnung der Teilchen.
Irgendwann wird bei steigender Wärmezufuhr die Beweglichkeit so groß, dass die Teilchen sich von den Gitter-Plätzen lösen und freier beweglich werden.
Wir sprechen dann vom flüssigen Aggregatzustand.
Eine weitere Energie-Zufuhr läßt den Stoff vollständig schmelzen. Da erst der gesamte Feststoff in eine Flüssigkeit gewandelt werden muss, bevor die Temperatur weiter steigen kann, verbleibt der Stoff auf diesem Energie-Niveau. Was sich aber immer noch ändert, ist die Entropie.



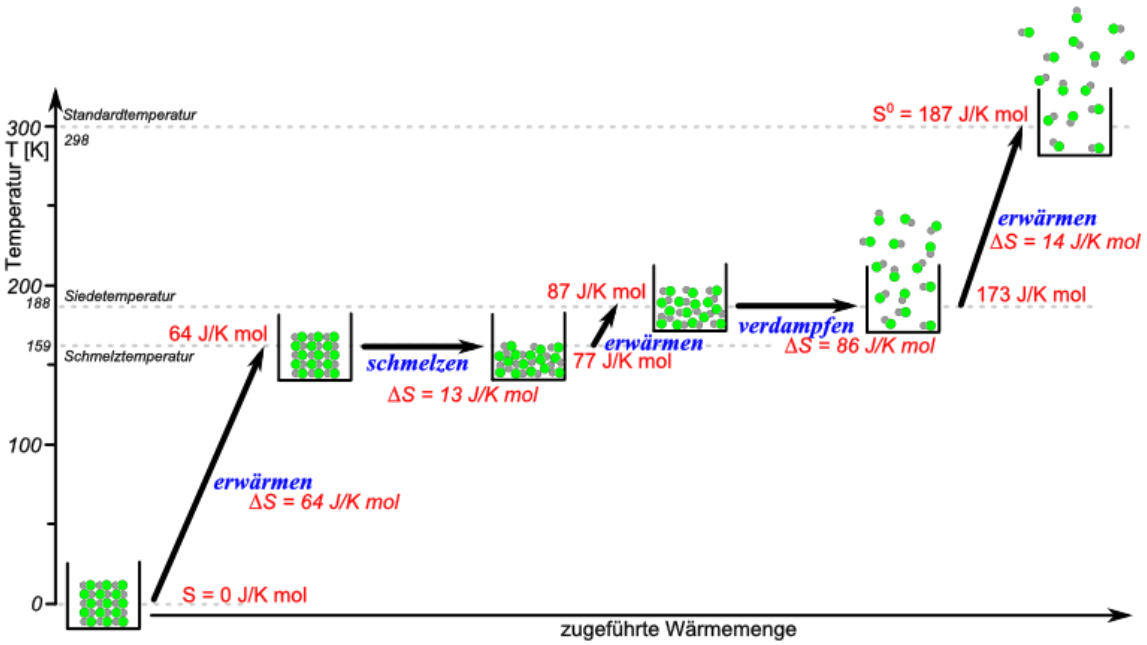
Die frei beweglich Teilchen nehmen anteilmäßig immer mehr zu, bis alle dem flüssigen Zustand entsprechen.
Nun wirkt sich eine zunehmende Energie-Zufuhr wieder auf eine steigende Temperatu aus. Auch die Entropie steigt weiter.
Bei 188 K (-85 °C) ist die Bewegungs-Energie der Teilchen so groß, dass sie sich von anderen im flüssigen Zustand lösen können. Sie nehmen nun den gasförmigen Zustand ein.
Die Temperatur bleibt trotz weiterer Energie-Zufuhr bei der Siede-Temperatur stehen.



Erst wenn alle Teilchen "verdampft" sind, kann die Temperatur wieder weiter steigen.

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Der letzte klar definierte Punkt ist die Standard-Temperatur (25 °C = 298 K). Der jetzt erreichte und klar definierte Entropie-Wert ist die Standard-Entropie.



Nachfolgend kann weiter Energie zugeführt werden. Die Entropie wird weiter steigen. Es kommt aber zu keiner Veränderung des Aggregatzustandes mehr.

Aufgaben:

1. *Notieren Sie sich für ein Schema die drei Aggregatzustände in einem weiten Dreieck! Geben Sie zwischen den Zuständen die Namen der Übergänge (z.B. schmelzen) an und notieren Sie dazu, ob es sich um einen exotropen oder endotropen Vorgang handelt!*
2. *Erstellen Sie jeweils ein passendes Diagramm zu den Mikro- und Makro-Zuständen für ein 4- und 6-Münz-Modell (Es reicht nur K und B oder z.B. 0 und 1 für die Elementar-Zustände zu benutzen!)! Was können Sie daraus für große Münz-Zahlen (→ Teilchen-Zahlen) ableiten?*
3. *Laufen die folgenden Reaktionen unter Entropie-Zu- oder Abnahme ab? Begründen Sie sowohl mit Informationen aus der Reaktions-Gleichung als auch mit genauen berechneten Werten!*

   a) $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ HCl(g)$
   b) $P_4(s) + 6\ H_2(g) \longrightarrow 4\ PH_3(g)$ (Monophosphan-Bildung)
   c) Ammoniumnitrat reagiert zu Distickstoffoxid und Wasser(-Dampf)

4. *Wieso funktionieren Klima-Geräte im Vergleich zum geöffneten Kühlschrank in einem Raum, um diesen abzukühlen? Recherchieren Sie und erstellen Sie eine Erklärung!*
5. *Vergleichen Sie das Entropie-Diagramm (für die Aggegatzustände) mit einem passenden Enthalpie-Diagramm! Interpretieren Sie beide Diagramme im Verbund!*

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Definition(en): Entropie
Entropie ist die physikalische (thermodynamische) Größe, die für einen beobachteten Makro-Zustand Aussagen über die möglichen Mikro-Zustände macht.
Die Entropie ist das Maß für die Unordnung.

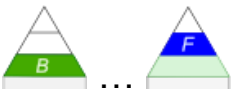
Die **Information** ist das Gegenstück zur Entropie. Je geordneter ein System ist, umso mehr Information enthält es. Auch hier kann man sich das Münz-Modell zur Erklärung heranziehen: Die häufigen Mikro-Zustände mit ein, zwei umgedrehten Münzen sind sehr wahrscheinlich. Dass sie auftreten, ist mit wenig Information verbunden. Liegt aber eine Situation mit jeweils gleichen Münz-Symbolen vor, dann ist dies schon etwas Besonderes. Diese Mikro-Zustände sind selten und haben also einen hohen Informations-Gehalt (= kleine Entropie ≡ große Ordnung).

Aufgaben für die gehobene Anspruchsebene:

1. *Recherchieren Sie, inwieweit die Gravitation eine Gegenkraft zur postulierten Tendenz der Entropie-Erhöhung im Weltall ist!*
2. *Überlegen Sie sich allgemeine Aussagen (ähnlich wie bei der Entropie) zum Abschätzen der Veränderung der Information während eines Vorgang's!*
3. *Wenn die Entropie einem Maximum zustrebt, dann müsste doch die Information minimal werden. Heißt das nun, dass die Intelligenz immer mehr abnimmt? Und wenn es immer mehr Menschen auf der Erde gibt, nimmt die Intelligenz des Einzelnen schon deshalb immer weiter ab? Setzen Sie sich mit den Aussagen / Fragen auseinander!*

Definition(en): Information
Information ist eine der Entropie entgegengesetzte physikalische / thermodynamische Größe.
Information ist Unwissenheit beim Empfänger.
Information ist das Wissen, welches von einem Sender zu einem Empfänger über einen oder mehrere Kanäle transportiert wird.
Information ist derjenige Anteil einer Nachricht, der für den Empfänger einen Wert hat.
Information ist der Kontext-bezogene Bedutungsgehalt einer Aussage, Beschreibung, Anweisung, Mitteilung oder Nachricht.
Information ist der erfolgreiche Transfer von Wissen an einen Rezipienten / Empfänger / Nutznießer.
Information ist Wissen in Aktion. KUHLEN

die GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung



Verbindung von thermodynamischen Größen, die den Ablauf einer chemischen Reaktion charakterisieren.
verknüpft die energetischen Anteile Enthalpie und Entropie mit der Temperatur
macht Aussage, ob eine Reaktion (unter bestimmten Bedingungen) (freiwillig) abläuft

Maß ist die Freie Enthalpie G oder GIBBS-Energie
Etwas populär gesprochen ist die Freie Enthalpie ein Maß für die Arbeits-Fähigkeit eines System's. Sie nimmt i.A. mit steigender Entropie (Unordnung) ab.

$$\Delta G = n \cdot F \cdot \Delta E$$

G ... freie Enthalpie
n ... Gesamt-Enthalpie
F ... Temperatur

nach GIBBS kann nur ein (bestimmter) Teil der Reaktions-Wärme in Arbeit (→ ΔG) umgesetzt werden. Der andere Teil verbleibt in der Struktur (→ T*ΔS:

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S$$

Enthalpie	=	**für Arbeit verfügbare Energie**	+	**in der Struktur gebundene Energie**

G ... freie Enthalpie
H ... Gesamt-Enthalpie
T ... Temperatur
S ... Entropie

Mit der in der Struktur gebundenen Energie können wir Chemiker erst einmal nichts anfangen. Uns interessiert der Teil der Energie, den wir nutzen können – also die Freie Enthalpie G:

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

für Arbeit verfügbare Energie	=	**(Gesamt-) Enthalpie**	-	**in der Struktur gebundene Energie**

G ... freie Enthalpie
H ... Gesamt-Enthalpie
T ... Temperatur
S ... Entropie

Interpretation als der Teil der Enthalpie / Energie, die bei der Reaktion wirklich umgesetzt werden kann, der also nicht in der Struktur verbleibt
Ziel des Systems ist und bleibt ein möglichst geringer Gesamt-Energie-Zustand (Energie-Tal)

Ist die Freie Enthalpie kleiner Null, dann läuft die chemische Reaktion freiwillig ab. Wir nennen sie dann exergon. Dagegen verlaufen endergone Reaktionen nicht freiwillig. Sie sind durch eine Freie Enthalpie größer als Null gekennzeichnet.
Als Stellschraube eignet sich die Temperatur.

Die Änderung der Gesamt-Entropie eines Reaktions-System's ist immer umgekehrt proportional zur Änderung der freien Enthalpie.

	$\Delta_R H < 0$ **exotherm**	$\Delta_R H > 0$ **endotherm**
exotrop $\Delta_R S < 0$ **Entropie-Abnahme** **(Zunahme der Ordnung)**	$\Delta_R G < 0$ **exergon** **nur begrenzt freiwillig** steigende Temp. behindert Reaktion Rück-Reaktion erzwingbar	$\Delta_R G > 0$ **endergon** **nie freiwillig** steigende Temp. behindert Reaktion Rückreaktion gefördert
endotrop $\Delta_R S > 0$ **Entropie-Zunahme** **(Abnahme der Ordnung)**	$\Delta_R G < 0$ **exergon** **immer freiwillig** steigende Temp. fördert Reaktion Rückreaktion behindert	$\Delta_R G > 0$ **endergon** **erzwingbar** steigende Temp. fördert Reaktion Rückreaktion begrenzt freiwillig

Definition(en): freie Energie (HELMHOLTZ-Energie / HELMHOLTZ-Potential)
Die freie oder HELMHOLTZ-Energie F od. A ist der Teil der inneren Energie, der zur Leistung von Arbeit (durch das System) verfügbar ist. (Für die Chemie wird lt. IUPAC das Formelzeichen A empfohlen, die Physik nutzt lt. IUPAP weiterhin F.)
Die freie Energie ist der Teil der Energie, die bei Energie-Umwandlungen in eine andere Form umgewandelt werden kann.
Die freie Energie ist die Energie, die man benötigt, um einen Körper zu erschaffen, der mit seiner Umgebung im thermodynamischen Gleichgewicht steht.

Definition(en): freie Enthalpie (GIBBS-Energie, GIBBS-Potential)
Die freie Enthalpie ist die Energie, die maximal in Arbeit (ohne Volumen-Arbeit) umgewandelt werden kann.
Die freie Enthalpie kann als das chemisch nutzbare Potential eines System's betrachtet werden.
Die freie Enthalpie ist die thermodynamische Größe, die angibt, ob eine Reaktion (spontan) freiwillig abläuft oder nicht.
Die freie Enthalpie ist das Maß für die Triebkraft einer chemischen Reaktion.

Ein bisschen salopp gesagt, ist die freie Energie der brauchbare Anteil an Energie, der bei einem Prozess anfällt. Der Rest steckt entweder im System selbst fest oder wird als Wärme abgegeben.

Definition(en): exergonische Reaktion
Nimmt im Laufe einer Reaktion die freie Enthalpie ab, dann heißt die Reaktion exergonisch. Exergonische Reaktionen laufen freiwillig ab.
Eine exergonische Reaktion ist durch die Abnahme der freien Enthalpie gekennzeichnet. Sie können Arbeit leisten bzw. Energie abgeben.

Definition(en): endergonische Reaktion
Nimmt im Laufe einer Reaktion die freie Enthalpie zu, dann heißt die Reaktion endergonisch. Endergonische Reaktionen müssen (durch Arbeit / Energie-Zufuhr) erzwungen werden.
Eine endergonische Reaktion ist durch die Zunahme der freien Enthalpie gekennzeichnet.

Aus der klassischen Physik wissen wir noch, dass alle Systeme den Zustand minimaler Energie anstreben. Dies ist aber nur die halbe Wahrheit. In die exakten Betrachtungen müssen wir auch die Unordnung mit einbeziehen. Systeme streben nämlich den Zustand minimaler Energie **und** maximaler Unordnung an. Dies wird auch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$F = E - T \cdot S$$

für Arbeit verfügbare (freie) Energie	=	**(Gesamt-) Energie**	-	**in der Struktur gebundene Energie**

F ... freie Energie
H ... Gesamt-Energie
T ... Temperatur
S ... Entropie

Die gemeinsame Betrachtung von struktureller und freier Energie ist nun auch für die Bewertung der Freiwilligkeit von Reaktionen notwendig.

Video's:
https://av.tib.eu/media/15667 (SciFox)

Ein System befindet sich im (thermodynamischen) Gleichgewicht, wenn sich die freie Energie G im Minimum befindet.

$$G = U - T \cdot S$$

für Arbeit verfügbare (freie) Enthalpie	=	**innere Energie**	-	**in der Struktur gebundene Energie**

F ... freie Energie
H ... Gesamt-Energie
T ... Temperatur
S ... Entropie

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

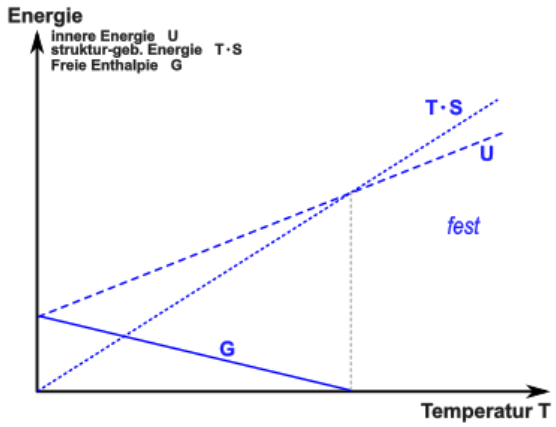
Temperatur-Abhängigkeit der freien Enthalpie, der inneren Energie und des Entropie-Ausdruck's für die Aggregatzustände

hier imaginärer Stoff betrachtet, der bei allen Temperaturen existieren kann

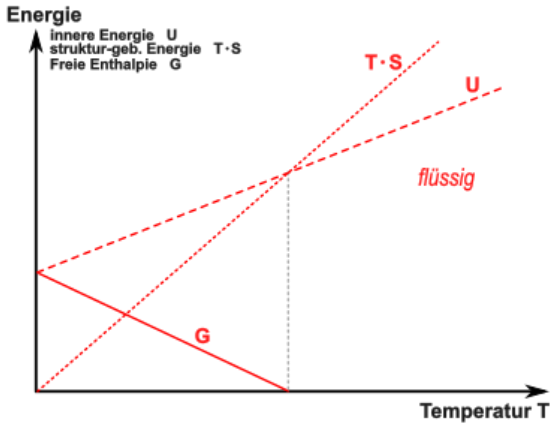
hier nur fester und flüssiger Zustand betrachtet

Modell-haft ist hier nur eine Veränderung der Temperatur zulässig
es gilt also G = G(T)

bei der T = 0 K ist auch der Ausdruck T * S (struktur-gebundene Energie) gleich 0

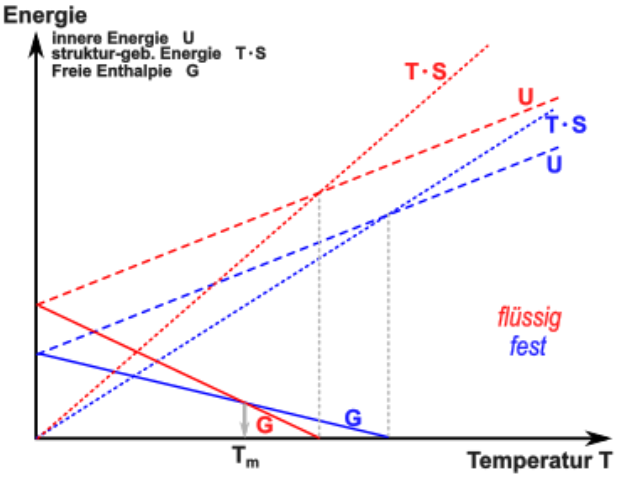


Vergleicht man z.B. den Ausdruck T * S für den festen und den flüssigen Zustand, dann ist der für den flüssigen Zustand immer größer, da ja auch die Unordnung (größere Entropie) in der Flüssigkeit deutlich größer ist als im Feststoff.
Auch die innere Energie ist in der Flüssigkeit größer. Das kommt zum einen durch die höhere kinetische Energie (schnellere Bewegung) und zum anderen durch freie Bindungs- und Haftungs-Möglichkeiten bedingt.



Es gibt immer eine Temperatur – die Schmelz-Temperatur (hier Tm), bei der die freie Energie ($G_{flüssig}$) kleiner ist als die freie Energie der festen Phase (G_{fest}). Das bedeutet, dass Stoffe schmelzen bzw. gefrieren (erstarren), weil die die freie Energie der jeweiligen Phase im Vergleich zur anderen Phase kleiner ist.

Für den Übergang von flüssig zu gasförmig gelten die obigen Betrachtungen analog.



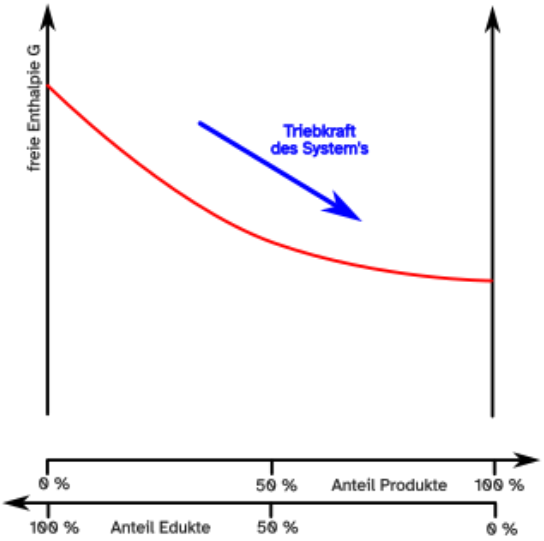
Aufgaben:

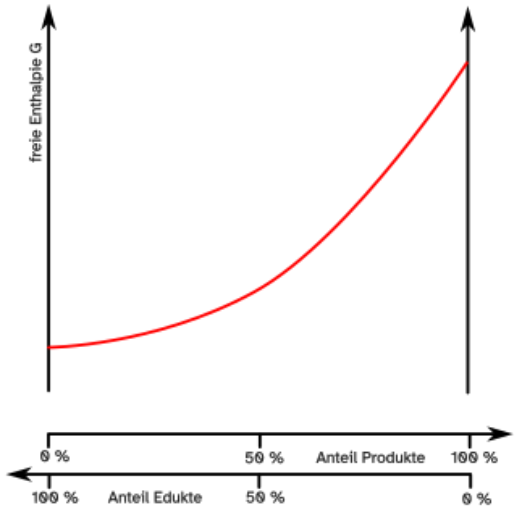
1.

2. Überlegen Sie sich, wie das letzte Diagramm mit Einbeziehung des gasförmigen Zustand's aussehen müsste! Erläutern Sie Ihre Überlegungen und Skizzieren Sie ein passendes Diagramm!

Konzentrations-Abhängigkeit der freien Enthalpie; Abhängigkeit von der System-Zusammensetzung

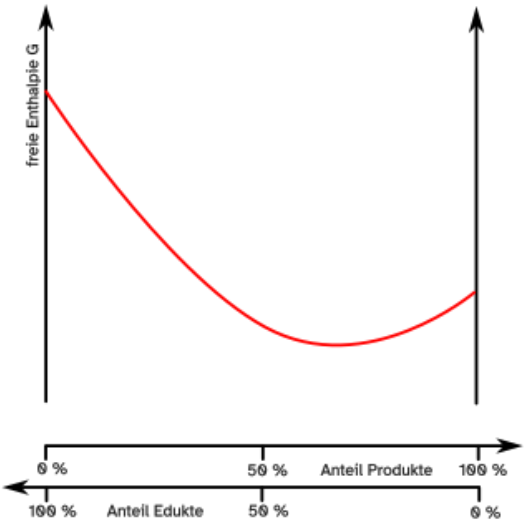
Bei einem vollständigen Stoff-Umsatz nimmt die freie Enthalpie G immer weiter ab, bis sie ihr Minimum in den Produkten erreicht hat.
Solange noch Edukte vorhanden sind, solange besteht ein chemisches Potential zur Reaktion.
Bildlich kann man sich die Tendenz des System's als Ball auf dem Graphen vorstellen. Dieser rollt bis zum Endpunkt (100% Produkte) und bleibt dort.





Würde die freie Enthalpie G mit zunehmendem Anteil von Produkten steigen, dann erfolgt keine Reaktion.
Bei einer möglichen Rück-Reaktion würde diese vollständig ablaufen und am Ende nur Edukte vorliegen.

Bei einem unvollständigen Stoff-Umsatz strebt die freie Enthalpie G einem Minimum zu, dass durch eine spezielle Zusammensetzung des chemischen System's charakterisiert ist.
Hier würde der "G-Ball" im Minimum des Graphen hängen bleiben.



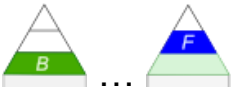
 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

Aufgaben:

1. ***Stellen Sie eine begründete Hypothese auf der Basis des letzten Diagramm's auf, die eine Aussage zur Lage des chemischen System's / Stärke von Hin- und Rück-Reaktion macht!***
2. ***Gegeben ist ein chemisches System (A $\rightleftharpoons$ B) mit einer Hinreaktion, die eine freie Enthalpie von 20 kJ/mol hat und einer Rückreaktion mit G = 4,5 kJ/mol. Erstellen Sie mit einer Hypothese auch ein passendes Diagramm, dass die freie Enthalpie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des System's zeigt!***
3. ***Skizzieren Sie ein Diagramm, dass den umgekehrten Fall zu Aufgabe 1 zeigt! Erläutern Sie das Diagramm!***

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

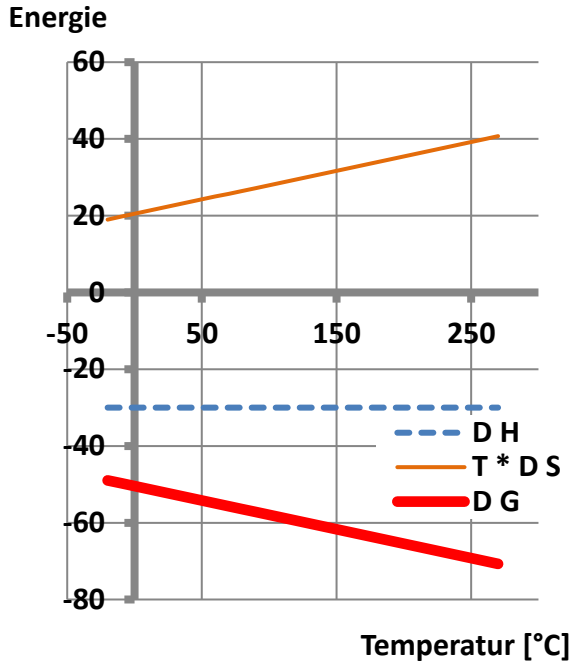
Freie Enthalpie oder Welche Reaktionen laufen nun wann freiwillig?



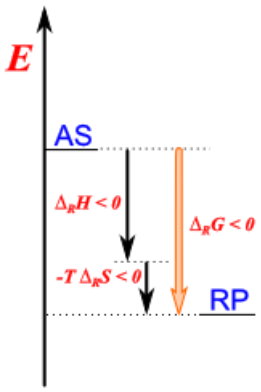
exotherme Reaktionen mit Entropie-Zunahme (ΔH < 0 ↓; ΔS > 0 ↑)

exotherm + endotrop

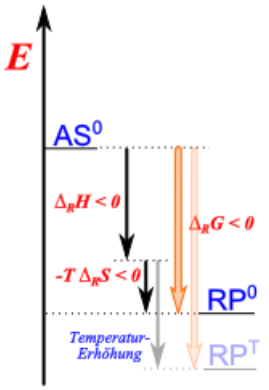
Bei solchen Reaktionen sind alle Verlaufs-Parameter optimal. Die Energie-Abgabe ermöglicht einen niedrigeren Energie-Zustand für die Produkte. Auch die Entropie-Änderung verläuft den "natürlichen" Weg.
Typische Reaktionen sind Oxidationen (Verbrennungen, …) von organischen Stoffen.
Bei der nebenstehend betrachteten Modell-Reaktion liegt die Freie Enthalpie über den gesamten betrachteten Temperatur-Bereich von -50 bis 350 °C (rund 220 – 620 K) unter Null. Damit läuft hier die Reaktion **immer freiwillig**.
In einem Diagramm, in dem die Änderung der Freien Enthalpie (Graph: D G ≡ ΔG) gegen die Temperatur aufgetragen ist, sieht man sehr schön, dass die Freie Enthalpie immer unter Null liegt.
Betrachtet man die Verhältnisse im Energieniveau-Schema, dann ergibt sich das folgende Bild:



(D H ≡ ΔH; T*D S ≡ T*ΔS
Modell-Werte:
$\Delta_R H$ = -30 kJ/mol; ΔS = 75 J/mol K



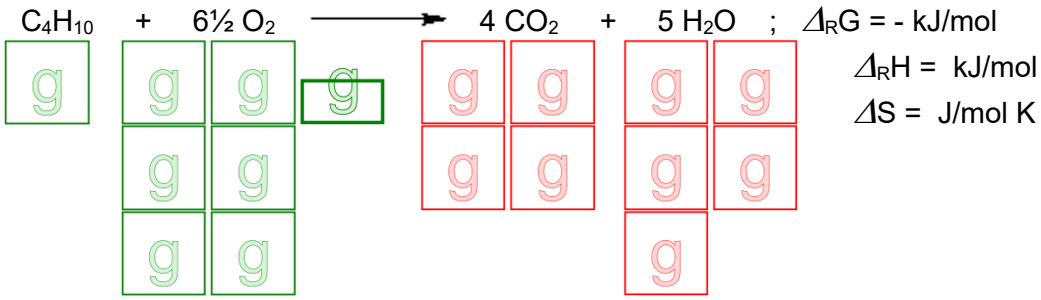
Die negativen Ausdrücke für die Enthalpie und das Temperatur-Entropie-Produkt ergänzen sich zu einem hohen Wert für die Freie Enthalpie (**oranger Pfeil**). Die Reaktion ist exergon und läuft damit immer freiwillig ab.
Das lässt sich auch gut ableiten, wenn man im Diagramm einen – durch eine steigende Temperatur – immer größer werden Temperatur-Entropie-Wert einträgt (s.a. Abb. rechts). Die Freie Enthalpie wird immer größer (**hell-oranger Pfeil**).
Die Reaktions-Produkte haben nun einen anderen Wert der inneren Energie. Dieser liegt niedriger als der Standard-Wert.



exotherm + Entropie-Zunahme

exotherm + endotrop → exergon

Beispiele:
vollständige Oxidation (Verbrennung) von Butan:



Berechnung der freien Enthalpie (GIBBS-Enthalpie) für die Beispiel-Reaktion bei Standard-Bedingungen:

$$\Delta \boldsymbol{G} = \Delta \boldsymbol{H} - \boldsymbol{T} \cdot \Delta \boldsymbol{S}$$

$$\Delta_R H = \sum \Delta_B H\,[Prod] - \sum \Delta_B H\,[Eduk]$$
$$\Delta_R H = 4 \cdot \Delta_B H\,[CO_2] + 5 \cdot \Delta_B H\,[H_2O] - (1 \cdot \Delta_B H\,[C_4H_{10}] + 6{,}5 \cdot \Delta_B H\,[O_2])$$
$$\Delta_R H = 4 \cdot -393 + 5 \cdot -285 - (1 \cdot -124{,}5 + 6{,}5 \cdot 0) \qquad [\tfrac{kJ}{mol}]$$
$$\Delta_R H = -2997 - (-124{,}5) \qquad [\tfrac{kJ}{mol}]$$
$$\boldsymbol{\Delta_R H = -2872{,}5\ \frac{kJ}{mol}}$$

$$\Delta S = \sum \Delta S\,[Prod] - \sum \Delta S\,[Eduk]$$
$$\Delta S = 4 \cdot \Delta S\,[CO_2] + 5 \cdot \Delta S\,[H_2O] - (1 \cdot \Delta S\,[C_4H_{10}] + 6{,}5 \cdot \Delta S\,[O_2])$$
$$\Delta S = 4 \cdot 214 + 5 \cdot 70 - (1 \cdot 310{,}5 + 6{,}5 \cdot 205) \qquad [\tfrac{J}{mol \cdot K}]$$
$$\Delta S = 1206 - (1643) \qquad [\tfrac{J}{mol \cdot K}]$$
$$\boldsymbol{\Delta S = -437\ \frac{J}{mol \cdot K}}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$
$$\Delta G = -2872{,}5\,\tfrac{kJ}{mol} - 298\,K \cdot -437\,\tfrac{J}{mol \cdot K}$$
$$\Delta G = -2872{,}5\,\tfrac{kJ}{mol} - -130226\,\tfrac{J}{mol}$$
$$\Delta G = -2872{,}5\,\tfrac{kJ}{mol} + 130\,\tfrac{kJ}{mol}$$
$$\boldsymbol{\Delta G = -2742{,}5\,\frac{kJ}{mol}} \quad \rightarrow \quad \Delta G < 0 \quad \rightarrow \textbf{ exergonisch (freiwillig)}$$

==========

böse Fragen zwischendurch:

1. *Wann schneidet der Graph des Ausdruck's "T * D S" eigentlich die Temperatur-Achse?*
2. *Wo liegt eigentlich unser immer jeweils berechneter Standard-Wert der Freien Enthalpie im Diagramm?*

Aufgabe:

1. *Berechnen Sie die GIBBS-Energie und bewerten Sie die Freiwilligkeit der …*
   a) vollständigen Oxidation von Pentan
   b) vollständigen Verbrennung von Oktan!

exotherme Reaktionen mit Entropie-Abnahme (ΔH < 0 ↓; ΔS < 0 ↓)

exotherm + exotrop

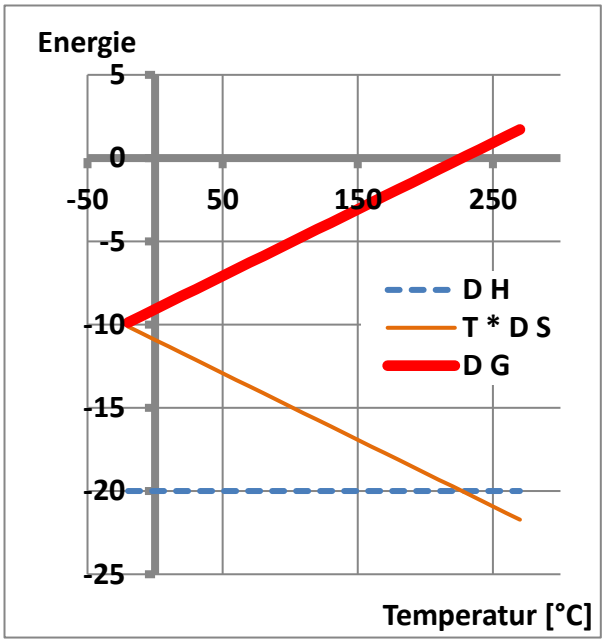
bei niedrigen Temperaturen freiwillig

da aber die Abnahme der Entropie (entspricht Zunahme der Ordnung) dem Temperatur-Verhalten der Teilchen (Zunahme der Unordnung) entgegenwirkt, beobachtet man bei einer bestimmten Temperatur (im Modell rund 220 °C) ein Übergang zur Unfreiwilligkeit.

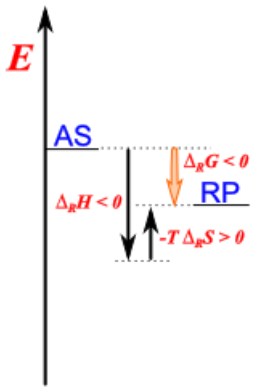
beschränkt freiwillig

steigende Temperaturen fördern i.A. die Zersetzung der Stoffe

viele Oxidationen, besonders von anorganischen Stoffen
Additionen kommen in Frage, weil sie eine Verkleinerung der Teilchen-Zahl bedeuten

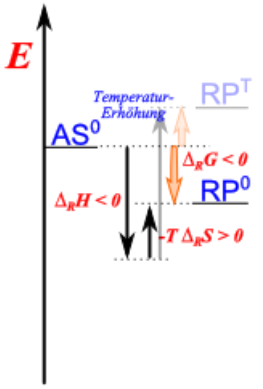


Modell-Werte: $\Delta_R H$ = -20 kJ/mol; ΔS = -40 J/mol K



Im linken Diagramm ist wieder die Energie-Situation bei Standard-Bedingungen dargestellt. Das Produkt aus Temperatur und Entropie-Änderung wirkt hier der Enthalpe-Änderung entgegen. Die Reaktion ist noch exergon.
Erhöht man allerdings die Temperatur (s.a. Abb. rechts), dann kommt es irgendwann zum Umschlagen der Reaktion in einen endergonen Vorgang. Er läuft nun nicht mehr freiwillig ab.

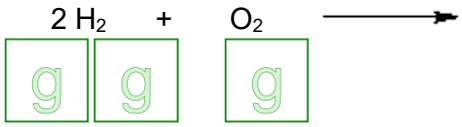
exotherm + exotrop → begrenzt exergon



exotherm + Entropie-Abnahme

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Beispiele:
Oxidation (Verbrennung) von Wasserstoff



Berechnung der freien Enthapie (GIBBS-Enthalpie) für die Beispiel-Reaktion bei Standard-Bedingungen:

$$\Delta \boldsymbol{G} = \Delta \boldsymbol{H} - \boldsymbol{T} \cdot \Delta \boldsymbol{S}$$

$$\Delta_R H = \sum \Delta_B H\,[Prod] - \sum \Delta_B H\,[Eduk]$$
$$\Delta_R H = 2 \cdot \Delta_B H\,[H_2O] - (2 \cdot \Delta_B H\,[H_2] + 1 \cdot \Delta_B H\,[O_2])$$
$$\Delta_R H = 2 \cdot -285 - (2 \cdot 0 + 1 \cdot 0) \qquad [\tfrac{kJ}{mol}]$$
$$\Delta_R H = -570 - (0) \qquad [\tfrac{kJ}{mol}]$$
$$\boldsymbol{\Delta_R H = -570\ \frac{kJ}{mol}}$$

$$\Delta S = \sum \Delta S\,[Prod] - \sum \Delta S\,[Eduk]$$
$$\Delta S = 2 \cdot \Delta S\,[H_2O] - (2 \cdot \Delta S\,[H_2] + 1 \cdot \Delta S\,[O_2])$$
$$\Delta S = 2 \cdot 70 - (2 \cdot 131 + 1 \cdot 205) \qquad [\tfrac{J}{mol \cdot K}]$$
$$\Delta S = 140 - (467) \qquad [\tfrac{J}{mol \cdot K}]$$
$$\boldsymbol{\Delta S = -327\ \frac{J}{mol \cdot K}}$$

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

$$\Delta G = -570\,\tfrac{kJ}{mol} - 298\,K \cdot -327\,\tfrac{J}{mol \cdot K}$$

$$\Delta G = -570\,\tfrac{kJ}{mol} - -97446\,\tfrac{J}{mol}$$

$$\Delta G = -570\,\tfrac{kJ}{mol} + 97{,}5\,\tfrac{kJ}{mol}$$

$$\boldsymbol{\Delta G = -472\,\frac{kJ}{mol}} \quad \rightarrow \quad \Delta G < 0 \quad \rightarrow \textbf{ exergonisch (freiwillig)}$$

==========

Weitere Beispiele für exotherm und exotrop sind die Umwandlung von Stickstoffdioxid in Distickstofftetraoxid, …

Aufgabe:

1. Berechnen Sie die GIBBS-Energie und bewerten Sie die Freiwilligkeit der …

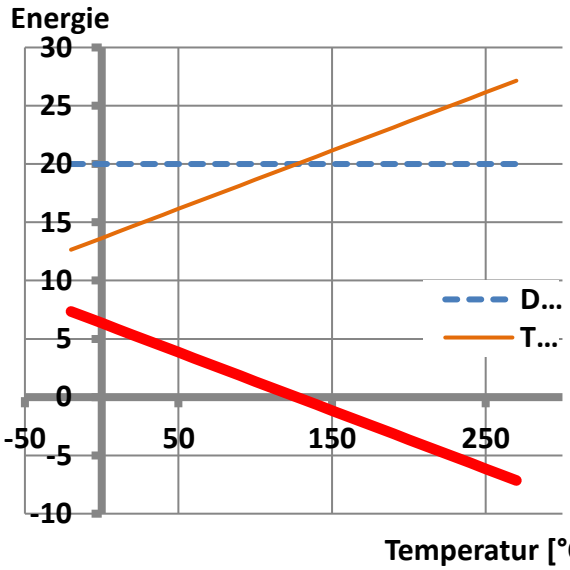
a) Oxidation von Magnesium

b) Oxidation von Eisen(II/III)-Oxid!

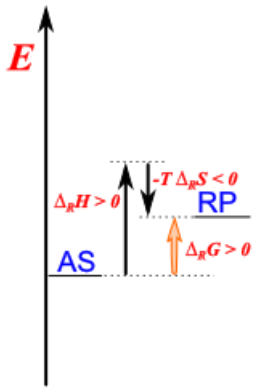
endotherme Reaktionen mit Entropie-Zunahme (ΔH > 0 ↑; ΔS > 0 ↑)

endotherm + endotrop

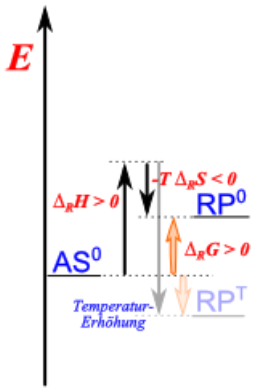
für endotherme Reaktionen ist eine "Start"-Temperatur typisch (im Modell: rund 130 °C). Ab dieser Temperatur läuft die Reaktion "freiwillig", sie wurde natürlich **durch** die **Temperatur-Erhöhung erzwungen**.
Die Freie Enthalpie ist über einer bestimmten Grenz-Temperatur dann negativ.



Modell-Werte: $\Delta_R H$ = 20 kJ/mol; ΔS = 50 J/mol K



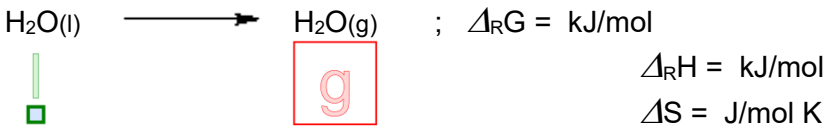
Für eine endotherme Reaktion mit Entropie-Zunahme sind Wirk-Richtungen der Enthalpie und des (negativen) Temperatur-Entropie-Produkt's entgegengesetzt. Erst einmal verlaufen diese Reaktionen endergon – also nicht freiwillig.
Mittels Temperatur-Erhöhung lässt sich aber das Energie-Äquivalent der Entropie vergrößern (s.a. Abb. rechts). Dadurch kann die Reaktion (bei erhöhter Temperatur) in den freiwilligen Verlauf übergehen.



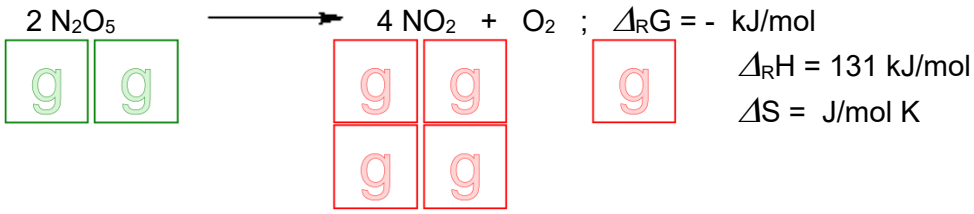
endotherm + Entropie-Zunahme

endotherm + endotrop → endergon (, aber erzwingbar exergon)

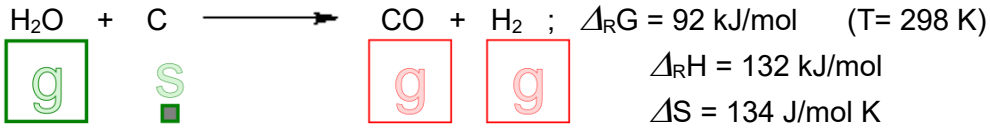
Beispiele:
Verdunstung von Wasser:



thermischer Zerfall von Distickstoffpentoxid:



Wassergas-Herstellung:



Berechnung der freien Enthapie (GIBBS-Enthalpie) für die Beispiel-Reaktion bei Standard-Bedingungen:

$$\Delta \boldsymbol{G} = \Delta \boldsymbol{H} - \boldsymbol{T} \cdot \Delta \boldsymbol{S}$$

$$\Delta_R H = \sum \Delta_B H\,[Prod] - \sum \Delta_B H\,[Eduk]$$
$$\Delta_R H = 1 \cdot \Delta_B H\,[CO] + 1 \cdot \Delta_B H\,[H_2] - (1 \cdot \Delta_B H\,[H_2O] + 1 \cdot \Delta_B H\,[C])$$
$$\Delta_R H = 1 \cdot -110{,}5 + 1 \cdot 0 - (1 \cdot -242 + 1 \cdot 0) \qquad [\tfrac{kJ}{mol}]$$
$$\Delta_R H = -110{,}5 - (-242) \qquad [\tfrac{kJ}{mol}]$$
$$\boldsymbol{\Delta_R H = 131{,}5\ \frac{kJ}{mol}}$$

$$\Delta S = \sum \Delta S\,[Prod] - \sum \Delta S\,[Eduk]$$
$$\Delta S = 1 \cdot \Delta S\,[CO] + 1 \cdot \Delta S\,[H_2] - (1 \cdot \Delta S\,[H_2O] + 1 \cdot \Delta S\,[C])$$
$$\Delta S = 1 \cdot 198 + 1 \cdot 131 - (1 \cdot 189 + 1 \cdot 6) \qquad [\tfrac{J}{mol \cdot K}]$$
$$\Delta S = 329 - (195) \qquad [\tfrac{J}{mol \cdot K}]$$
$$\boldsymbol{\Delta S = 134\ \frac{J}{mol \cdot K}}$$

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

$$\Delta G = 131{,}5\,\frac{kJ}{mol} - 298\,K \cdot 134\,\frac{J}{mol \cdot K}$$

$$\Delta G = 131{,}5\,\frac{kJ}{mol} - 399324\,\frac{J}{mol}$$

$$\Delta G = 131{,}5\,\frac{kJ}{mol} - 39{,}9\,\frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta \boldsymbol{G} = \mathbf{91{,}6}\,\frac{\boldsymbol{kJ}}{\boldsymbol{mol}}$$ → $\Delta G > 0$ → **endergonisch (nicht freiwillig)**

==========

Weitere Beispiele sind die etwas ungewöhnlichen Reaktionen von Cobalt(II)-chloridhexahydrat ($CoCl_2$*6 H_2O) mit Phosgen ($COCl_2$) bzw. Thionylchlorid ($SOCl_2$) zu Wasser-freiem Cobalt(II)-chlorid, Chlorwasserstoff und Cohlenstoffdioxid bzw. Schwefeldioxid.

$CoCl_2$*6 H_2O + 6 $COCl_2$ ⟶ $CoCl_2$ + 12 HCl + 6 CO_2

rosa/violett (Phosgen) bläulich

<u>Aufgabe:</u>

1. ***Berechnen Sie die GIBBS-Energie und bewerten Sie die Freiwilligkeit der …***
   a) ***Reaktion von Wasser-haltigem Cobalt(II)-chlorid ($CoCl_2$*6 H_2O; Cobalt(II)-chloridhexahydrat) mit Phosgen zu Wasser-freiem Cobalt(II)-chlorid und Chlorwasserstoff und Cohlenstoffdioxid***
   b) ***!***
2. ***Berechnen Sie für die Reaktionen von Aufgabe 1 die GIBBS-Energie für eine Temperatur von 0 °C! Vergleichen Sie diese mit den Werten von Aufgabe 1! Welche Schlüsse hinsichtlich der Freiwilligkeit der Reaktion bei 0°C im Vergleich zu Standard-Bedingungen können gezogen werden?***

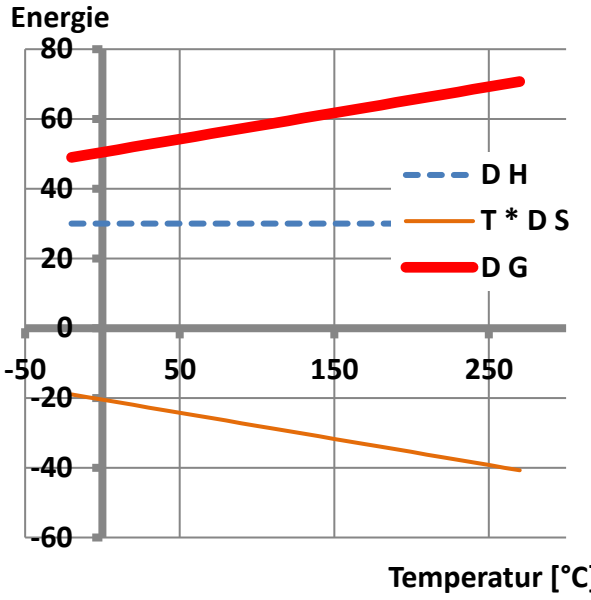
(c,p) 2009-2026 lsp: dre

endotherme Reaktionen mit Entropie-Abnahme ($\Delta H > 0$ ↑; $\Delta S < 0$ ↓)

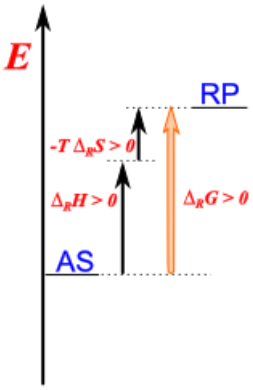
endotherm + exotrop

Endotherme Reaktionen mit Entropie-Abnahme laufen **niemals freiwillig** ab. Auch hier widerspricht das thermische Verhalten der Teilchen bei steigenden Temperaturen (wegen der notwendigen Energie-Zufuhr) der angestrebten Entropie-Abnahme

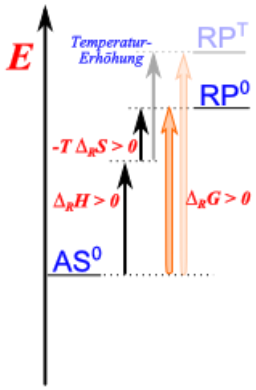
Erzwingung durch Katalysatoren (also anderen Reaktions-Weg) oder bei anderen Bedingungen und / oder anderer Form der (notwendigen) Energie-Zufuhr



Modell-Werte: $\Delta_R H$ =30 kJ/mol; ΔS = -75 J/mol K



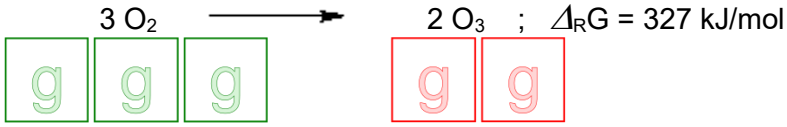
Bei endothermen Reaktionen, die mit einer Entropie-Abnahme verbunden sind, summieren sich die Energie-Äquivalente von Enthalpie und dem Temperatur-Entropie-Produkt auf sehr hohe Werte.
Für die Reaktions-Produkte ist es energetisch günstiger, zurück in den Zustand der Ausgangsstoffe zu gehen. (In diesem Fall gilt ja: exotherme Reaktion mit Entropie-Zunahme. Und für diesem Fall haben wir ja schon die immerwährende Freiwilligkeit festgestellt.)
Für endotherme Reaktionen mit Entropie-Abnahme ist eine Temperatur-Erhöhung schädlich. Sie verstärkt den Effekt weiter.



endotherm + Entropie-Abnahme

endotherm + exotrop → endergon

Beispiele:
Umwandlung von Sauerstoff in Ozon



; $\Delta_R G$ = 327 kJ/mol

$\Delta_R H$ = 286 kJ/mol

ΔS = -137 J/mol K

Berechnung der freien Enthapie (GIBBS-Enthalpie) für die Beispiel-Reaktion bei Standard-Bedingungen:

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

$\Delta_R H = \sum \Delta_B H\,[Prod] - \sum \Delta_B H\,[Eduk]$

$\Delta_R H = 2 \cdot \Delta_B H\,[O_3] - (3 \cdot \Delta_B H\,[O_2])$

$\Delta_R H = 2 \cdot 143 - (3 \cdot 0) \qquad [\frac{kJ}{mol}]$

$\Delta_R H = 286 - (0) \qquad [\frac{kJ}{mol}]$

$\boldsymbol{\Delta_R H = 286\ \frac{kJ}{mol}}$

$\Delta S = \sum \Delta S\,[Prod] - \sum \Delta S\,[Eduk]$

$\Delta S = 2 \cdot \Delta S\,[O_3] - (3 \cdot \Delta S\,[O_2])$

$\Delta S = 2 \cdot 239 - (3 \cdot 205) \qquad [\frac{J}{mol \cdot K}]$

$\Delta S = 478 - (615) \qquad [\frac{J}{mol \cdot K}]$

$\boldsymbol{\Delta S = -137\ \frac{J}{mol \cdot K}}$

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

$\Delta G = 286 \frac{kJ}{mol} - 298\,K \cdot -137 \frac{J}{mol \cdot K}$

$\Delta G = 286 \frac{kJ}{mol} - -40826 \frac{J}{mol}$

$\Delta G = 286 \frac{kJ}{mol} + 40{,}8 \frac{kJ}{mol}$

$\boldsymbol{\Delta G = 326 \frac{kJ}{mol}}$ → $\Delta G > 0$ → **endergonisch (nicht freiwillig)**

==========

Aufgabe:

1. Berechnen Sie die GIBBS-Energie und bewerten Sie die Freiwilligkeit der folgenden Reaktionen!:

a) $C(s) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + H_2(g)$

b) $C_2H_4(g) + H_2(g) \longrightarrow C_2H_6(g)$

c) $2\,Na + H_2O \longrightarrow 2\,NaOH(s)$

d) $6\,H_2O + 6\,CO_2 \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2$

e) $C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 \longrightarrow 6\,H_2O + 6\,CO_2$

f) Zellatmung

g) Photosynthese

h) alkoholischen Gärung

 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

Berechnung der Grenz-Temperatur / Umschlags-Temperatur

Oft brauchen wir die Temperatur, bei der eine endergone in eine exergone Reaktion umschlägt. Bei dieser Temperatur befindet sich die Reaktion quasi in einem Gleichgewicht. Von außen betrachtet passiert nichts mehr. Im Inneren laufen Hin- und Rückreaktion in gleicher Stärke ab. Die GIBBS-Enthalpie beträgt an diesem Punkt 0 kJ/mol.
Zur Berechnung der Umschlags-Temperatur nutzen wir die GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung und setzen ΔG gleich Null.

$$0 = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Diese Formel stellen wir dann schrittweise nach T um:

$$T \cdot \Delta S = \Delta H$$

und erhalten:

$$\boldsymbol{T = \frac{\Delta H}{\Delta S}}$$

H ... Gesamt-Enthalpie
T ... Temperatur
S ... Entropie

Beispiele:
Wassergas-Herstellung:

$H_2O + C \longrightarrow CO + H_2$; $\Delta_R G = 92$ kJ/mol (T= 298 K)
$\Delta_R H = 132$ kJ/mol $\Delta_R S = 134$ J/mol K

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

$$T = \frac{132\ kJ\ mol\ K}{134\ J\ mol}$$

$$T = \frac{132 \cdot 1000\ J\ mol\ K}{134\ J\ mol}$$

$\boldsymbol{T = 985\ K = 712\ °C}$ → **über 712 °C läuft die Reaktion "freiwillig"**
==========

Umwandlung von Sauerstoff in Ozon

$3\ O_2 \longrightarrow 2\ O_3$; $\Delta_R G = 327$ kJ/mol (T= 298 K)
$\Delta_R H = 286$ kJ/mol $\Delta S = -137$ J/mol K

$$T = \frac{286\ kJ\ mol\ K}{-137\ J\ mol}$$

$$T = \frac{286 \cdot 1000\ J\ mol\ K}{-137\ J\ mol}$$

$\boldsymbol{T = -2088\ K}$ → **negative KELVIN-Temperatur (T < 0 K) unzulässig (bei keiner Temperatur erfolgt ein Umschlag von endergon nach exergon)**
==========

Aufgaben:

1. ***In einem isobar geführten System soll festes Cobalt(II)-chloridhexahydrat (rosa bis violett) mit flüssigem Thionylchlorid ($SOCl_2$; S^0 = 216 J/K mol) reagieren. Berechnen Sie die molare Reaktions-Enthalpie, die Entropie-Änderung und die Freie Enthalpie für Standardbedingungen! Charakterisieren Sie die Freiwilligkeit dieser Reaktion! Bei dieser etwas ungewöhnlichen Reaktion werden neben dem Wasser-freien Cobalt(II)-chlorid (bläulich) auch noch Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid gebildet.***
2. ***Berechnen Sie die freie Enthalpie für die folgenden Reaktionen unter Standard-Bedingungen!***
   a) $2\ HCl \longrightarrow H_2 + Cl_2$
   b) Wasserstoff reagiert mit Schwefeltrioxid zu Wasser und Schwefeldioxid
   c) Ethanol wird über einem Cupfer-Katalysator zu Ethen und Wasser umgesetzt
   d) Bildung von Chlorwasserstoff-Gas aus den Elementen (Chlor-Knallgas-Reaktion)
3. ***Berechnen Sie die freie Enthalpie für die folgenden Reaktionen bei den angegebenen Temperatur-Bedingungen!***
   a) $CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3\ H_2$ (Dampfreforming)
   b) Reaktion von Stickstoff mit Wasserstoff bei 500°C (Ammoniak-Synthese)
   c) Reduktion von Eisen(III)-oxid mit Cohlenstoffmonoxid bei 2‘000°C (Hochofen-Prozess)
   d) Verbrennung von Ethin mit Sauerstoff bei 1‘800°C (Schweißen)
4. ***Laufen die folgenden Reaktionen unter Entropie-Zu- oder -Abnahme ab? Begründen Sie sowohl mit Informationen aus der Reaktions-Gleichung als auch mit genauen berechneten Werten!***
   a) $Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$ $AgCl(s)\downarrow$ (Fällung von Silberchlorid (Ionen-Nachweis))
   b) $P_4(s) + 6\ H_2(g) \longrightarrow 4\ PH_3(g)$ (Monophosphan-Bildung)
   c) $Ba(OH)_2 * 8\ H_2O(s) + 2\ NH_4SCN(s) \longrightarrow Ba^{2+}(aq) + 2\ SCN^-(aq) + 2\ NH_3(g) + 10\ H_2O(l)$
   d) $Ca(OH)_2 \longrightarrow CaO + H_2O$ (Abbinden von Beton (Zement-Wasser-Gemisch))
5. ***Berechnen Sie die Grenz-Temperaturen für die folgenden Reaktionen und machen Sie Aussagen dazu, ob zum exergonen bzw. endergonen Verlauf übergegangen wird!***
   a) $4\ Fe + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ Fe_2O_3$
   b) Natrium reagiert mit Brom zu Natriumbromid
   c) Reaktion von Magnesium mit / in Chlor
   d) Oxidation von Cohlenstoffmonoxid

Exkurs: Gibt es ein Perpetuum mobile? (2)

Enthalpie-Änderung ΔH	Entropie-Änderung ΔS	Temperatur T	Änderung der freien Enthalpie ΔG	Reaktion …	steigende Temperatur …
< 0 exotherm	> 0 Zunahme	egal	≤0 → exergonisch	spontan / freiwillig	
	< 0 Abnahme	klein / niedrig	≤0 → exergonisch	spontan / freiwillig	
		groß / hoch	≥0 → endergonisch	erzwingbar	
> 0 endotherm	> 0 Zunahme	egal	≥0 → endergonisch	erzwingbar	
	< 0 Abnahme	klein / niedrig	≥0 → endergonisch	erzwingbar	
		groß / hoch	≤0 → exergonisch	spontan / freiwillig	

SCHOPENHAUERS Entropie-Gesetz:
Wenn man einen Teelöffel Wein in eine Faß Jauche gießt, ist das Resultat Jauche.
Wenn man einen Teelöffel Jauche in ein Faß Wein gießt, ist das Resultat ebenfalls Jauche.

2. Hauptsatz der Thermodynamik (Entropie-Satz):
Die Entropie eines abgeschlossenen System's nimmt immer zu / strebt dem Maximum entgegen / strebt dem vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht's entgegen.

anders ausgedrückt:
Die Wärme-Energie eines System's kann nicht vollständig in andere Energie-Formen umgewandet werden.

Es gibt kein Perpetuum mobile 2. Ordnung (System, dass Arbeit aus der Umgebung-Wärme aufnimmt, ohne dass ein (ständig aufrechtzuerhaltenes) Temperatur-Gefälle vorhanden ist)

Es gibt keine periodisch arbeitende Maschine, die Arbeit verrichtet und die Abkühlung eines Wärme-Reservoirs bewirkt.

Die Umwandlung einer Energie-Form in eine andere ist nicht vollständig umkehrbar.

alternative Formulierungen der thermodynamischen Hauptsätze:

HS	Formulierung
0.	Stehen zwei Systeme jeweils mit einem dritten im thermodynamischen Gleichgewicht, so stehen sie auch untereinander im Gleichgewicht.
1.	Die Energie eines abgeschlossenen Systems ist konstant.
2.	Thermische Energie ist nicht in beliebigem Maße in andere Energiearten umwandelbar.
3.	Der absolute Nullpunkt der Temperatur ist unerreichbar.

Q: de.wikipedia.org

HS	Formulierung
0.	
1.	Der Energieinhalt der Welt ist konstant.
2.	Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.
3.	

Q: Rudolf CLAUSIUS

HS	Formulierung
0.	
1.	Die verrichtete Arbeit ist gleich der Differenz aus der zugeführten und der abgegebenen Wärme-Energie.
2.	In einem isolierten System verlaufen freiwillige Prozesse immer in Richtung abnehmender Ordnung (zunehmender Unordnung / Entropie).
3.	

Q:

HS	Formulierung
0.	
1.	Die innere Energie eines isolierten System's ist konstant.
2.	$\eta = \frac{W}{Q_{zu}} = \frac{Q_{zu} - Q_{ab}}{Q_{zu}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ Energie lässt sich nur teilweise in Nicht-Wärme-Energie umwandeln. Es entsteht immer Abwärme bei der Umwandlung. Der Nutzungsgrad η einer Wärme-Maschine ist immer kleiner 1.
3.	

Q:

HS	Formulierung
0.	
1.	Es kann kein Perpetuum mobile (1. Art) geben, dass mehr Energie bereitstellt als ihm (insgesamt) Energie zugeführt wurde.
2.	
3.	

Q: diverse

interessante Links:

zum Thema und Begriff "Energie": (Prof. LESCH in der Sendung "alpha-Centauri" (BR α))
http://www.br-online.de/br-alpha/alpha-centauri/alpha-centauri-energie-2002-ID1208353667920.xml

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Aufgaben (Wiederholung, Übung, Vorbereitung auf Klausur):

1.

2. Erstellen Sie ein MindMap zum Thema "chemische Reaktion aus energetischer Sicht"!

3.

4. Ethin wird z.B. für Schweiß-Zwecke in einem Druck-Behälter hergestellt. Dieser wird mit etwas Calciumcarbid und Wasser befüllt und verschlossen. Nebenprodukt ist Calciumhydroxid.

a) Stellen Sie die Reaktionsgleichung für den Vorgang auf!

b) Berechnen Sie die notwendige Masse des Calciumcarbid's, wenn man vom Ethin 35 l (unter Standard-Bedingungen) herstellen möchte!

c) Berechnen Sie die Energiemenge, die bei der vollständigen Oxidation / Verbrennung der 35 l Ethin freigesetzt werden!

d) Welches Volumen Wasser kann mit der freigesetzten Energie von 15 auf 45 °C erwärmt werden?

e) Berechnen Sie für die vollständige Verbrennung des Ethin's (35 l) die molare Reaktionsenthalpie und die molare Volumen-Arbeit!

f) Erläutern Sie am Beispiel der vollständigen Verbrennung des Ethin's den 1. Hauptsatz der Thermodynamik!

5.

6. Um großtechnisch Methan herzustellen, kann man Cohlenstoff mit Wasserstoff reagieren lassen.

a) Stellen Sie die chemische Gleichung für den Vorgang auf!

b) Prüfen Sie, ob es sich wirklich um eine chemische Reaktion handelt!

c) Berechnen Sie die freie Standard-Enthalpie! (→ -51 kJ)

d) Berechnen Sie die freie Enthalpie für den Fall, dass die Reaktion bei 1'000 K geführt wird! (→ 7 kJ)

e) Ermitteln Sie, ab welcher Temperatur in °C und K die Reaktion endergonisch abläuft! (→ 915 K; 642 °C)

7.

8. Berechnen Sie die Lösungs-Enthalpie von Kaliumchlorid und entscheiden Sie, ob der Lösungs-Vorgang endotherm oder exotherm abläuft!

9.

10. Cohlenmonoxid und Wasserstoff sind Grundchemikalien der technischen Chemie. Sie lassen sich durch Überleiten von Wasser(-Dampf) über glühende Kohlen herstellen.

a) Geben Sie die Reaktions-Gleichung an!

b) Berechnen Sie die freie Standard-Enthalpie! (→ 91 kJ)

c) Berechnen Sie die freie Enthalpie für den Fall, dass die Reaktion bei 1'000 K geführt wird! (→ -3 kJ)

d) Bei welcher Temperatur erfolgt ein Umschlag zwischen endergonisch und exergonisch? (→ 978 K)

11.

Aufgaben für die gehobene Anspruchsebene:

12. MAXWELL ersann folgendes Modell, das im Widerspruch zum 2. Hauptsatz der Thermodynamik steht. In einem geteilten Raum befindet sich in der Trennwand ein Fenster, welches von einem Dämon betätigt wird. Immer wenn ein schnelles Teilchen ankommt, öffnet er das Fenster und lässt das Teilchen auf die andere Seite. Ähnlich, aber mit den langsamen Teilchen verfährt er, wenn sie von der anderen Seite kommen. Somit sammeln sich auf der einen Seite die langsamen Teilchen und auf der anderen die schnelleren. Thermodynamisch gesehen steigt die Temperatur auf der einen Seite.
Wo liegt der Fehler im MAXWELLschen Dämonen-Modell? Begründen Sie Ihre Meinung!

13. Erstellen Sie ein ConceptMap mit Hilfe eines Computer-Programms (z.B.: CmapTools) zu den Eckthemen "chemische Reaktion" und "Energie"! (Achten Sie darauf, dass hier wirklich ein ConceptMap – mit verbindenden Zusammenhängen – entsteht.)

Formeln und Kennwerte der Thermodynamik (Auszug aus dem Tafelwerk)

	Tempera-tur T [K]	Druck p [kPa]	Tem-peratur [°C]		mol. Volumen V_M [l / mol]
Standard-Bedingungen	298	101,3	25		24,2
Norm-Bedingungen	273	101,3	0		22,4

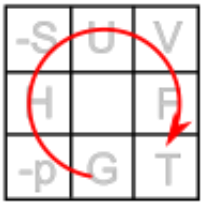
Stoff			mol. Standard-Bildungsenthalpie	mol. Standard-Entropie
Name	**Formel**	**Zustand**	$\Delta_B H^0_m$ [kJ / mol]	S^0_m [J / K mol]
Aluminiumoxid	Al_2O_3	s		
Aluminiumchlorid	$AlCl_3$	s		
Benzen (Benzol)	C_6H_6	l		
Calciumhydroxid	$Ca(OH)_2$	s		
Chlorwasserstoff	HCl	g	-92	187
Cobalt(II)-chlorid	$CoCl_2$	s	-313	109
Cobalt(II)-chloridhexahydrat	$CoCl_2$*6 H_2O	s	-2115	343
Phosgen	$COCl_2$	l		
Schwefeldioxid	SO_2	g	-297	248
Thionylchlorid	$SOCl_2$	l	-206	216

freies Tafelwerk im Internet:
https://www.tafelwerk.de

GUGGENHEIM (1901 - 1970) beschäftigte sich intensiv mit der Thermodynamik und veröffentlichte ein weit anerkanntes Lehrbuch. Von ihm stammt ein Hilfsschema zu den Beziehungen von thermodynamischen Größen. Im GUGGENHEIM-Quadrat (GUGGENHEIM-Schema) sind die wichtigsten thermodynamischen Größen zusammengestellt.

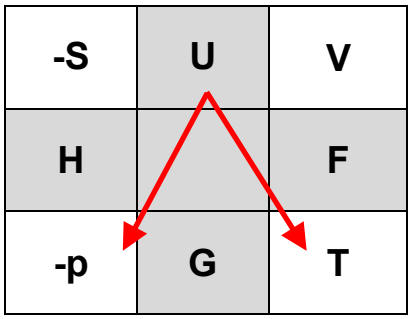
-S neg. Entropie	**U** innere Energie	**V** Volumen
H Enthalphie		**F** freie Energie
-p neg. Druck	**G** freie Enthalpie	**T** Temperatur

Zum leichten Merken des Schema's gibt es verschiedene Eselsbrücken. Eine davon ist z.B.:



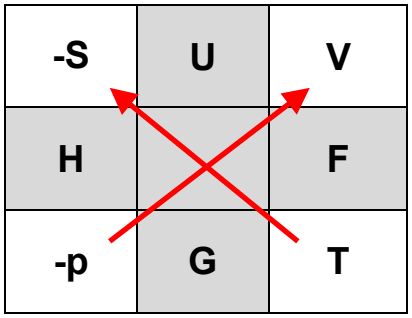
Gute **P**hysiker **h**aben **s**tets **e**ine **V**orliebe **f**ür **T**hermodynamik.

Aus dem GUGGENHEIM-Quadrat lassen sich die Zusammenhänge zwischen den Größen ableiten.
Nehmen wir z.B. die innere Energie U. Sie ist von den Größen abhängig, die in den gegenüberliegenden Ecken des Quadrates stehen:



?: $dU = -p * d? + T * d?$

Die fehlenden Differentiale leiten sich von den diagonal entgegengesetzten Größen ab. Beim Druck ist dies das Volumen V und bei der Temperatur die Entropie.
Somit ergibt sich:



?: $dU = -p * dV + T * d-S$

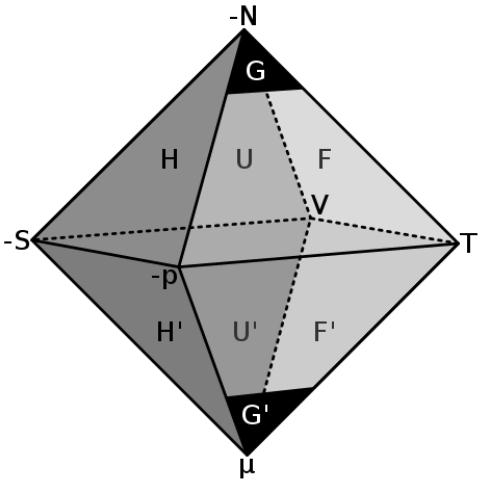
Da die Entropie S im Differential steht, wird das Vorzeichen gestrichen.

?: $dU = -p * dV + T * d-S$

Die so erhaltene Differential-Gleichung wird noch um den Ausdruck μ * N (Produkt aus chemischen Potential und der Teilchenanzahl N) erweitert. Das Endergebnis lautet dann:

$$dU = -p * V + T * dS + \mu * N$$

Das GUGGENHEIM-Schema lässt sich als Basis für die sogenannten MAXWELL-Relationen nutzen. Hierbei kommen dann partielle Differentiale zum Tragen.
Der Thermodynamische Oktaeder betrachtet drei Freiheits-Grade. Die thermodynamischen Potentiale / Größen sind dann in den Flächen der Figur zu finden.



Thermodynamisches Oktaeder
Q: de.wikipedia.org (Joël Gubler)

 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

komplexe Aufgaben (zur Vorbereitung auf eine Klausur):

1. *Für Gas-Camping-Kocher und -Lampen gibt es ein Kartuschen-System. Die Kartuschen bestehen aus Weissblech und haben ein Fassungs-Vermögen von 400 ml. Im Allgemeinen wird ein Gemisch aus 20 % Propan und 80 % Butan gehandelt. Propan hat einen Heizwert (HW, H_i) von 46,35 MJ/kg und einen Brennwert (BW, H_s, H_o) von 50,35 MJ/kg. Bei Butan liegen die Werte bei 45,72 MJ/kg und 49,57 MJ/kg.*
   Wir gehen hier vereinfacht davon aus, dass reines Butan verfüllt wurde.
   a) *Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die vollständige Verbrennung von Butan auf!*
   b) *Berechnen Sie das Volumen des Füllgases bei Normaldruck und 20 °C!*
   c) *Berechnen Sie die Energie, die theoretisch aus den Kartuschen der folgenden Angebote gewonnen werden könnte (keine Energie-Rückgewinnung durch die Kondensation von Wasserdampf)! Welches Angebot bietet das beste Preis-Leistungs-Verhältnis?*

Angebot	Füll-Gewicht	Gebinde-Größe	Gebinde-Preis (Brutto)
1	500 g	4	22,89 €
2	190 g	6	14,80 €
3	227 g	12	34,90 €
4	190 g	8	21,97 €

   d) *Unter welchem Druck stehen die einzelnen Kartuschen, wenn diese bei 15 °C und Normaldruck gelagert werden?*
   e) *Berechnen Sie die Volumen-Arbeit beim vollständigen Verbrennen des Gases aus einer Kartusche des Angebot's 2!*
   f) *Berechnen Sie für das Angebot 1 die Standard-Verbrennungs-Enthalpie für die reele Mischfüllung!*

Stoff	$\Delta_B H^0$ [kJ/mol]	S^0 [K/(mol*K)]
Cohlenstoff	0	6
Cohlenstoffmonoxid	-110	198
Cohlenstoffdioxid	-393	214
Wasser (l)	-285	70
Wasser (g)	-242	189

Stoff	$\Delta_B H^0$ [kJ/mol]	S^0 [K/(mol*K)]
Methan	-75	186
Ethan	-85	230
Butan	-126	310
Pentan	-146	349
Propan	-104	270

2. *Bei vielen Reaktionen wird neben der Aufnahme von Wärme-Energie auch Volumen-Arbeit verrichtet.*
   a) *Geben Sie die Voraussetzungen / Bedingungen an unter denen Volumen-Arbeit verrichtet bzw. aufgenommen wird!*
   b) *Nennen Sie jeweils ein Beispiel mit Angabe einer Reaktionsgleichung!*
   c) *Berechnen Sie die Volumen-Arbeit, die bei der vollständigen Oxidation von Pentan mit der Umgebung ausgetauscht wird!*
3. *Entwickeln Sie die Reaktionsgleichungen für die Bildung folgender Stoffe und geben Sie Standard-Bildungs-Enthalpien aller beteiligter Stoffe an!*
   a) H_2O
   b) CO_2
   c) Eisen(II,III)-oxid
   d) Schwefeltrioxid
   e) $(NH_4)_2HPO_4$
   f) Ammoniumdihydrogenphosphat
   g) Propan
   h) Propansäure

4. Übernehmen Sie die folgende Tabelle und füllen Sie diese aus!

Größe	Name / Bezeichnung	Einheit	Fachbegriff für … negativen Wert	positiven Wert
$\Delta_R H^0$				
Interpretation / chemische Bedeutung			Energie-Abgabe	
$\Delta_R S^0$		J/K		
Interpretation / chemische Bedeutung				
$\Delta_R G^0$				endergonisch
Interpretation / chemische Bedeutung				

5. Schätzen Sie die Veränderung der Entropie für die folgenden Gleichungen / Reaktionen ab! Begründen Sie jeweils kurz!

a) $2\ H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O(g)$
b $2\ H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O(l)$
c) $N_2 + 3\ H_2 \longrightarrow 2\ NH_3(g)$
d) $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow CaCO_3$
e) elektrolytische Zerlegung von Wasser
f) Rosten von Eisen (zu Eisen(II,III)-oxid)
g) $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl(g)$

6. Berechnen Sie die Veränderung der Entropie unter Standard-Bedingungen!

a) $C_2H_6 + 3½\ O_2 \longrightarrow 2\ CO_2 + 3\ H_2O(g)$
b) $C_2H_6 + 2\ O_2 \longrightarrow C + CO + 3\ H_2O(g)$
b $2\ H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O(l)$
c) $N_2 + 3\ H_2 \longrightarrow 2\ NH_3(g)$
d) $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow CaCO_3$

7. Berechnen Sie die Veränderung der Entropie bei der Umwandlung von Diamant in Graphit! Interpretieren Sie den berechneten Wert! Erklären Sie, warum sich Diamant nicht in Graphit umwandelt!

8. Im Labor wird ein Kalorimeter verwendet, auf dem jemand "C[KAL] = 1,4 J/K; V[H_2O] = 0,5 l" notiert hat. In diesem Kalorimeter werden 0,4 g Phenol bei konstantem Druck verbrannt. Im Labor ist über die Klima-Anlage eine Temperatur von 22 °C und eine Luftfeuchtigkeit von 60 % eingestellt.

a) Stellen Sie die Reaktions-Gleichung auf!
b) Erklären Sie, wozu die Notizen auf dem Kalorimeter dienen!
c) Erklären Sie, wie man C[KAL] bestimmt!
d) Berechnen Sie die Verbrennungs-Enthalpie! ()
e) Berechnen Sie die (experimentell ermittelte) Standardbildungs-Enthalpie für Phenol!
f) Berechnen Sie aus den tabellierten Werten für die Standardbildungs-Enthalpien von Wasser(g) (-242 kJ/(mol*K)) und Cohlenstoffdioxid (-394 kJ/(mol*K)) die Standardbildungs-Enthalpie von Phenol! Vergleichen Sie den theoretischen Wert mit dem praktischen und berechnen Sie den prozentualen Fehler!

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

9. Für eine Kleinproduktion von Natriumhydrogencarbonat aus Natriumchlorid, Wasser, Ammoniak und Cohlenstoffdioxid soll eine Kühlanlage beschafft werden. Die molare Standard-Reaktions-Enthalpie wurde mit -104 kJ/mol angegeben. Welches Volumen von 10 °C kaltem Kühl-Wasser muss die Kühlanlage pro produzierte Tonne Natriumhydrogencarbonat umwälzen, wenn das Kühlwasser nicht mehr als 55 °C warm werden darf?

10. Eisen ist auch heute noch das wichtigste Gebrauchsmetall. Für die Herstellung von Eisen aus Erzen (Hämatit: Fe_2O_3; Magnetit: Fe_3O_4) wird der Hochofen-Prozess genutzt. Derzeit ist dieser wegen seiner Klimaschädlichkeit und des großen Energie-Bedarf's in der Kritik. Als moderne Alternative wird an der Nutzung von Wasserstoff anstelle von Koks gearbeitet. Das Verfahren wird Direktreduktions-Verfahren genannt.

a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Redox-Reaktion von Eisen(III,IV)-oxid mit Koks zur Bildung von Roheisen!

b) Als Reduktionsmittel kommt im Hochofen praktisch Cohlenstoffmonoxid zur Anwendung. Dieses entsteht durch die Reaktion von Cohlenstoffdioxid (aus der vollständigen Verbrennung von Cohlenstoff) und Koks. Formulieren Sie die zugehörige Reaktionsgleichung!

c) Ermitteln Sie unter Verwendung des Satz von HESS die Enthalpie-Änderung bei der Nebenreaktion von Eisen(III)-oxid mit Cohlenstoffmonoxid zu Eisen(II/III)-oxid! (Tabelle 1)

d) Berechnen Sie Masse und Volumen von Cohlenstoffdioxid, die bei der Herstellung von Eisen aus Eisen(III)-oxid mittels "grauem Wasserstoff" gebildet werden! (Material 1)

<u>für die gehobene Anspruchsebene:</u>

e) Berechnen Sie, ab welcher Temperatur die Umsetzung von Eisen(III)-oxid mit Wasserstoff zu Eisen freiwillig abläuft!

Material 1: Grauer Wasserstoff

Der Begriff des grauen Wasserstoff's leitet sich aus der Quelle ab, aus der der Wasserstoff gewonnen wird. Grüner Wasserstoff stammt z.B. aus der Elektrolyse von Wasser mittels Solar- oder Wind-Strom. Grauer Wasserstoff wird durch die Umsetzung von Erdgas (hauptsächlich Methan) mit Wasserdampf produziert. Als Nebenpprodukt entsteht hierbei Cohlenstoffdioxid. Wird dieses CO_2 für weitere chemische Prozesse genutzt, dann spricht man von blauem Wasserstoff.

Tabelle 1: Reaktionsenthalpien

Reaktionsgleichung	**ΔH in kJ**
$Fe_2O_3 + 3\,CO \longrightarrow 2\,Fe + 3\,CO_2$	-25
$Fe_3O_4 + 4\,CO \longrightarrow 3\,Fe + 3\,CO_2$	-14

5.2.2.x. Freiwilligkeit und Reaktionsgeschwindigkeit

Intuitiv würden wir sagen, wenn eine Reaktion freiwillig abläuft, dann tut sie das auch mit größerer Geschwindigkeit.
Aber weit gefehlt: **Ein direkter und allgemeingültiger Zusammenhang zwischen der Freiwilligkeit einer Reaktion (über ihre freie Enthalpie) und der Reaktionsgeschwindigkeit existiert nicht.**
So ist z.B. die Umwandlung von Diamant zu Graphit ein klar exergonischer Vorgang.

$$C_{(Diamant)} \longrightarrow C_{(Graphit)} \quad ; \Delta_R G^0 = -3{,}05 \text{ kJ/mol}$$

Ganz offensichtlich passiert er aber nicht. Die Aktivierungs-Energie für den Umbau der Struktur ist so groß, dass er praktisch nicht stattfindet.

Der Cohlenstoff in der Modifikation Diamant ist energetisch sehr stabil. Wir nennen so eine Situation, in der eine Umwandlung zwar möglich, aber sehr unwahrscheinlich ist, **metastabil**. Metastabile Zustände werden nur mit sehr großem energetischem Aufwand verlassen und sind dadurch unwahrscheinlich.

Ein direkter und allgemeingültiger Zusammenhang zwischen der Freiwilligkeit einer Reaktion (über ihre freie Enthalpie) und der Reaktionsgeschwindigkeit existiert nicht.

Energetik und Kinetik einer Reaktion müssen also immer für sich betrachtet werden.

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

5.2.3. Katalyse



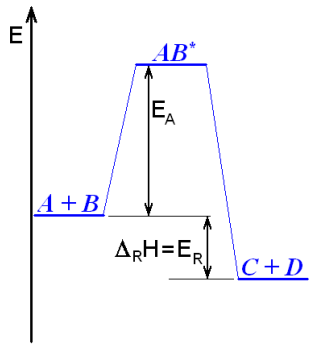
In der chemischen Industrie lassen sich viele Produktionen kaum unter normalen Bedingungen realisieren. Vielfach ist der notwendige Druck oder die Temperatur (für die notwendige Aktivierungs-Energie) technisch nur schwer zu realisieren. So bräuchte man z.B. für die Ammoniak-Synthese:

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$$

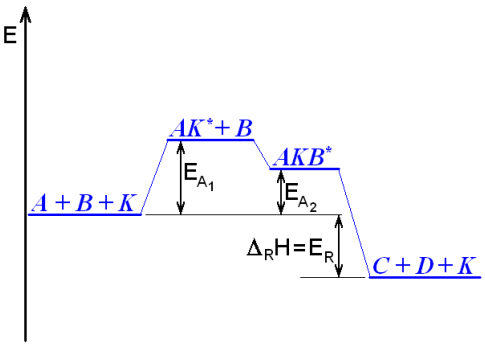
einen Druck von bar bei einer Arbeits-Temperatur von °C. Das wäre eine riesige technische Herausforderung.
In der Ammoniak-Synthese, wie auch in vielen – wahrscheinlich den meisten – Produktionen setzt man deshalb auf sogenannte Katalysatoren. Auch vom Auto kennt man den Katalysator zu mindestens vom Begriff her.
Aber was macht nun ein Katalysator? Die schnelle Antwort ist: "Er setzt die Aktivierungs-Energie herunter." Dadurch haben mehr Teilchen die notwendige Energie für eine Reaktion (→). Aber wie soll das gehen? Das riecht nach einem Verstoß gegen die Energie-Erhaltung und die thermodynamischen Hauptsätze, die wir uns so schwer erarbeitet haben.
Natürlich haben wir hier keinen Verstoß oder gar ein mögliches Perpetuum mobile vorliegen. Vielmehr ist die obige Schnell-Antwort nicht die vollständige Wahrheit. Katalysatoren gehen mit den Ausgangsstoffen einen anderen – energetisch günstigeren – Weg. Dieser Weg beinhaltet kleinere Aktivierungs-Energien, als die nackte Reaktion. Besser ist deshalb vielleicht die Aussage: "Katalysatoren setzen die Aktivierungs-Barriere herab.". Ist der Katalysator anwesend, dann können die Teilchen den energetisch günstigeren Weg einschlagen. Trotzdem – und das ist wesentlich – bleibt die Reaktions-Energie dabei gleich. Eine exotherme Reaktion mit 100 kJ/mol bleibt immer eine solche Reaktion, egal, ob sie mit oder ohne Katalysator abläuft. Dies entspricht ja auch ganz dem Satz von HESS.
In einer allgemeinen Betrachtung wollen wir die Reaktion:

$$A + B \longrightarrow C + D \quad ; \quad \Delta_R H = -\,x\ kJ/mol$$

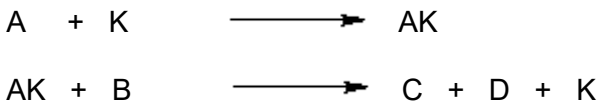
verwenden. Betrachten wir dabei den energetischen Verlauf der "normalen" Reaktion (linke Abb.) im Vergleich zu einer mit Katalysator (rechte Abb.).



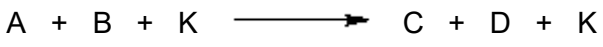
Das linke Schema ist uns langläufig bekannt.
Die Reaktion mit Katalysator fällt durch kleinere, dafür aber zwei Aktivierungs-Energien auf.
Es ist offensichtlich, dass der Weg über die kleinen "Hügel" günstiger ist, als der ursprüngliche. Es gibt deutlich mehr Teilchen, die den Katalysator-Weg gehen.



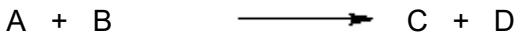
Damit ergeben sich auch geänderte Reaktionen:



Zusammengefasst wäre das:



was wiederum, wegen des Verbot's gleicher Stoffe auf beiden Gleichungs-Seiten genau unsere "Normal"-Gleichung ergibt.



Die Reaktion hat sich also praktisch nicht geändert, nur der Weg ist anders. Dadurch, dass nun viel mehr Teilchen reagieren können erhöht sich die Reaktions-Geschwindigkeit. Aber Achtung, es wird nicht die Geschwindigkeit der ursprünglichen Reaktion verändert, sondern der neue Weg ist schneller!
Recht praktisch ist, dass der Katalysator nach der Reaktion unverändert vorliegt. Er kann also immer wieder benutzt werden.
In der industriellen Praxis stimmt das aber nicht 100 %ig. Durch Nebenprodukte, Verunreinigungen in den Ausgangsstoffen und Alterungs-Prozessen ist die Lebensdauer eines Kontaktes – so wird der Katalysator hier genannt – praktisch begrenzt. Man spricht von einer Vergiftung des Katalysator's / Kontaktes. Die mögliche Nutzungs-Dauer von Katalysatoren ist aber immer recht groß.

Definition(en): Katalyse
Eine chemische Reaktion, deren Verlauf mit einem Katalysator beeinflusst wird heißt Katalyse.
Katalysen sind chemische Reaktionen, bei denen der Reaktionsweg durch einen zusätzlichen Stoff – den Katalysator – verändert wurde.

Definition(en): Katalysator (i.w.S.)
Katalysatoren sind Stoffe, welche die Reaktions-Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion verändern und nach der Reaktion wieder unverbraucht vorliegen.

Im Allgemeinen meint man bei der Bezeichnung Katalysator einen Stoff, der eine Reaktion befördert. Sachlich kann ein Katalysator aber auch eine Reaktion verlangsamen. In diesem Fall spricht man Hemmstoffen oder Inhibitoren. Inhibitoren werden z.B. dazu eingesetzt, um Reaktion zu verhindern. Das könnte z.B. eine Selbstzersetzung sein.
Beschleunigende Katalysatoren werden als Aktivatoren bezeichnet. Man spricht auch vom Katalysator im engeren Sinn.
Die Gesamtheit aller Katalysatoren sind dann die Katalysatoren im weiteren Sinn.
Die Suche nach einem geeigneten Katalysator ist ein aufwändiger Such-Prozess. Oft sind ganz spezielle Kombinationen von Metallen und / oder Metalloxiden notwendig. Chemiker suchen u.U. ihr ganzes Arbeitsleben vergebens nach einem geeigneten Praxis-geeigneten Stoff.

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

katalysierte Reaktionen von Cohlenmonoxid und Wasserstoff

Katalysator	(weitere) Reaktions-Bedingungen	Produkte
Cu- od. Zn-Cr-Katalysator	300 – 400 atm	Ethanaol
Cu- od. Zn-Cr-Katalysator	300 – 400 atm; Alkali-Ionen	höhere Alkohole
Ni-Katalysator	250 °C	Ethansäure
Ni-Katalysator	250 °C; Normal-Druck	Methan
Fe-, Ni-, Co-Katalysatoren	10 – 20 atm	Benzin (Parafine, Olefine)
Ru-Katalysator	150 atm	feste Parafine
Al-Th- bzw. Zn-Th-Katalysator	300 atm	iso-Parafine

Definition(en): Katalysator (i.e.S.) / Aktivator
Katalysatoren (im üblichen Sprachgebrauch) / Aktivatoren sind Stoffe, welche die Reaktions-Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöhen und nach der Reaktion wieder unverbraucht vorliegen.
Aktivatoren sind Katalysatoren, welche die Reaktions-Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöhen.

Definition(en): Hemmstoff / Inhibitor
Hemmstoffe sind Stoffe, welche die Reaktions-Geschwindigkeit (einer Ziel-Reaktion) verringern und nach der Reaktion wieder unverbraucht vorliegen.
Hemmstoffe sind Katalysatoren, welche die Reaktions-Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion verringern.

Eine der ersten Definitionen für den Begriff Katalysator stammt von Wilhelm OSTWALD (1853 – 1932). Er verglich Katalysatoren auch gerne mit dem Schmierstoff in Zahnrad-Getrieben. Für die herausragenden Forschungen zum Thema Katalyse erhielt OSTWALD 1909 den NOBEL-Preis für Chemie. Auch in der weiteren Folge wurden immer wieder Katalyse-Forscher mit dem Preis ausgezeichnet.

historische Definition(en): Katalyse / Katalysator
Katalyse ist die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorgangs durch die Gegenwart eines fremden Stoffes. (1894 – OSTWALD)
Ein Katalysator ist jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert. 1901 – OSTWALD)

Aufgaben:

1. *Erstellen Sie eine Gedankenkarte (Mind-Map od.) zum Thema Katalyse!*
2. *Gegeben ist der folgende Ablauf einer Katalyse:*

Ziel-Reaktion: $M + N \longrightarrow O + P$; $\Delta_R H$= - x kJ/mol

Katalyse: $N + H \longrightarrow L$

$L + M \longrightarrow O + H + P$

Skizzieren Sie das Energie-Niveau-Schema für den Fall, dass der Katalysator ein Hemmstoff ist! Diskutieren Sie die ev. unterschiedlichen Vorschläge Ihrer Lern-Gruppe!

3. *Analysieren Sie die Tabelle der katalysierten Reaktionen von Cohlenmonoxid und Wasserstoff! Warum bestimmt der Katalysator so entscheidend über die Reaktions-Produkte mit? Geben Sie eine vollständige Erklärung!*

Reaktionen	**gebräuchliche Katalysatoren**
Oxidationen	V, V_2O_5, Ag, Cu, Fe_2O_3, MnO_2, Ag_2O, CuO
Hydrierungen **Dehydrierungen**	Pt, Pd, Ni, Co, Fe, Cu, auch deren Oxide RANEY-Metalle, versch. Oxide von Cr, Zn, V, W, Mo z.T. auf Al_2O_3 od. anderen Tonerden
Hydratisierungen **Dehydratisierungen**	Al_2O_3, dotiertes SiO_2, Hydroxide, Phophate, TiO_2, BeO, ZrO_2, ZnO, Alumosilikate, Misch-Oxide
Isomerisierungen	Cu, Ni, Hydroxide, Oxide von Al, Mo, Mg, Ca, Ba
Halogenierungen	Fe-, Cu- u. Al-Halogenide, Phosphoerhalogenide, Iod
Kondensationen	Al_2O_3, ThO_2, WO_3, Tonerden, $CuSO_4$, $AlCl_3$, Na_2SO_4, $MgCl_2$, BF_3-Alkalien
Cracken, Spaltung C-C und C-H bis C, H2 u. CH4	Pt, Ni, Cu
Cracken, Zerfalls- u. Kondensations-Produkte	$AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, Cr_2O_3, Kohle, Al_2O_3
Cracken, Spaltung zu niederen Olefinen und Paraf-inen	Oxide u. Sulfide von Mo u. V
Polymersationen	Al- u. Ti-Halogenide, Cr-Oxide

Q: /23, S. 160/

(ausgewählte) Meilensteine der technischen Katalyse

Jahr / Zeitraum	Reaktion / Verfahren	Entdecker (Firma)	Katalysator
1793	Herstellung von Ethen aus Ethanol	PRIESTLEY	Aluminiumoxid
1806	Synthese von Schwefelsäure (Bleikammer-Verfahren)	DÈSORMES, CLEMENT	Stickoxide (NO_x)
1867	Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff(-Gas)	DEACON	Aluminiumchlorid
1890er	Synthese von Schwefelsäure (Kontakt-Verfahren)	BASF	Platin-Kat.
1902	Oxidation von Ammoniak zu Stickstoffmonoxid (für die Sapltersäure-Produktion)	OSTWALD	
1913	Ammoniak-Synthese	MITTASCH, HABER, BOSCH	Eisen++
1913	Synthese von Acetaldehyd aus Ethin und Wasser	WACKER	Quecksillber-Kat.
1923	Synthese von Methanol aus Cohlenstoffmonoxid und Waserstoff	MITTASCH	Cupfer + Zinkoxid + Aluminiumoxid
1927	Kohle-Verflüssigung	BERGIUS, PIER	Nickel- + Cobalt- + (Molybdän- +) Thoriumoxid
1937	Cracken von Kohlenwasserstoffen	HOUNDRY	Alumosilikate
1938	Hydroformylierung von Alkenen mit Cohlenstoffmonoxid und Wasserstoff zu Aldehyden	ROELEN	Cobalt-Kat.
1954	Polymerisierung von Alkenen	ZIEGLER, NATTA	Übergangs-Metalle++ (z.B. Titantetrachlorid mit Triethylaluminium)
1957	(Auto-)Abgas-Reinigung (bei Kraftwerken) (Entstickung)	(Engelhard Corp.)	Eisen- od. Cupfersulfid
1960	(teilweise) Oxidation von Propen (über Propenal) zu Acrylsäure	SOHIO	Bismut-Molybdänoxid + Molybdän-Vanadiumoxid
1973	Synthese von Ethansäure aus Methanol und Cohlenstoffmonoxid	(MONSANTO)	Rhodium- od. Iridium mit Methyliodid
1973	Dreiwege-Katalyse bei Auto-Abgasen	KEITH, MOONEY	Platin-Rhodium
	Methanol-Erzeugung aus Synthese-Gas		Cupfer-Zinkoxid-Aluminiumoxid

Exkurs: Wilhelm OSTWALD – Philosoph und Energetiker

geb. 1853 in Riga
gest. 1932 in Leipzig
deutsch-baltischer Chemiker, Philosoph. Wissenschaftstheoretiker, Wissenschaftshistoriker
gilt als einer der Begründer der Physikalischen Chemie

OSTWALD lehnte die Theorie von den Atomen ab. Er vertrat die These, dass es sich bei der Mateire nur um eine besondere Form der Energie handelt.
Trotzdem benutzte er als Chemiker ständig die Atome usw. für seine Arbeiten und war sogar Mitglied der Atomgewichts-Kommission (1906 – 1916).

philosophische Richtung → Energismus

OSTWALD's (energetische) Prinzipien (1895):

- Alles Geschehen ist in letzter Instanz nichts anderes als eine Veränderung der Energie.
- Zwei Gebilde, die einzeln mit einem dritten im Energiegleichgewicht sind, sind auch untereinander im Gleichgewicht.
- Ein perpetuum mobile zweiter Art ist unmöglich.
- Die Energiearten sind untereinander nach festen Regeln, ausgedrückt in Gleichungen, verknüpft, so daß die eine nicht geändert werden kann, ohne die anderen in Mitleidenschaft zu ziehen.
- Die Bedeutung der Dissipationserscheinungen liegt darin, daß durch sie den meisten natürlichen Vorgängen eine eindeutige natürliche Richtung gegeben ist.
- Die Energiesätze sind zwar notwendig, aber nicht hinreichend für die Beschreibung von Erscheinungen. In der Regel müssen sie durch aufgabenspezifische Sätze ergänzt werden.

Dissipation -> Zerstreuung, Verteilung

es kam zum heftigen Streit mit BOLTMANN. auch NERNST (als ein Schüler von OSTWALD) und SOMMERFELD vertraten zur gleichen Zeit den atomistischen Ansatz der Thermodynamik

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

5.2.3.1. homogene Katalysen



Definition(en): homogene Katalyse
Liegen Katalysator und Edukte in der gleichen Phase vor, dann spricht man von einer homogenen Katalyse.

z.B. Veresterung einer organischen Säure mit einem Alkohol mit konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator

z.B. (saure) Hydrolyse eines Ester's mit konzentrierter Schwefelsäure

z.B. Hydrolyse und Verseifung von Fetten / Fettsäuren mit Natriumhydroxid

z.B. Polymerisierungen (radikalisch, ionisch)

5.2.3.2. heterogene Katalysen

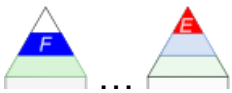


Mechanismus heterogener Katalysen

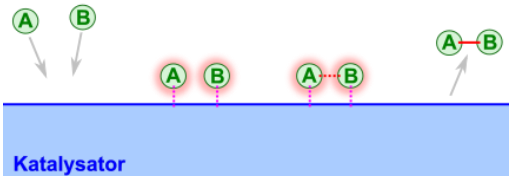
- **Andiffusion** der Ausgangsstoffe aus dem Umgebungsmedium an die Oberfläche des Katalysators (Zuwanderung)
- **Adsorption** aktive Anlagerung eines od. mehrerer Ausgangsstoffe an den Katalysator (Anhaftung)
- **Umsatz** der Ausgangsstoffe zu Reaktionsprodukten (chemische Reaktion) in der Adsorptions-Schicht
- **Desorption** der Reaktionsprodukte von der Katalysator-Oberfläche (Ablösung)
- **Abdiffusion** der Reaktionsprodukte in das Umgebungsmedium (Abwanderung)

Definition(en): heterogene Katalyse
Liegen Katalysator und Edukte in der verschiedenen Phasen / Aggregatzuständen vor, dann spricht man von einer heterogenen Katalyse.

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

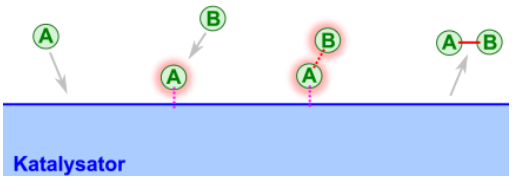


LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus



LANGMUIR-HINSHELWOOD-Mechanismus
einer heterogenen Katalyse

RIDEAL-ELEY-Mechanismus



RIDEAL-ELEY-Mechanismus
einer heterogenen Katalyse

Aufgaben:

1. *Vergleichen Sie die beiden dargestellten Mechanismen!*
2. *Welche unterschiedlichen Anforderungen ergeben sich für die Katalysatoren der beiden Mechanismen? Erläutern Sie Ihre Gedankengänge!*
3. *Sind die beiden Mechanismen auch für homogene Katalysen denkbar? Begründen Sie Ihre Meinung!*

Auto-Katalysator

wahrscheinlich jedem vom Namen her bekannt

3-Wege-Katalysator zur Abgas-Nachbehandlung

1956 zum Patent angemeldet
konten aber zuerst nicht eingesetzt werden,
da viele Treibstoff-Sorten noch das Antiklopf-mittel Tetraethylblei enthielten
das Blei vergiftete den Kat

Q: de.wikipedia.org ()

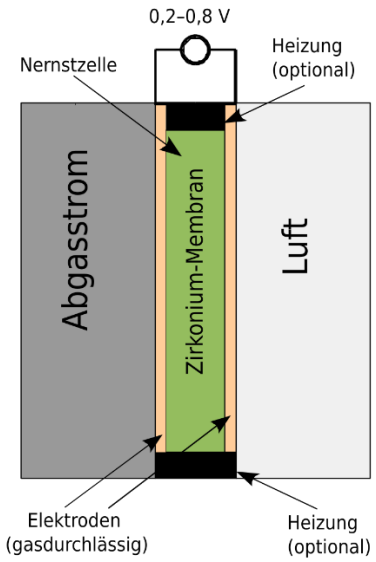
fein-poriger Keramik-Träger (Waben-förmige Struktur) mit Beschichtung, die verschiedene Edel-Metall enthält u.a. Platin, Palladium und Rhodium

zuerst werden Stickoxide mit dem vorhandenen CO zu Stickstoff reduziert
es folgt die Oxidation der Kohlenwasserstoffe sowie CO zu CO_2

meist geregelt
zur Analyse der Abgase aus dem Katalysator dient die Lambda-Sonde (analysiert den Rest-Sauerstoff-Gehalt)
Lambda-Regelung beeinflusst das Luft-Brennstoff-Verhältnis, welches im Vergaser erzeugt wird

Name kommt vom **Verbrennungs-Luft-Verhältnis λ**
Sonde spielt auch eine Rolle in heimischen Verbrennungs- / Heizungs-Öfen und sogar in Backöfen
Heizungs-Sonde muß regelmäßig vom Schornsteinfeger kontrolliert werden

funktioniert elektro-chemisch (s.a. 🕮 **allgemeine Chemie – Reaktionen Teil b**)



Bau-Prinzip einer
NERST-Lambda-Sonde
Q: de.wikipedia.org (Michael Handrich)

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

5.2.3.3. Autokatalyse



während der Reaktion bildet sich ein Stoff (Zwischen- oder Reaktions-Produkt), welcher katalytisch auf einer der (vorlaufenden) Reaktions-Schritte wirkt:
der Verlauf der Konzentrations-Veränderung ist eine Mischung aus der "normalen" - langsamen Reaktion und der gleichen Reaktion mit einem klassischen Katalysator. Hier verläuft die Reaktion schneller bzw. das Gleichgewicht stellt sich schneller ein.
Die Konzentrations-Kurve einer Autokatalyse folgt zuerst der normalen Reaktion. Es ist noch kein selbst-gebildeter Katalysator vorhanden. Nach und nach steigt dessen Konzentration und Dmit auch der Katalysator-Effekt. Nun wird die Reaktion immer schneller. Letztendlich nähert sich die Konzentration dem Graphen, den man mit einem "normalen" Katalysator erreicht hätte.

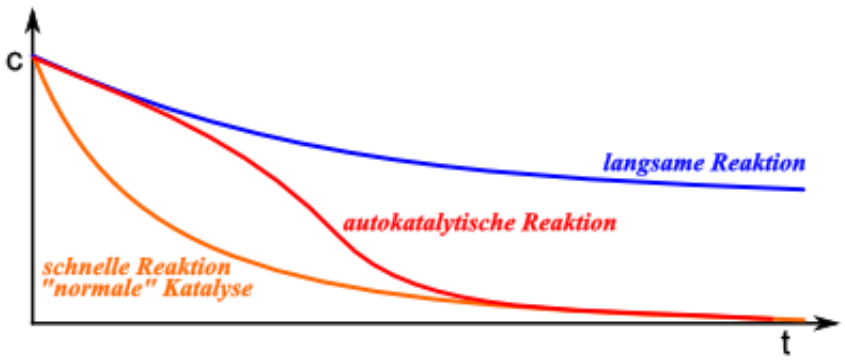
Beispiel: Reaktion von Oxalsäure mit Kaliumpermanganat (Oxidation von Oxalsäure)

$HOOC\text{-}COOH \longrightarrow 2\ CO_2 + 2\ e^- + 2\ H^+$ (x 5) Oxid.

$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \longrightarrow \mathbf{Mn^{2+}} + 4\ H_2O$ (x 2) Red.

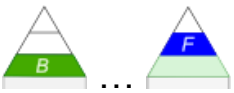
$5\ HOOC\text{-}COOH + 2\ MnO_4^- + 6\ H^+ \longrightarrow 10\ CO_2 + Mn^{2+} + 4\ H_2O$

$5\ HOOC\text{-}COOH + 2\ MnO_4^- + 6\ H^+ \xrightarrow{Mn^{2+}} 10\ CO_2 + Mn^{2+} + 4\ H_2O$

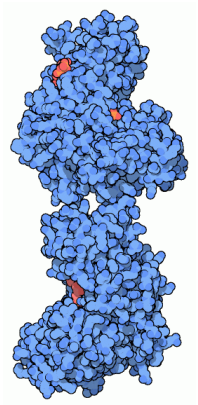


Bei dieser Reaktion ist auch ein niederer pH-Wert förderlich für eine höhere Reaktions-Geschwindigkeit. In einer basischen Lösung fehlen die notwendigen Protonen (Oxonium-Ionen) für die Reduktion des Manganat's.

5.2.3.4. Bio-Katalysen – Enzyme als Katalysatoren

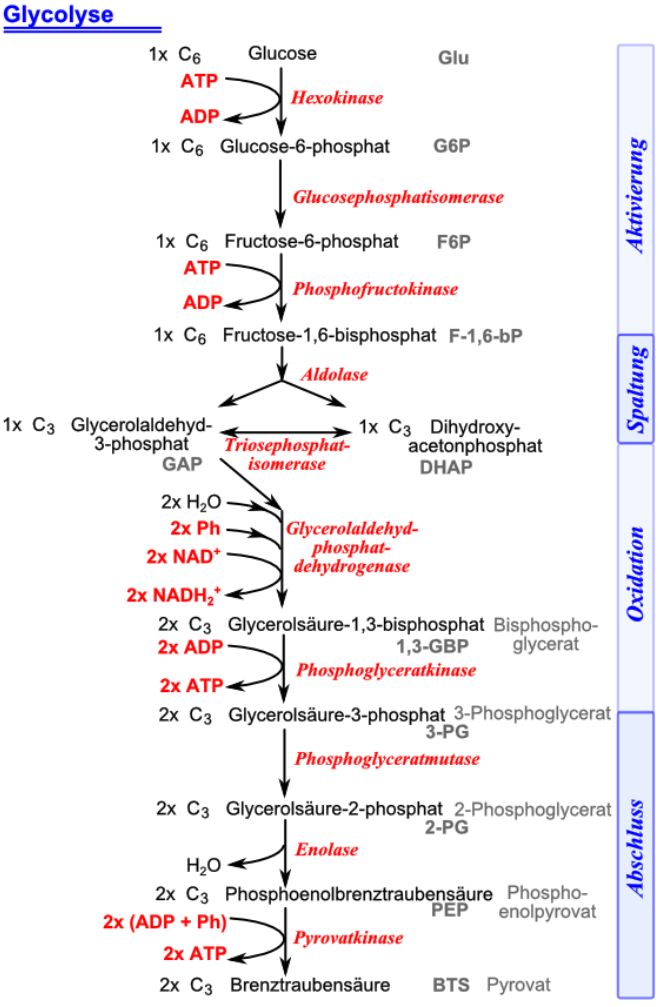


Die effektivsten Katalysatoren haben aber nicht wir Menschen geschaffen, sondern die Natur. Die Lebewesen sind mit ihren zellulären Stoffwechseln quasi die Könige der Katalyse. In jeder Zelle beeinflussen Tausende von Bio-Katalysatoren die Umwandlungs-Prozesse von Stoffen. Die Katalysatoren der Zelle heißen Enzyme und gehören zur Stoffklasse der Proteine. Die besondere Leistung liegt zum Einen in der Winzigkeit der Vorgänge, als auch in dem Vermögen, die chemischen Reaktionen allesamt bei normalen Lebens- bzw. Zell-Bedingungen durchführen zu können.
Man stelle sich nur mal vor die Zellatmung – also die vollständige Verbrennung von Glucose – würde wie üblich ablaufen. Da müssten hohe Temperaturen zu Aktivierung aufgebracht und dann die großen freiwerdenden Energien sinnvoll umgesetzt werden. Beim zellulären Stoffwechsel liegt das Geheimnis im abgewandelten Reaktions-Weg.



Enzym (blau)
mit Substraten (rot)

Viele kleine Reaktions-Schritte ersetzen die direkte Reaktion. Man nennt die Gesamtheit der Reaktionen dann Metabolismus. Jeder einzelne Schritt wird von einem Enzym durchgeführt. Dabei wird die Gesamt-Reaktions-Energie in kleineren Portionen frei. Meist sind diese so groß, dass ATP las universeller Energie-Träger der Zelle dabei gebildet werden kann.
Aus wissenschaftlicher Sicht handelt es sich bei Enzym-Reaktionen um mikro-heterogene Katalysen.
Im Skript 🕮 **Stoff- und Energiewechsel** gehen wir ausführlicher auf die genauen Abläufe ein.
Bei der Systematisierung der Enzyme hat sich die folgende Klassifizierung international durchgesetzt.



erster Teil der energetischen Verwertung
von Glucose in Zellen

 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

Enzym-Klasse	Reaktions-Spektrum	Beispiele, …
1. Oxireduktasen (Oxidoreduktasen)	Übertragung von H … • direkt auf O (→ Oxidasen) • auf org. Akzeptoren (→ Dehydrogenasen) (Übertragung von Elekronen)	
2. Transferasen	Übertragung von Molekül-Gruppen z.B.: • $-CH_3$ (→ Methyltransferasen) • $-H_2PO_4$ (→ Phosphotransferasen) • $-NH_2$ (Aminotransferasen)	
3. Hydrolasen	hydrolytische Spaltung von … • C–O-Bindungen (→ Glycosidhydrolasen; Ester(hydro)lasen) • C–N-Bindungen (→ Peptidhydrolasen)	
4. Lyasen	Spaltung von … • C–C-Bindungen (→) • C–N-Bindungen (→) • C–O-Bindungen (→) • C–S-Bindungen (→) • C–Halogen-Bindungen (→)	
5. Isomerasen	• Überführung optisch aktiver Substrate in Racemate (→ Racemerasen) • cis-trans-Umlagerungen (→ cis-trans-Isomerasen) • Umlagerungen an der CO-Gruppe von Monosacchariden (→ Epimerasen)	
6. Ligasen (Synthetasen)	Knüpfen neuer Bindungen	

Definition(en): Bio-Katalyse
Bio-Katalysen sind solche chemischen Reaktionen, die unter Anwesenheit von Enzymen – zumeist in (biologischen) Zellen – ablaufen.

Definition(en): Bio-Katalysatoren = Enzyme
Enzyme sind katalytisch wirkende Proteine. Sie ermöglichen die Durchführung von bestimmten chemischen Reaktionen / Abläufen und normalen Zell-Bedingungen (Körper-Temperatur bzw. Temperaturen zwischen üblicherweise 0 bis 50 °C; wässriges Milieu; pH-Wert neutral bis sauer, selten basisch; kleine Energie-Portionen (z.B. ATP)).

Biokatalysen vorrangig von den folgenden Faktoren abhängig:

- Temperatur
- pH-Wert
- Substrat-Konzentration
- Enzym-Konzentration
- Aktivatoren, Inhibitoren (Hemmstoffe), Gifte, Medikamente, …
- Strahlung

Aufgaben:

1. *Welchen Einfluß haben Katalysatoren auf die Enthalpie einer Reaktion? Erklären Sie ausführlich!*
2. *Ein Mitschüler behauptet, da Ausgangstoffe und Reaktionsprodukte bei einer Reaktion ohne und mit Katalysator gleich sind, führen Katalysatoren bestimmte Reaktionen nur herbei, sind selbst aber nicht an den Reaktionen beteiligt. Diskutieren Sie die Behauptung!*
3. *Vor dem Auto-Katalysator enthalten die Verbrennungsgase des Motor's Cohlenstoffmonoxid, Cohlenstoffdioxid, Stickstoffmonoxid, Sauerstoff, Stickstoff, Wasser und niedere Kohlenwasserstoffe (Benzin-Bestandteile). Nach dem Katalysator bestehen die Abgase fast ausschließlich aus Cohlenstoffdioxid, Wasser, Stickstoff und atomarem Sauerstoff.*
   Stellen Sie 5 Reaktions-Gleichungen auf, die die Reaktionen am Katalysator beschreiben!

(c,p) 2009-2026 lsp: dre



Dieses Spiel kann ev. besser erst nach der Besprechung der Grundlagen der Kinetik durchgeführt werden!
Es ist aber an dieser Stelle wegen der inhaltlichen Passung aufgeführt.

Aufgaben (zum Experiment / Spiel):

1. *Lesen Sie sich die Beschreibung des Spiel's (Modell-Experiment's) durch!*
   Modell-Reaktion: A ⟶ Z ⟶ B
2. *Wie wird aus Ihrer Sicht ein abgeleitetes Diagramm aussehen, in dem für die Spielzüge (Takte) die Anzahlen der Erbsen A, B und Z dargestellt werden?*
3. *Skizzieren Sie ein passendes Diagramm und begründen Sie die vermutete Kurven-Form! (Sollten mehrere Möglichkeiten bestehen (z.B. Schwankungen od.ä.), dann kennzeichnen Sie das in der Skizze durch mehrere dünnere Kurven oder einen schattierten Bereich.)*
4. *Führen Sie das Modell-Experiment / Spiel einmal durch!*
5. *Erstellen Sie ein passendes Diagramm auf Millimeter-Papier!*
6. *Erklären Sie den Verlauf Ihrer Kurve!*
7. *Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit denen anderer Kurs-Teilnehmer / Team's!*

Modell-Experiment / Spiel: Erbsen (Kaskade)

Benötigt werden:

- 50 gelbe Erbsen → A; 50 grüne Erbsen → B; 50 rote (/ gefärbte) Erbsen
- (alternativ: unterschiedlich gefärbte Kugeln, Bohnen gleicher Größe)
- hoher undurchsichtiger Becher oder Becherglas mit Papier-Umrandung (als Sichtschutz) oder ähnliches als (Stochastik-)"Urne"
- Würfel

Ablauf:

1. Befüllen der Urne mit den gelben Erbsen
2. Festlegen der Anzahl der Ziehungen (Spielzüge) (z.B. 50 (besser 100)) → Takte
3. Festlegen des minimalen Punktwertes auf dem Würfel (z.B. 2) → Zielwert für Übergang gelb nach rot
4. Festlegen des minimalen Punktwertes auf dem Würfel (z.B. 3) → Zielwert für Übergang rot nach grün
5. Ziehen einer Erbse aus der Urne
6. WENN die Erbse grün ist, DANN weiter bei 7.
   a. bei Erbse gelb: einmal Würfel; SONST weiter bei 6c.
   b. WENN Würfelwert größer od. gleich ist wie der festgelegte Zielwert, DANN Austausch der gelben Erbse durch eine rote; weiter bei 7.
   c. bei Erbse rot: einmal Würfel; SONST weiter bei 7.
   d. WENN Würfelwert größer od. gleich ist wie der festgelegte Zielwert, DANN Austausch der roten Erbse durch eine grüne
7. ev. Veränderung und neue Anzahlen (für jede Ziehung (jeden Spielzug, Takt)) notieren
8. weiter bei 5. bis Anzahl gewünschte Ziehungen erreicht ist

Hinweis: Ev. kann bei 6b auf das "weiter mit 7." verzichtet werden und gleich bei 6c weitergemacht werden!
Alternativ kann die Anzahl der Spielzüge (auch im Vergleich zu weiteren noch folgenden Spielen) erhöht / verdoppelt werden.

für die gehobene Anspruchsebene:

8. Setzen Sie das Modell-Experiment in eine Tabellenkalkulation um (siehe z.B. Abb.) und lassen Sie sich ein passendes Diagramm erstellen!

Modell-Experiment Erbsen (Katalyse; stochastisch, spielerisch)

Ablauf
1. Erbse zufällig wählen (aus undurchsichtiger Urne)
2. erwürfeln einer Energie
3. bewerten der Erbse (richtig (A) und mindestens notw.
   1. EA (Aktivierungs-Energie)), dann Austausch gegen Z (ZwischenProdukt)
4. wenn Erbse Z gezogen, dann prüfen, ob min. 2. EA erreicht ist, dann umwandeln nach B

Start		min EA (1-->6)
30	0	5

Start	
0	

	min EA (1-->6)
[A --> Z]	2
[Z --> B]	2

als Vergleichs-Basis

Takt	Erbsen A'	Erbsen B'	gezogene Erbse	erwürfelte Energ.	Umsatz
0	30	0	A	6	1
1	29	1	A	3	0
2	29	1	A	5	1
3	28	2	A	6	1
4	27	3	A	2	0
5	27	3	A	5	1
6	26	4	A	5	1
7	25	5	B	2	0
8	25	5	B	5	0
9	25	5	A	4	0
10	25	5	A	4	0

Erbsen A	Erbsen Z	Erbsen B	Zufallsz.	gezogene Erbse	erwürfelte Energ.	Umsatz A-->Z	Umsatz Z-->B	Erbsen Z+B
30	0	0	9	A	1	0	0	0
30	0	0	6	A	1	0	0	0
30	0	0	26	A	6	1	0	0
29	1	0	10	A	3	1	0	1
28	2	0	16	A	4	1	0	2
27	3	0	16	A	6	1	0	3
26	4	0	15	A	3	1	0	4
25	5	0	24	A	2	1	0	5
24	6	0	7	A	6	1	0	6
23	7	0	2	A	4	1	0	7
22	8	0	25	Z	6	0	1	8

Ausschnitt (Anfang) einer stochastischen Simulation
mit einer Tabellenkalkulation

Ein deterministisches Modell könnte so aussehen. Erklärung folgt später.

Modell-Experiment Erbsen (Katalyse; deterministisch)

Ablauf
1. Berechnung "gezogener" Erbsen A (gemittelt)
2. ermitteln der "Reaktions-fähigen" Erbsen A (Anteil, gemittelt) und Umwandeln zu ZwischenProdukt Z
3. ermitteln der "Reaktions-fähigen" Erbsen Z (Anteil, gemittel) und Umwandeln zu B

Start		gezogen insg.	min EA (1-->6)
300	0	10	5

Start
0

min EA (1-->6)	min EA (1-->6)
2	1

als Vergleichs-Basis

Takt	Erbsen A'	Erbsen B'	gezogene Erbsen A	Anteil reag. Erbsen
0	300,0	0,0	10,00	3,33
1	296,7	3,3	9,89	3,30
2	293,4	6,6	9,78	3,26
3	290,1	9,9	9,67	3,22
4	286,9	13,1	9,56	3,19
5	283,7	16,3	9,46	3,15
6	280,5	19,5	9,35	3,12
7	277,4	22,6	9,25	3,08
8	274,3	25,7	9,14	3,05
9	271,3	28,7	9,04	3,01
10	268,3	31,7	8,94	2,98

Erbsen A	Erbsen Z	Erbsen B	gez. Erbsen A	gez. Erbsen Z	gez. Erbsen B	Ant.reag.Erbsen A	Ant.reag. Erbsen Z	Erbsen Z+B
300,0	0,0	0,0	10,00	0,00	0,00	8,33	0,00	0,0
291,7	8,3	0,0	9,72	0,28	0,00	8,10	0,28	8,3
283,6	16,2	0,3	9,45	0,54	0,01	7,88	0,54	16,4
275,7	23,5	0,8	9,19	0,78	0,03	7,66	0,78	24,3
268,0	30,4	1,6	8,93	1,01	0,05	7,45	1,01	32,0
260,6	36,8	2,6	8,69	1,23	0,09	7,24	1,23	39,4
253,3	42,8	3,8	8,44	1,43	0,13	7,04	1,43	46,7
246,3	48,4	5,3	8,21	1,61	0,18	6,84	1,61	53,7
239,5	53,7	6,9	7,98	1,79	0,23	6,65	1,79	60,5
232,8	58,5	8,7	7,76	1,95	0,29	6,47	1,95	67,2
226,3	63,0	10,6	7,54	2,10	0,35	6,29	2,10	73,7

Ausschnitt (Anfang) einer deterministischen Simulation
mit einer Tabellenkalkulation

5.2.3.4.1. Organo-Katalysatoren – Bio-Katalysatoren minimal

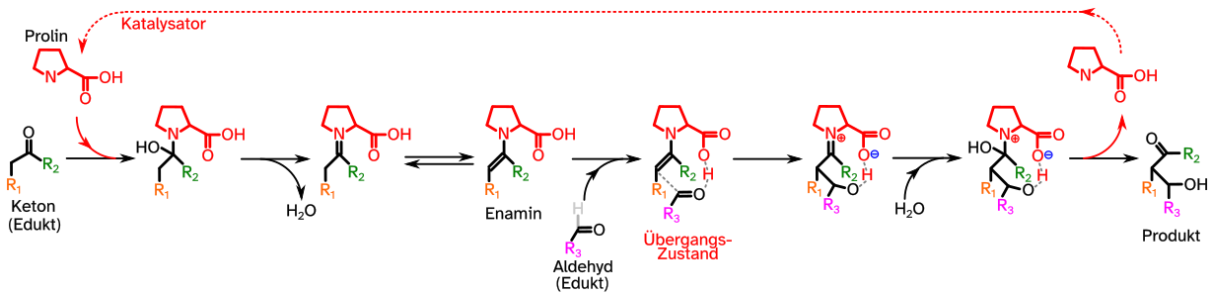
Das Prinzip des Einsatzes von Enzymen für Synthesen lässt sich teilweise auf kleinere Moleküle als Katalysatoren herunter brechen. So reichen z.B. schon einzelne Aminosäuren mit ihren zwei funktionellen Gruppen für das Erreichen von katalytischen Effekten. Ein zusätzlicher Vorteil ist oft die vorrangige Bildung von bestimmten Enantiomeren. Das sind Spiegelbild-Isomere. Oft sind nur bestimmte Enantiomere interessant. Z.B. beim Einsatz als Medikamente, Schädlings-Bekämpfungsmitteln und bei Duft-und Aroma-Stoffen.
Mit den früher üblichen Metall-Katalysatoren gelingt das nur sehr selten. Oft müssen die Enantiomere nach der Bildung aufwendig getrennt werden. Meist ist das andere Enantiomer auch gar nicht nutzbar, so dass es entsorgt oder umgearbeitet werden muss. Das ist oft sehr Kosten-intensiv.

Definition(en): Organo-Katalyse
Organo-Katalysen sind solche chemischen Reaktionen, die unter Anwesenheit von einfachen organischen Molekülen ablaufen.

Nachteilig sind die eingeschränkten Reaktions-Bedingungen. Eigentlich ist immer eine wässrige Phase notwendig und die Temperaturen müssen auch unter 100 °C liegen. Im Allgemeinen sind Organo-Katalysen langsamer als klassische Katalysen. Mit diesem Sachverhalt kann man aber in der Produktion gut umgehen.

Definition(en): Organo-Katalysatoren
Organo-Katalysatoren sind (meist kleine) organische Moleküle, die (zumeist organische) Reaktionen katalysieren.

Beispiel: Enamin-Katalyse mit Prolin als Katalysator



nach Q: technimax 30 (Sommer 2022)
"Magische Moleküle – organische Katalysatoren beflügeln die Chemie"
(www.max-wissen.de)

Wo soll die Reise hingehen?
Da die Organo-Katalysatoren meist biologisch abbaubar, vielfach deutlich billiger und vor allem ungefährlicher (meinst nicht giftig wie einige Metalle) sind, möchte man möglichst viele Produktionen darauf umstellen.

Mit IDP-Katalysatoren lassen sich sogar lokal Säure-Stärken realiseren, die 1'000'000 stärker als Schwefelsäure sind.
Neuerdings sind auch reaktionen möglich, die lange als "unmöglich" galten. Dazu gehört z.B. die Reaktion von Neral zu Isopiperitenol. Bei dieser Reation ist ein sehr saures Milieu notwendig, das Produkt ist aber sehr Säure-empfindlich.
Heute arbeitet man am regio-selektivem Cracken. Dabei werden die langkettigen Alkane – nicht wie beim thermischen Cracken zufällig gespalten – sondern an ganz bestimmten C-Atomen. Dadurch sind Produkte mit sehr viel engeren C-Ketten-Länge herstellbar – z.B. für Benzin.
Auch die katalytische Protonisierung von Alkanen wird beforscht. Durch diese Reaktionen werden Alkane an – meist definierten C-Positionen – zusätzlich Protonen angebunden, um sie so reaktionsfähiger zu machen.
Auch die (künstliche) Photosynthese ist ein eviges Thema. So ist man an den folgenden Reaktionen interessiert:

$$n\,CO_2 + n\,H_2O \longrightarrow (CH_2O)_n + n\,O_2$$ (klassische Photosynthese)
(vor allem: Dunkel-Reaktionen)

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow CO + H_2 + O_2$$ (Synthesegas-Produktion)
Synthese-Gas

Durch diese Reaktionen könnten wir mit dem CO_2-Überschuß gut fertigwerden.

Aufgaben:

1. *Recherchieren Sie nach chemischen Substanzen (Medikamenten, Insektenschutzmittel, …), bei denen die Enantiomere (Spiegelbild-Isomere) unterschiedliche Wirkungen haben!*
2. *Notieren Sie die Struktur-Formeln von L- und D-Prolin! Bauen Sie die Moleküle mit einem Molekül-Baukasten nach! Geben Sie eine Erklärung an, warum z.B. die beiden Prolin-Enantiomere unterschiedliche Produkte bei einer von ihnen katalysierten Reaktion hervorbringen können!*
3. *Ordnen Sie den einzelnen Reaktions-Schritten im Beispiel geeignete Reaktions-Typen zu und begründen Sie Ihre Wahl!*

für die gehobene Anspruchebene:

4. *Sind eigentlich beide Prolin-Enantiomere in der lebenden Natur gleichmäßig (also als Racemat) verteilt? Erklären Sie die von Ihnen gefundene / bestätigte Verteilung der Enantiomere! Welche biologische Bedeutung hat das?*

5.3. die Kinetik chemischer Reaktionen

5.3.1. einfache Kinetik chemischer Reaktionen



offensichtlich gibt es verschieden schnelle chemische Reaktionen

als Einteilungs-Kriterium wird die Halbwertszeit $\tau_{½}$ benutzt (Erklärung zu der Größe folgt!)

sehr schnell sind ($\tau_{½}$≈0,000.000.000.1 – 1 s):
- Detonationen (Sprengstoff-Reaktionen)
- Fällungs-Reaktionen ($\tau_{½}$≈0,000.1 s)
- Neutralisationen ($\tau_{½}$≈0,000.000.1 – 0,000.000.000.1 s)
- Bildung von Wasserstoff-Brücken

schnelle Reaktionen sind ($\tau_{½}$≈1 s – 1 min):
- biochemische Reaktionen ($\tau_{½}$≈1 s)
- Redox-Reaktionen

als mäßig schnell betrachtet man ($\tau_{½}$≈1 – 100 min):
- technische Reaktionen (mit Katalysatoren und unter speziellen Bedingungen) ($\tau_{½}$≈0,01 – 1 min)

mäßig langsam laufen z.B. ab ($\tau_{½}$≈1 -100 h):
- Hydrolyse von Fetten und Estern ($\tau_{½}$≈1 h)
-

langsam laufen z.B. ab ($\tau_{½}$≈1 – 100 d):
- Verderb von Lebensmittel

sehr langsam laufen z.B. ab ($\tau_{½}$≈1 – 1.000 a):
- Korrosion / Rosten von Metallen
-

extrem langsam ($\tau_{½}$≈10.000 – 1.000.000 a):
- geochemische Vorgänge (laufen in 10.000 bis 1.000.000 Jahren ab)

gewissermaßen gar nicht reagieren ($\tau_{½}$≈1.000.000 – 1.000.000.000 a):
- Wasserstoff und Iod (benötigen ein Zehntel des Alters des Universums)

in einer ersten Vermutung könnte man die thermodynamischen Verhältnisse für die unterschiedlichen Geschwindigkeiten verantwortlich machen wollen
wenn der Energie-Gewinn besonders hoch (stark exotherme / stark exergone Reaktion), dann sollte doch die Reaktion besonders intensiv und vielleicht auch schnell ablaufen
endotherme (endergone) Reaktionen müssten demnach (besonders) langsam ablaufen

dies trifft aber kaum allgemein zu
gegen die These spricht auch, dass Reaktionen unter dem Einfluß von Katalysatoren deutlich schneller oder eben langsamer verlaufen, obwohl der gleiche Energie-Betrag umgesetzt wird (→ Satz von HESS)

es muss scheinbar andere Effekte geben, welche die Reaktions-Geschwindigkeit beeinflussen

dazu gehören:

- die Strukturen der beteiligten Stoffe (sterische Behinderungen an den Reaktions-Orten)
- Energien, die in speziellen Bewegungen enthalten sind (Rotationen, Schwingungen, …)
- Potential-Felder (COULOMB-Wechselwirkungen, LONDON-Kräfte, …)
-

Der Zweig der Chemie, der sich mit den Reaktions-Abläufen und –Geschwindigkeiten beschäftigt, wird Kinetik genannt. Hier ist auch der deutlich Bezug zur Physik mit seinen Abläufen und Bewegungen (einschließlich Geschwindigkeiten) zu erkennen.

Beschreibung		**Reak.-Zeit $t_{1/2}$**		**Reaktion**	**Aktivierungs-Energie [kJ/mol]**
meta-stabile		10^{10}			
Zustände		10^{8}		$H_2 + I_2 \longrightarrow 2\ HI$	
		10^{6}	Jahr(e)		120
extrem		10^{4}		geochemische Prozesse	
langsam		10^{2}			
		1			80
			Stunde(n)	$2\ Ce^{4-} + Tl^{+} \longrightarrow 2\ Ce^{3+} + Tl^{3+}$	
langsam		1		$RCOOCH_3 + OH^- \longrightarrow RCOO^- + CH_3OH$	
				technische Abläufe	
		1		bichemische Reaktionen	40
		10^{-1}		Hämoglobin $\rightleftharpoons$ Oxyhämoglobin	
schnell		10^{-2}		$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	
		10^{-4}	Sekunde(n)	$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$	
		10^{-6}		$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4\downarrow$	
extrem		10^{-8}		$H_3C\bullet + \bullet CH_3 \longrightarrow H_3C\text{-}CH_3$	
schnell		10^{-10}		$H+ + OH^- \longrightarrow H_2O$	0
				Molekül-Schwingungen	

Q: /24, S. 70/

Aufgaben (zum Experiment / Spiel):

1. *Lesen Sie sich die Beschreibung des Spiel's (Modell-Experiment's) durch!*
   Modell-Reaktion: A ⟶ B
2. *Wie wird aus Ihrer Sicht ein abgeleitetes Diagramm aussehen, in dem für die Spielzüge (Takte) die Anzahlen der Erbsen A und B dargestellt werden?*
3. *Skizzieren Sie ein passendes Diagramm und begründen Sie die vermutete Kurven-Form! (Sollten mehrere Möglichkeiten bestehen (z.B. Schwankungen od.ä.), dann kennzeichnen Sie das in der Skizze durch mehrere dünnere Kurven oder einen schattierten Bereich.)*
4. *Führen Sie das Modell-Experiment / Spiel einmal durch!*
5. *Erstellen Sie ein passendes Diagramm auf Millimeter-Papier!*
6. *Erklären Sie den Verlauf Ihrer Kurve!*
7. *Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit denen anderer Kurs-Teilnehmer / Team's!*

Modell-Experiment / Spiel: Erbsen (Erbsen-Einzel)

Benötigt werden:

- 50 gelbe Erbsen → A; 50 grüne Erbsen → B
- (alternativ: unterschiedlich gefärbte Kugeln, Bohnen gleicher Größe)
- hoher undurchsichtiger Becher oder Becherglas mit Papier-Umrandung (als Sichtschutz) oder ähnliches als (Stochastik-)"Urne"
- Würfel

Ablauf:

1. Befüllen der Urne mit den gelben Erbsen
2. Festlegen der Anzahl der Ziehungen (Spielzüge) (z.B. 50) → Takte
3. Festlegen des minimalen Punktwertes auf dem Würfel (z.B. 5) → Zielwert
4. Ziehen einer Erbse aus der Urne
5. WENN die Erbse grün ist, DANN weiter bei 6.
   a. bei Erbse gelb: einmal Würfel
   b. WENN Würfelwert größer od. gleich ist wie der festgelegte Zielwert, DANN Austausch der gelben Erbse durch eine grüne
6. ev. Veränderung und neue Anzahlen (für jede Ziehung (jeden Spielzug, Takt)) notieren
7. weiter bei 4. bis Anzahl gewünschte Ziehungen erreicht ist

für die gehobene Anspruchsebene:

8. *Setzen Sie das Modell-Experiment in eine Tabellenkalkulation um (siehe z.B. Abb.) und lassen Sie sich ein passendes Diagramm erstellen!*

Modell-Experiment Erbsen (stochastisch, spielerisch)

Ablauf 1. Erbse zufällig wählen (aus undurchsichtiger Urne)
2. erwürfeln einer Energie
3. bewerten der Erbse (richtig (A) und mindestens notw. EA (Aktivierungs-Energie)), dann Austausch gegen B

Start		min EA (1-->6)
30	0	5

Takt	Erbsen A	Erbsen B	gezogene Erbse	erwürfelte Energ.	Umsatz
0	30	0	A	4	0
1	30	0	A	5	1
2	29	1	A	1	0
3	29	1	A	5	1
4	28	2	A	5	1

Ausschnitt (Anfang) einer stochastischen Simulation mit einer Tabellenkalkulation

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Wichtig ist es immer, sich zu vergegenwärtigen, dass es sich bei Spielen und Simulationen immer nur um Modelle handelt. Bestimmte Elemente aus der Realität können Teilen des Modell's zugeordnet werden. Viele Aspekte sind aber durch einfache Modelle nicht umsetzbar. Das ist aber meist auch gar nicht gewünscht. Wir wollen ja eine Vereinfachung durch das Modell erreichen.

chemische Reaktion Praxis	Simulation Modell
Reaktion A B	Erbsen-Tausch gelb gegen grün Tausch A geben B in Kalkulation
Reaktions-Zeit	Anzahl Spielrunden Ziehungen Takt
Konzentration c[A]	Anzahl der gelben Erbsen pro Urne
Aktivierungs-Energie	Würfel-Wert
Reaktions-Geschwindigkeit	

stochastische Simulationen

Stochastische Simulationen haben Vor- und Nachteile.

relativ nah an der Realität, denn auch die Teilchen treffen sich zufällig

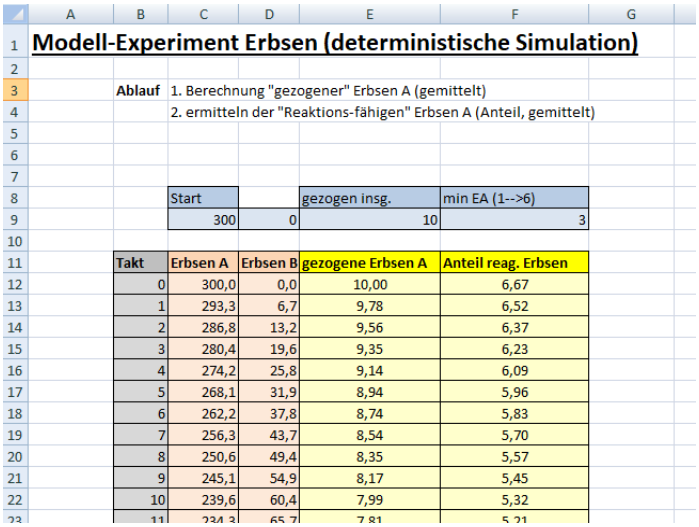
es werden für die grundlegenden Prozesse Wahrscheinlichkeiten gebraucht, diese sind immer direkt aus der Praxis zu bekommen

durch die begrenzte Anzahl der simulierten Objekte erhält man meist sehr schwankende - zittrige – Diagramme
zeigen manchmal den Verlauf so an, dass Fehldeutungen möglich sind
erst bei einer Vielzahl von Simulationen und dem Mitteln der Ergebnisse erhält man tragfähige Aussagen
stochastische Simulationen müssen also immer mehrfach durchgeführt werden und die Ergebnisse / Verläufe gemittelt werden. Das bedeutet einen relativ hohen Aufwand für die Simulation und Nachbereitung.
Ein entscheidender Vorteil liegt daran, dass die zugrunde liegenden Modelle meist sehr einfach sind und vielfach intuitiv verständlich sind.

deterministische Simulationen

Alternativ kann man nun die Simulation deterministisch – also nach festen Regeln - durchführen. Das ermöglicht es uns auch, gleich deutlich höhere Anzahlen von modellierten Teilchen anzusetzen.
Der Vorteil deterministischer Simulationen liegt vor allem in ihrer Wiederholbarkeit. Jeder Durchlauf wird bei gleichen Start-Bedingungen immer das gleiche Ergebnis produzieren.
Allerdings tauchen – Berechnungs-bedingt – praktisch immer gebrochene Zahlen auf. Diese lassen sich nicht direkt umsetzen. Beachtet man aber die in Wirklichkeit reagierenden Teilchen-Zahlen, dann spielen die Nachkommastellen keine Rolle oder können entsprechend für größere Anzahlen interpretiert werden.

Der Ausschnitt der nebenstehenden Tabellenkalkulation zeigt eine mögliche Umsetzung. Zuerst wird für die Anzahl der gezogenen Erbsen (hier 10) der statistisch gemittelte Anteil berechnet ("gezogene Erbsen A"). Im nächsten Schritt wird daraus der Anteil berechnet der reagieren kann ("Anteil reag. Erbsen"). Das ermittelte Ergebnis wird dann mit den vorhandenen Erbsen (A und B) verrechnet und damit die Erbsen-Zahlen für den nächsten Simulations-Schritt festgelegt.
Bei deterministischen Simulationen kommen wir meist zu idealisierten Aussagen.



Modell-Experiment Erbsen (deterministische Simulation)

Ablauf 1. Berechnung "gezogener" Erbsen A (gemittelt)
2. ermitteln der "Reaktions-fähigen" Erbsen A (Anteil, gemittelt)

Start		gezogen insg.	min EA (1-->6)
300	0	10	3

Takt	Erbsen A	Erbsen B	gezogene Erbsen A	Anteil reag. Erbsen
0	300,0	0,0	10,00	6,67
1	293,3	6,7	9,78	6,52
2	286,8	13,2	9,56	6,37
3	280,4	19,6	9,35	6,23
4	274,2	25,8	9,14	6,09
5	268,1	31,9	8,94	5,96
6	262,2	37,8	8,74	5,83
7	256,3	43,7	8,54	5,70
8	250,6	49,4	8,35	5,57
9	245,1	54,9	8,17	5,45
10	239,6	60,4	7,99	5,32

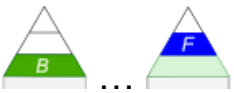
Ausschnitt (Anfang) einer deterministischen Simulation mit einer Tabellenkalkulation

Je nach Formel-Formel-Konstrukt können die Ergebnisse aber gut nachvollzogen werden. Deshalb lassen sich die Daten aus der abgebildeten Kalkulation als Vergleich benutzen. Bei gleichen Ausgangswerten sollte Sie auf die gleichen Zahlen kommen.

für erforschende / erkundende Simulationen nur dann geeignet, wenn die Simulations-Formeln nicht auf dem zu erkundenden Gesetzen beruhen
ansonsten findet man genau das, was man vorgegeben hat

gut geeignet für Simulationen mit veränderlichen Ausgangs-Bedingungen
man kann viele unterschiedliche Simulationen durchführen, ohne auf ein Mitteln der Zwischen-Ergebnisse zurückgreifen zu müssen

5.3.1. die Reaktions-Geschwindigkeit



wie wir bei der Stoß-Theorie schon gesehen haben, ist der Verlauf von chemischen Reaktionen von der Anzahl der verfügbaren Teilchen und deren Verteilung im Raum abhängig
als verbindende Größe von Teilchen-Anzahl und Raum hat sich die Konzentration c eingebürgert

$$c = \frac{n}{V}$$

c .. Konzentration [mol/l]
n .. Stoffmenge [mol] (1 mol = 6,022*10^{23} Teilchen)
V .. Volumen [l]

Reaktionsgeschwindigkeit RG oder v, wegen Verwechslungsgefahr mit Volumen V hier mit RG abgekürzt und als Formelzeichen verwendet
in Anlehnung an die Geschwindigkeit aus der Physik ($v = \frac{\Delta s}{\Delta t}$, Geschwindigkeit ist der Quotient aus geschafftem Weg innerhalb einer bestimmten Zeit) ist die Reaktionsgeschwindigkeit durch:

$$RG = \frac{\Delta n}{\Delta t}$$ bei V=const.

RG .. Reaktionsgeschwindigkeit
Δn .. Änderung der Teilchenzahl
Δt .. Zeitdifferenz (abgelaufene Zeit, Zeitänderung)

definiert, was in dem Sinne auch einem Schaffen / dem Umsatz an Stoff innerhalb einer bestimmten Zeit entspricht. In älterer Literatur findet man auch die Bezeichnung Reaktionsrate für die Reaktions-Geschwindigkeit.
Die Erfassung der Stoffmenge ist aber eher problematisch.
Alternativ kann man statt der Teilchenzahl auch die Konzentration einsetzen. Dabei darf aber keine Volumen-Veränderung bei der Reaktion eintreten.

$$RG = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Δc .. Konzentrationsänderung

Dieser Ausdruck ist die zentrale Gleichung für die Reaktions-Geschwindigkeit. Von ihr lassen sich weitere Formeln ableiten. Die typische Einheit der Reaktions-Geschwindigkeit ist:

$$\frac{mol}{l \cdot s}$$ andere Schreibweisen: $mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$ od. $mol/(l \cdot s)$

Bei Gasen ist die Konzentration durch den Partialdruck ersetzt werden. Dabei gelten:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

p .. Druck
R .. universelle Gas-Konstante = 8,314 J / mol K
T .. Temperatur [K]

$$p = p_i[A] + p_i[B] + \ldots + p_i[Z]$$

p_i .. Partial-Druck eines Gas-Bestandteils
A, B, … Z .. Gas-Bestandteile

Bei konstanten Volumen ist die Stoffmenge n zum (Partial-)Druck proportional. Dadurch lässt sich auch:

$$RG = \frac{\Delta p_i}{\Delta t}$$

zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit benutzen:
Hat man es mit einer Reaktion zu tun, die z.B. ein Gas bildet bzw. aus dem Reaktions-Raum entzieht, dann kann auch mit Volumenveränderungen bei der Ermittlung der Reaktions-

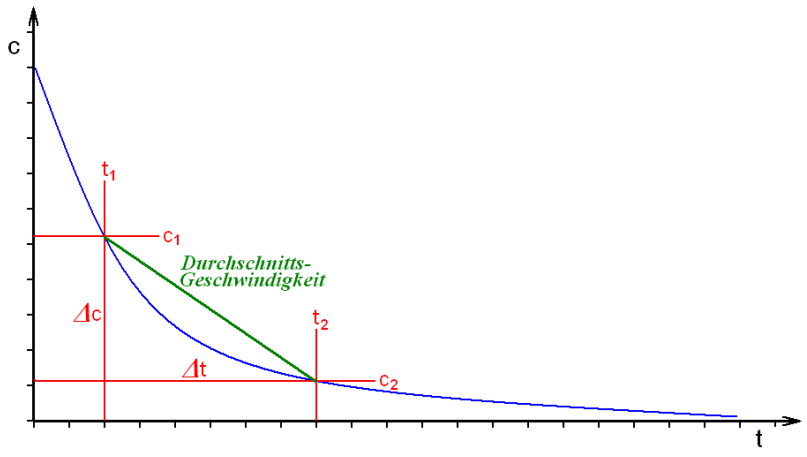
Geschwindigkeit gearbeitet werden. Schließlich sind das Volumen und die Stoffmenge eines Stoffes (bei konstantem Druck und Temperatur) ebenfalls proportional zueinander.

$$RG = \frac{\Delta V}{\Delta t} \qquad \text{bei p} = \text{const.}$$

RG .. Reaktionsgeschwindigkeit
ΔV .. Volumenänderung
Δt .. Zeitdifferenz (abgelaufene Zeit, Zeitänderung)

Mit diesen Formeln lässt sich die Durchschnitts-Geschwindigkeit für einen Zeitraum berechnen.

Graphisch entspricht die Durchschnitts-Geschwindigkeit der Steigung der Gerade (Sekante bezüglich der Kurve) zwischen den beiden Mess-Punkten.
Mathematisch ist die Berechnung von Geraden – ihres Anstieges und des Schnittpunktes auf der y-Achse - ein relativ einfaches Verfahren.
Der Anstieg der Geraden ist negativ.



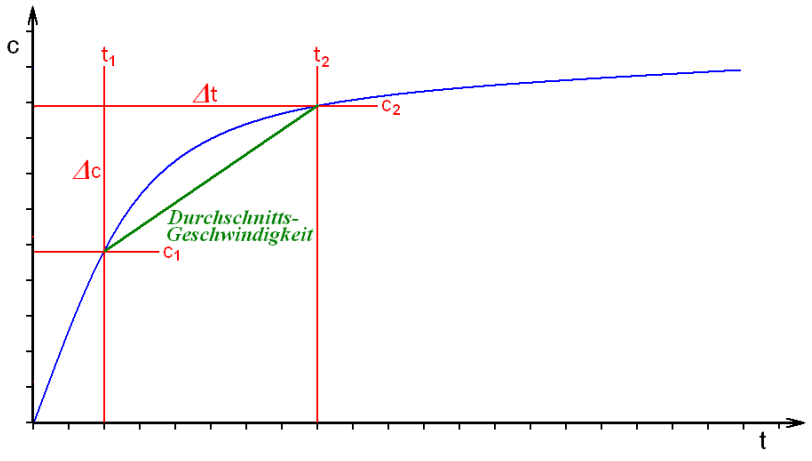
$$RG = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

RG .. Reaktionsgeschwindigkeit
c_x .. Konzentration zum Zeitpunkt x / am Meßpunkt x
t_x .. Zeitpunkt x / Meßzeitpunkt x

Reaktionsgeschwindigkeit für den Umsatz der Ausgangsstoffe besitzt nach dieser Formel ein negatives Vorzeichen (da c_1 größer als c_2 ist, ergibt sich negative Differenz)

Betrachtung für die Reaktionsprodukte

Bei der Betrachtung der Reaktions-Geschwindigkeit aus der Sicht der Reaktionsprodukte muss aber beachtet werden, dass jetzt eine Zunahme der Konzentration auftritt und somit die Reaktionsgeschwindigkeit einen positiven Wert (Anstieg der Gerade) erhält.
In der Praxis wird die Reaktionsgeschwindigkeit als negierter Wert benutzt.
Das entspricht mehr unserem Verständnis von Reaktionen.



$$\boldsymbol{RG[Edukt] = -\frac{c_2 - c_1[Edukt]}{t_2 - t_1}}$$

RG .. Reaktionsgeschwindigkeit
c_x .. Konzentration zum Zeitpunkt x / am Meßpunkt x
t_x .. Zeitpunkt x / Meßzeitpunkt x

Für die Reaktionsgeschwindigkeit bezüglich der Produkte ergibt sich entsprechend:

$$\boldsymbol{RG[Produkt]} = \frac{\boldsymbol{c_2 - c_1[Produkt]}}{\boldsymbol{t_2 - t_1}} \qquad RG[Produkt] = -RG[Edukt]$$

Definition(en): Reaktions-Geschwindigkeit (Durchschnitts-Geschwindigkeit)

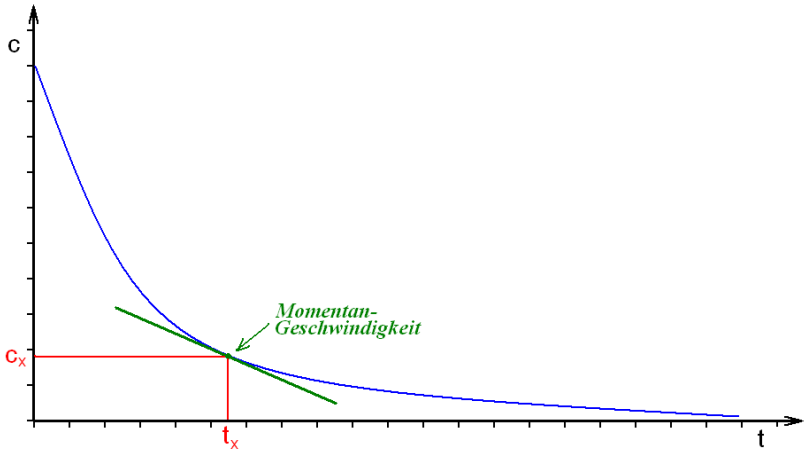
Die Durchschnitts-Geschwindigkeit einer Reaktion beschreibt den gemittelten Stoff-Umsatz innerhalb eines bestimmten Zeit-Abschnittes.

von der Durchschnitts-Geschwindigkeit zur Momentan-Geschwindigkeit

Durch Verkleinern der Zeitabschnitte gelangen wir zur theoretischen Situation, dass die Zeitdifferenz gleich Null wird:

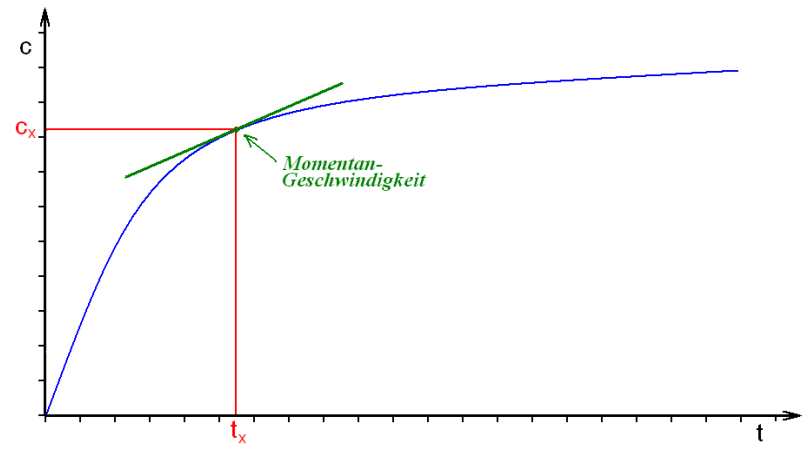
$$RG = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Dadurch wird aus der Sekante eine Tangente. Praktisch bedeutet dieses, dass wir statt der Durchschnitts-Geschwindigkeit nun eine Momentan-Geschwindigkeit genau für den Berechnungszeitpunkt erhalten.
Die Momentan-Geschwindigkeit lässt sich nicht messen – nur berechnen.



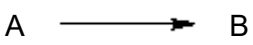
Unter Anwendung der Regeln und Verfahren der Differential-Rechnung kommen wir zur Berechnungs-Formel:

$$\boldsymbol{RG = \frac{dc}{dt}}$$



die Reaktions-Geschwindigkeits-Konstante k

Durch Experimente lässt sich feststellen, von welchen Faktoren die Reaktions-Geschwindigkeit abhängig ist. Neben den Umgebungs-Bedingungen, wie Temperatur, Druck, Licht usw. Auf einige dieser Faktoren gehen wir später noch ein (→ 5.3.1.2. Abhängigkeit der Reaktions-Geschwindigkeit gerichteter Reaktionen). Daneben interessieren vor allem die inneren System-Zusammenhänge. Aus den oben besprochenen Sachverhalten können wir schon voraussagen, dass die eine oder andere chemische Reaktion auch von der Konzentration der Stoffe abhängig sein wird. Die Konzentration ist ein weit verbreitetes Maß für den Menge von Teilchen. Schließlich passieren chemische Reaktionen auf der Teilchen-Ebene (s.a. → 5.1.3. der typische Reaktions-Ablauf).
Betrachten wir die Modell-Reaktion:



Aus der Erfahrung wissen wir, dass eine Reaktion von der Konzentration eines Stoffes abhängig ist. Diese Erfahrung können wir als Annahme auch für den Umsatz von A zu B annehmen. Bei Annahme eines proportionalen Zusammenhang's:

$$RG \sim c[A]$$

ergibt sich für die negativ definierte Reaktionsgeschwindigkeit:

$$-\frac{dc[A]}{dt} \sim c[A]$$

Bringt man nun einen Proportionalitäts-Faktor **k** ein, dann ergibt sich:

$$RG = -\frac{dc[A]}{dt} = k \cdot c[A]$$

Der Proportionalitäts-Faktor wird nun **Geschwindigkeits-Konstante k** genannt. Der von uns angenommene Zusammenhang konnte in Experimenten bestätigt werden.
Mit Hilfe der für eine Reaktion spezifischen Geschwindigkeits-Konstanten k lässt sich also die Reaktions-Geschwindigkeit für jede beliebige Konzentration berechnen.
Die obige Gleichung für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit wird auch **Zeitgesetz** oder **Geschwindigkeits-Gleichung** genannt.
Das Zeitgesetz kann nun natürlich auch zur Berechnung der Konstanten benutzt werden.

$$k = \frac{RG}{c[A]} \qquad \left[\frac{1}{s}\right] = \frac{\left[\frac{mol}{l \cdot s}\right]}{\left[\frac{mol}{l}\right]}$$

Aufgaben:

1. *Berechnen Sie die Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion:*

   A ⟶ B

   Es sollen die folgenden Konzentrationen betrachtet werden:

Konzentration A [mol/l]	5	2	1	0,5	0,2	0,1	0,05
Reaktionsgeschwindigkeit							

   Die tabellierte Geschwindigkeits-Konstante beträgt: 0,062 s^{-1}

2. *Stellen Sie die in Aufg. 1 ermittelten Daten in einem geeigneten Diagramm dar!*
3. *Bestimmen Sie die Geschwindigkeits-Konstante zu den folgenden experimentellen Daten:*

Konzentration A [mol/l]	5	2	1	0,5	0,2	0,1	0,05
Reaktionsgeschwindigkeit	22,57	9,37	4,5	2,19	0,92	0,47	0,22

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Bei der Beispiel-Reaktion:

$$A + B \longrightarrow C + D$$

wird man feststellen, dass die Reaktions-Geschwindigkeit sowohl von der Konzentration des Stoffes A, wie auch von der des Stoffes B abhängig ist.

$RG = f(c_A)$ od. auch $RG \approx c_A$
$RG = f(c_B)$ od. auch $RG \approx c_B$

Auch der gesunde Verstand lässt uns diese Beziehung verstehen. Trotzdem muss sie natürlich praktisch geprüft werden.
Die genaue Untersuchung und der mathematischen Auswertung – mit der Suche nach einem Zusammenhang – ergibt die gemeinsame Abhängig von beiden Konzentrationen:

$RG = f(c_A, c_B)$ od. auch $RG \approx c_A \cdot c_B$

Wie aus der Physik bekannt, suchen wir nun einen Proportionalitäts-Faktor, der die beiden Seiten des Zusammenhanges zu einer Gleichung verbindet:

$RG = \boldsymbol{k} \cdot c_A \cdot c_B$ **Reaktionsgeschwindigkeits-Gesetz**

Dieser Faktor erhält traditionell zuerst einmal die Bezeichnung **k** und wird ev. durch eine Stoff-spezifische bzw. Reaktions-spezifische Größe ersetzt.
Eine gemeinsame Abhängigkeit von den Teilchenzahlen von A und B können wir schon bei Benutzen der Erkenntnisse aus der Stoß-Theorie (→ 5.1.1. die Stoß-Theorie) schließen. Dort haben wir die gegenseitige Beeinflussung mit einfachen Zahlenspielen darstellen können.
Der Faktor **k** ist mindestens abhängig vom Anteil geeigneter (z.B. heteromolekularer Zusammenstöße) und vom Anteil effektiver Stöße (Überschreitung der Aktivierungs-Energie).
Die Werte für **k** lassen sich tabellarisch erfassen. Dazu hat man sich bei den Umgebungsbedingungen hinsichtlich der Temperatur auf 25 °C (298 K) und einem (Luft-)Druck von 1 at (1013,25 hPa = 1013 mmHg = 760 Torr = 760 mmWS = 1 bar) als Vergleichswert festgelegt. Man nennt diese deshalb auch Standard-Bedingungen. Abweichende Werte müssen extra angegeben werden. Das ist z.B. für Reaktionen notwendig, die z.B. bei Zimmer-Temperatur praktisch gar nicht ablaufen.
Das Prinzip lässt sich nun auf Reaktionen mit beliebig vielen Reaktions-Partnern erweitern. Theoretisch gilt für die Modell-Reaktion:

$$A + B + C + \ldots \longrightarrow Z + Y + \ldots$$

$RG = k \cdot c_A \cdot c_B \cdot c_C \cdot \ldots$ **allgemeines Reaktionsgeschwindigkeits-Gesetz**
allg. Zeitgesetz; allg. Geschwindigkeits-Gleichung

Aufgaben:

1. *Stellen Sie das Zeitgesetz für eine Reaktion mit 5 Ausgangsstoffen und 3 Reaktionsprodukten auf!*
2. *Welche Einheit hat eine Geschwindigkeits-Konstante für eine Reaktion mit zwei Ausgangsstoffen? Erläutern Sie Ihre Ableitung!*
3. *Leiten Sie die Einheiten für die Geschwindigkeits-Konstanten für Reaktionen der folgenden Modell-Schemata ab:*
   - *a)* $A + B + C \longrightarrow D + E$
   - *b)* $A + 2\,B \longrightarrow D + E$
   - *c)* $3\,A + B + 2\,C \longrightarrow 2\,D + E$
4. *Für die Reaktion:*

   $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl$

   hat man ausgehend von den Ausgangs-Konzentrationen $c_0[H_2] = 0{,}01$ mol/l und $c_0[Cl_2] = 0{,}01$ mol/l nach 10 Millisekunde die Konzentrationen $c_1[H_2] = 0{,}0075$ mol/l (≡ 7,5 mmol/l) und $c_1[Cl_2] = 0{,}0075$ mol/l gemessen!
   - *a) Berechnen Sie die Durchschnitts-Geschwindigkeit und die Geschwindigkeits-Konstante!*
   - *b) Wie groß ist die Konzentration der Edukte und Produkte nach insgesamt 20 sowie nach 200 ms?*
   - *c) Stellen Sie eine Hypothese auf, ob der Einsatz von doppelt so viel Wasserstoff – als billigerer und ungefährlicherer Ausgangsstoff – eine erhöhte Ausbeute bewirkt!*
   - *d) Berechnen Sie die Konzentration der Reaktions-Produkte für die Reaktion mit doppelter Wasserstoff-Konzentration nach 2 ms! Vergleichen Sie die berechnete Konzentration mit denen der ursprünglichen Reaktions-Bedingungen! Interpretieren Sie die Daten bezüglich Ihrer Hypothese!*
5. *Geben Sie eine allgemeine Formel für die Bestimmung der Einheit einer Reaktion mit beliebig vielen Ausgangsstoffen an!*
6. *Berechnen Sie die Reaktionsgeschwindigkeit mit einer Geschwindigkeits-Konstante von für die Reaktion:*

   $A + B \longrightarrow C + D$

   Die tabellierte Geschwindigkeits-Konstante beträgt: 0,46 $l^*mol^{-1}{}^*s^{-1}$
   Es sollen die folgenden Konzentrationen betrachtet werden:

Konzentration A [mol/l]	5	2	1	0,5	0,2	0,1	0,05
Konzentration B [mol/l]	2	2	2	2	2	2	2
Reaktionsgeschwindigkeit							

Konzentration A [mol/l]	5	2	1	0,5	0,2	0,1	0,05
Konzentration B [mol/l]	5	2	1	0,5	0,2	0,1	0,05
Reaktionsgeschwindigkeit							

7. *Berechnen Sie die Geschwindigkeits-Konstante für die folgenden experimentellen Befunde einer anderen Reaktion! (1,054 $l^*mol^{-1}{}^*s^{-1}$)*

Konzentration A [mol/l]	5	2	1	0,5	0,2	0,1	0,05
Konzentration B [mol/l]	5	5	2	2	1	1	1
Reaktionsgeschwindigkeit	27,07	10,29	2,08	1,08	0,21	0,11	0,05

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

8. In Laboren wird oft nach der Konzentration von ausgewählten Stoffen in Proben gesucht. Bei Kenntnis einer Ausgangs-Konzentration (z.B. eines Nachweismitels) und einer beobachteten Reaktions-Geschwindigkeit (z.B. bis zur Entfärbung), kann die unbekannte Konzentration des anderen Reaktions-Partner's berechnet werden.

A + B ⟶ C + D

Die tabellierte Geschwindigkeits-Konstante beträgt: 0,852 $l^{*}mol^{-1}{}^{*}h^{-1}$

Konzentration A [mol/l]	5	5	5	5	2	2	2
Reaktionsgeschwindigkeit [l/(mol*h)]	18,3	16,6	14,5	6,0	0,7	2,4	0,4
Konzentration B [mol/l]							

Berechnen Sie die unbekannten Konzentrationen!

9. Übernehmen Sie die folgende Tabelle und berechnen Sie die fehlenden Werte! Die zugehörige Reaktion lautet:

A + B + C ⟶ 2 D + E

Versuch	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**		**A**	**B**	**C**
c[A] [mol/l]	10	5	1	20	20			10	20	10
c[B] [mol/l]	10	10	10		10	20		10		10
c[C] [mol/l]	10	10	10	10		20		10	20	10
c[D] [mol/l]	20								20	20
c[E] [mol/l]	10	5								10
RG [mol/(l*min]				6000	6000	6000		1480	6060	
k [l^2/(mol^2*min)]	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5			1,515	1,505
				Durchschnitt von k:						

10. Geben Sie die Reaktionsgeschwindigkeiten der Versuche A bis C in den Einheiten $mol^{*}l^{-1}{}^{*}s^{-1}$ und $mol^{*}l^{-1}{}^{*}h^{-1}$ an!

Aufgaben (zum Experiment / Spiel):

1. *Lesen Sie sich die Beschreibung des Spiel's (Modell-Experiment's) durch!*
   Modell-Reaktion: 2 A ⟶ 2 B
2. *Wie wird aus Ihrer Sicht ein abgeleitetes Diagramm aussehen, in dem für die Spielzüge (Takte) die Anzahlen der Erbsen A und B dargestellt werden?*
3. *Skizzieren Sie ein passendes Diagramm und begründen Sie die vermutete Kurven-Form! (Sollten mehrere Möglichkeiten bestehen (z.B. Schwankungen od.ä.), dann kennzeichnen Sie das in der Skizze durch mehrere dünnere Kurven oder einen schattierten Bereich.)*
4. *Führen Sie das Modell-Experiment / Spiel einmal durch!*
5. *Erstellen Sie ein passendes Diagramm auf Millimeter-Papier!*
6. *Erklären Sie den Verlauf Ihrer Kurve!*
7. *Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit denen anderer Kurs-Teilnehmer / Team's!*

Modell-Experiment / Spiel: Erbsen-Doppel

Benötigt werden:

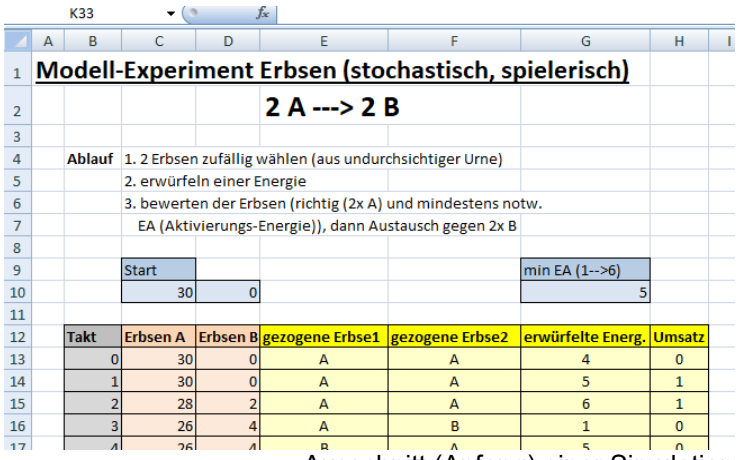
- 50 gelbe Erbsen → A; 50 grüne Erbsen → B
- (alternativ: unterschiedlich gefärbte Kugeln, Bohnen gleicher Größe)
- hoher undurchsichtiger Becher oder Becherglas mit Papier-Umrandung (als Sichtschutz) oder ähnliches als (Stochastik-)"Urne"
- Würfel

Ablauf:

1. Befüllen der Urne mit den gelben Erbsen
2. Festlegen der Anzahl der Ziehungen (Spielzüge) (z.B. 50) → Takte
3. Festlegen des minimalen Punktwertes auf dem Würfel (z.B. 5) → Zielwert
4. Ziehen von 2 Erbse aus der Urne
5. WENN mindestens eine Erbse grün ist, DANN weiter bei 6.
   a. bei beide Erbsen gelb: einmal Würfel
   b. WENN Würfelwert größer od. gleich ist wie der festgelegte Zielwert, DANN Austausch der gelben Erbsen durch zwei grüne
6. ev. Veränderung und neue Anzahlen (für jede Ziehung (jeden Spielzug, Takt)) notieren
7. weiter bei 4. bis Anzahl gewünschte Ziehungen erreicht ist

für die gehobene Anspruchsebene:

8. *Setzen Sie das Modell-Experiment in eine Tabellenkalkulation um (siehe z.B. Abb.) und lassen Sie sich ein passendes Diagramm erstellen!*



	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Modell-Experiment Erbsen (stochastisch, spielerisch)							
2	2 A ---> 2 B							
3								
4		Ablauf	1. 2 Erbsen zufällig wählen (aus undurchsichtiger Urne)					
5			2. erwürfeln einer Energie					
6			3. bewerten der Erbsen (richtig (2x A) und mindestens notw.					
7			EA (Aktivierungs-Energie)), dann Austausch gegen 2x B					
8								
9			Start				min EA (1-->6)	
10			30	0			5	
11								
12		Takt	Erbsen A	Erbsen B	gezogene Erbse1	gezogene Erbse2	erwürfelte Energ.	Umsatz
13		0	30	0	A	A	4	0
14		1	30	0	A	A	5	1
15		2	28	2	A	A	6	1
16		3	26	4	A	B	1	0

Ausschnitt (Anfang) einer Simulation mit einer Tabellenkalkulation

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Natürlich lässt der Sachverhalt auch deterministisch simulieren.
Zu beachten ist natürlich, dass das Ereignis "es werden 2 Erbsen A gezogen" unwahrscheinlicher ist, als bei unserer ersten deterministischen Erbsen-Simulation.

Modell-Experiment Erbsen (deterministische Simulation)

Ablau 1. Berechnung "gezogener" Erbsen 2x A (gemittelt)
2. ermitteln der "Reaktions-fähigen" Erbsen A (Anteil, gemittelt)

Start		gezogen insg.	min EA (1-->6)
300	0	10	3

Takt	Erbsen A	Erbsen B	gezogene Erbsen AA	Anteil reag. Erbsen
0	300,0	0,0	10,00	6,67
1	293,3	6,7	9,56	6,37
2	287,0	13,0	9,15	6,10
3	280,9	19,1	8,76	5,84

Problem der Messung der Reaktions-Geschwindigkeit
je länger die Messung dauert, umso mehr handelt es sich bei der gemessenen und berechneten Geschwindigkeit dann um eine Durchschnitts-Geschwindigkeit

Zur Ermittlung der Reaktions-Geschwindigkeit eignen sich statische oder dynamische Verfahren / Meß-Anordnungen

statische Verfahren / Meß-Anordnungen

Das Reaktions-Gemisch befindet sich in einem geeigneten, temperierten (z.B. 298 K) Reaktions-Gefäß. In festgelegten Zeit-Abschnitten werden entweder kleine Stoff-Proben entnommen oder das gesamte Stoff-Gemisch quantitativ analysiert. Zur Verfolgung einer Reaktion (z.B. für die fortlaufende Beobachtung der Gesamt-Menge) eignen sich z.B. partielle Gas-Drücke, die elektrische Leitfähigkeit, die Licht-Durchlässigkeit (Absorption), die Wärme- oder die elektrische Leitfähigkeit und / oder das Volumen.
Viele Größen lassen sich auch kontinuierlich verfolgen, was die Mess-Genauigkeit deutlich verbessert.
Die statischen Verfahren eignen sich vor allem für langsamere Reaktionen.
Bei zeitlich aufwendigeren Analysen kann die Probe durch geeignete Verfahren “fixiert“ werden, damit sie nicht weiter reagiert. Dazu kann man z.B. tiefe Temperaturen, starke Verdünnungen oder Fixiermittel nutzen. Die überschüssig zugesetzten Fixiermittel reagieren meist nur mit einem der Reaktions-Partner und der andere kann dann messtechnisch erfasst werden. Auch die Erfassung der mit dem Fixiermittel reagierten Stoffmengen oder des nicht gebrauchten Fixiermittel's sind praktisch möglich.

dynamische Verfahren / Meß-Anordnung

Bei den dynamischen Verfahren strömt das Reaktions-Gemisch an der Mess-Einrichtung vorbei. Hier wir direkt oder indirekt die Konzentration eines oder mehrerer Reaktions-Partner erfasst.
Sind mehrere Mess-Einrichtungen in einem Röhren-artigen Reaktions-Gefäß über die Länge verteilt, dann lässt sich die Veränderung quasi simultan erfassen.
Gibt es nur eine Mess-Einrichtung (z.B. am Rohr-Ende), dann lassen sich durch Variation der Strömungs-Geschwindigkeit verschiedene Reaktions-Zeitpunkte erfassen.

Aufgaben:

1. *Lesen Sie sich die folgende Versuchs-Beschreibung durch!*
2. *Erstellen Sie ein Kurz-Protokoll mit einer Stickpunkt-artigen Vorbetrachtung! Gehen Sie darauf ein, welche Teile des Modell's für welche chemischen Sachverhalte stehen sollten! Die Vorbetrachtung sollte weiterhin eine Skizze für das vermutete Diagramm (quasi experimentelle These) und eine kurze Erklärung dafür enthalten!*
3. *Führen Sie den Modell-Versuch durch!*
4. *Vervollständigen Sie das Kurz-Protokoll (Stichwort-artig)*

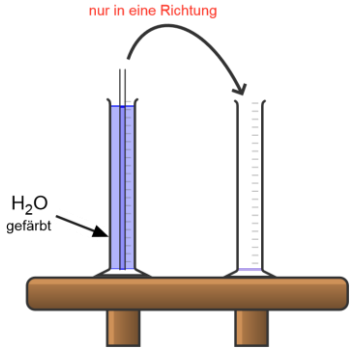
Modell-Experiment zum Verlauf einer chemischen Reaktion (Hebe-Modell)

Materialien / Geräte:

2 Meß-Zylinder; Glasrohr (länger als die Höhe der Meß-Zylinder); Leitungswasser (ev. mit Lebensmittel-Farbe etwas angefärbt)

Hinweise:

- der Versuch kann zum Vergleich mit verschieden dicken Glasrohren gestartet werden
- das Glasrohr muss immer in dem einen Zylinder gefüllt und in dem anderen gelehrt werden (Flüssigkeits-Transport erfolgt nur von dem einem zum anderen Zylinder!)
- Glasrohr optimalerweise am Zylinder-Glas angelegt auslaufen lassen



Durchführung / Ablauf:

- der eine Zylinder wird bis zum höchsten Wert mit Wasser gefüllt
- solange Wiederholen, bis fünfmal keine Änderungen der Meßwerte mehr aufgetreten sind
    - Glasrohr bis auf den Grund in den linken Zylinder eintauchen
    - Rohr mit dem Daumen verschließen
    - Rohr zum anderen Zylinder führen und durch Abheben des Daumens entleeren
    - leeres Rohr wieder zum anderen Zylinder zurückbewegen
    - Wasser-Volumen in beiden Zylinder notieren

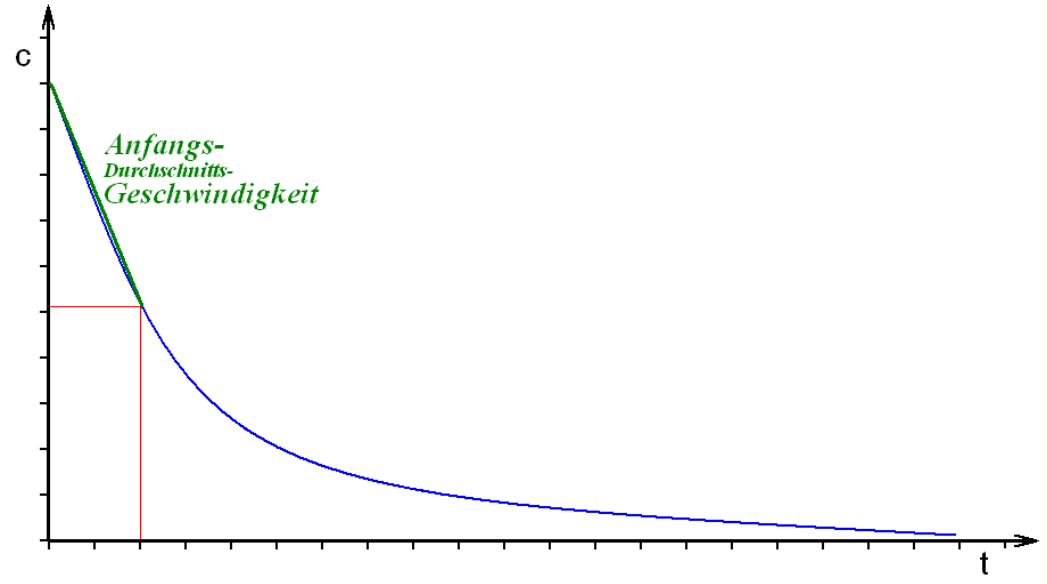
Auswertungen / Berechnungen:

- überlegen Sie sich, welche Details im Modell für welche chemischen Sachverhalte stehen
- stellen Sie die Meßwerte für beide Zylinder gegen die Arbeits-Takte in einem Diagramm dar

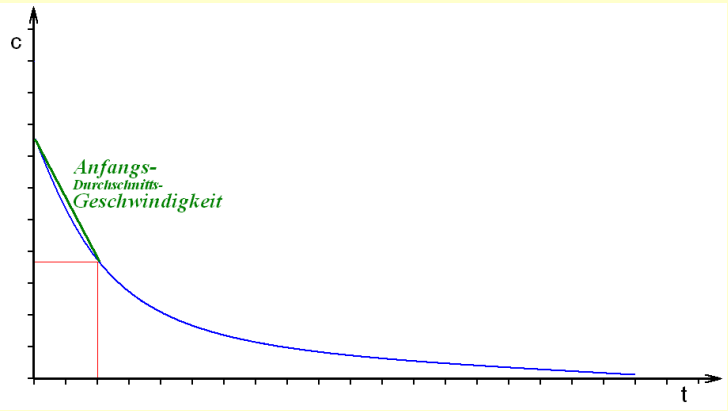
 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

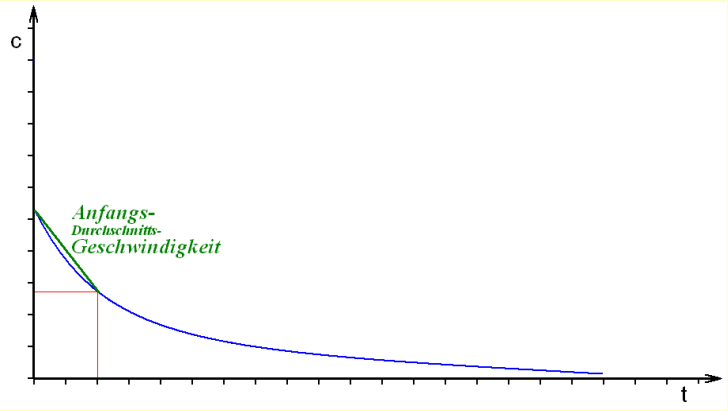
Methode der Anfangsgeschwindigkeit

Da die Verfolgung von Konzentrationen oder Stoffmengen bzw. Massen während einer chemischen Reaktion problematisch ist – man würde einfach zu stark und zu häufig in das Geschehen eingreifen – versucht man die Reaktion in ihrem Anfangs-Stadium zu beobachten. Das hat den Vorteil, dass man vor dem Reaktionsablauf alle Stoff-Meßgrößen (Stoffmengen usw.) in Ruhe bestimmen kann. Günstig ist auch das Fehlen von Reaktions-Produkten, die schon durch ihre Anwesenheit (aber auch durch ev. Rück-Reaktionen) den Reaktions-Verlauf behindern würden.

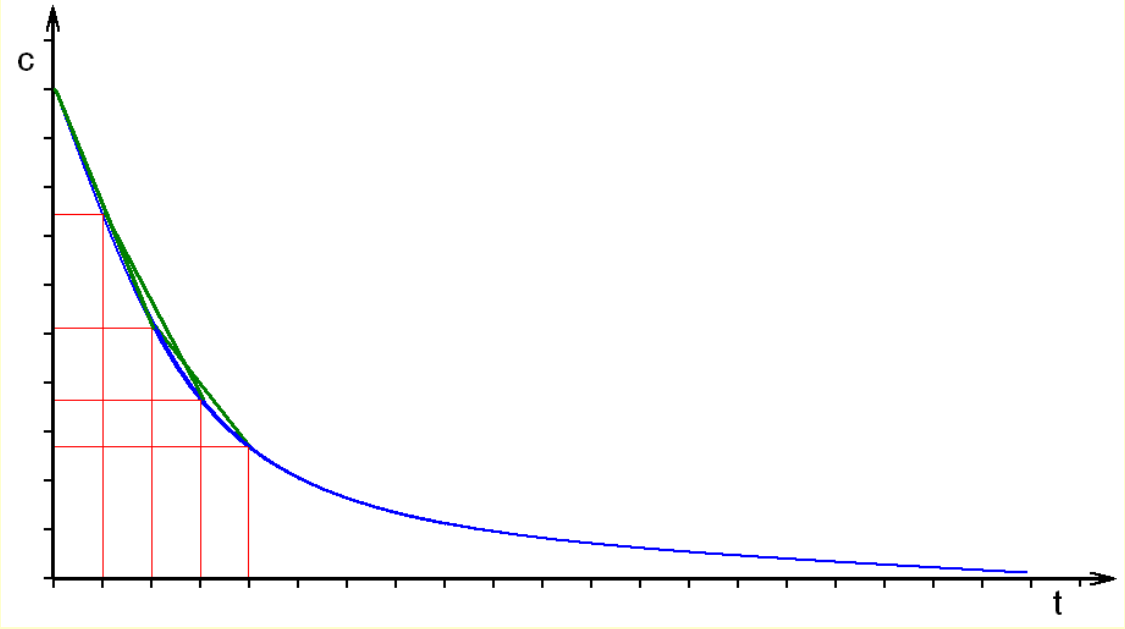


Dann läßt man die Reaktion ablaufen. Nach einer bestimmten Zeit unterbricht man dann die Reaktion und vermisst neu. Da zum Beginn einer Reaktion die Veränderungen besonders deutlich sind, hat man hier auch beste Meßbedingungen. Ein weiterer Vorteil der fast gleichmäßige (lineare) Verlauf der Reaktions-Geschwindigkeit in der Anfangsphase der Reaktion. Zumindestens kann man von einem linearen Verlauf ausgehen, muss aber einen gewissen Fehler akzeptieren.
Dadurch lassen sich einfachste mathematische Methoden zur Auswertung heranziehen.
Geht man von unterschiedlichen Ausgangs-Konzentrationen aus, dann kann man nach und nach die Meßpunkte für die Gesamt-Reaktion ergänzen. Statt also die Reaktion zu unterbrechen oder laufend zu verfolgen, startet man die Reaktion



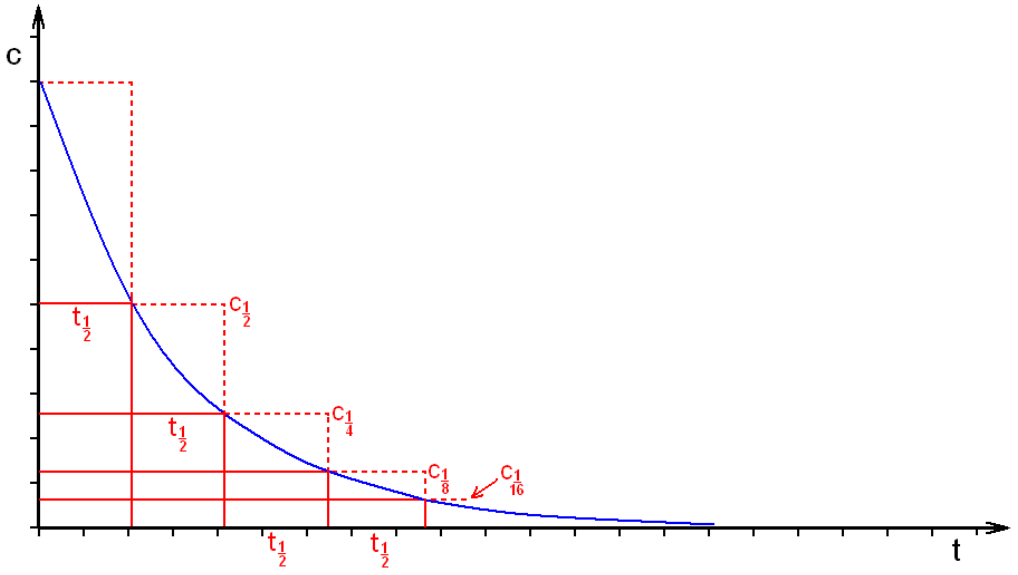


für "jede" Konzentration einfach neu.
Durch Kombination aller Meß- und Berechnungs-Werte kommt man dann zu einem Diagramm, dass schon sehr exakt den gesamten Reaktions-Verlauf darstellt.



Halbwert-Zeit $t_{½}$ bzw. $\tau_{½}$

Definition(en): Halbwert-Zeit
Die Halbwertzeit ist die Zeit-Einheit, in der sich die Hälfte der Teilchen der Ausgangs-Stoffe umgesetzt hat.



 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

5.3.1.1. Reaktionsordnung



Wenn man bestimmte chemische Reaktionen in ihren Gleichungen betrachtet und auf sie die Stoß-Theorie anwendet, dann müssen scheinbar eine große Zahl von Teilchen gleichzeitig miteinander zusammentreffen, um die Reaktion ablaufen zu lassen. Dies wird auch durch die Berechnungen der Reaktions-Geschwindigkeit und der Geschwindigkeits-Konstanten suggeriert. Da gehen die Konzentrationen zur x-ten Potenz ein, wenn der Stoff mit mehr als einem Mol in der Gleichung steht.
Nehmen wir kurz das Beispiel der Ammoniak-Synthese:

$$N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$$

Es schaut so aus, als müsste sich ein Stickstoff-Molekül mit genau drei Wasserstoff-Molekülen treffen, um zwei Ammoniak-Moleküle zu bilden. Die Reaktion müsste entsprechend von allen Konzentrationen der gleichzeitig "zusammenstoßenden" Stoffe abhängig sein. Die Reaktions-Geschwindigkeit ergäbe sich also nach der Formel:

$$RG = k \cdot c_{N_2} \cdot c_{H_2}^3$$

Praktisch stellen sich aber ganz andere Verhältnisse heraus. Da liegt man mit der Formel:

$$RG = k \cdot c_{N_2} \cdot c_{H_2}$$

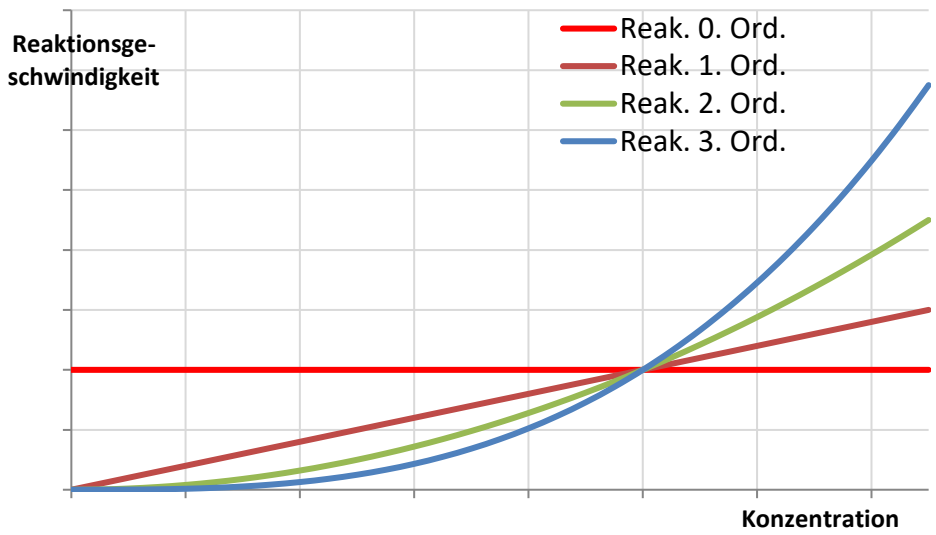
weitaus besser. Scheinbar reichen schon die Kontakte von zwei Teilchen (Stickstoff und Wasserstoff) aus, um die Reaktion kinetisch zu beschreiben.
Der Widerspruch lässt sich klären, wenn man sich vergegenwärtigt, dass Reaktionen im Detail ganz anders ablaufen. Zuerst treffen ev. sich die ersten Teilchen, reagieren zu einem Zwischen-Produkt, was dann mit dem nächsten Teilchen reagiert. Dieses Teilchen könnte das Reaktions-Produkt sein oder wieder nur ein Zwischen-Produkt, was noch weiter reagieren muss.
Scheinbar komplizierte Reaktionen bestehen immer aus kleineren Teil-Reaktionen (Reaktions-Schritte, Elementar-Reaktionen). Nur einige (wenige) dieser Teilschritte bestimmen dann wirklich über die Geschwindigkeit der Gesamt-Reaktion.

$$\underset{}{A} \xrightarrow[0,05\ \%]{0,0001\ s} \underset{}{B} \xrightarrow[99,85\ \%]{0,2\ s} \underset{}{C} \xrightarrow[0,1\ \%]{0,0002\ s} \underset{}{D} \qquad \begin{matrix} = 0{,}2003\ s \\ \\ = 100\% \end{matrix}$$

Die anderen – schnelleren Reaktionen beeinflussen die Gesamt-Geschwindigkeit kaum. Letztendlich ist die Gesamt-Geschwindigkeit praktisch nur von den Konzentrationen der Stoffe wirklich abhängig, die an der langsamen Teil-Reaktion beteiligt sind. Wir sprechen hier vom Geschwindigkeits-bestimmenden Schritt.
Für die obige Reaktions-Kette heißt das, dass nur die Konzentration von B entscheidend ist. Ist A vorhenden, wird dieses sehr schnell in B umgewandelt, wo sich nun die Reaktions-Kette staut. Ist dann (etwas) C gebildet, wird es sofort wieder in D umgewandelt.
Wenn z.B. eine Reaktion unter Beteiligung von Wasser verläuft, dann ist / müsste diese Reaktion von der Menge des Wassers abhängig sein. Spielt sich die Reaktion real in einer wässrigen Lösung ab, dann ist Wasser praktisch immer und reichlich vorhanden; seine Menge spielt dann praktisch keine Rolle mehr. Ist ist praktisch unendlich vorhanden.
Mit der Reaktions-Ordnung werden die Reaktionen dahingehend unterschieden, von wievielen Teilchen / Stoffen der Geschwindigkeits-bestimmende Reaktions-Schritt abhängig ist.

Definition(en): Reaktions-Ordnung
Die Reaktions-Ordnung beschreibt die Anzahl von Teilchen, die für den Ablauf einer Reaktion zusammenkommen müssen.
Die Reaktions-Ordnung ist die Summe der Exponenten aus der Geschwindigkeits-Gleichung. Dies ist äquivalent mit der Summe der Exponenten der Konzentration der Ausgangsstoffe im Massenwirkungs-Gesetz.
Die Reaktions-Ordnung ist der empirisch ermittelte Zusammengang zwischen Reaktions-Geschwindigkeit und der Konzentration.

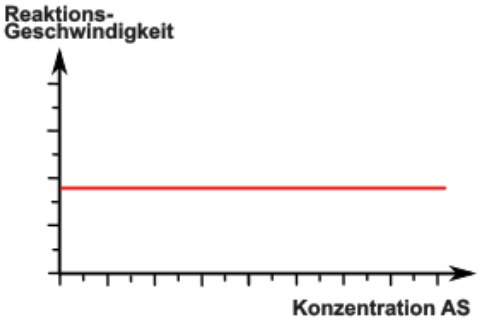
Definition(en): Molekularität einer Reaktion
Die Reaktions-Ordnung beschreibt die Anzahl von Teilchen / Molekülen, die für den Ablauf des Geschwindigkeits-bestimmenden Schrittes einer Reaktion notwendig sind.
Die Molekularität beschreibt den Ablauf einer chemischen Reaktion bezüglich der beteiligten Teilchen(-Zahlen).

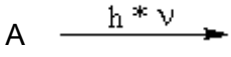


 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

Reaktion 0. Ordnung

z.B. photochemische Reaktionen





$RG = f(\emptyset)$
$\boldsymbol{RG = k}$

“Zeitgesetz 0.Ordnung“

Reaktions-Geschwindigkeit ist nicht von Konzentration des (Ausgangs-)Stoffes abhängig.

Die Geschwindgkeits-Konstante hat somit einer der folgenden Einheiten, je nach Berechnung über die Konzentration oder die Stoffmenge:

$\left[\frac{mol}{l \cdot s}\right]$; $\left[\frac{mol}{s}\right]$

Reaktion 1. Ordnung

Katalytische Reaktionen und radioaktive Zerfalls-Prozesse gehören zu den monomolekularen Reaktionen, z.B.:

A ⟶ B
A ⟶ B + C

Sie sind nur von der Konzentration eines bzw. des Ausgangsstoffes abhängig.
Unsere zu betrachtete Reaktions-Geschwindigkeit ist somit (nur) von Konzentration des Ausgangs-Stoffes abhängig:

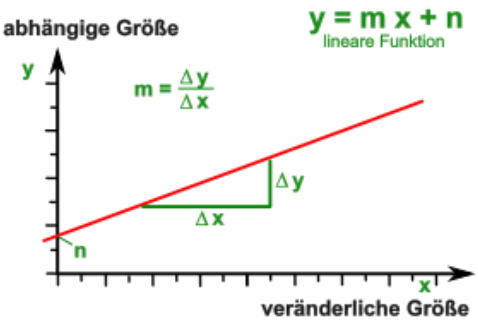
$$RG = f(c_A)$$

Konzentration und Reaktions-Geschwindigkeit verhalten sich proportional zueinander:

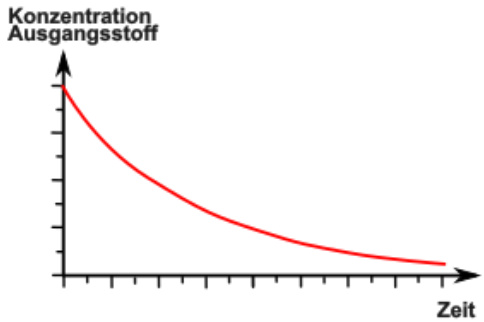
$$RG = k \cdot c_A$$



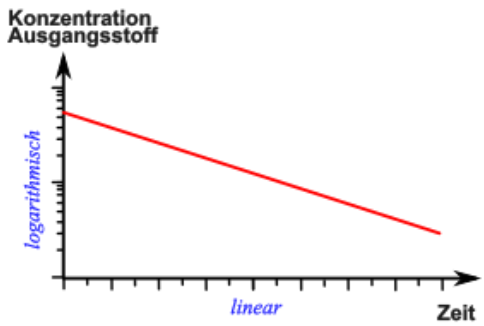
Für eine bestimmte Konzentration können wir die Reaktionsgeschwindigkeit direkt aus einem Konzentrations-Geschwindigkeits-Diagramm ablesen. Zum Berechnen benötigen wir k – die Geschwindigkeits-Konstante (entspr. dem Proportionalitäts-Faktor). Diese lässt sich als Anstieg **m** der linearen Funktion (Gerade) schnell berechnen.
Zur Erinnerung zeigen wir hier auch noch mal die Zusammenhänge für eine lineare Funktion in einem Diagramm (Abb. rechts).



Für das tägliche Arbeiten interessieren uns aber die zeitlichen Verläufe der Reaktionen und die dabei zu beobachtenden Konzentrations-Veränderungen.
Leider sind hier die Verläufe nicht linear. Zuerst nimmt die Konzentration sehr schnell ab. Mit immer geringer werdender (restlicher) Konzentration wird auch die Änderung immer geringer.
Heute kann man solche Funktionen mit Schultaschenrechnern lösen. Früher musste alles händisch erledigt werden. Da griff man dann auf das einfache Lösungs-Prinzip von linearen Gleichungen zurück.
Man muss dazu "nur" den ursprünglichen Zusammenhang in einen linearen transferieren.



Das gelang durch die logarithmische Darstellung der Konzentration.
In diesem Diagramm konnte dann die Reaktions-Geschwindigkeit (k bzw. RG) als Steigung der Geraden und die Ausgangs-Konzentration (c_0) als Schnittpunkt auf der y-Achse (Abzisse) abgelesen werden.
Später konnte man das dann auch mathematisch herleiten.



 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

Wir erinnern uns dazu an die Aussagen zur Reaktionsgeschwindigkeit:

$$RG = \frac{dc[A]}{dt} = -k \cdot c[A]$$

Im Fall einer monomolekularen Reaktion spricht man auch vom **Zeitgesetz 1. Ordnung**.
Durch Integrieren (- siehe nebenan -) erhält man:

$$\ln c_t[A] - \ln c_0\,[A] = -k_A \cdot t$$

oder: $$\ln \frac{c_t\,[A]}{c_0\,[A]} = -k_A \cdot t$$

Diese Form des Reaktionsgeschwindigkeits-Gesetzes heißt entsprechend **integriertes (Reaktions-)Geschwindigkeits-Gesetz**.

für Mathe-Getreue hier die schrittweise Integration:
gemeint ist hier immer die Konzentration des Ausgangsstoffes

$$\frac{dc}{c} = -k \cdot dt$$

$$\int_{c_0}^{c_t} \frac{dc}{c} = -k \cdot \int_0^t dt = -k \cdot t$$

$$\ln c_t - \ln c_0 = \ln \frac{c_t}{c_0} = -k \cdot t$$

$$c_t = c_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

Praktisch interessiert uns häufig die Konzentration eines Stoffes nach einer bestimmten Warte-Zeit. Z.B will man gerne wissen, wie groß noch die Konzentration des Stoffes nach einer bestimmten Lager-Zeit ist.
Natürlich interessiert auch bei einer Bildungs-Reaktion, welche Konzentration des Stoffes noch nach einer bestimmten Zeit vorliegt. Daraus können wir ja sehr einfach auf die Konzentration von irgendwelchen Reaktions-Produkten schließen.
Durch Umstellen lässt sich die Konzentration – ausgehend von einer bekannten Ausgangs-Konzentration - zu jeder beliebigen Reaktions-Zeit berechnen:

$$\ln c_t[A] = -k_A \cdot t + \ln c_0\,[A] \quad \text{bzw.:} \quad c_t[A] = e^{-k_A \cdot t \cdot + \ln c_0\,[A]}$$

Die erste Gleichung hat den Vorteil, dass wir hier quasi eine lineare Gleichung vorliegen haben, die nun auch gut graphisch dargestellt und weiter verwertet werden kann. Eben genau die, die wir vorne schon durch "Probieren" ermittelt hatten. Für lineare Gleichungen sind viele Berechnungen wesentlich einfacher, als z.B. für potentielle Funktionen.

$$\ln c_t[A] = -k_A \cdot t + \ln c_0\,[A]$$

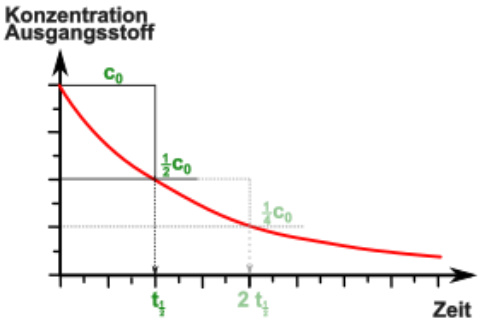
$$y = m\,x + n$$

Ein anderes Szenario ist die Frage nach der Warte-Zeit, bis eine bestimmte Konzentration erreicht ist. Das könnte ein Mindestgehalt an Wirkstoffen in einem Medikament sein oder auch die Menge an giftigen Abbau-Produkten. Die Haltbarkeits-Aussagen für Lebensmittel beruhen z.B. ebenfalls auf diesem Ansatz. Hierzu stellen wir das integrierte Geschwindigkeits-Gesetz nach der Zeit t um:

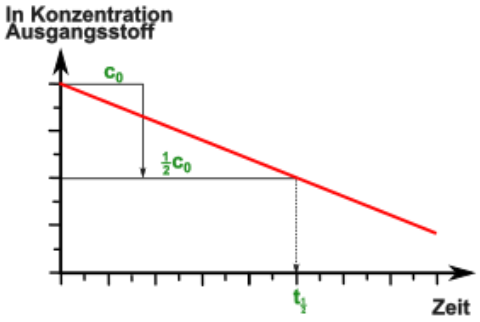
$$\frac{\ln c_t[A] - \ln\, c_0[A]}{-k} = t$$

Als charakteristisches Maß gilt hier die Halbwertzeit $t_{½}$ bzw. $\tau_{½}$. Zur Berechnung nutzen wir die Ausgangs-Konzentration und dessen halbierten Wert:

$$\frac{\ln \frac{c_0}{2}\,[A] - \ln\, c_0[A]}{-k} = t_{1/2}$$



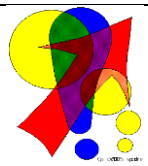
Je größer die Halbwertzeit, umso langsamer ist die Reaktion. Sie braucht länger, um auf die Hälfte der (Ausgangs-)Konzentration zu kommen.
Kleinere Halbwertzeiten stehen für Reaktionen, die schneller auf den halben Konzentrations-Wert kommen.
Schlussendlich müssen wir auch irgendwie die Geschwindigkeits-Kontante ermitteln. Mit unserem integrierten Ansatz brauchen wir nun nur noch zwei Konzentrationen und die abgelaufene Zeit:



$$\frac{\ln c_t[A] - \ln c_0[A]}{-t} = k$$

In der Praxis nimmt man natürlich viele Werte – auch für die unterschiedlichsten Konzentrationen – auf, um so die Reaktions-Ordnung zu prüfen und das Ergebnis für die Konstante ausreichend statistisch zu sichern.

Links:
http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC2/Kap_I/Reak_1_Ord.htm

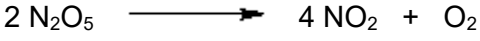


Berechnungen mit Logarithmen:
Vielfach ist der natürliche Logarithmus (ln x, Logarithmus zur Basis e) nicht ohne weiteres verfügbar. In Tabellenkalkulationen (z.B. EXCEL od. CALC) kann man die LOG-Funktion nutzen. Gibt man nur einen Parameter an, dann ist der Logarithmus zur Basis 10 (= dekadischer Logarithmus; lg x) gemeint. Gibt man einen zweiten Parameter an, dann wird dieser als Basis interpretiert.
Mit dem Aufruf LOG(3,5 ; 2,7183) erhält man so den natürlichen Logarithmus von 3,5.
Kennt man die Näherung von der EULERschen Zahl e nicht, dann hilft ein anderer Trick. Wir berechnen einfach die Expotential-Funktion mit dem Parameter 1 – also e^1. In EXCEL ist das der Term EXP(1).
Ansonsten lässt sich der natürliche Logarithmus in den dekadischen über die folgende Beziehung umrechnen:

$$\ln x = \frac{1}{M} \lg x \qquad \text{mit} \qquad \frac{1}{M} = \ln 10 \approx 2{,}3026$$

Aufgaben:

1. *Für eine Reaktion A ⟶ 2 B ist die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante k mit 0,000'7 $mol^{*}h^{-1}$ bekannt. Zum Anfang lag eine Konzentration von 25 mol/l vor. Berechnen Sie …*
   a) *die Konzentration, die nach 10 Stunden noch vorliegt, (24,826)*
   b) *die Zeit, bis eine Konzentration von 24 mol/l erreicht ist, (2 d 10 h 19 min)*
   c) *die mögliche Lager-Zeit von A, wenn die Reinheit mit mindestens 98 % als akzeptabel angesehen wird, (28 h 52 min)*
   d) *die Reaktions-Zeit, an der eine Konzentration von 1 mol/l von B im Behälter vorhanden ist, (28,861 h)*
   e) *die Anfangs-Konzentration, wenn nach 3 Tagen noch 12,5 mol/l beobachtet wurden! (13,15)*
2. *In einen gleichmäßig kalten Bergsee mit einem Wasserkörper von 1'287 m^3 mit einer durchschnittlichen Temperatur von 10 °C wurden durch eine Havarie 650 mg eines Insektizid's mit der molaren Masse von 263 g/mol und einer Dichte von 1,21 g/cm^3 eingetragen. Dessen Zerfallsrate (Reak. 1. Ord.) wurde mit 1,62 $g^{*}a^{-1}$ bestimmt.*
   a) *Berechnen Sie die (Massen-)Konzentration (Masse pro Volumen) des Insektizids nach einem bzw. zwei Jahren! ($9{,}995^{*}10^{-8}$; $1{,}978^{*}10^{-8}$)*
   b) *Wie lange muss der See für Besucher gesperrt werden, bis die Konzentration den maximal zulässigen Wert von 1,25 * 10^{-7} mg/l erreicht hat? (315 d)*
   c) *Geben Sie das Teilchen-Verhältnis (in ppm) an, unter der Annahme das im See sonst nur Wasser ist! (44,5)*
3. *Ist eigentlich zweimal die Halbwert-Zeit die Gesamt-Zeit der Reaktion? Erklären Sie die Zusammenhänge so, dass ein chemischer Laie sie versteht!*
4. *Diskutieren Sie, ob es sich bei der folgenden Reaktion um eine Reaktion 1. oder 2. Ordnung handelt!*



 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

Reaktionsgeschwindigkeit einer Metall-Säure-Reaktion

Materialien / Geräte:
einfaches Kalorimeter (optimal doppelwandiges Glas-Gefäß (Isolier-Becher / -Tasse) mit Styropor-Deckel); Gas-Entwickler (RG mit seitlichem Ansatz und Schlauch + Stopfen) mit angeschlossenem Kolbenprober oder pneumatischem Auffang (mit Standzylinder od. grob geeichten großem Reagenzglas); 50 ml verdünnte Salzsäure; Metall (Magnesium-Band od. Zink-Stück); Stop-Uhr

Durchführung / Ablauf:
- Salzsäure in den Gas-Entwickler füllen
- Gas-Entwickler in ein halb mit Wasser (20 °C) befülltes Kalorimeter positionieren und den Gas-Auffang sicher stellen
- Metall-Stück in den Gas-Entwicker geben, sofort verschließen und Zeit-Messung starten
- notieren der Zeit, nachdem jeweils 10 ml Gas gebildet wurden

Auswertungen / Berechnungen:
- Stellen Sie das gebildete Volumen gegen die Zeit graphisch dar!
- Berechnen Sie die gebildete Stoffmenge an Wasserstoff und daraus die verbrauchte Stoffmenge an Metall!

Verfolgung einer Reaktion über den pH-Wert

Materialien / Geräte:
Becherglas 100 ml; Rührgerät od. Glasstab; 200 mg Magnesium-Band od. –Späne; verdünnte Salzsäure 0,01 mol/l; konzentriertere Salzsäure; pH-Messgerät; Uhr

Durchführung / Ablauf:
- Becherglas auf Rührgerät stellen und das Rührstäbchen (Rührfisch) hinzugeben
- wenn kein Rührgerät verfügbar ist, immer regelmäßig mit dem Glasstab umrühren
- 40 ml der verd. Salzsäure in das Becherglas geben
- pH-Elektrode so positionieren, dass es von dem Rührstäbchen / Glasstab nicht beschädigt wird
- ev. den pH-Wert mit der konzentrierteren Salzsäure auf knapp unter 2 bringen
- Magnesium-Stücke in das Becherglas geben und mit der Daten-Aufnahme beginnen, wenn der pH-Wert bei 2,0 liegt
- der pH-Wert wird nun alle 30 s gemessen, bis der Wert 3,0 erreicht wird

Auswertungen / Berechnungen:
- der pH-Wert wird mit Hilfe der Formel c[H+] = 10-pH in die Konzentration der Wasserstoff-Ionen (Oxonium-Ionen) umgerechnet
- erstellen Sie ein Diagramm, in dem Sie den pH-Wert gegen die Zeit darstellen
- erstellen Sie ein weiteres Diagramm, in dem Sie die Wasserstoff-Ionen-Konzentration gegen die Zeit darstellen (achten Sie dabei auf vergleichbare x-Achsen)

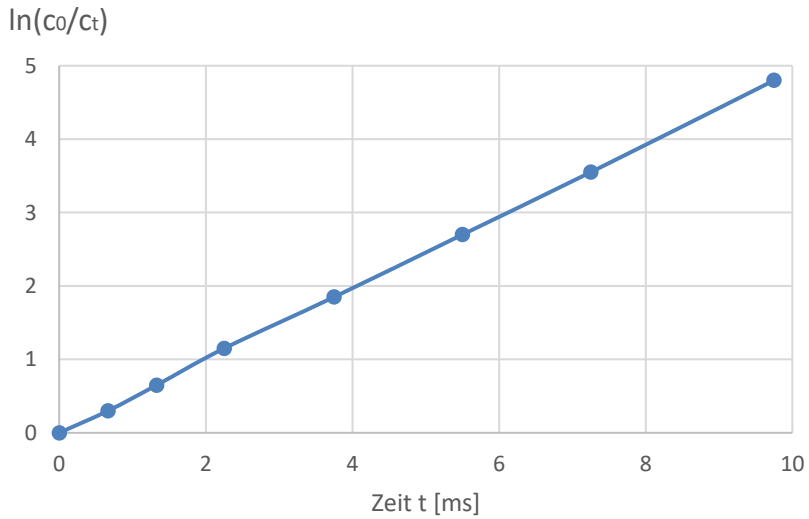
Die Geschwindgkeits-Konstante für eine Reaktion 1. Ordnung hat somit einer der folgenden Einheiten, je nach Berechnung über die Konzentration oder die Stoffmenge:

$\left[\frac{1}{l \cdot s}\right]$; $\left[\frac{1}{s}\right]$

dokumentierte Geschwindigkeits-Konstanten (Reaktion 1. Ord.)

Reaktion (Beschreibung	**Gleichung**	**Konstante [s^{-1}]**
Distickstoffpentoxid zerfällt zu Stickstoffdioxid und Stickstofftrioxid	$N_2O_5 \longrightarrow NO_2 + NO_3$	$1{,}2 * 10^{15}$
Umwandlung von Isocyanomethan (Methylisocyanid, Methylisonitril) in Methylcyanid (Acetonnitril, Cyanomethan)	$CH_3NC \longrightarrow CH_3CN$	$3{,}8 * 10^{13}$
	$\longrightarrow$	
Distickstoffpentoxid wird termisch zersetzt zu Stickstoffdioxid und Sauerstoff	$2\ N_2O_5 \longrightarrow 4\ NO_2 + O_2$	$6{,}31 * 10^{14}$

Diagramm zur thermischen Zersetzung von Distickstoffpentoxid zu Stickstoffdioxid und Sauerstoff



Daten-Q: http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC2/Kap_I/Reak_1_Ord.htm

Aufgaben (zum Experiment / Spiel):

1. *Lesen Sie sich die Beschreibung des Spiel's (Modell-Experiment's) durch!*
2. *Wie wird aus Ihrer Sicht ein abgeleitetes Diagramm aussehen, in dem für die Spielzüge (Takte) die Anzahlen der Erbsen A, B, C und D dargestellt werden?*
3. *Skizzieren Sie ein passendes Diagramm und begründen Sie die vermutete Kurven-Form! (Sollten mehrere Möglichkeiten bestehen (z.B. Schwankungen od.ä.), dann kennzeichnen Sie das in der Skizze durch mehrere dünnere Kurven oder einen schattierten Bereich.)*
4. *Führen Sie das Modell-Experiment / Spiel einmal durch!*
5. *Erstellen Sie ein passendes Diagramm auf Millimeter-Papier!*
6. *Erklären Sie den Verlauf Ihrer Kurve!*
7. *Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit denen anderer Kurs-Teilnehmer / Team's!*

Modell-Experiment / Spiel: Erbsen-Quartet

Benötigt werden:

- 50 gelbe Erbsen → A; 50 grüne Erbsen → B
- 50 rote Erbsen → C; 50 blaue Erbsen → D
- (alternativ: unterschiedlich gefärbte Kugeln, Bohnen gleicher Größe)
- hoher undurchsichtiger Becher oder Becherglas mit Papier-Umrandung (als Sichtschutz) oder ähnliches als (Stochastik-)"Urne"
- Würfel

Ablauf:

1. Befüllen der Urne mit den gelben und grünen Erbsen
2. Festlegen der Anzahl der Ziehungen (Spielzüge) (z.B. 50 (besser 100)) → Takte
3. Festlegen des minimalen Punktwertes auf dem Würfel (z.B. 5) → Zielwert
4. Ziehen von 2 Erbsen aus der Urne
5. WENN eine Erbse grün und die andere gelb ist, DANN weiter bei 5a, SONST weiter bei 6.
    a. einmal Würfeln
    b. WENN Würfelwert größer od. gleich ist wie der festgelegte Zielwert, DANN Austausch der Erbsen durch eine rote und eine blaue
6. ev. Veränderung und neue Anzahlen (für jede Ziehung (jeden Spielzug, Takt)) notieren
7. weiter bei 4. bis Anzahl gewünschte Ziehungen erreicht ist

für die gehobene Anspruchsebene:

8. *Setzen Sie das Modell-Experiment in eine Tabellenkalkulation um (siehe z.B. Abb. nächste Seite) und lassen Sie sich ein passendes Diagramm erstellen!*

Modell-Experiment Erbsen (stochastisch, spielerisch)

A + B ---> C + D

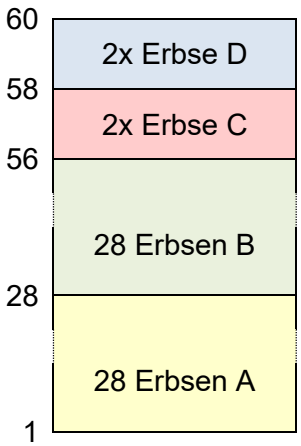
Ablauf
1. 2 Erbsen zufällig wählen (aus undurchsichtiger Urne)
2. erwürfeln einer Energie
3. bewerten der Erbsen (richtig (2x A) und mindestens notw. EA (Aktivierungs-Energie)), dann Austausch gegen 2x B

Start				min EA (1-->6)
30	30	0	0	3

Takt	Erbsen A	Erbsen B	Erbsen C	Erbsen D	Zufall1	Zufall2	gezogene Erbse1	gezogene Erbse2	erwürfelte Energ.	Umsatz
0	30	30	0	0	11	24	A	A	3	0
1	30	30	0	0	9	7	A	A	4	0
2	30	30	0	0	10	29	A	A	6	0
3	30	30	0	0	27	14	A	A	5	0
4	30	30	0	0	42	21	B	A	4	1
5	29	29	1	1	30	59	B	C	1	0
6	29	29	1	1	23	41	A	B	4	1
7	28	28	2	2	37	47	B	B	3	0
8	28	28	2	2	44	41	B	B	1	0
9	28	28	2	2	17	16	A	A	1	0
10	28	28	2	2	52	31	B	B	4	0
11	28	28	2	2	13	5	A	A	3	0
12	28	28	2	2	16	23	A	A	5	0
13	28	28	2	2	38	56	B	B	2	0
14	28	28	2	2	58	16	C	A	6	0

Ausschnitt (Anfang) einer Simulation mit einer Tabellenkalkulation

Hinweis zu meiner Lösung zur Ermittlung der "gewürfelten" Erbse:
Ich habe mir die Erbsen (aus der Urne) immer als sortierten Stapel vorgestellt. Zu Anfang sind also unten die 30 Erbsen A (z.B. gelbe) und darüber die 30 Erbsen B (z.B. grüne) angeordnet. Jetzt werden zwei Zufallszahlen gewürfelt, die zwischen 1 und der Gesamtanzahl von Erbsen liegen. Dann werden die jeweils erwürfelten Erbsen aus dem Stapel entnommen.
Je weiter die Simulation fortgeschritten ist, umso mehr ändern sich die Entscheidungs-Grenzen für die verschiedenen Erbsen. Bei Takt 14 habe ich unten 28 gelbe, dann 28 grüne, gefolgt von je 2 Erbsen C und D. Die Zufallszahl 1 (hier: 58) bewirkt nun dass es eine "Erbse C" wird.
In der Tabellenkalkulation braucht man dann z.B. für "gezogene Erbse 1" drei geschachtelte WENN()-Funktionen.



Erbsenstapel
Situation bei Takt 14

Reaktion 2. Ordnung

Reaktionen 2. Ordnung sind bimolekulare Reaktionen. Sie stellen den häufigsten Fall in der Chemie dar. Mögliche Reaktions-Schemata sind z.B.:

$$A + B \longrightarrow C$$
$$A + B \longrightarrow C + D$$
$$A + B \longrightarrow C + D + E$$

Die Reaktions-Geschwindigkeit ist von den Konzentrationen beider Ausgangs-Stoffe abhängig.

$RG = f(c_A, c_B)$ od. nur für A: $RG = f(c_A)$ bzw. nur für B: $RG = f(c_B)$

$RG = k \cdot c_A \cdot c_B$ $RG = k \cdot {c_A}^2$ $RG = k \cdot {c_B}^2$

Bei Reaktionen mit mehr als zwei Reaktions-Partnern ermittelt man häufig eine Reaktion 2. Ordnung. Hier dominiert meist ein Einzel-Schritt (→ Elementar-Reaktion) den gesamten Reaktions-Verlauf. Meß-technisch wird dann genau diese Elementar-Reaktion primär erfasst (s.a. weiter vorn). Die anderen Reaktionen sind üblicherweise so schnell, dass sie das Geschehen kaum beeinflussen.
Die Gleichung für ein (später noch zu besprechendes) Massenwirkungs-Gesetz (→ 5.3.2.1. das Massenwirkungs-Gesetz) kann für die klassische Muster-Reaktion:

$$A + B \longrightarrow C + D$$

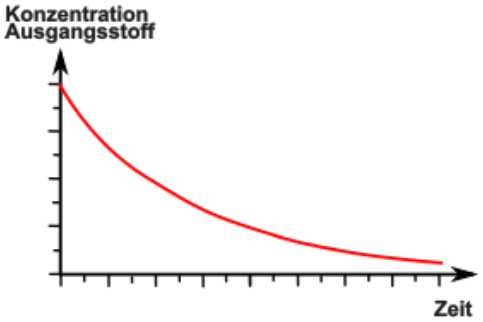
wie üblich aufgestellt werden:

$$K_c = \frac{c[C] \cdot c[D]}{c[A] \cdot c[B]}$$

Geht man von gleichen Stoffmengen für die Ausgangsstoffe aus, dann kann auf:

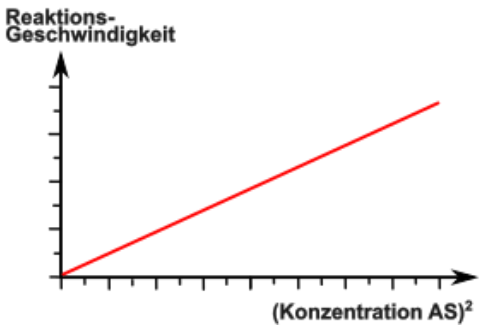
$$K_c = \frac{c[C]^2}{c[A]^2}$$

vereinfacht werden. Der Stoff A kann gegen B und / oder C gegen D ausgetauscht werden.
Die Momentan-Geschwindigkeit ist damit – und wir auch schon früher abgeleitet haben:



$$-\frac{d\,c_{AS}}{d\,t} = k\,c_{AS}^2$$

Dies bezeichnen wir auch als **Zeitgesetz 2. Ordnung**.
Die Reaktions-Geschwindigkeit und das Quadrat der Konzentration eines Reaktanten bzw. dem Produkt beider Reaktanten verhalten sich proportional zueinander.
Das Integrieren bringt uns:



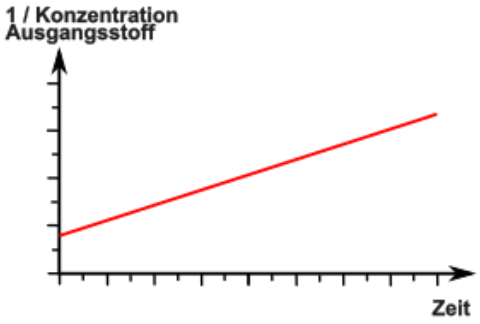
$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t$$

als **integriertes Zeit-Gesetz für Reaktionen 2. Ordnung**.

Die ausführliche Integration ist unter dem Link /I/ verfügbar. Die Mathematik ist da schon sehr anspruchsvoll.

Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Zeit und dem Reziproken der Konzentration eines Reaktanten:

$$\frac{1}{c_0} = -k \cdot t + \frac{1}{c_A}$$

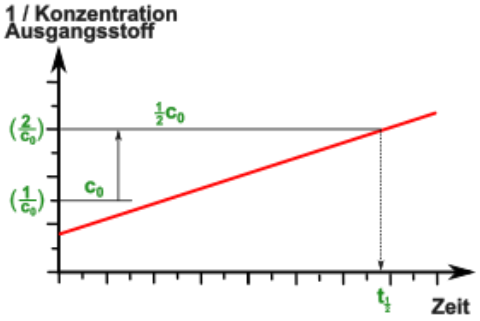


Die Halbwerts-Zeit leiten wir ebenfalls über die Ausgangs-Konzentration c_0 und ihren halbierten Wert (die aktuelle Konzentration c_A) ab:

also: $c_A = \frac{c_0}{2}$

$$\frac{2}{k \cdot c_0} - \frac{1}{k \cdot c_0} = t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \tau = \frac{1}{k \cdot c_0}$$



Stellt man die Veränderung der Konzentration in der Zeit mit reziproken Konzentrationen dar, dann liegt die halbe Ausgangs-Konzentration über der Ausgangs-Konzentration.

Die bisher gemachten Aussagen gingen immer mehr oder weniger stillschweigend davon aus, dass die Ausgangsstoffe in gleichen Konzentrationen vorliegen. In der Produktion versucht man aber durch den Überschuss des – billigeren oder leichter verfügbaren – Ausgangsstoffes die Ausbeute zu verbessern. Alle Teilchen des anderen Reaktions-Partner's haben dadurch eine deutlich bessere Reaktions-Chance.
Damit kommen wir in die Situation, dass die Konzentration des vermehrt eingesetzten Stoffes praktisch während der Reaktion konstant bleibt. Der verbrauchte Stoff wird immer wieder nachgeliefert. Somit ist die Reaktions-Geschwindigkeit nur noch von der Konzentration des geringer konzentrierten Stoffes abhängig. Aus einer Reaktion 2. Ordnung wird so scheinbar eine 1. Ordnung. Um den sachlichen Unterschied klar zu machen – es bleibt natürlich eine bimolekulare Reaktion – aber sie erscheint als monomolekular. Man spricht dann auch von einer Reaktion Pseudo-1. Ordnung. Für die Berechnungen oder die graphische Darstellung in Diagrammen muss man dann auf die Erkenntnisse zu den Reaktionen 1. Ordnung zurückgreifen. Die sich aus unterschiedlichen Konzentrationen ergebenden Effekte besprechen wir später (→ 5.3.2.1. das Massenwirkungs-Gesetz).
Die Geschwindgkeits-Konstante für eine Reaktion 2. Ordnung hat einer der folgenden Einheiten, je nach Berechnung über die Konzentration oder die Stoffmenge:

$$\left[\frac{l}{mol \cdot s}\right] \; ; \; \left[\frac{1}{mol \cdot s}\right]$$

mögliche beobachtbare Reaktion:
Malachitgrün (M = 365 g/mol) mit Hydroxid-Ionen (mit Stop-Uhr oder über Extinktion (Licht-Durchlässigkeit bei 590 nm ()) verfolgbar (über mehrere Minuten))
Malachitgrün ist im stark saueren Bereich gelb (pH<= 0,2)
im Bereich von 0,2 bis 13,2 ergeben sich verschiedene Grün-Töne
über pH = 13,2 ist Malachitgrün farblos
Stamm-Lösung 0,1 mol/l (36,5 g Malachitgrün für 1 l Lösung)

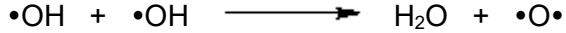
Aufgaben:

1. *Für eine chemische Reaktion von Natriumethanolat (C_2H_5ONa) mit Iodmethan (CH_3I) in Ethanol hat man die Geschwindkeits-Konstante 2,4 * 10^{11} l * mol^{-1} * s^{-1} ermittelt.*
   a) *Stellen Sie unter Verwendung von vollständigen Strukturformeln die Reaktionsgleichung für die Bildung des Ethylmethylether's auf! (Tip: Nebenprodukt ist NaI)*
   b) *Berechnen Sie die Reaktionsgeschwindigkeit für die Anfangs-Konzentration beider Reaktanten von 3 mol/l! ((-)2,16*10^{12} mol * l^{-1} * s^{-1})*
   c) *Auf wieviel Prozent ändert sich die Reaktionsgeschwindkeit, wenn die anfängliche Konzentration vom Natriumethanolat und Natriumiodid mit 0,5 mol/l gemessen wird? (3 %)*
   d) *Berechnen Sie die Konzentration vom Natriumethanolat, wenn bei einer Iodmethan-Konzentration von 0,3 mol/l eine Reaktionsgeschwindigkeit von (-)1,8 * 10^{10} mol * l^{-1} * s^{-1} ermittelt wurde! (0,25)*
2. *In einem See mit 1'287 m^3 Wasserkörper (reinstes Wasser) und durchgehender Temperatur von 10 °C sind jeweils 1 mol der zwei gut löslichen Salze Natriumchlorid und Silbernitrat eingetragen worden. Diese haben sich sich mit der Schneeschmelze (angenommen schlagartig) im See verteilt.*
   a) *Berechnen Sie die Masse der beiden Reaktanten! (58,5; 170)*
   b) *Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Bildung des schwerlöslichen Silberchlorid's auf!*
   c) *Berechnen Sie die Anfangs-Konzentrationen beider Salze im See (zum Zeitpunkt) der vollständigen Vermischung! (0,777 *10^{-6})*
   d) *Berechnen Sie die Anfangs-Geschwindigkeit für die Fällung, wenn die Halbwertszeit mit 0,2* 10^{-6} s bekannt ist!*
   e) *Berechnen Sie Konzentration der Silber- und Chlorid-Ionen nach 2 Tagen! (Geschwindigkeits-Konstante 6,44 * 10^{12} l * mol^{-1} * s^{-1}) (0,9*10^{-18})*
   f) *Die Nachweis-Grenze für Chlorid-Ionen liegt bei 7 mmol/l. Wann wird diese Grenze unterschritten? (?)*

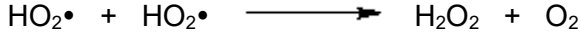
Links:
/I/ http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC2/Kap_I/Reak_2_Ord.htm
/II/ https://www.axel-schunk.de/experiment/edm0805.html (Exp.: Konzentrations-abhängigkeit der Reaktion von Natriumthiosulfat und Salzsäure (Fällungs-Reaktion))

weitere (etwas speziellere) Beispiele für Reaktionen 2. Ordnung

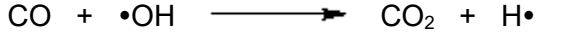
Abbau des OH-Radikal's in der Athmosphäre



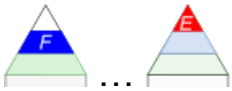
Bildung von Wasserstoffperoxid aus HO_2-Radikalen



athmospärische Reaktion von Cohlenstoffmonoxid mit OH-Radikalen



Reaktion 3. Ordnung



trimolekulare Reaktion
sehr selten

Grundtypen:

3 A ⟶ …
2 A + B ⟶ …
A + B + C ⟶ …

A + B + C ⟶ D
A + B + C ⟶ D + E
A + B + C ⟶ D + E + F
A + B + C ⟶ D + E + F + G

$RG = f(c_A, c_B, c_C)$ od. $RG = f(c_A)$ bzw. für B:. $RG = f(c_B)$
$RG = k \cdot c_A \cdot c_B \cdot c_C$ $RG = k \cdot {c_A}^3$ $RG = k \cdot {c_B}^3$

aber auch möglich

$RG = f(c_A, c_B)$ od. $RG = f(c_A, c_B)$
$RG = k \cdot {c_A}^2 \cdot c_B$ $RG = k \cdot c_A \cdot {c_B}^2$

$RG = f(c_A, c_C)$ od. $RG = f(c_A, c_C)$
$RG = k \cdot {c_A}^2 \cdot c_C$ $RG = k \cdot c_A \cdot {c_C}^2$

$RG = f(c_B, c_C)$ od. $RG = f(c_B, c_C)$
$RG = k \cdot {c_B}^2 \cdot c_C$ $RG = k \cdot c_B \cdot {c_C}^2$

Reaktions-Geschwindigkeit ist von den Konzentrationen aller drei Ausgangs-Stoffe abhängig.

Beispiele für trimolekulare Reaktionen:

$2\ NO + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2$
$2\ NO + Br_2 \longrightarrow 2\ NOBr$
$2\ NO + Cl_2 \longrightarrow 2\ NOCl$

Reaktionen höherer Ordnung

praktisch kaum möglich, meist verstecken sich dahinter mehrschrittige Reaktionen, die u.U. noch nicht zerlegbar sind bzw. zeitlich so "ungünstig" ablaufen, dass sie schlecht in ihren Abläufen nachvollziehbar bzw. beobachtbar sind
z.B. bei der Kombination einer sehr langsamen mit einer sehr schnellen Teil-Reaktion
wenn die langsame Reaktion dann mal wirklich abgelaufen ist, schließt sich unmittelbar sofort die schnelle an, das Zwischen-Produkt der sehr langsamen Reaktion ist nicht erfassbar, weil es von der sehr schnellen – praktisch sofort – weiter umgesetzt wird

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Als Analogie-Modell für eine Folge-Reaktion kann man sich die Reihen-Schaltung von Widerständen vorstellen. In der Reihen-Schaltung bestimmt der größte Widerstand den Gesamt-Widerstand. Auf die Folge-Reaktion betrachtet heißt dies, dass die langsamste Reaktion die Gesamt-Geschwindigkeit bestimmt.
Das Gegenstück zur Folge-Reaktion wäre die Parallel-Reaktion. Als Analogie kann man nun die Parallel-Schaltung von Widerständen nutzen. In einem solchen Strom-Kreislauf bestimmt der kleinste Widerstand den Gesamt-Widerstand. D.h. die schnellste Reaktion bestimmt den Verlauf der Reaktionen.

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Bestimmung der Reaktions-Ordnung



allgemein gilt:

$$RG = -\frac{d\,c_{AS}}{d\,t} = k\,c_{AS}^{n}$$ n … Reaktionsordnung

$$\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} = (n-1)k \cdot t$$

für die **Reaktion 1. Ordnung** haben wir den folgenden Zusammenhang gefunden:

$$\ln c_t[A] = -k_A \cdot t + \ln c_0\ [A]$$

$$y = m\,x + n$$

Die Entsprechung in einer linearen Funktion sehen wir darunter. Diese ermöglicht es uns, die Geschwindigkeit-Konstante recht einfach zu ermitteln.
Der entsprechende Zusammenhang für eine **Reaktion 2. Ordnung** lautet:

$$\frac{1}{c_A} = k \cdot t + \frac{1}{c_0}$$

$$y = m\,x + n$$

Liegen nun z.B. Messwerte (Zeit t und Konzentration c_t) eines Versuches vor, dann können wir sehr effektiv die vorliegende Ordnung bestimmen, in dem wir nach dem besten linearen Zusammenhang suchen. Dazu kann man sehr gut Tabellenkalkulations-Programme – wie EXCEL oder CALC benutzen.

t	c_t

Mittels der Tabellenkalkulations-Programme lassen sehr einfach Diagramme aus den Daten erzeugen.
Für die Reaktion 1. Ordnung müssen Zeit und der natürliche Logarithmus der aktuellen Konzentration eine lineare Funktion ergeben.
(Aus dem Schnittpunkt mit der y-Achse können die Ausgangs-Konzentration ermitteln. Dabei müssen wir nur bedenken, dass die y-Achse logarithmische Werte beinhaltet.)
Bei der Reaktion 2. Ordnung müssen Zeit und das Reziproke der aktuellen Konzentration eine Gerade liefern.

t	c_t		ln c_t	1 / c_t

(Auch hier lässt sich die Ausgangs-Konzentration ermitteln. Die Skalierung der y-Achse mit den reziproken Werten muss hier entsprechend beachtet werden.)
Das Verfahren lässt sich für andere Reaktions-Ordnungen fortsetzen. Bei einer eventuell vorliegenden 3. Ordnung müsste zwischen der Zeit und den Reziproken der Quadrate der Konzentrationen ein linearer Zusammenhang bestehen.

Aufgaben:

1. *Berechnen Sie die Geschwindigkeits-Konstante für die Reaktion:*

$$A + 2\,B + C \longrightarrow D + E$$

Am Messpunkt hat man die Konzentrationen für A mit 0,32 mol/l, für B mit 0,738 mol/l und für C mit 0,55 mol/l bestimmt.

2. *Bei rund 500 K zerfällt Stickstoffdioxid in Stickstoffmonoxid und Sauerstoff. Dabei wurden die folgenden Werte aufgenommen:*

Zeit [s]	0	50	100	150	200	250	300
Konzentration NO_2 [mol/l]	0,0200	0,0157	0,0130	0,0119	0,0096	0,0090	0,0076

a) Stellen Sie die Reaktions-Gleichung auf!

b) Stellen Sie begründete Voraussagen zur Reaktions-Ordnung und der Freiwilligkeit der Reaktion auf!

c) Berechnen Sie die GIBBS-Enthalpie und setzen Sie diese zu Ihrer Vermutung zur Freiwilligkeit in Beziehung! (63,5 kJ/mol[NO_2])

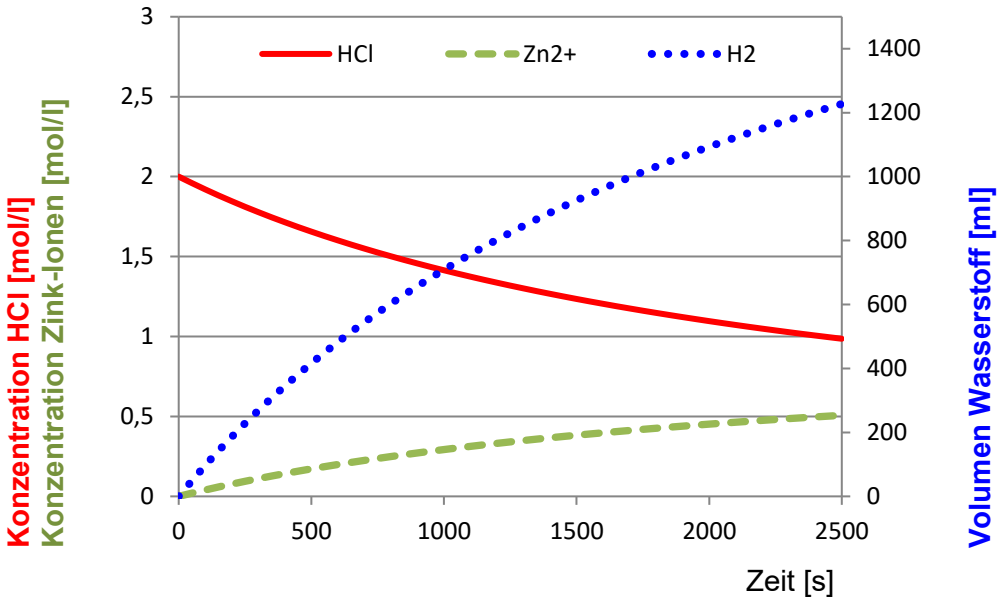
d) Ist die Reaktion eigentlich endo- oder exotherm? Begründen Sie!

e) Übernehmen Sie die obigen Werte in eine Tabellenkalkulation und stellen Sie diese graphisch dar!

f) Ermitteln Sie rechnerisch oder graphisch oder über Funktionen der Tabellenkalkulation welche Ordnung die Reaktion hat! Vergleichen Sie diese dann mit Ihrer Voraussage!

g) Berechnen Sie die Konzentration aller Gase nach 500 s Reaktionszeit! (0,053)

3. *Interpretieren Sie das folgende Diagramm!*



4. *Bestimmen Sie die "Reaktions-Ordnung" für das "Modell-Experiment zum Verlauf einer chemischen Reaktion" (Hebe-Modell)!*

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

5. Für die Reaktion von Peroxidisulfat-Ionen mit Iodid-Ionen gilt die folgende Gleichung:

$$S_2O_8^{2-} + 2\ I^- \longrightarrow 2\ SO_4^{2-} + I_2$$

In Versuchen wurden verschiedene Konzentrationen zur Reaktion gebracht und die reele Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt (siehe Tabelle).

a) Stellen Sie das Geschwindkeits-Gesetz für diese Reaktion auf!

b) Können Sie aus den Daten entnehmen, welche Ordnung der Reaktion hier vorliegt? Begründen Sie!

c) Berechnen Sie die Geschwindigkeits-Konstante k!

c [$S_2O_8^{2-}$] in mol/l	c [I^-] in mol/l	RG in mol/l*h
0,0001	0,010	$3,9*10^{-5}$
0,0002	0,010	$7,8*10^{-5}$
0,0002	0,005	$3,9*10^{-5}$

6. Für die Reaktion:

$$2\ N_2O_5 \longrightarrow 4\ NO_2 + O_2$$

wurden bei 70 °C zu verschiedenen Ausgangs-Konzentrationen die Anfangs-Geschwindigkeiten bestimmt.

a) Entscheiden Sie, ob es sich hierbei um eine Reaktion 1. oder 2. Ordnung handelt! Begründen Sie!

b) Stellen Sie das Geschwindkeits-Gesetz für diese Reaktion auf!

c) Bestimmen Sie die zu erwartende Reaktions-Geschwindigkeit für eine Ausgangs-Konzentration von 0,05 mol/l!

c_0 [N_2O_5] in mol/l	RG in mol/l*s
0,18	$1,61*10^{-3}$
0,12	$1,09*10^{-3}$
0,08	$0,71*10^{-3}$
0,03	$0,27*10^{-3}$
0,01	$0,09*10^{-3}$

7. Bestimmen Sie für die Reaktionen die Reaktions-Ordnung mit Hilfe der kinetischen Messdaten! Stellen Sie dazu auch jeweils eine Reaktions-Gleichung auf und erläutern Sie aus dieser heraus, die zu erwartende Reaktions-Ordnung! Stimmen die Aussagen der Erwartung mit den Messdaten überein?

a) Zersetzung von Stickstoffdioxid (zu Stickstoffmonoxid und Sauerstoff in der Gasphase bei 300 °C)

t [min]	0	50	100	150	200	300	400	500
c[NO_2] [mmol/l]	15,0	11,9	9,7	8,4	7,2	5,7	4,6	4,2

b) Verseifung eines Esters mit Natronlauge (zu Alkansäure und Alkanol)

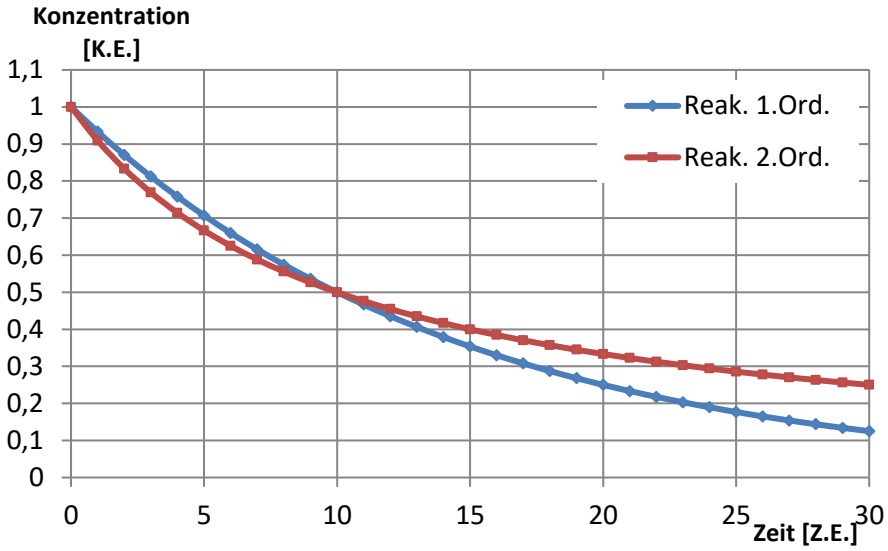
t [min]	0	5	10	15	20	25	30	40	60
c[OH^-] [mmol/l]	15,0	12,3	10,4	8,9	7,8	7,0	6,3	5,3	4,1

8.

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

9. In einer Computer-Simulation wurden zwei Reaktionen gegenübergestellt. Reaktion 1 ist eine Reaktion 1. Ordnung nach dem Schema: A ⟶ B. In der Simulation wurde k = 0,0963 $Z.E.^{-1}$ benutzt. Für die Reaktion verwendete man k = 0,1 $K.E^{-1}*Z.E^{-1}$. Das angenommene Reaktions-Schema soll: A ⟶ B lauten.

Die Simulation erzeugte die im Diagramm dargestellten Daten.



a) Interpretieren Sie das Diagramm! Betrachten Sie zuerst die Reaktionen einzeln und dann im Vergleich!

b) Bestimmen Sie die Halbwert-Zeit τ der 1. Reaktion!

c) Zeigen Sie für die 1. Reaktion, dass die Halbwertzeit Konzentrations-unabhängig ist!

d) Prüfen Sie, ob dies auch für die Reaktion 2. Ordnung gilt!

10. Für die Zersetzung von Harnstoff (in Hexanol): fanden PEE und JUNGERS die folgenden Geschwindigkeits-Konstanten:

ϑ [°C]	131,5	139,5	147,5	160,5
k [min^{-1}]	$2,44*10^{-3}$	$5,00*10^{-3}$	$10,52*10^{-3}$	$31,5*10^{-3}$

a) Übernehmen Sie die (horizontale) Tabelle in vertikaler Form in Ihre Unterlagen! Erweitern Sie die Tabelle um die Spalten "T [K]", "1/T [1/K]" und "ln k"! Berechnen Sie die fehlenden Werte!

b) Zeichnen Sie ein Diagramm, in dem Sie die reziproke KELVIN-Temperatur gegen den natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeits-Konstanten darstellen!

c) Legen Sie eine Gerade durch die Daten-Punkte und ermitteln Sie graphisch die Steigung der Geraden!

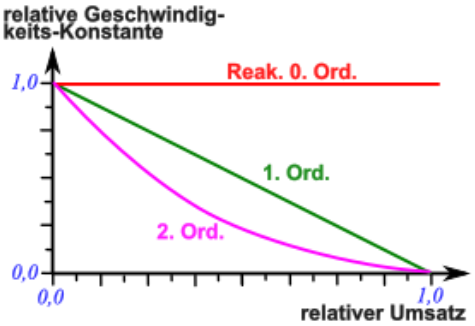
d) Berechnen Sie die exakten Anstiege zwischen den Daten-Punkten und Mitteln Sie diese! Vergleichen Sie den berechneten Wert mit dem graphisch ermittelten!

e) Berechnen Sie die Aktivierungs-Energie der Reaktion mittels ARRHENIUS-Gleichung!

<u>für das gehobene Anspruchsniveau:</u>

11. Bearbeiten Sie die Aufg. 10 vollständig mit Hilfe einer Tabellenkalkulation!

 (c,p) 2009-2026 lsp: dre



Halbwertzeiten von Reaktionen:

Anfangs-Konzentration c_0 = 0,1 mol / l

Reaktion	Temperatur [K]	Halbwertzeit
$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$	298	$6{,}7*10^{-11}$ s
$2\ I \longrightarrow I_2$	296	$1{,}4*10^{-9}$ s
$2\ N_2O \longrightarrow 2\ N_2 + O_2$	1000	0,9 s
$2\ NO_2 \longrightarrow 2\ NO + O_2$	573	18,5 s
$CH_2COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$	293	9,2 min
Cyclopropan $\longrightarrow$ Propan	773	16,6 min
$2\ N_2O_5 \longrightarrow 4\ NO_2 + O_2$	298	6,1 h
$CH_3Br + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Br^-$	298	9,9 h
$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 2\ C_6H_{12}O_6$	290	3,7 h
$H_2 + I_2 \longrightarrow 2\ HI$	500 600 700 800	269 d 6,3 h 2,6 min 3,8 s

Ord.	allg. Schema Geschwindigkeits-Gesetz	Zeitgesetz	integrierte Form	Halbwertzeit	Einheit von k	linearer Zusammenhang zw. …
0	A ⟶ B (+ C)	$-\frac{d\,c_{AS}}{d\,t} = k$	$c_0 - c = k \cdot t$	$\tau = \frac{c_0}{2\,k}$	mol / s	(c = const und t)
1	A ⟶ B (+ C) $RG = k \cdot c_A$	$-\frac{d\,c_{AS}}{d\,t} = k\,c_{AS}$	$c = c_0 \cdot e^{-k \cdot t}$ $\ln c = \ln c_0 - k\,t$	$\tau = \frac{\ln 2}{k}$ $\tau = \frac{0{,}963}{k}$	1 / s	ln c und t
2	A + B ⟶ C (+ D) $RG = k \cdot c_A \cdot c_B$	$-\frac{d\,c_{AS}}{d\,t} = k\,c_{AS}^2$	$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t$	$\tau = \frac{1}{k \cdot c_0}$	l / (mol s)	1/c und t
3	A + B + C ⟶ D (+ E) $RG = k \cdot c_A \cdot c_B \cdot c_C$	$-\frac{d\,c_{AS}}{d\,t} = k\,c_{AS}^3$	$\frac{1}{c_A^2} - \frac{1}{c_0^2} = 2k \cdot t$	$\tau = \frac{3}{2\,k \cdot c_0^2}$	l^2 / (mol^2 s)	$1/c^2$ und t
n	nur theoretisch	$-\frac{d\,c_{AS}}{d\,t} = k\,c_{AS}^n$	$\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} = (n-1)k \cdot t$	$\tau = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)\,k \cdot c_0^{n-1}}$	l^{n-1}/(mol^{n-1}s)	$1/c^{n-1}$ und t

(c,p) 2009-2026 lern-soft-projekt: drews

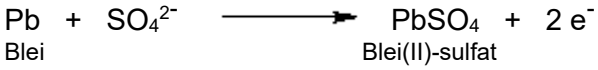
Umkehrbarkeit chemischer Reaktionen



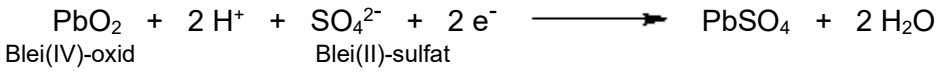
Aufgaben:

1. *Die Bildung und die Zersetzung von Wasser sind vielseitig realisierte Reaktionen. Welche konkreten Reaktionen / Anwendungen für diese Reaktionen kennen Sie? Geben Sie auch vergleichend an, wie groß die Reaktions-Energie jeweils ist!*
2. *Der Chemie-Freak des Kurses behauptet, dass die Bildung und Zersetzung von Kohlensäure für uns praktisch alltäglich ist. Stellen Sie die chemischen Gleichungen auf und geben Sie an, unter welchen Bedingungen die Reaktionen ablaufen!*

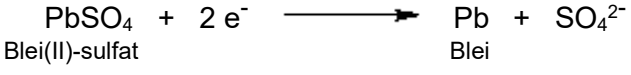
Von Akkumulatoren wissen wir, dass man sie recht häufig laden und entladen lassen kann. Nehmen wir den klassischen Blei-Akkumulator. Er besteht aus einer Blei- und einer Blei(IV)-oxid-Elektrode, die in Schwefelsäure eingetaucht sind. Am negativen Pol läuft beim Entladen die folgende chemische Reaktion ab:



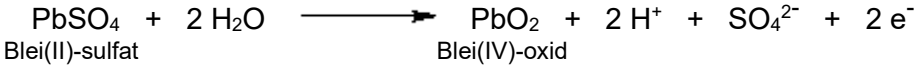
Die freigesetzten Elektronen bilden den Strom, der zum Plus-Pol fließen kann. Dort passiert dann gleichzeitig:



Wenn der Akku entladen ist, überwiegt das Blei(II)-sulfat. Es ist als schwer lösliches Salz zwischen den Elektroden abgelagert.
Die Reaktionen sind exergon. Der Akku liefert uns Energie. Im klassischen Auto mit Verbrennungs-Motor wird der Anlasser, das Autoradio und die Beleuchtung damit betrieben. Eine einzelne Zelle im Akku liefert eine Spannung von 2 V. Um auf die üblichen 12 V zu kommen, werden einfach 6 Zellen in Reihe geschaltet.
Der entscheidende Vorteil von Akkumulatoren liegt nun darin, dass nach dem Entladen das System nicht entsorgt werden muss, sondern durch Energie-Zufuhr wieder in den Ausgangs-Zustand zurückversetzt werden kann. Der Vorgang läuft nur durch äußere Energie-Zufuhr über das Ladegerät. Der Vorgang ist also endergon. Chemisch laufen die oben aufgezeigten Reaktionen genau entgegengesetzt ab. Am Minus-Pol (des Akku's) wird Blei(II)-sulfat nun wieder zu Blei zurückgewandelt:



Gleichzeitig läuft am Plus-Pol die Umsetzung vom Blei(II)-sulfat zu Blei(IV)-oxid:



Entlade- und Lade-Vorgang laufen zeitlich versetzt ab.

Um die Vorgänge etwas übersichtlicher darzustellen, fassen wir zuerst einmal die Elektroden-Reaktionen zu einer Gleichung zusammen:

Entladen: $Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O$

Laden: $2\,PbSO_4 + 2\,H_2O \longrightarrow Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4$

Beide Gleichungen lassen sich durch Umkehren der einen Gleichung praktisch zusammenfassen:

$$Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4 \rightleftharpoons 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O$$

Die Kombination der beiden Reaktions-Pfeile ergibt ein neues chemisches Symbol – den **Doppel-Pfeil**. Um die zeitliche Versetzung zu kennzeichnen, darf man über bzw. unter den Pfeilen Notizen machen:

$$Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4 \underset{\text{Laden}}{\overset{\text{Entladen}}{\rightleftharpoons}} 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O$$

Man kann nun die Reaktionen auch nach der Richtung unterscheiden. Die Reaktion von links nach rechts wird als **Hin-Reaktion** genannt. Die entgegengesetzte Reaktion (von rechts nach links) ist die **Rück-Reaktion**.
Reaktionen, die sowohl in die eine, aber auch in die entgegengesetzte Richtung laufen können, werden umkehrbare Reaktionen genannt. Welche Richtung gerade eingeschlagen ist, wird durch die aktuellen Bedingungen bestimmt. Das Entladen läuft freiwillig ab. Das Laden – als endergoner Prozess – muss eben durch das Ladegerät erzwungen werden.
Ein weiteres Beispiel kommt aus dem Haushalt. Jeder kennt den Effekt, wenn man eine Sprudel- / Selter-Flasche nicht ganz dicht zudreht. Schon nach wenigen Stunden / Tagen ist die Kohlensäure raus:

$H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2\uparrow$ bei einer geöffneten Flasche; CO_2 kann entweichen

Dieser Vorgang ist freiwillig (exergon). Mit steigender Temperatur wird er deutlich beschleunigt.
Aber wie entsteht die Kohlensäure? Die Getränke-Hersteller pressen unter hohem Druck Cohlenstoffdioxid in das Wasser. Das Gas löst sowohl physikalisch als auch chemisch. Im letzteren Fall entsteht die schwache Kohlensäure:

$$H_2O + CO_2 \longrightarrow H_2CO_3$$

Sie kann dissozieren und dabei eben Oxonium- und Carbonat-Ionen bilden:

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

In dieser Reaktions-Gleichung sehen wir schon einen Doppel-Pfeil, der uns die Dissoziation anzeigen soll. Scheinbar ist auch diese Reaktion umkehrbar.
Aber kehren wir zur ursprünglichen Reaktion von Cohlenstoffdixid, Wasser zu Kohlensäure zurück. Auch hier können wir beide Reaktionen (Begasen und Entgasen) in einer Reaktions-Gleichung notieren:

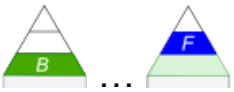
$$H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H_2CO_3$$

 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

Wenn die Reaktion allerdings, wie oben angegeben, in einem offenen System ablaufen, dann verschwindet das Cohlenstoffdioxid aus dem Reaktions-Bereich. Dadurch wird die Reaktion nicht mehr direkt umkehrbar sein.
Mit Ausnahme photochemischer und radioaktiver Vorgänge sind die meisten chemischen Reaktionen umkehrbar.
es kann aber sein, dass die Rück-Reaktion so selten oder so energetisch ungünstig abläuft, dass diese dann nicht mehr beobachtbar ist; auch sterische Sachverhalte können gegen eine Rück-Reaktion sprechen, z.B. wenn ein Reaktions-Produkt aus dem Reaktions-Gefäß entweichen kann (z.B. ein gebildetes Gas), dann steht es u.U. nicht mehr für die Rück-Reaktion zur Verfügung

H_2CO_3	$\rightleftharpoons$	$H_2O + CO_2$	in der geschlossen Selters-Flasche
H_2CO_3	$\longrightarrow$	$H_2O + CO_2\uparrow$	bei einer geöffneten Flasche; CO_2 kann entweichen und steht nicht mehr für die Rückreaktion zur Verfügung

5.3.1.2. Abhängigkeit der Reaktions-Geschwindigkeit gerichteter Reaktionen



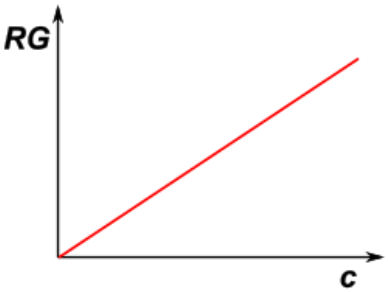
Gerichtete Reaktion – also Reaktionen ohne Rück-Reaktion – sind ein theoretisches Gebilde. Bis auf wenige Reaktion (z.B. photo-chemische Vorgänge) sind alle Reaktionen umkehrbar, d.h. es gibt auch eine Rück-Reaktion. In vielen Fällen spielt die Rück-Reaktion aber einfach keine Rolle – es scheint so, als wäre die Reaktion gerichtet. In den folgenden Betrachtungen gehen wir zuerst einmal von gerichteten Reaktionen aus, um uns die Grundzusammenhänge zu gegenwärtigen. Mit diesen Erkenntnisse können wir uns dann an die chemischen Gleichgewichte machen (→ 5.3.2. das chemische Gleichgewicht bzw. 5.3.2.x. Abhängigkeit und Beeinflussung des chemischen Gleichgewichtes).

Konzentrations-Abhängigkeit

Zum Klären des Einflusses der Konzentration auf den Reaktions-Ablauf haben wir schon verschiedene Aspekte kennengelernt. Die Stoß-Theorie hat uns gezeigt, dass die Teilchen-Anzahl und das Verhältnis der Teilchen zueinander die Häufigkeit der effektiven Stöße beeinflusst. Diese Häufigkeit hat einen direkten Einfluss auf die Reaktions-Geschwindigkeit.

Deren Berechnung wiederum stellt ja auch einen proportionalen Zusammenhang von effektiven Stoff-Kontakten in einer Zeit-Einheit her:

$$RG = \frac{\Delta c}{\Delta t} \qquad \Delta c = c_2 - c_1 = \frac{n_2}{V} - \frac{n_1}{V}$$



Aber auch ohne tiefgreifende mathematische Berechnungen kann man sich aus den schon beschriebenen Zusammenhängen und beobachteten Phänomenen ein gutes Regelwerk zusammenstellen.

A + B ⟶ C + D

Gibt man zu einer chemischen Reaktion mehr Ausgangsstoffe, dann werden sich auch mehr Reaktionsprodukte bilden. Es können sich einfach mehr Teilchen treffen und dann auch umsetzen. Vor unseren Betrachtungen in der Stoß-Theorie wissen wir auch, dass auch schon ausreicht, wenn man nur einen Stoff in der Konzentration / der Menge erhöht. Auch hierdurch steigt die Chance auf mehr Zusammenstöße mit anderen Teilchen und damit wiederum der Stoffumsatz.

Ursache

Zufuhr / Erhöhung der Konzentration

A und / oder **B**

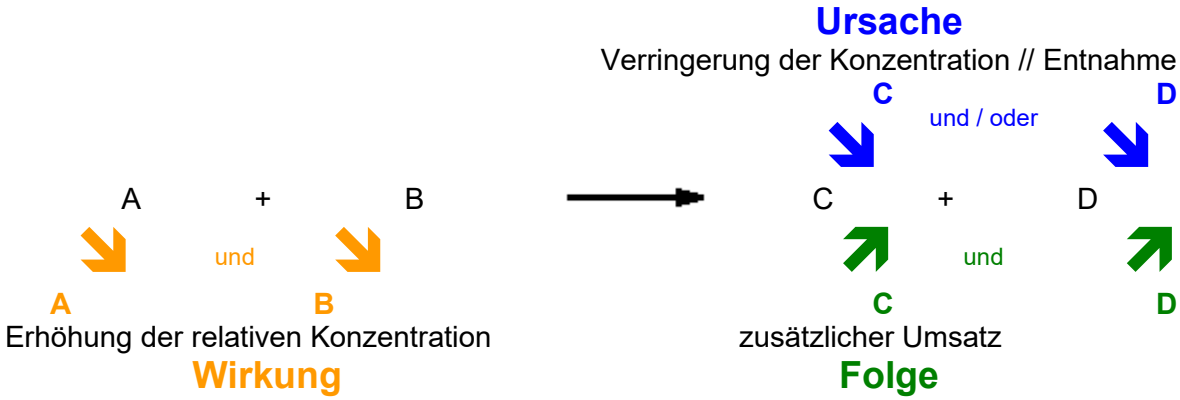
A + B ⟶ C + D

C und D

Erhöhung der Konzentration

Wirkung

Auch über die Entnahme von C und / oder D lässt sich die Reaktions-Geschwindigkeit zugunsten des Umsatzes von A und B erhöhen. Dies passiert indirekt dadurch, dass die gebildeten Teilchen von C und D nicht behindernd zwischen den Teilchen der Ausgangsstoffe herumliegen. Die Ausgangsstoffe können sich praktisch ungehindert treffen.

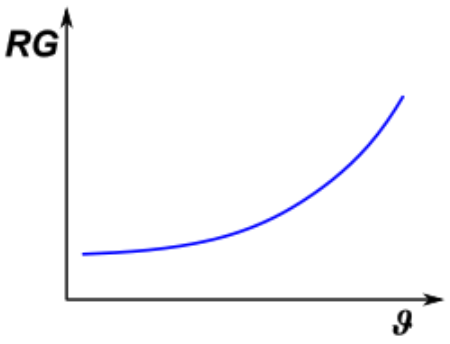


Während die Zugabe von Ausgangsstoffen (bei ausreichend großen Reaktions-Gefäßen) kein praktisches Problem darstellt, muss man bei der Entnahme der Reaktionsprodukte zumeist irgendwelche Abtrenn-Verfahren anwenden. In vielen Reaktionen hilft die Natur der Sache schon ausreichend mit. Man denke an Reaktionen, bei denen sich (aus Flüssigkeiten und / oder Feststoffen) Gase bilden. Andere günstige Reaktionen laufen unter dem Absetzen eines Stoffes (Roheisen-Herstellung, Fällungs-Reaktionen) ab. Die technische Chemie hat hier die verschiedensten Verfahren entwickelt, so dass kaum ein Stoff-Gemisch nicht effektiv getrennt werden kann. Selbst Gemische, die der Inbegriff von Nicht-Trennbarkeit sind (z.B. azeotrope Gemische, wie Ethanol und Wasser) lassen sich dann doch durch einen cleveren Trick auseinanderbringen (Zusatz eines Schlepp-Mittels).

Temperatur-Abhängigkeit

VAN'T-HOFFsche Regel / RGT-Regel (ReaktionsGeschwindigkeits-Temperatur-Regel)
Steigert man die Temperatur um 10 K (früher: 10 grd), dann erhöht sich die Reaktions-Geschwindigkeit zumeist um das zwei- bis dreifache. In seltenen Fällen kann die Geschwindigkeit bis zum zehnfachen steigen.

alternativ: Steigt die Temperatur einer Reaktion um 10 K, dann drittelt bis halbiert sich zumeist die Reaktionszeit. In seltenen Fällen kann die Reaktionszeit auch nur noch ein Zehntel betragen.



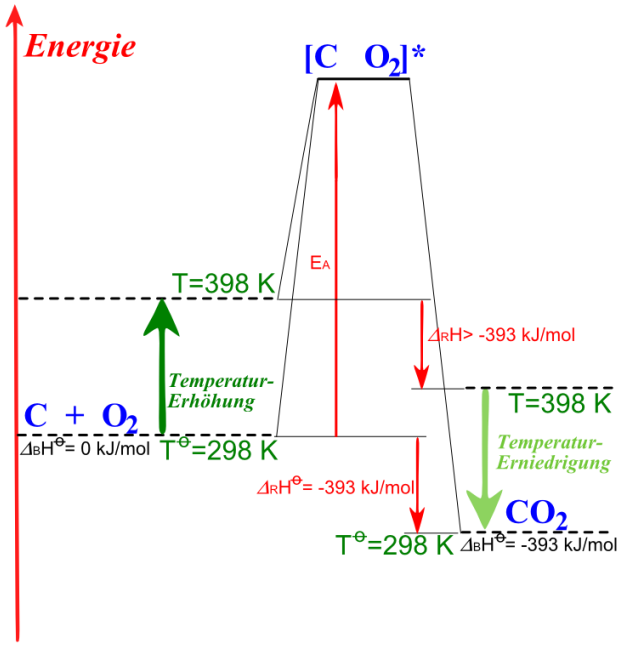
Q10-Wert: Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturveränderung um 10 K

$$Q_{10} = \left(\frac{RG_{T+\Delta T}}{RG_T} \right)^{\frac{10K}{\Delta T}}$$

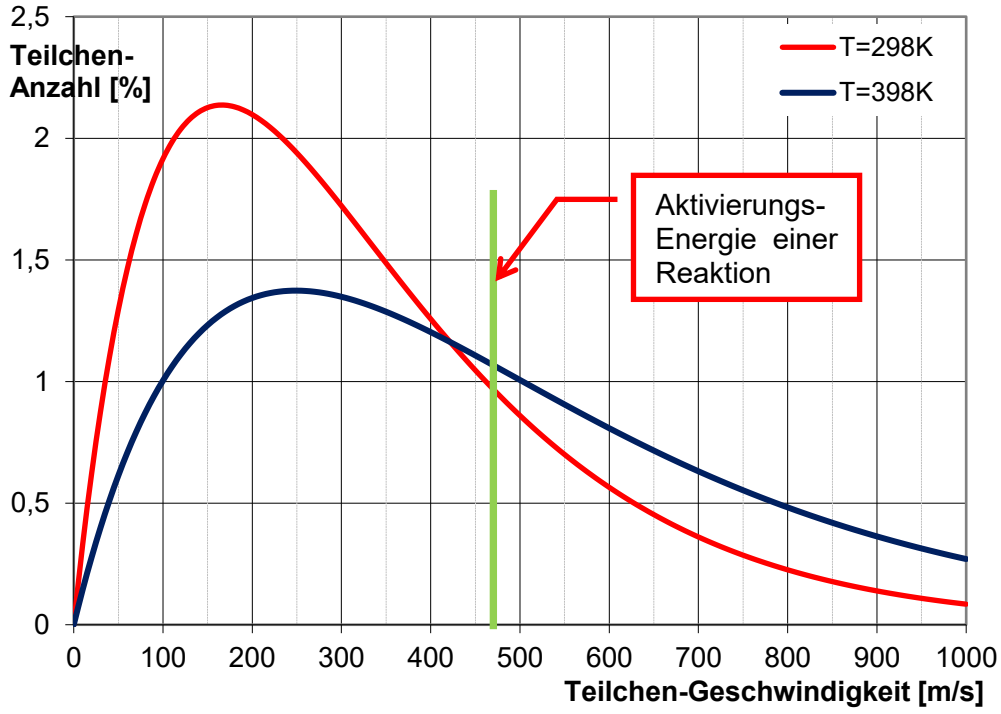
Definition(en): Reaktions-Geschwindigkeit-Temperatur-Regel (RGT-Regel) VAN'T HOFFsche Regel

Erhöht man die Temperatur um **10 K (10 grd)**, dann erhöht sich die Reaktions-Geschwindigkeit einer Reaktion (durchschnittlich) um das Zwei- bis Drei-fache. Selten kann die Geschwindigkeits-Erhöhung auch bis zum Zehn-fachen betragen.

Mit Hilfe eines Energie-Schema's können wir den Reaktions-fördernden Effekt einer Temperatur-Erhöhung auch gut erklären.
Um die Temperatur-Erhöhung zu erreichen, muss den Ausgangsstoffen Energie zugeführt worden sein. Dies wird in einem erhöhten Energie-Niveau sichtbar. Das ursprüngliche Energie-Niveau ist für Standard-Bedingungen (T=25 °C = 298 K; p=101,325 kPa = 1 atm) festgelegt.
Durch den höheren Energie-Level nach der Temperatur-Erhöhung haben nun mehr Teilchen die notwendige Aktivierungs-Energie (s.a. MAXWELL-BOLTZMANN-Diagramm → Wärme-Bewegung der Teilchen (BROWNsche Molekular-Bewegung)), um die Reaktion auszuführen.



Mit anderen Worten für Cohlenstoff und Sauerstoff ist es nun leichter über den Berg zu kommen als vorher.
Mehr Teilchen, die reagieren können, bedeuten eine größere Reaktions-Geschwindigkeit für sonst vergleichbare Bedingungen.



Verteilung der Teilchen in Abhängigkeit von ihrer Geschwindigkeit

 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

(= Energie) (BOLTZMANN-Verteilung)

Einen genauen Zusammenhang leitete Svante ARRHENIUS (1859 – 1927) ab. Die entwickelte Funktion wird ihm zu Ehren ARRHENIUS-Gleichung genannt:

$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$ mit: A … Aktivierungs-Konstante (Frequenz-Faktor)

Die molare Aktivierungs-Energie $\mathbf{E_A}$ (ARRHENIUS-Energie) berechnet sich dabei aus der molekularen Aktivierungs-Energie ε und der AVOGADRO-Konstante $\mathbf{N_A}$. Innerhalb der chemischen Reaktion – auf Teilchen-Ebene – spielt nur die molekulare Aktivierungs-Energie eine Rolle. Sie entspricht im Wesentlichen der kinetischen Stoß-Energie der Teilchen.
Auch VAN'T HOFF beschäftigte sich intensiv mit der Temperatur-Abhängigkeit der Reaktions-Geschwindigkeit. Er fand den folgenden Zusammenhang:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\Delta_R H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

dessen Verallgemeinerung in der nach ihm benannte Regel (auch als RGT-Regel bezeichnet) ihren Widerhall findet.

Erhöht man die Temperatur um 10 K (= 10 grd), dann steigt die Reaktionsgeschwindigkeit um das 2- bis 3-fache (selten bis zum 10-fachen).

Aufgaben:

1. *Stellen Sie in einem Diagramm die Reaktions-Geschwindigkeit gegen die Temperatur (Bereich von 250 bis 350 K) dar, wenn der Steigerungs-Faktor bei 2,4 liegt und die Geschwindigkeit bei 250 K mit 0,02 $mol^{-1}s^{-1}$ ermittelt wurde. Mit welcher Achsen-Skalierung erhalten Sie eine lineare Funktion?)*
2. *Stellen Sie die Energieniveau-Diagramme von einer Reaktion mit hoher Geschwindigkeit und einer mit niedriger Geschwindigkeit vergleichend gegenüber!*
3. *Prüfen Sie die Gültigkeit der RGT-Regel (VAN'T HOFFsche Regel) mittels ARRHENIUS-Gleichung! (Beispielhaft können Sie eine Aktivierungs-Energie von 75 kJ/mol und die Temperatur-Erhöhung von 20 auf 30 °C sowie von 50 auf 60 °C benutzen.)*
4. *Finden Sie praktische Anwendungen für die RGT-Regel in Schule und Haushalt!*

für das gehobene Anspruchsniveau:

5. *Gilt die VAN'T HOFFsche Regel eigentlich auch, wenn man die Temperatur von 90 auf 110 °C erhöht?*
6. *Formulieren Sie eine RGT-Regel für den Temperatur-Anstieg von 20 K!*

Temperatur-Abhängigkeit der Auflöse-Zeit von Süßstoff-Tabletten

Materialien / Geräte:
Süßstoff-Tabletten, 5 Reagenzgläser (1 reicht praktisch), Becherglas, Filzstift; (digitales) Thermometer, Stopp-Uhr (z.B. vom Smartphone); Topf mit heißem Wasser (80 – 90 °C); Leitungswasser

Hinweise:
- es können mit Eiswürfeln auch tiefere Temperaturen als 20 °C erzielt und benutzt werden, dann ist aber damit zu rechnen, dass der exakte Auflöse-Zeitpunkt schwerer zu beobachten ist (ev. mehrere gemittelte Versuche machen)
- wenn exakte Temperatur-Sprünge als Start-Temperatur genutzt werden sollen, dann bietet sich das Erwärmen der befüllten Reagenzgläser im Wasser-Bad unter Temperatur-Beobachtung an

Durchführung / Ablauf:
- kennzeichnen Sie sich an den Reagenzgläsern eine einheitliche Höhe (4 – 5 cm)
- mischen Sie sich für jeden Versuch aus dem heißem und dem Leitungswasser in einem Becherglas Probenwasser mit 5 unterschiedlichen Temperaturen (optimal zwischen 20 und 80 °C; beliebige Werte möglich)
- füllen Sie das Reagenzglas bis zum Höhenstrich und messen Sie die Wasser-Temperatur
- lassen Sie nun eine Süßstoff-Tablette in das Wasser fallen und stoppen Sie die Zeit bis zur vollständigen Auflösung

Auswertungen / Berechnungen:
- sammeln Sie die Meßwerte im Kurs und werten Sie diese dann als ein Datensatz aus
- stellen Sie die Reaktions-Zeiten (Auflöse-Zeiten) gegen die Temperatur graphisch dar
- als Einheit für berechnete Reaktions-Geschwindigkeiten bietet sich [1 (Tabletten-Auflösung bzw. Umsatz) pro Zeit] an

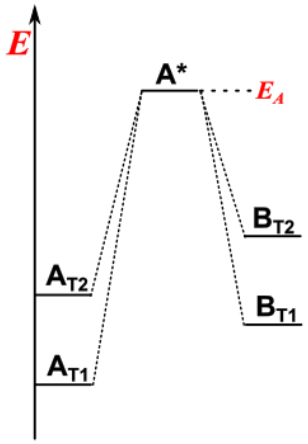
(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Berechnung der Aktivierungs-Energie (ARRHENIUS-Gleichung)

setzt Kenntnisse zur Reaktions-Kinetik voraus
die Aktivierungs-Energie steht im Zusammenhang zur Reaktions-Geschwindigkeit

die Aktivierungs-Energie ist die Energie, die minimal für den aktivierten Übergangs-Zustand notwendig ist

dabei ist es egal von welcher Ausgangs-Temperatur (hier T1 bzw. T2) die Reaktion startet
natürlich sind es mehr der Teilchen A, die ausgehend von der Ausgangs-Temperatur T2 die notwendige Energie haben, als von den Teilchen mit dem Ausgangs-Niveau T1



energetische Grundlage für die Bestimmung der Aktivierungs-Energie nach ARRHENIUS

Reaktions-Geschwindigkeits-Konstante k, präexpotentieller Frequenz-Faktor A, Aktivierungs-Energie E_A, allgemeine Gas-Konstante R, Temperatur T

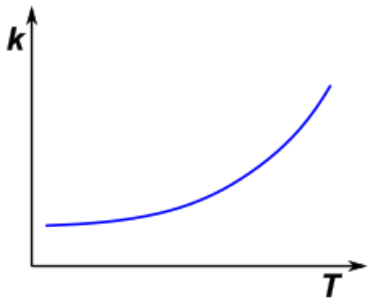
$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}}$$

Statt dem Aktivitäts-Faktor wird auch gern die Konstante k0 genutzt. Sie beschreibt ???.
Nach einem Logarithmieren ergibt sich:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \qquad \text{bzw.:} \qquad \ln\frac{k}{A} = -\frac{E_A \cdot 1}{R \cdot T}$$

Hierhinter versteckt sich eine Geraden-Gleichung der Form:

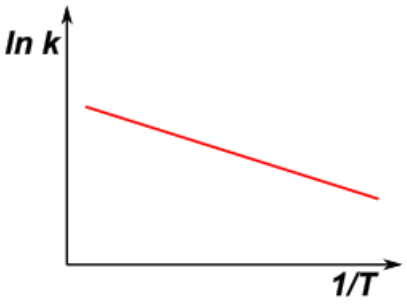
$$y = n + m \cdot x$$



direkter Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Geschwindigkeits-Konstanten

Die Geraden-Gleichung wurde schon von ARRHENIUS zur Bestimmung der Aktivierungs-Energie benutzt. Der Schnittpunkt mit der Y-Achse liefert uns dann Informationen zum Aktivierungs-Konstanten A (auch: prä-expotentieller Frequenz-Faktor).
Haben wir den Anstieg der Geraden, dann können können daraus die Aktivierungs-Energie berechnen. Um den Anstieg zu berechnen, benötigen wir mindestens zwei Geschwindigkeits-Konstanten für zwei Temperatur-Punkte.
Für weitere Vereinfachungen kann man nun den Temperatur-unabhängigen Faktor A mit in die Konstante einbeziehen und bekommt so:

$$\ln k = -\frac{E_A}{R \cdot T} + const$$



ARRHENIUS-Graph

Praktisch kommt bei der Darstellung von ln k gegen 1/T in einem Diagramm eine Gerade heraus, die eine

Bestimmung von E_A ermöglicht. Ein solches Diagramm wird ARRHENIUS-Graph genannt.
Für zwei verschiedene Temperaturen lassen sich entsprechend zwei eigene Berechnungs-Gleichungen aufstellen.

$$k_1 = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T_1}} \qquad k_2 = A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T_2}}$$

Diese beiden Gleichungen lassen sich nun benutzen, um E_A zu ermitteln:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T_2}}}{A \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T_1}}} \qquad \frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{\frac{-E_A}{R \cdot T_2}}}{e^{\frac{-E_A}{R \cdot T_1}}} \qquad \frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_A}{R \cdot T_2} + \frac{E_A}{R \cdot T_1}}$$

Über den natürlichen Logarithmus erhalten wir dann:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_A}{R \cdot T_2} + \frac{E_A}{R \cdot T_1} = \frac{E_A}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}$$

Am Ende stellen wir nach E_A um und erhalten:

$$E_A = R \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Aufgaben:

1. Logarithmieren Sie die folgenden Ausdrücke!

a) a * b = c * d b) a * b / c c) $4 * x^3$
d) a * b / (c *d) e) a^b / c^d f) $5a * b^4 / (3c * d^e)$

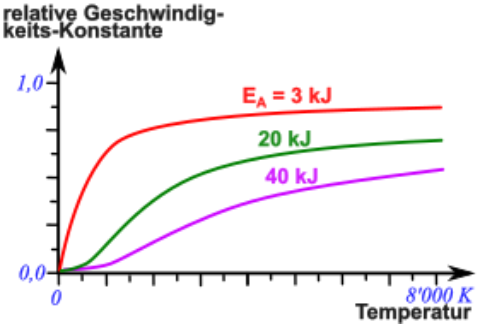
2. Erstellen Sie in einer Tabellen-Kalkulation eine Funktions-Tabelle nach folgendem Schema! Lassen Sie die fehlenden Werte berechnen! (weitere Zwischenwerte für x sind möglich)

x	$y=x^2$	lg y
0,1		
0,2		
0,5		
1		
2		
5		
10		
20		
...		
1000		

3. Erstellen Sie in der Tabellen-Kalkulation die folgenden drei Diagramme!

a) x und y als klassisches Funktions-Diagramm
b) x gegen lg y als klassisches Funktions-Diagramm
c) in einem kopierten Diagramm von a) wird die y-Achse in die logarithmische Skalierung formatiert

4. Welchen Sinn macht das Logarithmieren hier?



Teilchen und betroffene Bindung	Aktivierungs-Energie E_A [kcal/mol]	E_A [kJ/mol]			
H – H	104	435			
F – F	37	155			
Cl – Cl	58	243			
Br – Br	46	193			
I – I	36	151			
H_3C – CH_3	88	368			
H_2N – NH_2	56	234			
HO – OH	51	214			
H_3C – $HgCH_3$	50	209			
CH_3–CH_2 – CH_2–CH_3	87	364			
$(CH_3)_2CH$ – $CH(CH_3)_2$	78	327			
C_6H_5–CH_2 – CH_2–C_6H_5	47	197			
$(CH_3)_3$–CO – CO–$(CH_3)_3$	37	155			
C_6H_5–COO – COO–C_6H_5	30	126			
H_3C–N=N – CH_3	46	193			
NC–$C(CH_3)_2$–N=N – $C(CH_3)_2$–CN	31	130			

Die hier notierten Aktivierungs-Energien für die homolytische Spaltung der markierten Bindung entsprechen den molaren Dissoziations-Energien.

Aufgaben:

1.
2. *Nennen Sie die RGT-Regel! Erklären Sie, wie diese Regel physikalisch funktioniert!*
3. *Ein Mitschüler behauptet, dass auch die folgende Formulierungen für die RGT-Regel gültig sind. Setzen Sie sich mit der Aussage auseinander!*

   "Erhöht man in einem chemischen System die Temperatur auf 10 °C, dann steigt die Reaktions-Geschwindigkeit immer um das zweifache."

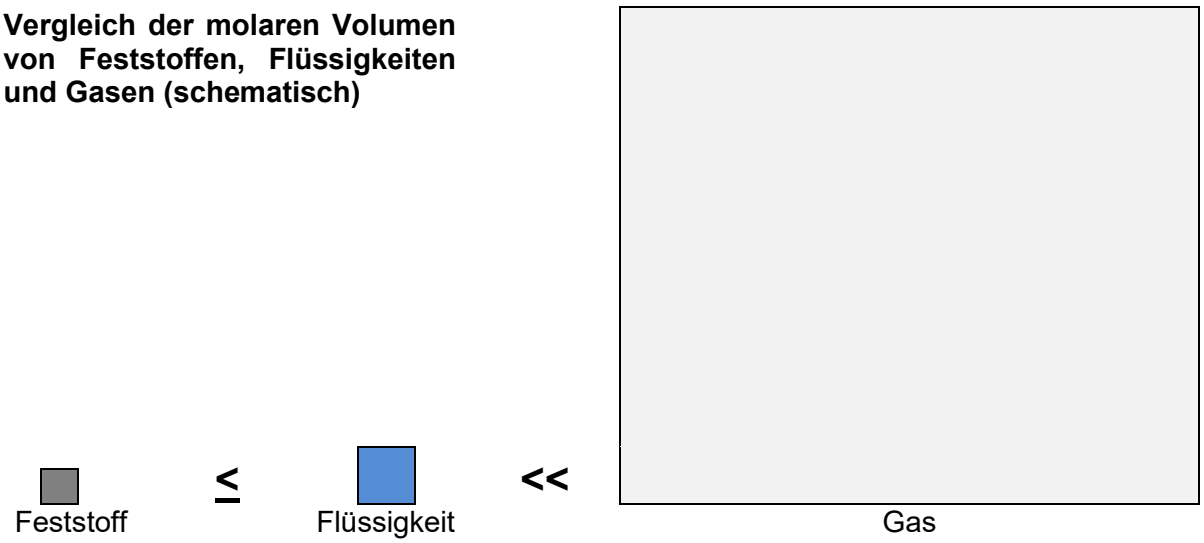
4. *Eine Schülerin behauptet, dass Kühlschränke eigentlich Geräte sind, deren Nutzeffekt auf der RGT-Regel beruhen. Beurteilen Sie den Wahrheits-Gehalt dieser Behauptung! Begründen Sie ausführlich!*
5. *In einem Stoff-Gemisch aus zwei Reaktanten (z.B. A und B) besitzen die Teilchen lt. der gemessenen Temperatur eine kinetische Energie von 146 J. Die Reaktion (z.B. zum Produkt C) verbraucht pro Teilchen-Umsatz 5 J. Für die Auslösung der Reaktion wird eine kinetische Energie von 150 J gebraucht. Überlegen Sie sich, was im Reaktions-Gefäß passieren wird! Läuft die Reaktion ab oder nicht (betrachtet auf eine beliebig lange Zeit; es wird bei Standard-Bedingungen gearbeitet; alle Stoffe sind gasförmig oder flüssig)? Stellen Sie eine Hypothese auf! Erklären und begründen Sie ausführlich!*

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Druck-Abhängigkeit

praktisch sind nur Reaktionen, die mit Volumen-Veränderungen verbunden sind, auch für die Einflussnahme durch Druck empfindlich
dies trifft immer dann zu, wenn Gase gebildet oder als Ausgangsstoff(e) verbraucht werden
bei Flüssigkeiten und Feststoffen bewirken Drücke kaum effektive Volumen-Veränderungen; damit ändert sich auch die Konzentration nur geringfügig
in den meisten Betrachtungen kann man auch die Volumina von Flüssigkeiten und Feststoffen vernachlässigen, da diese im Vergleich zu Gas-Volumen minimal sind
Im Prinzip handelt es sich um eine Beeinflussung der Konzentration, da die Teilchen bei Druck-Erhöhung einfach dichter liegen und damit die Chancen für Teilchen-Kontakte steigen

Vergleich der molaren Volumen von Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen (schematisch)



Aufgaben:

1. ***Ermitteln Sie in den folgenden Reaktionen die Aggregatzustände der Stoffe bei Standard-Bedingungen! Notieren Sie die vollständigen Reaktions-Gleichungen!***
   a) $2\ H_2 + O_2 \longrightarrow 2\ H_2O$
   b) $N_2 + 3\ H_2 \longrightarrow 2\ NH_3$
   c) Neutralisation einer Salzsäure-Lösung mit Natriumhydroxid-Plätzchen
   d) Calciumcarbonat wird mit Salzsäure-Lösung versetzt; es bildet sich u.a. Cohlenstoffdioxid
   e) Oxidation von Eisen unter Bildung von Eisen(II,III)-oxid
   f) Elektrolyse von Wasser
2. ***Prüfen Sie, ob die folgenden Reaktionen auf Druck-Erhöhung oder Druck-Erniedrigung ansprechen! Ziel ist eine höhere Ausbeute. Es gelten, wenn nicht anders angegeben, Standard-Bedingungen!***
   a) $H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+\ HCO_3^-$
   b) $MgCO_3 + 2\ HCl_{(aq)} \longrightarrow Mg^{2+} + 2\ Cl^- + H_2O + CO_2\uparrow$
   c) $C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$; bei 600 °C
   d) Reduktion von Eisen(III)-oxid mit Koks im Hochofen
   e) thermischer Zerfall von Distickstoffpentoxid in Stickstoffdioxid und Sauerstoff

Stoff	Symbol / Formel	Dichte [kg/l]	molares Volumen [l/mol]	Molarität [mol/l]	
Aluminium	Al	2,7			
Ammoniak (g)	NH_3	0,000.77	22,4	0,0446	
Blei	Pb	11,34			
Cohlenstoff (Graphit)	C				
Cohlen(stoff)dioxid	CO_2	0,001.98	22,4	0,0446	
Cohlen(stoff)monoxid	CO	0,001.25	22,4	0,0446	
Eisen	Fe	7,86			
Gold	Au	19,3			
Platin	Pt	21,45			
Phosphor (weiß)	P	1,82			
Sauerstoff	O_2	0,001.43	22,4	0,0446	
Stickstoff	N_2	0,001.25	22,4	0,0446	
Schwefel	S	2,06			
Wasser	H_2O	1,0			
Wasserstoff	H_2	0,000.09	22,4	0,0446	
Zink	Zn	7,13			

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Verfolgung chemischer Reaktionen über den Druck



Wir haben schon festgestellt, dass Gase ein besonders herausragendes Volumen bezüglich einer Stoffmenge bzw. eine Stoff-Masse haben. Arbeit man in geschlossenen Gefäßen, dann das Volumen sich selten ausdehnen. Somit muss der Druck steigen.

Kommt es also zu Reaktionen mit Veränderungen der Aggregatzustände hin oder weg zu gasförmig, kann man diese in geschlossenen Systemen mit konstanten Volumen anhand der Druck-Veränderungen beobachten.
Erfassbar werden die einzelnen Gase mit selektiven Sonden, welche die Anteile der Reaktions-Stoffe erfassen können.

$p * V = n * R * T$

$R * T = f_{RT}$

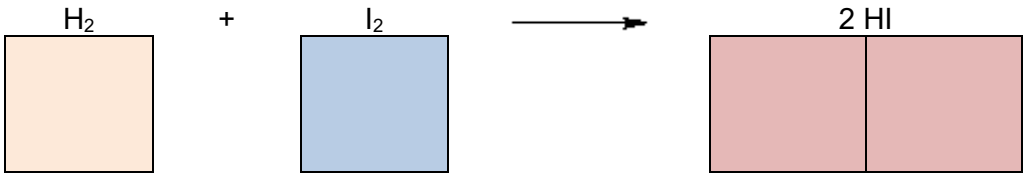
$p * V = n * f_{RT}$

$p^* V \sim n$

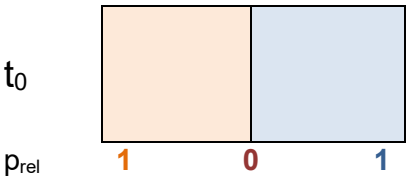
Wir kommen dann an die Partialdrücke, also den Druck-Anteil des einzelnen Gases am Gesamtdruck. Der Gesamtdruck ist die Summe der Partialdrücke der einzelnen Gase im Gemisch.

$$p_{Ges} = p_i[St_1] + p_i[St_2] + p_i[St_3] + \ldots + p_i[St_n]$$

Aber auch einige Gas-Reaktionen lassen sich über den Druck beobachten. Voraussetzung ist aber, dass sich unterschiedliche molare Volumen für die Ausgangsstoffe und die Reaktions-Produkte ergeben.
Eine Reaktion, bei der z.B. aus 2 mol Gase wieder 2 mol Gase entstehen, bewirken keine Druck-Veränderungen.

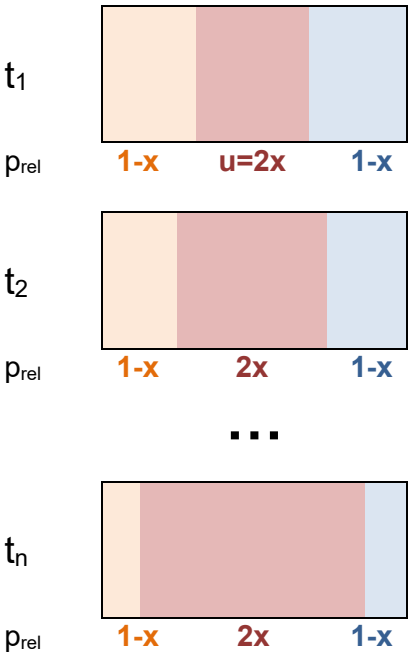


Die Reaktion würde praktisch ohne Volumen- oder Druck-Veränderungen ablaufen. Könnte man zu den einzelnen Reaktions-Zeitpunkten die Volumen selektieren, dann ergäbe sich in etwa das folgende Bild. Dabei gehen wir auch davon aus, dass bei der Reaktion nur die Bildung stattfindet.

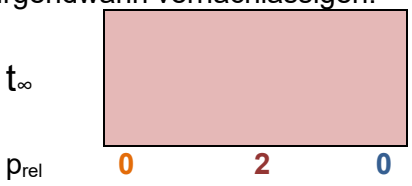


Eine eventuelle Rück-Reaktion soll es nicht geben. (Dazu später mehr → .)
Die Mengen-Verhältnisse lassen sich sowohl über die Stoffmenge als auch über die Partial-Drücke betrachten. Gehen wir von anfänglich je einer Druck-Einheit beider Ausgangsstoffe aus. Vom Reaktions-Produkt gibt es noch nichts. Das bedeutet dessen Partial-Druck beträgt 0 Einheiten.

Nach einer bestimmten Zeit hat schon ein Teil der beiden Ausgangsstoffe miteinander reagiert. Genau diese Anteile werden jetzt durch die gebildeten Reaktions-Produkte ausgefüllt.
Die Partial-Drücke der Ausgangsstoffe haben sich verringert, da sie sich gemeinsam umgewandelt haben. Diese neu gebildete Menge wird durch u beschrieben. Je eine Hälfte stammt von je einem der Ausgangsstoffe. Aus rechen-praktischen Gründen umschreiben wir u gleich durch 2 x. Soe können wir ein x jeweils bei einem der Ausgangsstoffe abziehen..
Wieder etwas später ist der Anteil der Reaktions-Produkte weiter gestiegen. Dafür nimmt proportional der Anteil der Ausgangsstoffe ab.
Aus unseren Betrachtungen zur Stoß-Theorie wissen wir, dass es im Verlauf der Reaktion immer seltener zu effektiven Treffen der beiden Ausgangs-Stoffe kommt.
Also werden die Veränderungen an den Anteilen auch immer geringfügiger ausfallen.
Theoretisch wird es niemals zum vollständigen Umsatz kommen.



Die kleinen Rest-Anteile der Ausgangsstoffe können wir aber irgendwann vernachlässigen.
Unterstellen wir den vollständigen Umsatz, dann haben wir irgendwann nur noch Reaktions-Produkt im Reaktions-Gefäß.
Am Ende haben wird der Gesamtdruck nur noch durch die beiden Stoffmengen des Reaktions-Produktes gebildet.



Für ein imaginäres Teilchen-Modell mit jeweils 1000 Teilchen jedes Ausgangsstoffs ergäben sich bei einem Umsatzfaktor von 0,2 die folgenden Teilchen-Zahlen:

Zeit	0	1	2	3	4	5	6	…	n	∞
H_2	1'000	800	640	512	410	328	262		$N_0 * f^n$	0
I_2	1'000	800	640	512	410	328	262		$N_0 * f^n$	0
AS	**2'000**	**1'600**	**1'280**	**1024**	**820**	**656**	**524**		$N_0 * f^n$	**0**
HI	0	400	720	976	1'180	1'344	1'476		$N_\infty - N_0[AS] * f^n$	2'000
RP	**0**	400	720	**976**	1'180	1'344	1'476		$N_\infty - N_0[AS] * f^n$	**2'000**

Beachtet man die Umkehrbarkeit von chemischen Reaktionen, dann wird das Modell etwas komplizierter. Dazu später mehr (→ 5.3.2. das chemische Gleichgewicht).

Aufgaben:

1. *Erstellen Sie eine Daten-Tabelle für ein Teilchen-Modell, dass mit 10'000 Teilchen jedes Ausgangsstoffes beginnt! Der Stoff-Umsatz liegt zwischen den Takten immer bei 0,15 %. Gehen Sie von 20 Zeit-Takten aus!*
2. *Erstellen Sie aus der Daten-Tabelle ein passendes Diagramm!*
3. *Setzen Sie die Tabelle sich selbst kalkulierend in einer Tabellenkalkulation um (z.B. microsoft Office Excel od. libreOffice.org Calc! Erstellen Sie aus der Tabelle ein passendes Diagramm!*

 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

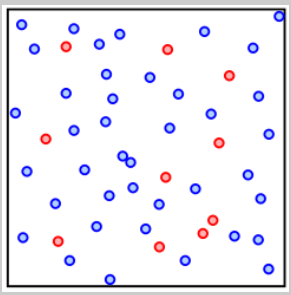
Exkurs: Partial-Druck und Konzentration

Der Partial-Druck ist der Anteil einer Komponente am Gesamt-Druck eines Gases.
Stellen wir uns ein Gas-Gemisch – wie z.B. die Luft – vor.
Die einzelnen Gase bringen immer eine bestimmte Teilchen-Anzahl im Gas-Gemisch mit:

$$N_{ges}[Luft] = N[N_2] + N[O_2] + N[Ar] + N[CO_2] + N[Ne] + ..$$

Da die Teilchen-Zahlen (N_{ges}[Luft] = 6,022 * 10^{23}/mol) sehr groß und wenig übersichtlich sind, arbeiten wir lieber mit den (Volumen-)Prozent-Anteilen:

$$100\,\% = 78{,}08\,\% + 0{,}94\,\% + 0{,}93\,\% + 0{,}04\,\% + ..$$


Modell-Luft (zusätzlich auf 2D reduziert)

Modellhaft reduzieren wir hier mal auf die beiden Haupt-Komponenten Stickstoff und Sauerstoff und runden auch die Prozente auf 80 und 20 %.
Die Teilchen (Moleküle) bewegen sich im Raum. Dabei stoßen sie sowohl mit ihresgleichen wie auch mit andersartigen zusammen. Dabei wird ständig Energie ausgetauscht. Die Stöße an die Raum-Grenze machen den Gasdruck (Gesamt-Druck) aus. Zu 80 % kommt der Druck somit von Stickstoff-Molekülen und zu 20 % vom Sauerstoff. Das würde für unsere Modell-Luft bedeuten:

$$p_{ges}[Luft] = p_i[N_2] + p_i[O_2] \quad \text{mit} \quad p_i[N_2] = \frac{p_{ges}[Luft] \cdot 80\,\%}{100\,\%} \quad \text{und} \quad p_i[O_2] = \frac{p_{ges}[Luft] \cdot 20\,\%}{100\,\%}$$

Letzendlich gilt also:

$$p_{ges}[Luft] = p_i[N_2] + p_i[O_2] + p_i[Ar] + p_i[CO_2] + p_i[Ne] + ..$$

Da sich alle Teilchen im gleichen (Gesamt-)Volumen befinden, können wir auch Aussagen zu den Konzentrationen der Komponenten machen.
Gehen wir dabei vom molaren Volumen (V_M) von Gasen mit 22,4 l/mol aus, dann befinden sich in 22,4 Liter genau 6,022 * 10^{23} Teilchen – also 1 mol. Die Gesamt-Teilchen-Konzentration beträgt 0,0446 mol/l.
In unserer Modell-Luft sind mit 80 % Stickstoff – also 0,8 mol – und 20 % Sauerstoff – also 0,2 mol - enthalten.
Die Konzentration einer Komponente kann dann über die klasische Konzentrations-Berechnung ermittelt werden:

$$c = \frac{n}{V}$$

Es ergeben sich nun für unsere Modell-Luft die Konzentrationen ihrer Komponenten:

$$c[N_2] = \frac{n[N_2]}{V[Luft]} = \frac{0{,}8\ mol}{22{,}4\ l} = 0{,}0357\,\frac{mol}{l} \quad \text{sowie} \quad c[O_2] = \frac{n[O_2]}{V[Luft]} = \frac{0{,}2\ mol}{22{,}4\ l} = 0{,}0089\,\frac{mol}{l}$$

Die Gesamt-Konzentration (aller Komponenten-Teilchen) ist die Summe der Einzel-Konzentartionen. Insgesamt also:

$$c_{ges}[Luft] = c[N_2] + c[O_2] + c[Ar] + c[CO_2] + c[Ne] + ..$$

Teilchen-Zahlen, Stoffmengen, Volumen, Konzentrationen und Drücke der Einzel-Komponenten ergeben summiert immer den Gesamtwert für das Gas-Gemisch. Die Größen können in Berechnungen äquivalent benutzt werden.

Aufgaben (zum Exkurs):

Hinweis!: *Die Ergebnisse der nachfolgenden Berechnungen (Aufgaben 1 - 5) können Sie auch in einer passenden Tabelle zusammenstellen!*

1. *Recherchieren Sie die exakte Zusammensetzung der Luft!*
2. *Berechnen Sie die Teilchen-Anzahl jeder Komponente in einem Mol Luft! Geben Sie die Ergebnisse auch in ppm an!*
3. *Berechnen Sie die Partial-Drücke aller Komponenten für einen Luftdruck von 1 atm sowie für 1013,25 hPa!*
4. *Berechnen Sie die Teilchen-Anzahl der einzelnen Luft-Komponenten in einem Liter Luft!*
5. *Berechnen Sie die Partial-Volumen aller Komponenten für 1 mol Luft!*
6. *Gelten die Betrachtungen auch für die Massen-Anteile der Komponenten in der Luft? Wie muss hier vorgegangen werden?*
7. *Auf einer Höhe von 4'000 m beträgt der Luft-Druck 0,614 bar (Q: bergliste.at). Berechnen Sie für die 5 wichtigsten Komponenten die Konzentrationen sowie die Partial-Drücke in einer regulären Einheit! (Wir gehen hier davon aus, dass sich die Zusammensetzung der Luft in der Höhe nicht verändert.)*

für die gehobene Anspruchsebene:

8. *Erklären Sie, warum das Atmen in einer Höhe von 4'000 m für viele Menschen zum Problem wird!*
9. *Bei 4'000 m liegt der Sauerstoff-Anteil mit 38 Vol% deutlich höher als auf Meeresspiegel-Höhe. Gleicht der hohe Anteil den geringen Partial-Druck aus?*

5.3.2. das chemische Gleichgewicht



Zu fast jeder chemischen Reaktion gibt es eine Rück-Reaktion. Aus den Produkten werden wieder die Edukte. Da die Produkte, in dem Augenblick, wo sie neu gebildet wurden auch wieder miteinander reagieren können, beginnt praktisch sofort nach der Produkt-Bildung auch wieder die Rück-Bildung der Edukte.

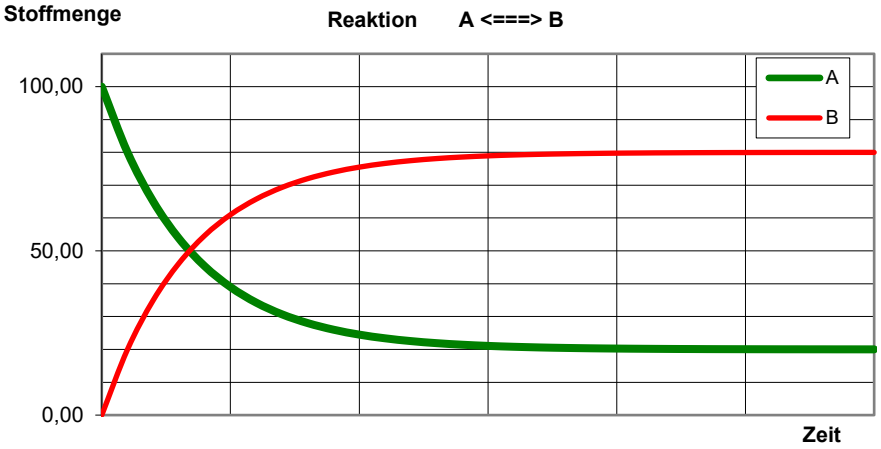
Edukte ⇌ Produkte

Hinreaktion

Rückreaktion

Chemische Reaktionen sind im Allgemeinen umkehrbar, d.h. Hin- und die Rück-Reaktion laufen gleichzeitig ab. Ausnahmen gibt es z.B. bei photochemischen Reaktionen.

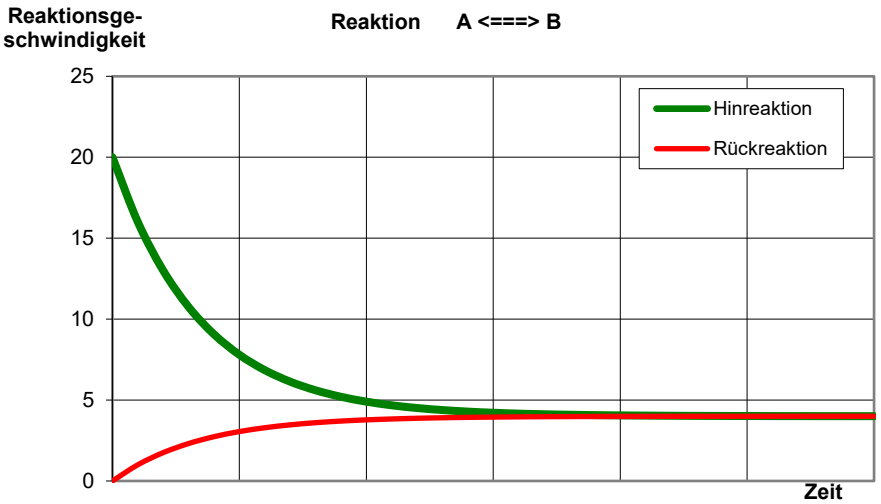
Wie wir schon gesehen haben, ist die Reaktions-Geschwindigkeit besonders von der Konzentration der Stoffe abhängig.



Die Umwandlung des / der Ausgangsstoffe beginnt ganz typisch und unterscheidet sich erst einmal nicht von den gerichteten Reaktionen.

Zu Anfang sind keine oder nur wenige Produkte vorhanden, so dass die Rück-Reaktion auch nur schleppend anläuft. Je mehr dann aber von den Produkten da sind, umso stärker ist auch die Rück-Reaktion.

Irgendwann ist der Punkt erreicht, in dem die Geschwindigkeiten von Hin- und Rück-Reaktion genau identisch sind. Wir sprechen dann vom chemischen Gleichgewicht. Dieses ist ein dynamisches Gleichgewicht. Ständig werden irgendwo im Reaktions-Gefäß neue Produkte gebildet, während woanders wieder Produkte die Rück-Reaktion eingehen.

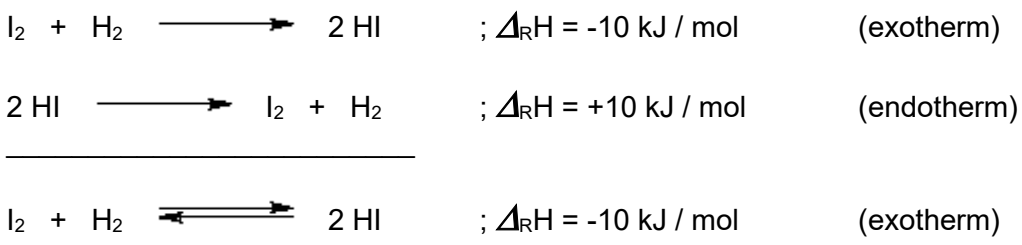


Betrachtet man die Konzentrationen der reagierenden Stoffe, dann erkennt man das chemische Gleichgewicht am waagerechten und parallelen Verlauf der Graphen zueinander. Auch aus der Sicht der Konzentrationen ist das Gleichgewicht dynamisch. Zwar werden ständig neue Teilchen gebildet, aber der Zerfall (aller Teilchen) der Reaktionsprodukte ist genauso groß. Beide Konzentrationen ändern sich nicht, werden aber ständig durch neue / andere Teilchen aufrechterhalten.

Definition(en): umkehrbare chemische Reaktion
Bei einer umkehrbaren chemischen Reaktion gibt es zur gegebenen (Hin-)Reaktion eine genau entgegengesetzte Rück-Reaktion.
Eine chemische Reaktion ist umkehrbar, wenn es zur besagten Reaktion eine gibt, bei der die Reaktionsprodukte mit den Ausgangsstoffen getauscht sind.

Definition(en): chemisches Gleichgewicht
Das chemische Gleichgewicht ist der Zustand, bei dem sich äußerlich keine Veränderungen der Stoff-Konzentrationen mehr feststellen lassen.
Das chemische Gleichgewicht ist die zeitliche Phase einer chemischen Reaktion, bei der Hin- und Rück-Reaktion gleichstark ablaufen. RG (Hinreaktion] = RG [Rückreaktion]
Ein chemisches Gleichgewicht ist die dynamische Ausgeglichenheit einer umkehrbaren chemischen Reaktion mindestens in einem geschlossenen System.

klassisches Beispiel: Bildung von Iodwasserstoff aus den Elementen (alle Stoffe gasförmig)

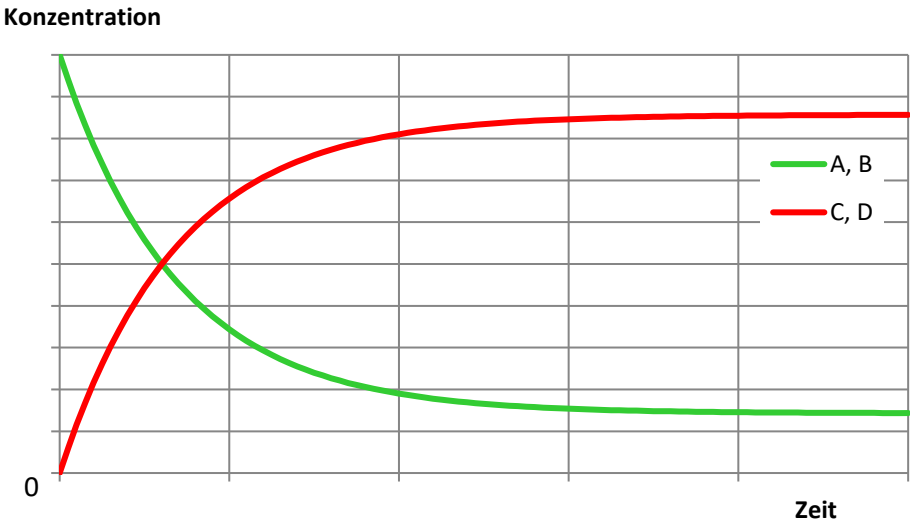


Wie sehen die Diagramme für chemische Gleichgewichte mit unterschiedlicher Stärke der Hin- bzw. Rück-Reaktion aus?
Betrachten wir zuerst die besonders starke Hin-Reaktion. In einer allgemeinen Reaktion und der zugehörigen Gleichung sähe das so aus:

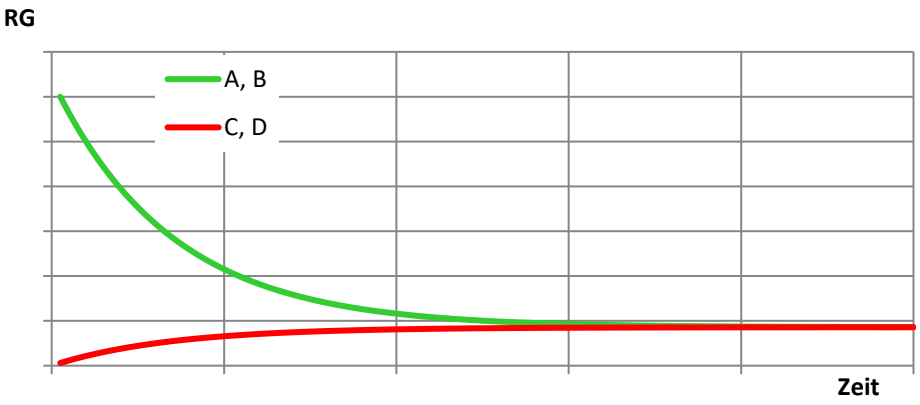


 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

Die Ausgangsstoffe verbrauchen sich sehr schnell. Dementsprechend liegt auch ziemlich schnell eine große Konzentration von Reaktions-Produkten vor. Wir erhalten – ein "typisches" Diagramm mit sich schneidenden Konzentrations-Kurven.



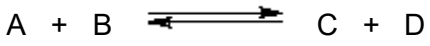
Das Diagramm für den Verlauf der Reaktions-Geschwindigkeit zeigt eine typische niedrige Lage der Gleichgewichts-Geschwindigkeit. Für die Reaktions-Produkte ist schon per Bedingung so. Bei den Ausgangsstoffen ist die Konzentration mittlerweile so klein, dass die effektive Geschwindigkeit nur noch gering sein kann.



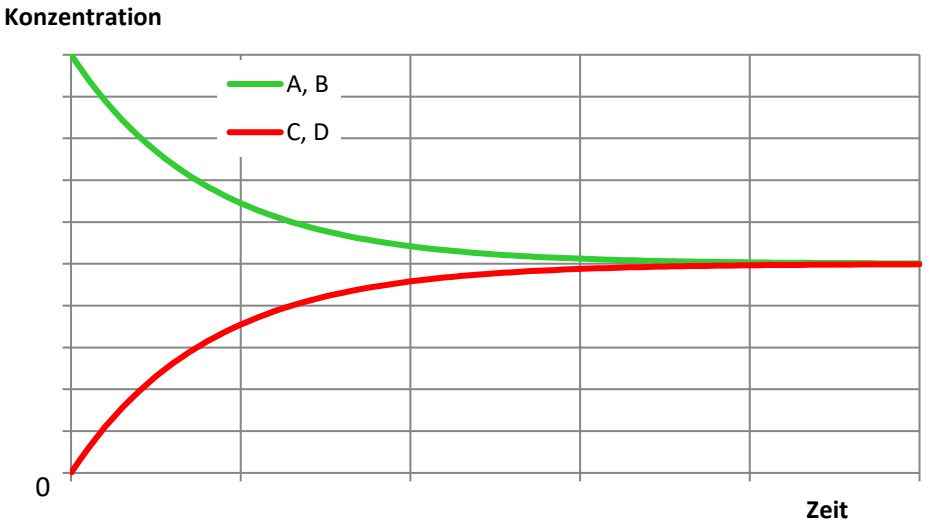
Aufgaben für die gehobene Anspruchsebene:

1. *Warum unterscheiden sich die Schnittpunkte der Kurven zeitlich so deutlich? Erklären Sie!*
2. *Ermitteln Sie das Verhältnis der beiden Geschwindigkeits-Konstanten zueinander!*

Als nächstes betrachten wir eine Reaktion, bei der die Hin- und Rück-Reaktionen ungefähr gleich stark ausgeprägt sind:



Für die Modellierung wurde sogar von gleich starken Hin- und Rück-Reaktionen ausgegangen. In diesem Fall treffen sich die zur gleichen Zeit.
In dem Augenblick, wenn die Ausgangsstoff-Konzentration halbiert wurde, ist die der Produkte auf ebenfalls 50 % der maximal zu erwartenden gestiegen. Für beide Reaktions-Richtungen ergeben sich jetzt gleiche Stoff-Umsätze und somit gleiche Momentan-Geschwindigkeiten.

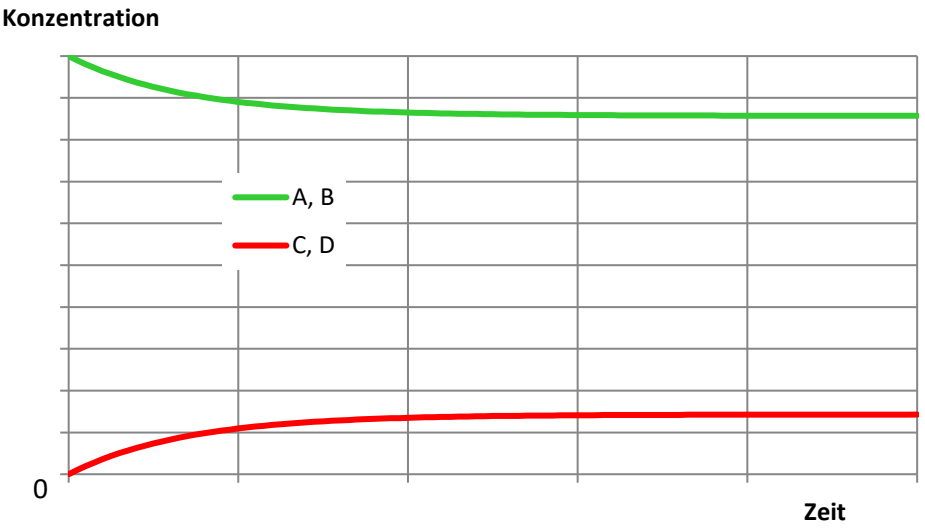




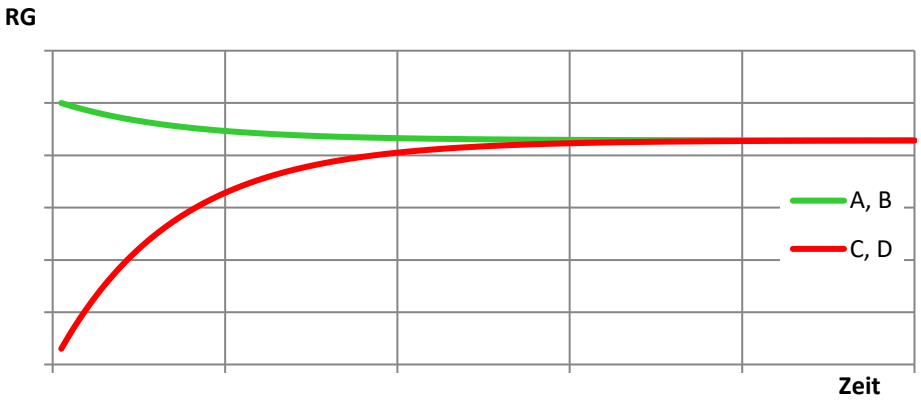
Der letzte – zu betrachtende Fall – geht von einer starken Rück-Reaktion aus:



Auffällig für das Konzentrations-Zeit-Diagramm ist der fehlende Schnittpunkt der Kurven.
Dieses Mal ist der Stoff-Umsatz für die Hin-Reaktion zu Anfang – trotz hoher Stoff-Konzentration sehr klein. Dies genau besagt ja die Ausgangs-Annahme einer bevorteilten Rück-Reaktion.



Die Rück-Reaktion ist durch einen hohen Umsatz – auch schon bei kleineren Produkt-Konzentrationen charakterisiert.
Die Gleichgewichts-Geschwindigkeit ist somit immer sehr groß.



Aufgaben:

1.
2.
3.

Versuch 1

Stoff	Ausgangs-Konzentration	Konzentration nach		

Aufgaben:

1. ***Lesen Sie sich die folgende Versuchs-Beschreibung durch!***
2. ***Erstellen Sie ein Kurz-Protokoll mit einer Stickpunkt-artigen Vorbetrachtung! Gehen Sie darauf ein, welche Teile des Modell's für welche chemischen Sachverhalte stehen sollten! Die Vorbetrachtung sollte weiterhin eine Skizze für das vermutete Diagramm (quasi experimentelle These) und eine kurze Erklärung dafür enthalten!***
3. ***Führen Sie den Modell-Versuch durch!***
4. ***Vervollständigen Sie das Kurz-Protokoll (Stichwort-artig)***

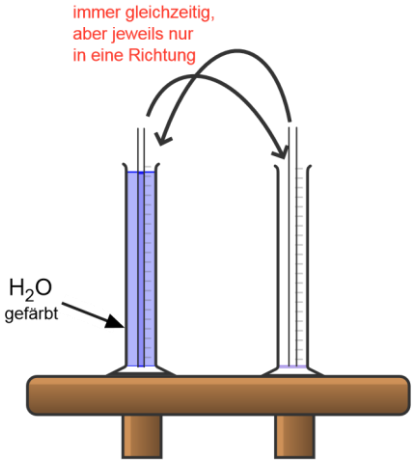
Modell-Versuch zum chemischen Gleichgewicht (Hebe-Modell)

Materialien / Geräte:

2 Meß-Zylinder; 2 unterschiedlich dicke Glasrohre (länger als die Höhe der Meß-Zylinder); Leitungswasser (ev. mit Lebensmittel-Farbe etwas angefärbt)

Hinweise:

- der Versuch kann zum Vergleich auch reziprok (mit getauschten Glasrohren) gestartet werden
- die Glasrohre müssen immer gleich in dem einen Zylinder gefüllt und in dem anderen gelehrt werden (die Glasrohre dürfen nicht getauscht werden! ev. kennzeichnen)



Durchführung / Ablauf:

- der eine Zylinder wird bis zum höchsten Wert mit Wasser gefüllt
- Start-Wasser-Volumen in beiden Zylinder notieren
- solange Wiederholen (Glasrohr-Volumen übertragen) bis dreimal keine Änderungen der Messwerte mehr aufgetreten sind
  - mit der einen (linken) Hand das eine Glasrohr bis auf den Grund in den linken Zylinder eintauchen; mit der anderen Hand das andere Glasrohr in den anderen Zylinder eintauchen - Rohre mit dem Daumen verschließen
  - Rohre über Kreuz zum anderen Zylinder führen und durch Abheben des Daumens entleeren
  - leere Rohre wieder zum anderen Zylinder zurückbewegen
  - Wasser-Volumen in beiden Zylinder notieren

Auswertungen / Berechnungen:

- überlegen Sie sich, welche Details im Modell für welche chemischen Sachverhalte stehen
- stellen Sie die Messwerte für beide Zylinder gegen die Arbeits-Takte in einem Diagramm dar

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

5.3.2.1. das Massenwirkungs-Gesetz



Das Massenwirkungs-Gesetz wurde von Cato Maximilian GULDBACH und Peter WAAGE (1864 / 1867) entwickelt und veröffentlicht. Die Datierung lässt erahnen, dass die Chemie damals in ihren Anfängen steckte und die Verfolgung chemischer Reaktionen nur dann möglich war, wenn sie ausreichend langsam abliefen und über Masse- oder Volumen-Veränderungen beobachtbar waren.
Schon damals erkannten viele Chemiker den Charakter von umkehrbaren Reaktionen und dem dahintersteckenden chemischen Gleichgewichten.
GULDBACH und WAAGE gingen bei ihren Betrachtungen noch von der sogenannten aktiven Masse aus – heute nutzen wir die Konzentration als Basis-Größe. Letztendlich deutet der Name immer noch auf diese Ursprünge hin.
Zu Anfang wurden ihre Erkenntnisse kaum beachtet. Erst als JELLETT (1873) und VAN'T HOFF (1877) zu ähnlichen Ergebnissen kamen, besann man sich wieder auf GULDBACH und WAAGE.
Für das Massenwirkungs-Gesetz gibt es bestimmte Bedingungen. So muss die chemische Reaktion umkehrbar sein, in einem abgeschlossenen (od. auch isolierten) System ablaufen und sich das chemische Gleichgewicht eingestellt haben (Hin- und Rück-Reaktion sind gleichschnell).
Weiterhin sollte es sich um ein homogenes System handeln.



Es gelten für die Geschwindigkeiten der Hin- und der Rück-Reaktionen die bekannten Gleichungen (siehe rechts).

$$RG_H = k_H \cdot c_A \cdot c_B$$

$$RG_R = k_R \cdot c_C \cdot c_D$$

Da im chemischen Gleichgewicht Hin- und Rück-Reaktionen gleich groß (lt. Definition des Chem. Gleichgewichts) sind, können die wir die Geschwindigkeits-Gleichungen gleich setzen.

$$RG_H = RG_R$$

Durch* Umformen bringen wir die Geschwindigkeits-Konstanten auf die eine und die Konzentrationen auf die andere Seite.

$$k_H \cdot c_A \cdot c_B = k_R \cdot c_C \cdot c_D$$

Letztendlich definieren wir uns eine neue Konstante K_C, die Gleichgewichts-Konstante bezogen auf gegebene Konzentrationen. (Wir werden später zeigen, dass man auch Drücke für die Berechnungen benutzen kann. Diese Konstante wird dann K_p genannt.)

$$\frac{RG_H}{RG_R} = \frac{k_H}{k_R} = \frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B}$$

Die so abgeleitete Formel wird Massenwirkungs-Gesetz (MWG) genannt.

$$K_c = \frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B}$$

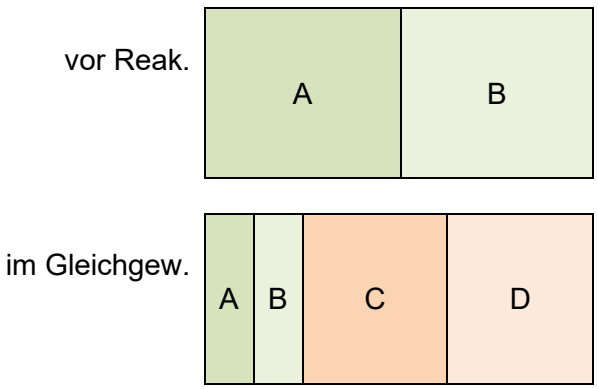
Der Wert von Kc liefert uns einige wichtige Informationen zur Lage des Gleichgewichts.

Nehmen wir den klassischen Fall, dass die Hin-Reaktion stärker ist als die Rück-Reaktion.

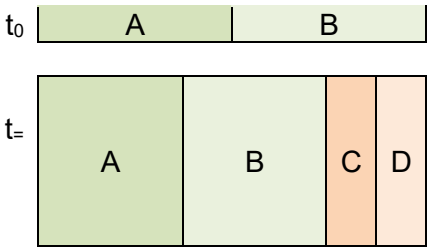
Hin-Reaktion bevorzugt

A + B ⇀ C + D

Bei diesen Reaktionen beobachten wir einen $K_c > 1$. Das liegt daran, dass der Zähler (/ die Produkte) größer ist, als der Nenner (/ die Edukte). Das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Produkte (hier C und D).
Wir sprechen von einem **rechts liegenden Gleichgewicht**.
Die Stoffmengen der Produkte überwiegen die der Edukte. Bei Gas-Reaktionen können wir uns die Anteile auch als Volumen vorstellen.
Bei Konstanten, die größer als 10^4 sind, können wir sogar feststellen, dass sie zu über 99 % auf der Seite der Reaktions-Produkte liegen.



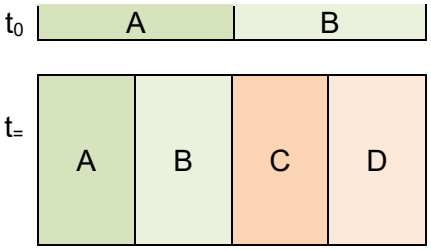
Bei einem Gleichgewichts-Konstante $K_c < 1$ ist dagegen die Seite der Edukte bevorteilt. Jetzt ergibt sich der Quotient aus dem kleineren Produkt (der Reaktions-Produkte) und dem großen Produkt (der Ausgangsstoffe). Ist der Wert der Konstanten kleiner als 10^{-4}, dann kann man sagen, dass die Reaktion nur zu weniger als 1% abgelaufen ist. Über 99 % der Stoffe sind auf der Seite der Edukte (hier A und B) zu finden.
Das Gleichgewicht ist **links liegend**.



A + B ⇀ C + D

Rück-Reaktion bevorzugt

Im unwahrscheinlichen Fall, dass die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten gleich groß sind – also quasi im stöchiometrischen (Modell-)Gleichgewicht die Edukte und die Produkte gleich konzentriert sind, dann beträgt $K_c = 1$.
Alle Stoffe unserer Modell-Reaktion wären dann gleichverteilt.



A + B ⇀ C + D

Bezogen auf die Stoffmengen heißt dies, dass die Ausgangsstoffe und die Reaktions-Produkte ungefähr im gleichen Verhältnis zueinander vorliegen.
Typische Beispiele für Reaktion des Modell-Typs A + B ⇌ C + D sind:

Iod-Wasserstoff-Gleichgewicht:

$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$; $\Delta_R H = 52$ kJ/mol ; **$K_c = 50$**

Veresterung von Ameisensäure mit Methanol / Bildung von Methansäuremethylester:

$HCOOH + CH_3OH \rightleftharpoons HCOOCH_3 + H_2O$; $\Delta_R H =$? kJ/mol ; **$K_c = 3{,}9$**

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Reaktion von Fluorwasserstoff mit Wasser / Bildung von Fluorwasserstoffsäure:

$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$; $\Delta_R H$ = ? kJ/mol ; **K_c = 0,000‘01**

Eine Reaktion von Stickstoff mit Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid ist (bei Standard-Bedingungen) durch eine so kleine Gleichgewichts-Konstante charakterisiert, dass diese Reaktion praktisch nicht stattfindet.

$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO$; $\Delta_R H$ = 180 kJ/mol ; **$K_c = 1{,}0 * 10^{-30}$**

Die folgende Reaktion ist ein im Labor sehr häufig untersuchtes Gleichgewicht:

$$H_2 + I_{2(g)} \rightleftharpoons 2\,HI$$

Das liegt vor allem daran, dass man bei gut zu beherrschenden Temperaturen Gleichgewichte erhält, in denen alle Stoffe in messbaren Konzentrationen vorkommen.

bei ϑ = 490 °C

Anfangs- / Start-Konzentration $_0c$ [mol/l]			**Gleichgewichts-Konzentration $_=c$ [mol/l]**			
H_2	I_2	HI	H_2	I_2	HI	**K_c**
1,00	**1,00**	0,00	0,228	0,228	1,544	45,86
2,00	**2,00**	0,00	0,457	0,457	3,086	45,60
0,00	0,00	**2,00**	0,229	0,229	1,542	45,34
0,00	0,00	**1,00**	0,114	0,114	0,771	45,74
1,00	0,00	**1,00**	1,020	0,020	0,960	45,18
					Durchschnitt:	**45,54**

Da Reaktions-Geschwindigkeiten i.A. von der Temperatur abhängen, darf hier der Hinweis nicht fehlen, dass die allgemeinen Konstanten nur für 25 °C (also Standard-Bedingungen) oder eine spezielle Temperatur gelten.
Für andere Reaktions-Schemata (z.B.: A + B $\rightleftharpoons$ C) muss das MWG jeweils angepasst werden, Es gilt, dass sich die Konzentrations-bezogene Gleichgewichts-Konstante K_c aus dem Quotienten des Produktes der Konzentrationen der Reaktions-Produkte und des Produktes der Konzentrationen der Edukte ergibt.

$$K_c = \frac{c_{P1}^{n_{P1}} \cdot c_{P2}^{n_{P2}} \cdot \ldots \cdot c_{Pn}^{n_{Pn}}}{c_{E1}^{n_{E1}} \cdot c_{E2}^{n_{E2}} \cdot \ldots \cdot c_{En}^{n_{En}}}$$

Etwas universeller ist ein Term über die Produkt-Formeln:

$$K_c = \frac{\prod c_{RP}}{\prod c_{AS}}$$

Für Massenwirkungs-Gleichungen mit gleich vielen Stoffmengen-Konzentrationen auf der Produkte-, wie auch der Edukte-Seite, sind Einheiten-los. Für andere Gleichungs-Typen ergeben sich andere Einheiten. Allgemein lässt sich die Einheit mit der Formel:

$[mol/l]^{c+d-a-b}$ für: a A + b B $\rightleftharpoons$ c C + d D

bestimmen. Natürlich erhalten wir diese Einheit auch beim ordentlichen Einsetzen in das MWG oder beim separaten Ableiten neben der reinen Zahlen-Rechnung.

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Hat das MWG nun eigentlich überhaupt was mit Massen zu tun? Woher kommt der Name?

Konzentrationen an sich sind schwer zu messen. Da klappt eventuell für farbige Stoffe über Absorptions-Messungen oder Äquivalenz-Messungen a'la Titrationen. Vor dem Problem standen auch GULDBACH und WAAGE.
Relativ einfach – und dabei auch noch recht genau – ist von alters her die Masse-Bestimmung. Also wurde zuerst auch auf die Masse gesetzt.
Die Verwendung der Masse ist auch kein Problem, da die folgenden Beziehungen:

$$c = \frac{n}{V} \qquad n = \frac{m}{M}$$

zu folgendem MWG führen:

$$K_c = \frac{\frac{m_C}{M_C \cdot V} \cdot \frac{m_D}{M_D \cdot V}}{\frac{m_A}{M_A \cdot V} \cdot \frac{m_B}{M_B \cdot V}}$$

Da die molaren Massen unabhängig und konstant sind, können sie zu einer Konstante zusammengefasst werden. Das Volumen aller Stoffe ergibt ein gemeinsames Volumen (- wir befinden uns ja in einem abgeschlossenen System -). Da dieses Volumen in allen Teilausdrücken auftaucht, kann es raus gekürzt werden. Es bleibt eine Formel, in der praktisch die Massen-Produkte zueinander im Verhältnis stehen.

Aufgaben:

1. *Kann man eigentlich auch ein chemisches Gleichgewicht in einem geschlossenen System beobachten? Stellen Sie eine Hypothese auf und erläutern Sie diese!*
2. *Recherchieren Sie, wie das Massenwirkungs-Gesetz ursprünglich formuliert war und klären Sie die enthaltenen Größen und Rechen-Operationen auf!*

Gleichgewicht erreicht?

Mit dem MWG können wir nun auch prüfen, ob sich ein Stoff-Gemisch im chemischen Gleichgewicht befindet.
Haben wir die jeweiligen Konzentrationen und den Zielwert der Gleichgewichts-Konstanten vorliegen, dann reicht die Berechnung des aktuellen Wertes der Konstanten aus, um diese dann mit dem Zielwert zu vergleichen. Sind beide Werte (annähernd) gleich, dann befindet sich das Gemisch im chemischen Gleichgewicht.
Weichen die Konstanten voneinander ab, ist das Gas-Gemisch erst auf dem Weg zum Gleichgewicht.
In unserem Beispiel ist die aktuelle Geschwindigkeits-Konstante (besser das aktuelle Geschwindigkeits-Verhältnis) kleiner als die Gleichgewichts-Konstante.

Reaktion: $A + B \rightleftharpoons C + D$

geg.: c[A]=0,192 mol/l
c[B]=0,083 mol/l
c[C]=0,601 mol/l
c[D]=0,601 mol/l
K_c= 90 (TW)

ges.: K_{akt}

Lösung:

$$K_{akt} = \frac{c[C] \cdot c[D]}{c[A] \cdot c[B]} = \frac{0{,}601\frac{mol}{l} \cdot 0{,}601\frac{mol}{l}}{0{,}192\frac{mol}{l} \cdot 0{,}083\frac{mol}{l}}$$

$$K_{akt} = 22{,}7$$

$$\boldsymbol{K_{akt} < K_c}$$

Das bedeutet, dass das System noch nicht im Gleichgewicht ist. Wenn man die Betrachtungen von Vorhersage der Reaktions-Richtung mit beachtet, dann ist die kleinere Geschwindigkeits-Konstante ein Zeichen für Tendenz System's sich von der Ausgangsstoff-Seite in Richtung Gleichgewicht zu bewegen.
Ein anderes Problem ist die Bestimmung von Stoff-Konzentrationen im Gleichgewicht. In stöchiometrischen Gemischen reicht uns die Kenntnis einer oder mehrerer Stoff-Konzentrationen, um andere zu berechnen.
Diese Berechnungen werden im Abschnitt Vorschlag eines Lösungs-Schema's für Berechnungen zum chemischen Gleichgewicht Schritt-weise vorgestellt, weil sie doch recht komplex sind.

Ausbeute

Die Ausbeute η (sprich: eta) für ein Gleichgewicht gibt an, in welchem Verhältnis ein im Gleichgewicht erzeugtes – uns interessierendes – Produkt zur Ausgangs-Situation steht. Für exakte Ausbeute-Werte muss die Stoffmenge betrachtet werden.

$$\eta = \frac{{}_{=}n[RP]}{{}_{0}n[AS]}$$

$$\eta = \frac{{}_{=}n[RP]}{{}_{0}n[AS]} \cdot 100\ \%$$

U.U können je nach gegebenen Daten und Bedingungen auch Konzentration, Stoffmengen, Volumen oder Partialdrücke einsetzen werden.
Üblicherweise wird die Ausbeute in Prozent angegeben.
Es lassen sich auch immer aktuelle Ausbeuten berechnen. Damit hat man zumindest eine Aussage, wieweit man sich noch vom Gleichgewicht entfernt befindet.
Wird Reaktionsprodukt aus dem Gleichgewicht entfernt, dann stellt sich mit dem neuen Gleichgewicht wieder die gleiche Ausbeute ein.

Aufgaben:

1. *Stellen Sie das MWG für die Reaktion von Fluorwasserstoff mit Wasser auf!*
2. *Entwickeln Sie die Reaktions-Gleichung für die Reaktion von Ethan mit Brom und stellen Sie das zugehörige MWG auf!*
3. *Geben Sie die Massenwirkungs-Gesetze für die folgenden Reaktionen an!*
   a) $2\ A \rightleftharpoons 3\ B$
   b) $A + 2\ B + 2\ C^{2-} \rightleftharpoons 4\ D^{-} + 3\ E$
   c) $C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2 \rightleftharpoons 6\ CO_2 + 6\ H_2O$
4. *Berechnen Sie die Gleichgewichts-Konstante für das Gleichgewicht:*
   a) $A \rightleftharpoons B$; $_{=}c\ [A] = 1{,}2$ mol/l ; $_{=}c\ [B] = 0{,}5$ mol/l
   b) $2\ A \rightleftharpoons B$; $_{0}c\ [A] = 1{,}2$ mol/l ; $_{=}c\ [B] = 0{,}5$ mol/l
   c) Methanol reagiert mit Propansäure zum Ester
      $_{=}c$ [Eduk] = 6,4 mol/l ; $_{=}c$ [Prod] = 2,8 mol/l
5. *Ermitteln Sie die Gleichgewichts-Konzentration für Methanol innerhalb der Bildungs-Reaktion von Methansäuremethylester aus Methansäure und Methanol! Das Ester und das Wasser haben jeweils eine Konzentration von 5,7 mol/l*
6. *Prüfen Sie, ob sich das folgende Gas-Gemisch im Gleichgewicht befindet!*
   c[CO] = 2,4 mol/l c[CO_2] = 1,8 mol/l c[H_2] = 4,3 mol/l c[H_2O] = 6,9 mol/l
7. *Sind die folgenden Massenwirkungs-Gesetze exakt? Begründen Sie Ihre Meinung!*
   a) $K_c = \frac{c\,[H_2O]}{c\,[H_2] \cdot c\,[O_2]}$
   b) $K_c = \frac{c\,[SO_3]}{c\,[SO_2] \cdot 0{,}5\ c\,[O_2]}$
   c) $K_c = \frac{c\,[Oxalsäurediethylester] \cdot c\,[Wasser]^2}{c\,[Oxalsäure]^2 \cdot c\,[Ethanol]}$

Betrachtet man für eine Reaktion: (z.B. Bildungs-Reaktion von C und / oder D)

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

die Rück-Reaktion: (z.B.: zugehörige Zersetzungs-Reaktion von C und / oder D)

$$C + D \rightleftharpoons A + B$$

dann ergibt sich eine neue Berechnung des MWG. Praktisch sind Edukte und Produkte getauscht. Das Ergebnis ist eine andere Konzentrations-bezogene Gleichgewichts-Konstante – eben die für die Rück-Reaktion. Beide Konstanten verhalten sich reziprok zueinander, d.h. die Konstante für z.B. das Bildungs-Gleichgewicht ist gleich dem Kehrwert der Konstanten von der zugehörigen Zersetzungs-Gleichgewicht. Kennen wir den einen Wert, können wir uns den anderen leicht berechnen.

Abwandlungen des Massenwirkungs-Gesetz



Vor allem in Gas-Gemischen sind die Konzentrationen der einzelnen Stoffe schwierig zu ermitteln. Mittels spezieller Sensoren sind aber z.B. die Anteile der Einzel-Gase zugänglich. Solche Sensoren messen den Partial-Druck eines Gases.
Der Partial-Druck eines Stoffes – üblicherweise nur für Gase betrachtet – gibt seinen Anteil am Gesamt-Druck des Stoff-Gemisches wieder.

$$p_{ges} = p_i\,[A\,] + p_i\,[B] + \ldots + p_i[Z]$$

Um nicht mehrfach zu induzieren, verwende ich hier die alternative Schreibweise, bei der die Stoffe jeweils hinter den Formel-Zeichen in eckige Klammern geschrieben werden. Vor allem, wenn man mit größeren Stoff-Formeln arbeiten muss, dann bietet sich diese Schreibweise aus Gründen der Übersichtlichkeit an.
Ohne weiteres können wir aber nicht Konzentration und Partial-Druck gegeneinander austauschen. Vielmehr such wir eine Beziehung, die eine Umrechnung von Konzentration und Partial-Druck erlaubt.
Die Konzentration ist als Quotient aus Stoffmenge und Volumen definiert:

$$c = \frac{n}{V}$$

Bei der Suche einer Formel für Drücke, die einen Bezug zur Konzentration oder zu ihren Definitions-Größen beinhaltet, findet sich im Tafelwerk die Zustands-Gleichung idealer Gase:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Stellen wir diese nun so um, dass wir den Quotienten aus Stoffmenge und Volumen anzielen, dann bekommen wir:

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{R \cdot T}$$

In diesen Term ersetzen wir nun n/V durch die Konzentration und erhalten die Formel:

$$c = \frac{p}{R \cdot T}$$

Nach dem Umschreiben ergibt die Proportionalitäts-Gleichung:

$$c = \frac{1}{R \cdot T} \cdot p$$

Es gibt also eine Umrechnungs-Möglichkeit zwischen Konzentration und Druck. Der Umrechnungs-Faktor ist für eine Reaktion / eine Temperatur konstant und kann vor dem Einsetzen in das MWG bestimmt werden.
Setzen wir nun statt der Konzentration den Partial-Druck eines Stoffes in das MWG ein, erhalten wir (für die Modell-Gleichung A + B $\rightleftharpoons$ C + D):

$$K = \frac{\frac{1}{R \cdot T}\,p_i\,[C] \cdot \frac{1}{R \cdot T}\,p_i\,[D]}{\frac{1}{R \cdot T}\,p_i\,[A] \cdot \frac{1}{R \cdot T}\,p_i\,[B]}$$

Diese Gleichgewichts-Konstante ist jetzt aber nicht Konzentrations-bezogen. Wir müssen eine neue – Druck-basierte – definieren.

$$K_p = \frac{\frac{1}{R \cdot T} p_i\,[C] \cdot \frac{1}{R \cdot T} p_i\,[D]}{\frac{1}{R \cdot T} p_i\,[A] \cdot \frac{1}{R \cdot T} p_i\,[B]}$$

Natürlich fällt gleich auf, dass unser Proportionalitäts-Faktor (1/RT) recht häufig im MWG vorkommt und sich unter Umständen rauskürzen lässt. Das muss aber für jeden Ansatz genau geprüft werden. Für unsere Modell-Gleichung können wir alle Faktoren rauskürzen.
Es bleibt eine Formel übrig, welche die Berechnung einer Gleichgewichts-Konstanten ermöglich, die auf den Partial-Drücke der EinzelGase basiert.

$$K_p = \frac{p_i\,[C] \cdot\ p_i\,[D]}{p_i\,[A] \cdot\ p_i\,[B]}$$

K_c und K_p unterscheiden sich ein wenig, können aber ineinander umgerechnet werden.

$$K_c = K_p \ \cdot \frac{1}{R \cdot T}$$

Berechnungen im chemischen Gleichgewicht

Reaktions-Quotient RQ oder Q als Quotient aus dem Produkt der Ausgangs-Konzentrationen der Reaktions-Produkte und dem Produkt der Ausgangs-Konzentrationen der Ausgangs-Stoffe
für die Partial-Drücke ist der Ausdruck äquivalent
zur sicheren Unterscheidung von der Wärmemenge Q verwende ich hier Q_c und Q_p je nach Werte-Quelle.

$$Q_C = \frac{\prod {}_0c\,[Prod]}{\prod {}_0c\,[Eduk]} \qquad Q_p = \frac{\prod {}_0p_i\,[Prod]}{\prod {}_0p_i\,[Eduk]}$$

im Vergleich dazu nochmal die die Gleichgewichts-Konstanten:

$$K_C = \frac{\prod {}_=c\,[Prod]}{\prod {}_=c\,[Eduk]} \qquad K_p = \frac{\prod {}_=p_i\,[Prod]}{\prod {}_=p_i\,[Eduk]}$$

Gleichgewichts-Ausdruck (MWG-Formel) mit eingesetzten Ausgangs-Konzentrationen bzw. Partialdrücken

Lösungs-Schema für Berechnungen zum chemischen Gleichgewicht

Beispiel-Aufgabe:

Beim Wassergas-Gleichgewicht reagieren Cohlenmonoxid und Wasserdampf zu Cohlendioxid und Wasserstoff. Die Konzentrations-Gleichgewichts-Konstante beträgt 3. Berechnen Sie die Gleichgewichts-Konzentrationen für alle Reaktions-Produkte, wenn man von jeweils 3 mol/l der Ausgangsstoffe ausgeht!

1. Aufstellen der chemischen Gleichung

Wassergas-Gleichgewicht (Wassergas-Shift-Reaktion (WGS); Wassergas-Konvertierungs-Reaktion; Kohlenoxid-Konvertierung)

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \quad ; \quad \Delta_R H = -41{,}2\ kJ / mol$$

2. Analyse der gegebenen und gesuchten Größen

geg.: ${}_0c[CO] = 3\ mol/l$
${}_0c[H_2O] = 3\ mol/l$
$K_c = 3$

ges.: ${}_=c[CO_2]$
${}_=c[H_2]$

3. Finden der Berechnungs-Gleichung

Da Gleichgewichts-Konzentrationen gesucht werden, aber nur Ausgangs-Konzentrationen gegeben sind, müssen wir auf das Massenwirkungs-Gesetz zurückgreifen. Es ist praktisch die einzige Formel zur Berechnung von Gleichgewichts-Konzentrationen. Dafür spricht auch, dass wir eine Gleichgewichts-Konstante unter den gegebenen Werten zur Verfügung haben.

$$K_c = \frac{c[CO_2] \cdot c[H_2]}{c[CO] \cdot c[H_2O]}$$

Das Problem ist aber, dass wir nur Ausgangs-Konzentrationen gegeben haben. Wir müssen also versuchen, uns die Gleichgewichts-Konzentrationen aus diesen heraus abzuleiten. Die Struktur chemischer Gleichungen sowie unser allgemeines Wissen über Reaktions-Verläufe ermöglicht es uns, viele zusätzliche Sachverhalte in die Berechnungen einfließen zu lassen. Z.B. wissen wir, das in "normalen" Reaktionen zu Anfang kein Reaktions-Produkt vorhanden ist.

4. Charakterisieren der Ausgangs-Situation

	CO	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	CO_2	+	H_2
t_0:	**${}_0c[CO] = 3\ mol/l$**		**${}_0c[H_2O] = 3\ mol/l$**		**${}_0c[CO_2] = 0$**		**${}_0c[H_2] = 0$**

Sollten zu Anfang z.B. schon Reste von Reaktions-Produkten vorhanden sein, dann können diese hier gleich eingetragen werden.

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

5. Beschreiben der Veränderungen

Nun kennzeichnen wir die Veränderungen, die sich für die einzelnen Konzentrationen ergeben. Die Gleichgewichts-Konzentrationen der Reaktions-Produkte können bei gleicher Stöchiometrie frei ausgetauscht werden.

	CO +	H_2O	$\rightleftharpoons$	CO_2 +	H_2
t_0:	${}_0c[CO] = 3\ mol/l$	${}_0c[H_2O] = 3\ mol/l$		${}_0c[CO_2] = 0$	${}_0c[H_2] = 0$
Umsatz	$- {}_=c[CO_2]$	$- {}_=c[H_2]$		$+ {}_=c[CO_2]$	$+ {}_=c[H_2]$
oder	$- {}_=c[H_2]$	$- {}_=c[CO_2]$		$+ {}_=c[H_2]$	$+ {}_=c[CO_2]$

Die aufgehellten Elemente sind Alternativen. In den weiteren Schemata-Schritten werden wir sie hier nicht mitschleppen.

6. Charakterisieren der Gleichgewichts-Situation

In diesem Schritt legen wir nun Formeln für die Berechnung der Gleichgewichts-Konzentrationen für das MWG fest. Die Konzentrationen für die Reaktions-Produkte sind in dieser Aufgaben-Konstellation klar. Anders sieht es bei den Edukten aus. Für sie müssen wir Differenzen bilden.

	CO +	H_2O	$\rightleftharpoons$	CO_2 +	H_2
t_0:	${}_0c[CO]$	${}_0c[H_2O]$		${}_0c[CO_2] = 0$	${}_0c[H_2] = 0$
Umsatz	$- {}_=c[CO_2]$	$- {}_=c[H_2]$		$+ {}_=c[CO_2]$	$+ {}_=c[H_2]$
t_∞:	${}_0c[CO] - {}_=c[CO_2]$	${}_0c[H_2O] - {}_=c[H_2]$		${}_=c[CO_2]$	${}_=c[H_2]$
oder	${}_0c[CO] - {}_=c[H_2]$	${}_0c[H_2O] - {}_=c[CO_2]$			
	$= c[CO]$	$= c[H_2O]$			

Die Differenzen werden dann später für die Gleichgewichts-Konzentrationen (**blau** gekennzeichnet) ins MWG eingesetzt.

7. Reduktion auf wenige Variablen (Konzentrationen)

Eine wichtige Aufgabe ist es nun die Anzahl der Variablen zu reduzieren. Bei Reaktionen können wir von stöchiometrischen Umsätzen ausgehen. Dabei spielen ev. Überschüsse von einem Stoff zuerst einmal keine Rolle.
Man erkennt z.B., dass die Konzentrationen von Cohlenstoffdioxid und Wasserstoff in unserem Gleichgewicht genau gleich groß sind.

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

t_∞:	$_0c[CO] - {}_=c[CO_2]$	$_0c[H_2O] - {}_=c[H_2]$	$_=c[CO_2]$	=	$_=c[H_2]$

Sie werden zur Variable $_=c[RP]$ vereinfacht:

t_∞:	$_0c[CO] - {}_=c[CO_2]$	$_0c[H_2O] - {}_=c[H_2]$	**$_=c[RP]$**	**$_=c[RP]$**

Diese können wir nun auch in die Differenzen bei den Ausgangsstoffen einsetzen. Außerdem erkenn wir die Gleichheit der Variablen für beide Ausgangsstoffe (siehe auch Schritte 3 bzw. 4).

t_∞:	$_0c[CO] - $ **$_=c[CO_2]$**	= $_0c[H_2O] - $ **$_=c[H_2]$**	$_=c[RP]$	$_=c[RP]$

Somit ergibt sich insgesamt:

t_∞:	$_0c[AS] - $ **$_=c[RP]$**	$_0c[AS] - $ **$_=c[RP]$**	$_=c[RP]$	$_=c[RP]$

Um die Effektivität der Variablen-Reduktion beurteilen zu können, setzen wir gleich hier die bekannt Größen ein. Praktisch benötigen wir ja einen Therm mit nur noch einer Variablen.

t_∞:	3 mol/l $- {}_=c[RP]$	3 mol/l $- {}_=c[RP]$	$_=c[RP]$	$_=c[RP]$
	$_=c[CO]$	**$_=c[H_2O]$**		

8. eigentliche Berechnungen

Und das ist uns gelungen. Nun tragen wir die Ausdrücke in das MWG ein. Die Ausdrücke für das Produkt der Ausgangsstoffe sind nochmals **blau** gekennzeichnet:

$$K_c = \frac{c[CO_2] \cdot c[H_2]}{c[CO] \cdot c[H_2O]}$$

$$K_c = \frac{c[RP] \cdot c[RP]}{\left(3\frac{mol}{l} \cdot c[RP]\right) \cdot \left(3\frac{mol}{l} \cdot c[RP]\right)}$$

Der Einfachheit halber setzen wir auch gleich den bekannten Wert für K_c ein und multiplizieren den gesamten Nenner auf die linke Seite:

$$3 \cdot \left(3\frac{mol}{l} \cdot c[RP]\right) \cdot \left(3\frac{mol}{l} \cdot c[RP]\right) = c[RP]^2$$

Spätestens jetzt bietet sich eine Umbenennung der sperrigen Variable c[RP] z.B. in x um. Das geübte mathematische Auge sieht ja schon, dass der Ausdruck auf eine quadratische Funktion herausläuft und mit der passenden Lösungs-Formel berechnet werden muss. Desweiteren merken wir uns die Einheit mol/l und lassen sie in den folgenden Berechnungen weg:

$$3 \cdot (3 - x) \cdot (3 - x) = x^2$$

Das sieht wesentlich übersichtlicher aus. Nun bleibt uns das Ausmultiplizieren der beiden Konzentrations-Ausdrücke der linken Seite über die bionomische Formel:

$$3 \cdot (x^2 - 6x + 9) = x^2$$

$$3x^2 - 18x + 27 = x^2$$

Das Umstellen in die Normal-Form (und Tauschen der Seiten) ergibt:

$$0 = 2\,x^2 \; - \; 18\,x + \; 27$$

$$0 = x^2 \; - \; 9\,x + \; 13{,}5$$

$$x_{1,2} = \; -\frac{p}{2} \mp \sqrt{\frac{p^2}{4} - \; d} \; = \; -\frac{-9}{2} \mp \sqrt{\frac{81}{4} - \; 13{,}5}$$

$x_1 = 1{,}901$
$x_2 = 7{,}098$

In chemischen Gleichgewichten ist immer nur eine der Lösungen brauchbar. Hier ist das x_1, da x_2 gar nicht möglich ist. Bei einer Reaktion, die durch einen teilweisen Verbrauch von Ausgangsstoffen charakterisiert ist, kann – natürlich unter Berücksichtigung der Stöchiometrie – keine höhere Konzentration, als die Ausgangs-Konzentration, herauskommen. Auch die nachfolgenden Berechnungen zu den Ausdrücken der Ausgangsstoffe würden zu negativen Konzentrationen führen.
Die Variable x1 steht ja direkt für die Gleichgewichts-Konzentration c[RP] jedes Reaktions-Produktes. Die Ausgangsstoff-Konzentrationen berechnen wir über den Ausdruck:

$$3\,\frac{mol}{l} - \; x_1 \; = \; 3\,\frac{mol}{l} - \; 1{,}901\,\frac{mol}{l} \; = \; 1{,}099\,\frac{mol}{l}$$

Zusammengefasst auf unsere Reaktions-Gleichung stellt sich das dann so dar:

	CO	+	H_2O	⇌	CO_2	+	H_2
t_∞:	1,099 mol/l		1,099 mol/l		1,901 mol/l		1,901 mol/l

9. Probe (fakultativ)

Der skeptische Chemiker / Mathematiker würde vielleicht noch mal prüfen, in dem er die gerade berechneten Gleichgewichts-Konzentrationen ins MWG einsetzt:

$$K_c = \; \frac{1{,}901\frac{mol}{l} \cdot 1{,}901\frac{mol}{l}}{1{,}099\frac{mol}{l} \cdot 1{,}099\frac{mol}{l}} \; = \; 2{,}992$$

Die geringe Abweichung zum gegebenen $K_c = 3$ können wir sicher tolerieren.

Aber geht das nicht einfacher?

Ja schon. In der Schulchemie findet man das folgende vereinfachte Schema. Dabei werden Werte gleich eingesetzt oder als einfache Variablen geführt (hier: **a** und **b** als Ausgangs-Konzentrationen) und der Umsatz mit **x** und ev. noch mit **y** bezeichnet:

	A	+	B	⟶	C	+	D
t_0:	a		b	**mol/l**	0		0
Umsatz	**- x**		**- x**		**+ x**		**+ x**
t_∞:	a – x		b – x		x		x
	=c[A]		**=c[B]**		**=c[C]**		**=c[D]**

Bei veränderten Ansätzen oder Ausgangs-Bedingungen muss man natürlich genau überlegen, was sich wie verändert.

Aufgaben:

1. *Geben Sie für jeden mathematischen Schritt in der vorseitigen Berechnungs-Folge die Rechen- bzw. Umstellungs-Operation (von Zeile zu Zeile) an!*
2. *Bei der Veresterung von Essigsäure mit Ethanol hat man die Gleichgewichts-Konstante 4 ermittelt. Berechnen Sie die Gleichgewichts-Konzentrationen von Essigsäureethylester und Wasser, wenn von einer 17 M Essigsäure und 17 M Ethanol ausgegangen wurde! (je RP: 11,33 M)*
3. *Die Veresterung von Propanol mit Propansäure soll mit jeweils 0,2 l konzentrierter Lösung durchgeführt werden. Die Gleichgewichts-Konstante beträgt bei Standard-Bedingungen 4,2. Berechnen Sie alle Gleichgewichts-Konzentrationen! (c_0[Propanol] = 13,29 M; c_0[Propansäure] = 13,33 M; $c_=$[Propanol] = 4,345 M; $c_=$[Propansäure] = 4,385 M; $c_=$[Propansäurepropylester] = 8,945 M; $c_=$[Waser] = 8,945 M)*
4. *Berechnen Sie die Ausbeute (bezüglich Propansäure) für den Ester (Aufg. 3)! (67,1 %)*
5. *Stellen Sie eine begründete Hypothese auf, ob der Zusatz von 0,1 l konzentriertem Propanol zum Ansatz in Aufgabe 3 eine höhere Ausbeute an Ester bringt!*
6. *Berechnen Sie die Ausbeute für Aufgabe 5!*

Ein weiteres Rechen-Beispiel könnte so aussehen:
Ein Gas-Gemisch enthält jeweils 30 mol Cohlendioxid und Wasserstoff. Durch zusätzlichen Einsatz von Wasser(-Dampf) soll nun das Gleichgewicht so beeinflusst werden, dass 90% des Cohlenmonoxid's aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Die Arbeits-Temperatur liegt bei 900 °C und die Gleichgewichts-Konstante ist dort mit 3 ermittelt worden.

	CO	+	H_2O	⇌	CO_2	+	H_2
t_0:	${}_0c[CO]$ **= 30**		${}_0c[H_2O]$ **= x**		${}_0c[CO_2] = 0$ **= 0**		${}_0c[H_2] = 0$ **= 30**

Laut der Zielstellung soll 90 % des CO entfernt werden. Diese (Gleichgewichts-)Konzentration berechnen wir zuerst.
In den obigen Grund-Ansatz arbeiten wir diesen Wert nun ein. Es ergeben sich dadurch notwendige Stoffmengen-Veränderungen. Was auf der Ausgangsstoff-Seite abgehen soll, muss im Gleichgewicht auf der Seite der Reaktions-Produkte zugeschlagen werden. Schließlich soll ja das Gleichgewicht durch die zusätzliche Gabe von Wasser-Dampf verschoben werden.

geg.: $K_C = 3$ [900 K]
${}_0c$ [CO], ${}_0c$ [H_2] = 30 mol

ges.: =c [CO, H_2O, CO_2, H_2]

Lsg.:
CO: $c_= = c_0 - c_0 \cdot 0{,}9$

$c_= = 30 - 30 \cdot 0{,}9$

$c_= = 30 - 27$

$\underline{c_= = 3}$

	CO	+	H_2O	⇌	CO_2	+	H_2
t_0:	${}_0c[CO]$ **30**		${}_0c[H_2O]$ **x**		${}_0c[CO_2] = 0$ **0**		${}_0c[H_2] = 0$ **30**
Ziel:	**3**						
Veränderung:	**-27**		**-27**		**+27**		**+27**
t_∞:	${}_0c[CO] - {}_=c[CO_2]$ **3** ${}_=c[CO]$		${}_0c[H_2O] - {}_=c[H_2]$ **x - 27** ${}_=c[H_2O]$		${}_=c[CO_2]$ **27**		${}_=c[H_2]$ **57**

Nun haben wir alle Angaben für das MWG zusammen.
Das Einsetzen, Umstellen und Ausrechnen ist hier sogar einfacher, da wir eine einfache lineare Funktion vorliegen haben.
Somit ergibt sich:

Um in einem Gas-Gemisch aus jeweils 30 mol CO und H_2 den CO-Gehalt um 90% zu reduzieren, müssen 198 mol Wasser-Dampf zugesetzt werden.

$$K_C = \frac{c[CO_2] \cdot c[H_2]}{c[CO] \cdot c[H_2O]}$$

$$K_C = \frac{27 \cdot 57}{3 \cdot (x-27)}$$

$$K_C = \frac{1539}{3x-81}$$

$$1539 = K_C \cdot (3x - 81)$$

$$1539 = 3 \cdot (3x - 81)$$

$$1539 = 9x - 243$$

$$1539 + 243 = 9x$$

$$9x = 1782$$

$$\underline{x = 198}$$

Aufgaben:

1. *Machen Sie die Probe zur obigen Berechnung!*
2. *Beim Wassergas-Gleichgewicht reagieren Cohlenmonoxid und Wasserdampf zu Cohlendioxid und Wasserstoff. Die Konzentrations-Gleichgewichts-Konstante beträgt 2,85. Berechnen Sie die Gleichgewichts-Konzentrationen für alle fehlenden Stoffe, wenn man 7,5 mol/l Cohlendioxid und 9,3 mol/l Wasser-Dampf im Gleichgewicht sowie 4,2 mol/l vom Cohlenmonoxid vorfindet! (14,84 mol/l)*
3. *Ein Wassergas-Gleichgewicht mit einer Gleichgewichts-Konstante von 2,83 wurde mit einem Synthesegas aus 1,2 mol/l Cohlenstoffdioxid, 14,8 mol/l Wasser-Dampf und 8,7 mol/l Cohlenstoffmonoxid gestartet. Berechnen Sie die Gleichgewichts-Konzentrationen! (CO = 2,16 M; H_2O = 8,27 M; CO_2 = 7,74 M; H_2 = 6,54 M)*
4. *Berechnen Sie die Gleichgewichts-Konstante für eine Reaktion, bei der 3 Ausgangsstoffe zu 2 Reaktionsprodukten reagieren, wenn die Ausgangstoffe mit jeweils 3,1 mol/l und die Reaktionsprodukte mit jeweils 4,8 mol/l im Gleichgewicht gemessen wurden! (0,773 l/mol)*
5. *Bei der Reaktion von A und B zu C und D hat man eine Gleichgewichts-Konstante von 0,922 ermittelt. Durch einen Messfehler sind nur die Gleichgewichts-Konzentrationen von A mit 3,5 mol/l und D mit 2,2 mol/l bekannt. Berechnen Sie die fehlenden Gleichgewichts-Konzentrationen (C=2,2 mol/l ; B=1,5 mol/l;) sowie die Ausgangs-Konzentrationen im reinen Gemisch aus A und B (A= 5,7 mol/l; B= 3,7 mol/l)!*

BOUDOUARD-Gleichgewicht (z.B. bei der Kohle-Vergasung)

$C + CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO \quad ; \quad \Delta_R H = 172{,}4\ kJ / mol$

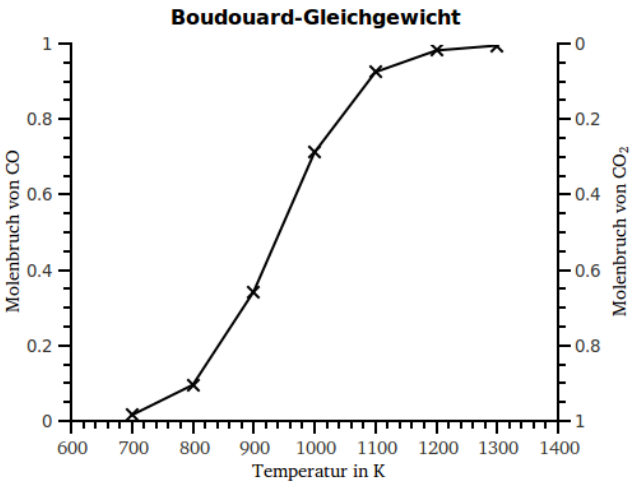
mit Teil-Reaktionen:

$2\,C + O_2 \rightleftharpoons 2\,CO \quad ; \quad \Delta_R H = -221\ kJ / mol$

$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2 \quad ; \quad \Delta_R H = 131{,}3\ kJ / mol$

T in °C	Anteil CO_2 [%]	Anteil CO [%]	
450	98	2	
600	77	23	
700	42	58	
800	6	94	
900	3	97	
1000	1	99	

p = 10 kPa



BOUDOUARD-Gleichgewicht bei 10 kPa
Q: de.wikipedia.org (Chemcip)

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Betrachten wir als Nächstes eine Reaktion in der Luft:

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO$$

Die Luft soll nur aus Stickstoff und Sauerstoff bestehen und die beiden im klassischen Verhältnis von 80 % zu 20 % vorliegen. Andere Gase sind nicht vorhanden. In einem geschlossenen System werden bei rund 2500 °C in einem Volumen von 200 Liter Luft beobachtet:

	N_2	+	O_2	$\rightleftharpoons$	$2\,NO$
t_0:	${}_0c[N_2]$		${}_0c[O_2]$		${}_0c[NO] = 0$
V		**200 l**			
	80 %		20 %		
	${}_0V[N_2] = 160$ l		**${}_0V[O_2] = 40$ l**		**${}_0V[NO] = 0$ l**

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Betrachtung der Stoffmengen. Insgesamt enthalten die 200 Liter 200 mol Luft. Da Gase praktisch das gleiche Volumen bei gleicher Stoffmenge einnehmen, erhalten wir eine ähnliche Verteilung, wie für das Volumen:

n	**200 mol**		
	80 %	20 %	
	${}_0n[N_2] = 160$ mol	**${}_0n[O_2] = 40$ mol**	**${}_0n[NO] = 0$ mol**

Es kommt im Gleichgewicht zur Bildung von ungefähr 4,5 mol bzw. 4,5 Liter Stickstoffmonoxid. Dabei müssen wir natürlich beachten, dass das doppelte Volumen Stickstoffmonoxid entsteht, also in Wirklichkeit nur 2,25 mol (bzw. l) von den Ausgangsstoffen umgesetzt wurden:

	N_2	+	O_2	$\rightleftharpoons$	$2\,NO$
t_0:	${}_0c[N_2]$		${}_0c[O_2]$		${}_0c[NO] = 0$
n	**${}_0n[N_2] = 160$ mol**		**${}_0n[O_2] = 40$ mol**		**${}_0n[NO] = 0$ mol**
V	**${}_0V[N_2] = 160$ l**		**${}_0V[O_2] = 40$ l**		**${}_0V[NO] = 0$ l**
$t_=$:	${}_=c[N_2]$		${}_=c[O_2]$		${}_=c[NO]$
n	${}_0n[N_2]$		${}_0n[O_2]$		${}_0n[NO]$ **= 4,5 mol**
	= 160 – 2,25 [mol] = 157,75 mol		**= 40 – 2,25 [mol] = 37,75 mol**		**= 2,25 + 2,25 [mol]**
V	${}_0V[N_2]$		${}_0V[O_2]$		${}_0V[NO]$ **= 4,5 l**
	= 160 l – 2,25 l = 157,75 l		**= 40 l – 2,25 l = 37,75 l**		**= 2,25 l + 2,25 l**
$t_=$: **c**	${}_=c[N_2]$ **= 157,75 mol / 200 l =**		${}_=c[O_2]$ **= 37,75 mol / 200 l**		${}_=c[NO]$ **= 4,5 mol / 200 l**
c	**${}_=c[N_2] = 0{,}789$ mol/l**		**${}_=c[O_2] = 0{,}189$ mol/l**		**${}_=c[NO] = 0{,}023$ mol/l**

Somit können wir das MWG aufstellen und K_c berechnen.
Der recht kleine Wer deutet auf einen geringen Umsatz hin. Mit anderen Worten, das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Ausgangsstoffe.

$$K_C = \frac{c[NO]^2}{c[N_2] \cdot c[O_2]}$$

$$K_C = \frac{0{,}0225^2}{0{,}789 \cdot 0{,}189}$$

Weiter vorne haben wir schon gesehen, dass man auch die Partial-Drücke bei Gas-Gleichgewichten für die Berechnung einer MWG-Konstanten benutzen kann. Auch die Stoffmengen konnten genutzt werden.

$$K_C = \frac{0{,}0005}{0{,}149}$$

$$\underline{K_c = 0{,}0034}$$

Eignen sich bei Gasen sich nun auch die Stoff-Volumina?

Setzt man diese ein, dann erhalten wir genau das gleiche Ergebnis. Sie nehmen ein gemeinsames Volumen ein, was zur Berechnung der Konzentrationen benutzt werden könnte. Vielfach kürzen sich die Volumen dann aber wieder heraus.

Bei Gasen sind also Konzentrationen, die Partial-Drücke, wie auch die partiellen Volumen oder die Stoffmengen gleichermaßen geeignet, um eine Gleichgewichts-Konstante zu bestimmen.

$$K_C = \frac{V[NO]^2}{V[N_2] \cdot V[O_2]}$$

$$K_C = \frac{4{,}5^2}{157{,}75 \cdot 37{,}75}$$

$$K_C = \frac{20{,}25}{5955{,}1}$$

$$\underline{K_c = 0{,}0034}$$

interessante Links:

https://av.tib.eu/media/15706 (Video zum Berechnungs-Verfahren)

Aufgaben:

1. *Welche Stoffmenge von Propanol muss man einsetzen, um 12 mol Butansäure zu 70 % umzusetzen? Die Gleichgewichts-Konstante beträgt 2,3.*
2. *Bei über 2'000 °C reagieren Stickstoff und Sauerstoff der Luft zu Stickstoffmonoxid. In den Reaktoren wird dazu gereinigte Luft verwendet, die neben Stickstoff noch 21 % Sauerstoff enthält. Aus 100 l Luft bilden sich im Gleichgewicht 2,1 l Stickstoffmonoxid, genauso, wie sich aus 100 mol Luft 2,1 mol NO bilden.*
   a) Berechnen Sie die Konzentrations-Gleichgewichts-Konstante!
   b) Prüfen Sie, ob auch ein Einsetzen der Stoffmengen bzw. der Gas-Teil-Volumen ein vergleichbares Ergebnis erbringt!
3. *In einer Versuchs-Serie mit immer jeweils 3 mol Essigsäure sollen die maximal erreichbaren Ester-Stoffmengen vorberechnet werden. Die Serie startet mit 1 mol Ethanol. Bei den nachfolgenden Ansätzen wird immer jeweils 1 mol Ethanol mehr zugesetzt, bis man bei 10 mol angekommen ist. Es wird einheitlich bei 25 °C gearbeitet, wo der K_c mit 4 ermittelt wurde. Die verschlossenen Ansätze haben reichlich Zeit ein Gleichgewicht auszubilden.*
   Stellen Sie die maximal möglichen Ester-Mengen in einem geeigneten Diagramm (kleinkariertes Papier reicht) dar! Interpretieren Sie das Diagramm!

für die gehobene Anspruchsebene:

4. *In einer abgewandelten Versuchserie soll der Effekt von unterschiedlichen Mengen Wasser (von 1 bis 10 mol in 1 mol-Schritten) untersucht werden. Der Vergleich-Versuch startet nur mit 3 mol Essigsäure und 3 mol Ethanol. Berechnen Sie die maximal möglichen Ausbeuten und erstellen Sie geeignetes Diagramm zur Veranschaulichung des Sachverhalts!*

	H_2	+	I_2	⇌	2 HI
t_0:	1		1		0
t_∞:	1 - x		1 - x		u = 2 x

Konzentrations-Ansatz:

	H_2	+	I_2	⇌	2 HI
t_0:	${}_0c[H_2]$		${}_0c[I_2]$		0
t_∞:	${}_0c[H_2] - ½\ {}_=c[HI]$ ${}_=c[H_2]$		${}_0c[I_2] - ½\ {}_=c[HI]$ ${}_=c[I_2]$		${}_=c[HI]$

für allgemeine Gleichung:

	A	+	B	⇌	C	+	D
t_0:	${}_0c[A]$		${}_0c[B]$		${}_0c[C] = 0$		${}_0c[D] = 0$
t_∞:	${}_0c[A] - {}_=c[C]$ ${}_0c[A] - {}_=c[D]$ ${}_0c[A]$		${}_0p_i[B] - {}_=c[D]$ ${}_0p_i[B] - {}_=c[C]$ ${}_0c[B]$		${}_=c[C]$		${}_=c[D]$

vereinfachtes Schema
für Lösungs-Schema (→ Lösungs-Schema für Berechnungen zum chemischen Gleichgewicht)

	A	+	B	⇌	C	+	D
t_0:	a		b	**mol/l**	c		d
Umsatz	**- x**		**- x**		**+ x**		**+ x**
t_∞:	a – x **$=c[A]$**		b – x **$=c[B]$**		c + x **$=c[C]$**		d + x **$=c[D]$**

Einen praktisch äquivalenten Ansatz kann man auch über die Partial-Drücke in einem chemischen Gleichgewicht aufstellen (→). K_C und K_P stehen dabei in einem linearen Zusammenhang zueinander (→ Beziehungen zwischen Kc und Kp):

$K_C \sim K_P$ $\quad$ $K_C * R * T = K_P$

	A	+	B	⇌	C	+	D
t_0:	${}_0p[A]$		${}_0p[B]$		${}_0p[C] = 0$		${}_0p[D] = 0$
t_∞:	${}_0p[A] - {}_=p[C]$ ${}_0p[A] - {}_=p[D]$ ${}_0p[A]$		${}_0p[B] - {}_=p[D]$ ${}_0p[B] - {}_=p[C]$ ${}_0p[B]$		${}_=p[C]$		${}_=p[D]$

	CO	+	H_2O	⇌	CO_2	+	H_2
t_0:	$_0p[CO]$ **= 30**		$_0p[H_2O]$ **= x**		$_0p[CO_2] = 0$ **= 0**		$_0p[H_2] = 0$ **= 30**
Veränderung:	**-27**		**-27**		**+27**		**+27**
t_∞:	$_0p[CO] - {}_=p[CO_2]$ **= 30 - 27 = 3** $_=p[CO]$		$_0p[H_2O] - {}_=p[H_2]$ **= x - 27** $_=p[H_2O]$		$_=p[CO_2]$ **= 27**		$_=p[H_2]$ **= 57**

Betrachten wir die Berechnung einer Gleichgewichts-Konstanten aus den Partial-Drücken im Gleichgewicht.
Als Beispiel wählen wir hier die Methanol-Synthese. Bei ihr wird bei 600 K und 10 MPa Cohlenmonoxid mit Wasserstoff umgesetzt. Im Ausgangs-Gasgemisch hat man für CO einen Partial-Druck von 1 MPa und für Wasserstoff von 2 MPa gemessen. Innerhalb des chemischen Gleichgewicht's betrug der Partial-Druck für Cohlenmonoxid dann 0,2 MPa.

Ansatz lt. Lsg. Abi 2018 MV

	CO	+	$2\ H_2$	⇌	CH_3OH
t_0:	$_0p[H_2]$		$_0p[H_2]$		0
t_∞:	$_0p[CO] - ½\ {}_=p[CH_3OH]$ $_=p[CO]$		$_0p[H_2] - ½\ {}_=p[CH_3OH]$ $_=p[H_2]$		$_=p[CH_3OH]$

? Warum nur ½ ?

richtig müsste sein:

	CO	+	$2\ H_2$	⇌	CH_3OH
t_0:	$_0p[H_2]$		$_0p[H_2]$		0
t_∞:	$_0p[CO] - {}_=p[CH_3OH]$ $_=p[CO]$		$_0p[H_2] - ½\ {}_=p[CH_3OH]$ $_=p[H_2]$		$_=p[CH_3OH]$

	CO	+	$2\ H_2$	⇌	CH_3OH
t_0:	$p_0[H_2]$ **= 1**		$p_0[H_2]$ **= 2**		0
t_∞:	$p_0[CO] - {}_=p[CH_3OH]$ $_=p[CO]$ **= 0,2 = 1 - a** **a = 0,8**		$p_0[H_2] - {}_=p[CH_3OH]$ $_=p[H_2]$ **= 2 - a = 1,2**		$_=p[CH_3OH]$ **= a = 0,8**

prüfen!!! 10 MPa noch nicht berücksichtigt!

$$K_p = \frac{p\,[CH_3OH]}{p[CO] \cdot p[H_2]}$$

$$K_p = \frac{0{,}8}{0{,}2 \cdot 1{,}2}$$

$$\underline{K_p = 3{,}3333\ MPa^{-1}}$$

	H_2	+	I_2	⇌	2 HI
t_0:	$c_0[H_2]$ **= 1**		$c_0[I_2]$ **= 1**		0
t_∞:	$c_0[H_2] - ½ \cdot c[HI]$ $= c[H_2]$ **= 1 – ½ y = 1 - x**		$c_0[I_2] - ½ \cdot c[HI]$ $= c[I_2]$ **= 1 – ½ y = 1 - x**		$= c[HI]$ **= y = 2 x**

Tauchen Stoffe mehrere (stöchiometrisch) größere Stoffmengen in der Gleichung auf, dann muss man genau unterscheiden. Betrachtet man die Gesamt-Konzentration bzw. den Partial-Druck für den gesamten Stoff (im obigen Ansatz: **y**) oder meint man nur die einfache Stoffmenge (im obigen Ansatz: **x**).
Dabei muss man beachten, dass die einfache Stoffmenge im Gleichgewicht selbst keine Bedeutung hat. Hier wirkt der Stoff immer als Ganzes.

Aufgaben:

1. ***Großtechnisch wird Methanol z.B. aus Cohlenstoffmonoxid und Wasserstoff hergestellt. Beide Gas werden im Prozess im stöchiometrischen Verhältnis bei 300 °C und einem Druck von 1,013 MPa zur Reaktion gebracht.***
   Berechnen Sie die Gleichgewichts-Konstante für die Situation, dass 30 % des Wasserstoff's reagiert haben! (1,26*10^{-4})

5.3.2.2. Abhängigkeit und Beeinflussung des chemischen Gleichgewichtes



Chemische Reaktionen sind von einer Vielzahl von Faktoren abhängig. Bei Betrachtungen des chemischen Gleichgewicht's sind es weniger die Faktoren, welche die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen bestimmen. Vielmehr interessieren die Faktoren, mit denen man die Lage des Gleichgewichts verändern kann. Es geht dabei meist um die Erhöhung der Ausbeute. Für das chemische Gleichgewicht sind es vor allem die Konzentrationen, die Temperatur. Kommt es im Verlauf der Reaktion zu Volumen-Veränderungen, dann hat auch der Druck einen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts.

Aufgaben:

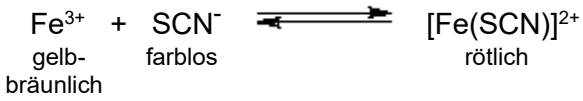
1. *Tragen Sie die Faktoren zusammen, mit denen die Reaktions-Geschwindigkeit beeinflusst werden können! Erläutern Sie immer kurz die Zusammenhänge und / oder Wirkmechanismen!*

5.3.2.2.1. Konzentrations-Abhängigkeit



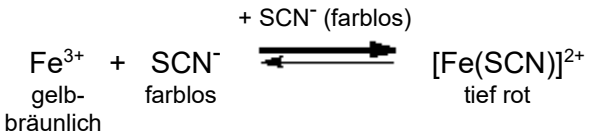
Das Massenwirkungs-Gesetz postuliert uns ja eindringlich die Abhängigkeit der Lage des chemischen Gleichgewichts von den Konzentrationen der Reaktions-Produkte und Ausgangsstoffe.

Bei umkehrbaren Reaktionen mit Farb-Veränderungen lassen sich Veränderungen der Konzentrations-Verhältnisse meist gut beobachten.

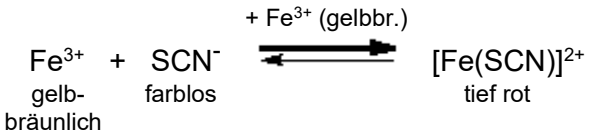


Das Reaktions-Produkt – Eisen(III)-thiocyanat – ist eine Komplex-Verbindung.
Setzt man nun zusätzlich von den farblosen Thiocyanid-Ionen hinzu, dann würde man auf den ersten Blick einen Verdünnungs-Effekt erwarten. Die rötliche Farbe sollte geringer werden.

Es passiert aber etwas Anderes: Die rötliche Farbe verstärkt sich. Dies bedeutet, dass der Anteil des Eisenthiocyanat-Komplexes gestiegen sein muss. Das Gleichgewicht wurde durch die Erhöhung der Thiocyanat-Ionen in Richtung Reaktions-Produkt verschoben.



Im Gegen-Test setzen wir nun zur Ursprungs-Lösung Eisen(III)-Ionen zu. Auch hierbei beobachten wir den gleichen Effekt:



Aufgaben:

1. *Erstellen Sie im Vorfeld des folgenden Versuches ein ausführliches Protokoll (Aufgabe, Vorbetrachtung, Durchführung)! Lassen Sie sich das Protokoll vom Kurs-Leiter abzeichnen!*
2. *Führen Sie die folgende Experiment-Serie durch und protokollieren Sie Ihre Beobachtungen ausführlich!*
3. *Vervollständigen Sie Ihr Protokoll (Auswertung, Fehlerbetrachtung)!*

Verhalten eines Gleichgewichts unter veränderten Bedingungen

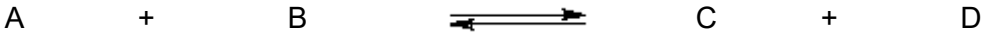
Materialien / Geräte:
mind. 9 Reagenzgläser (RG), Reagenzglas-Ständer für mind. 9 RG, verd. Eisen(III)-chlorid-Lösung (0,02 mol/l), verd. Kaliumthiocyanat-Lösung (0,02 mol/l), Pipetten, Becherglas (50 ml), Mess-Zylinder (50 ml), verd. Salzsäure (HCl, 0,1M), Ascorbinsäure (fest), verd. Natronlauge (NaOH, 0,1M), demineralisiertes Wasser, Wasserbad 50 – 60 °C, Wasserbad 0 °C (Becherglas mit kaltem Wasser und einigen Eis-Würfeln)

Hinweise:
Eisenchlorid und Natronlauge sind ätzend. Es wird mit einer Schutzbrille gearbeitet.

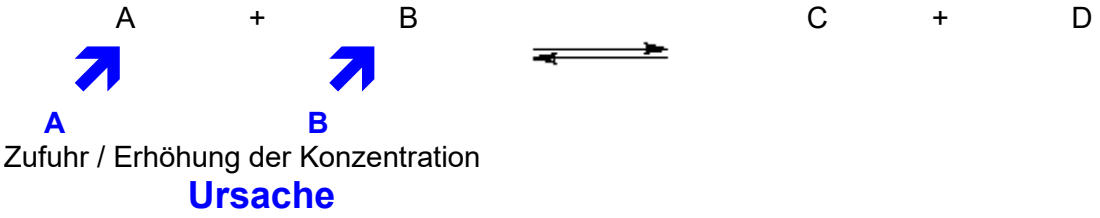
Vorbereitung:
die Eisen(III)-chlorid-Lösung wird frisch angesetzt.

Durchführung / Ablauf:
- 25 ml der Eisenchlorid-Lösung und 25 ml des Kaliumthiocyanat werden im Becherglas gemischt, dies ist die Stamm-Lösung für die weiteren Versuche
- von der Stamm-Lösung werden nun immer ungefähr 3 ml in 9 RG's gefüllt und auf definierte Plätze des RG-Ständers verteilt; die Lösung im letzten RG bleibt zu Vergleichs-Zwecken unverändert
- die restlichen RG's werden wie folgt mit Zusätzen versehen oder veränderten Bedingungen ausgesetzt:
  1. Zusatz von 1 ml Wasser (demineralisiert)
  2. Zusatz von 1 ml Eisenchlorid-Lösung
  3. Zusatz von 1 ml Kaliumthiocyanat-Lösung
  4. Zusatz von 1 ml verdünnte Natriumhydroxid-Lösung (Natronlauge)
  5. Zusatz von 1 ml verdünnte Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure)
  6. Zusatz von einigen Kristallen Ascorbinsäure (1 Spatelspitze, Vitamin-C)
  7. Überführen des RG in ein Wärmebad (optimal 50 °C)
  8. Überführen des RG in ein Kältebad (optimal 0 °C)

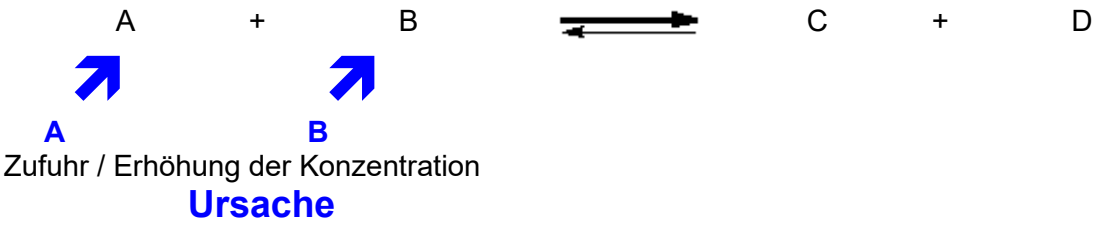
Für allgemeine Aussagen und Regeln betrachten wir die Modell-Reaktion:



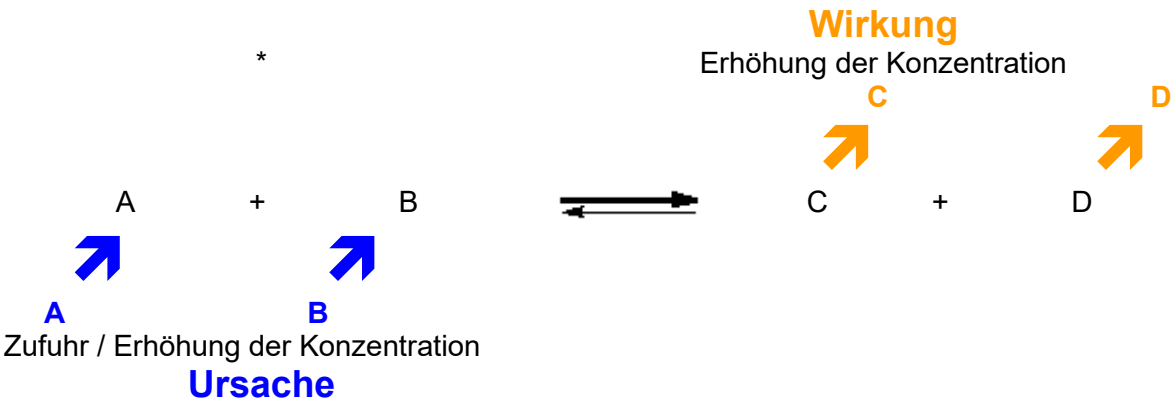
Um die einzelnen Wirk-Mechanismen und die Ursache-Wirkungs-Zusammenhänge besser zu veranschaulichen benutzen wir hier im Skript die folgende Kennzeichnung. Die Ursachen werden blau markiert. Mit Tendenz-Pfeilen soll die Veränderungs-Richtung sichtbar gemacht werden. Pfeile nach oben kennzeichnen eine Erhöhung / Vergrößerung.



Hier wurden also sowohl die Konzentration von A und B erhöht. Damit kommt es zu einer Beeinflussung der Anteile von Hin- und Rück-Reaktionen. Mit anderen Worten die Lage des chemischen Gleichgewichts ändert sich. Dies machen wir durch unterschiedliche Stärken der Reaktions-Pfeile deutlich. Dabei muss aber beachtet werden, dass hier nur die Veränderung veranschaulicht wird. Eine Reaktion bei der normal die Rück-Reaktion bevorteilt ist, kann trotz verstärkter Hin-Reaktion immer noch die stärkere Reaktion sein.



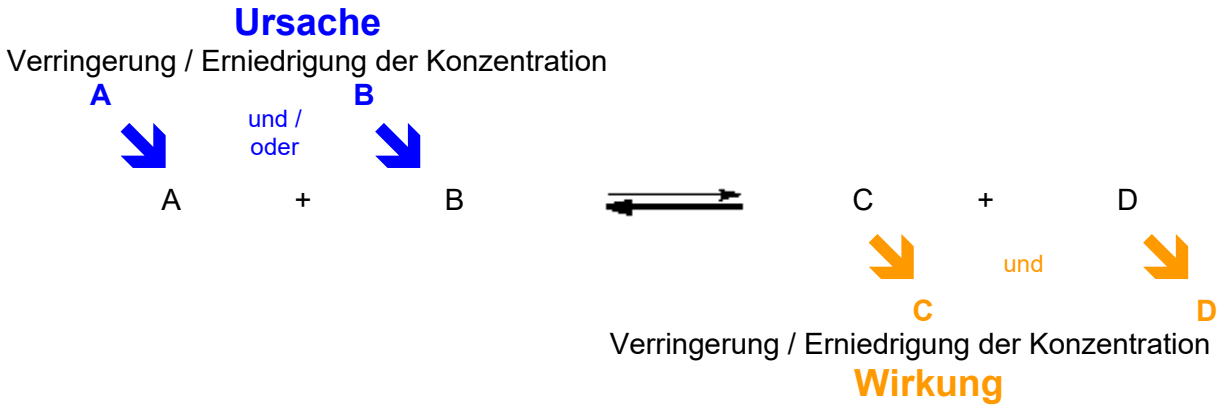
Interessant sind dann die Wirkungen. Für sie benutzen wir orangene Pfeile.



Im Beispiel steigen also durch die verstärkte Hin-Reaktion die Konzentartionen von C und D.
Eine vollständige Übersicht nennen wir **Ursache-Wirkungs-Schema**.
Wichtig ist es, immer zu beachten, dass sich die Reaktionen vor der Beeinflussung in ihrem Gleichgewicht befunden haben. Wo das genau liegt ist nicht so entscheidend. Es geht uns letztendlich nur um die Veränderungen durch die Beeinflussung.

 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

Zur Absicherung und Verallgemeinerung kann man auch die entgegengesetzte Beeinflussung testen:



Ob die Faktoren oder Wirkungen oberhalb oder unterhalb notiert werden, hat eher ästhetische Gründe. Das obliegt dem Analysator. Wichtig ist ausschließlich die Richtung der Pfeile.
Wie man an diesem einfachen Beispiel schon sieht, scheint es so als würde das Gleichegewicht der Beeinflussung ausweichen.
Am Ende kann man dann eine oder mehrere Regel formulieren:

Eine Erhöhung der Konzentrationen der Ausgangs-Stoffe bewirkt eine Vergrößerung der Konzentrationen der Reaktions-Produkte (bei gleichzeitiger Verringerung der Konzentration der Ausgangs-Stoffe).

und / oder:

Die Erhöhung der Konzentrationen der Ausgangs-Stoffe bewirkt eine Verstärkung der Hinreaktion (bis das Gleichgewicht zwischen Hin- und Rück-Reaktion wieder hergestellt ist).

Aufgaben:

1. *Formulieren Sie die Regeln für die Verringerung der Konzentrationen!*
2. *Geben Sie die Regeln für die Beeinflussung immer nur einer Konzentration (in einer Reaktion mit mind. 2. Ordnung) an! Beachten Sie alle Stoffe!*

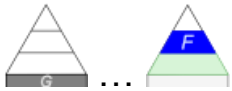
für die gehobene Anspruchsebene:

3. *Für das Gleichgewicht bei der Bildung von Propansäurepropylester wurde die Gleichgewichts-Konstante $K_c = 5{,}2$ ermittelt.*
   Mit welchem Ansatz erhalten Sie beste Ausbeute? Welchen Ansatz würden Sie einsetzen, wenn man für Propansäure doppelt so viel bezahlen muss wie für Propanol? Begründen Sie Ihre Wahl!

Stoffmengen-Verhältnis (Säure : Alkohol)	ν [ ]	5 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 5
Ausgangsstoffmenge …						
… Alkohol	n [mol]			1		
… Säure	n [mol]			1		
Gleichgewichts-Konstante	K_c [ ]			5,2		
im Gleichgewicht …						
… Stoffmenge Alkohol	n [mol]					
… Stoffmenge Säure	n [mol]	**0,045**				**4,044**
… Stoffmenge Ester	n [mol]				**0,871**	
… Stoffmenge Wasser	n [mol]		**0,871**			
Ester-Ausbeute bezogen auf …						
… Alkohol	η [%]			**69,52**		
… Säure	η [%]					

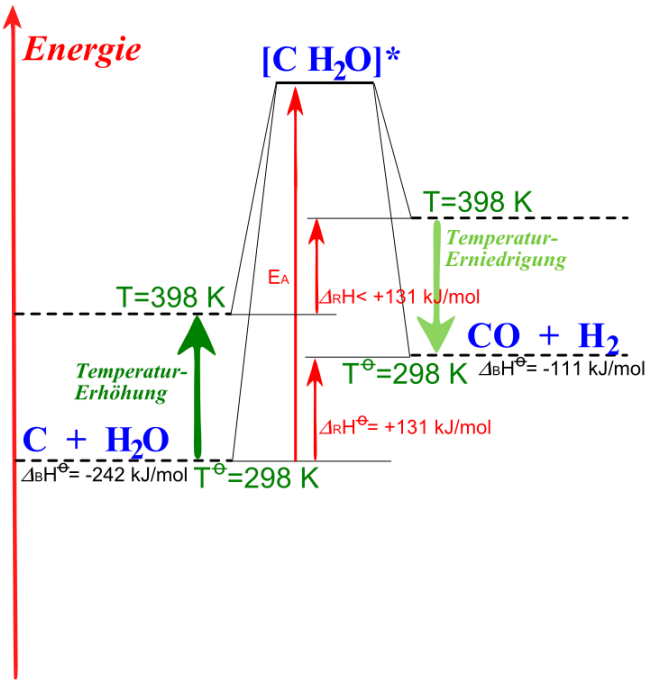
(c,p) 2009-2026 lsp: dre

5.3.2.2.2. Temperatur-Abhängigkeit



Bei der Bewertung des Einflusses einer Temperatur-Veränderung auf ein chemisches Gleichgewicht müssen wir immer zwei Effekte beachten. Diese können sich verstärken aber auch gegenseitig ausgleichen.

Der erste Effekt ist die allgemeine Beschleunigung einer Reaktion mit der Erhöhung der Temperatur. Diesen Effekt kennen wir schon unter der Bezeichnung "RGT-Regel". Erhöht man die Temperatur um 10 K, dann erhöht sich die Reaktions-Geschwindigkeit durchschnittlich um das Zwei- bis Drei-fache. Zu beachten ist aber, dass dieser Effekt sowohl für die Hin- als auch für die Rück-Reaktion gilt. Beide werden bei einer Temperatur-Erhöhung also schneller und bei einer Erniedrigung langsamer. Die Energie-Niveaus der Ausgangs-Stoffe und der Reaktions-Produkte sind jeweils angehoben bzw. gesenkt. Im nebenstehenden Energie-Niveau-Schema ist dies für eine Temperatur-Erhöhung um 100 K angedeutet.



Für Hin- und Rück-Reaktion sind die zu überwindenden Berge (Aktivierungs-Energien) deutlich kleiner geworden. Die Dynamik im Gleichgewicht wird somit wesentlich größer. Die Lage des Gleichgewichts aber bleibt gleich.

Die Anwendung der RGT-Regel ist vor allem dann interessant, wenn man eine größere oder kleinere Dynamik wünscht. Werden z.B. ständig Reaktions-Produkte aus dem Gleichgewicht entfernt, dann kann eine schnelle(re) Nachbildung im Sinne der Synthese-Planer sein.

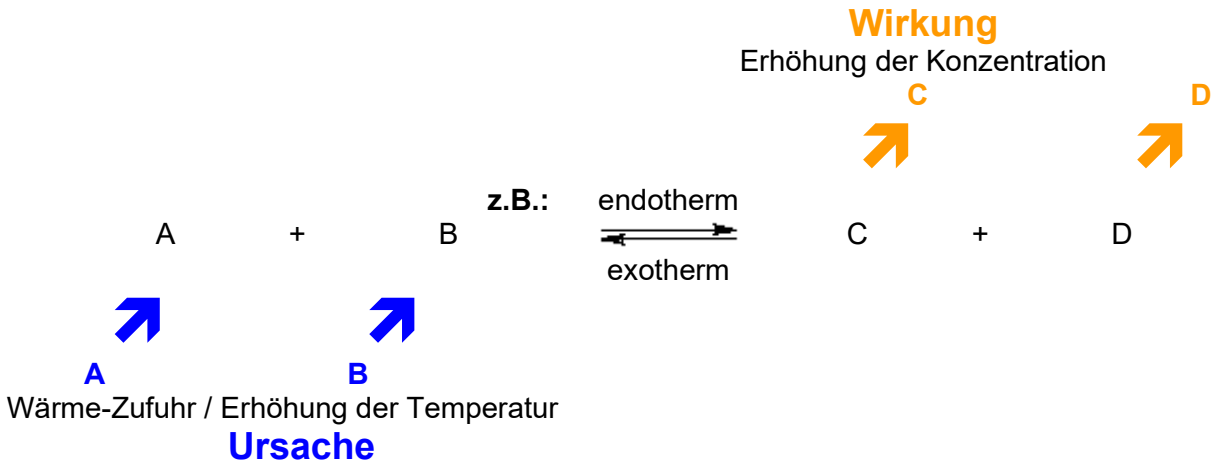
Der zweite Effekt betrifft die Wärme-Tönung der Reaktion. Ist in einem chemischen Gleichgewicht z.B. die Hin-Reaktion endotherm, dann muss (- wegen dem Energie-Erhaltungs-Satz -) die Rück-Reaktion exotherm sein.

z.B.: endotherm

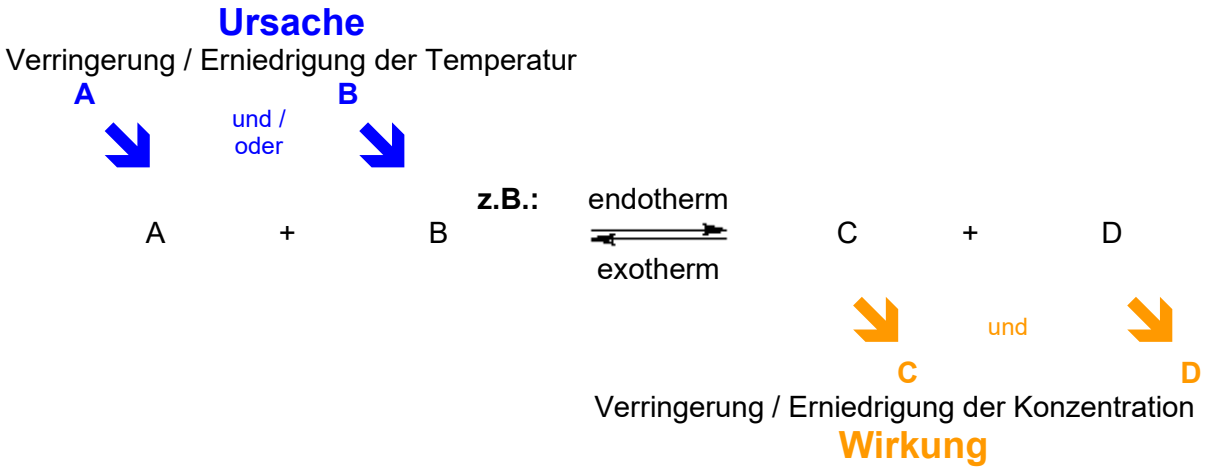
A + B ⇌ C + D

exotherm

Für eine endotherme Reaktion ist eine Temperatur-Erhöhung förderlich.



Die exotherme Rück-Reaktion wird durch eine Temperatur-Erhöhung aber behindert. Die Reaktions-Partner wollen eigentlich Energie loswerden, eine Temperatur-Erhöhung wirkt diesem aber entgegen.



Aufgaben:

1. Entwickeln Sie die Ursache-Wirkungs-Schemata für ein chemisches Gleichgewicht, bei dem die Hin-Reaktion exotherm ist!

Thermische Dissoziation / Zerlegung von Distickstofftetr(a)oxid

N_2O_4 ⇌ $2\ NO_2$; $\Delta_R H$= kJ/mol

farblos — rotbraun

T [°C]	0	8,7	25	35	45	50	86,5	101,5	130,8
K_d [atm]	0,0177	0,0374	0,147	0,302	0,628	0,863	7,499	16,18	59,43

Q: de.wikipedia.org [Dissoziationskonstante]

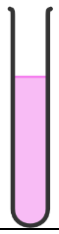
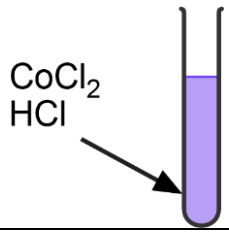
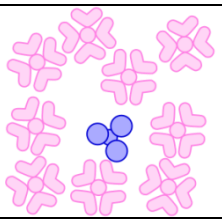
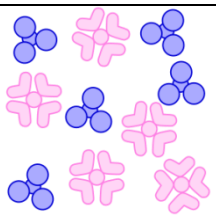
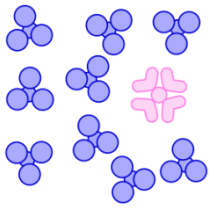
Die Dissoziations-Konstante (abgeleitet aus dem MWG (→ 5.3.2.1. das Massenwirkungs-Gesetz))

 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

$$K_d = \frac{p^2[NO_2]}{p[N_2O_4]}$$

gibt an, auf welcher Seite sich das Dissoziations-Gleichgewicht einstellt. Je größer K_d, umso mehr liegt das Gleichgewicht auf der Seite der dissoziierten Teilchen (also der Reaktions-Produkte). Ein kleiner K_d zeigt eine geringe Dissoziation an. Das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Ausgangsstoffe (Edukte) – also der nicht-dissoziierten Teilchen.

Beim Auspacken von elektronischen Geräten stolpert man eigentlich immer über kleine Tütchen mit einem körnigen Inhalt. Dabei handelt es sich um Trocknungs-Mittel (z.B. poröse Kieselsäure), die dafür sorgen sollen, dass sich kein Kondenswasser in den Packungen bildet.
Meist ist Silica-Gel (auch "Blaugel" genannt) in den Tütchen enthalten. Dabei wird Cobalt(II)-chlorid als Farb-Indikator benutzt. Wenn das Silica-Gel mit Wasser gesättigt ist, nimmt das Trocknungs-Mittel eine blaue Farbe an. Trockenes Silica-Gel ist blass-rosa, was meist eher farblos erscheint.
Gibt man Cobalt(II)-chlorid in verdünnte Salzsäure, dann kommt es zu einer unter Standard-Bedingungen leicht endothermen Reaktion unter Bildung von tetraedrischen Cobaltchlorid-Ionen.

gekühlt **278 K / 5 °c**	**Zimmer-Temperatur** **298 K / 25 °C**	**erwärmt** **338 K / 45 °C**
		
$[Co(H_2O)_6]^{2-} + 4\ Cl^- \rightleftharpoons [CoCl_4]^{2-} + 6\ H_2O$		
		

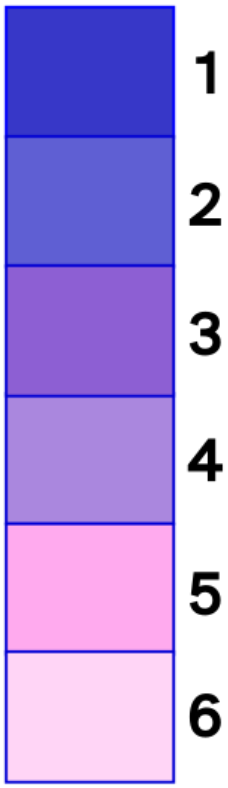
Kühlt man das Gemisch, dann stellt sich eine blass-rosa Farbe ein. Die Cobalt-Ionen werden von sechs Wasser-Molekülen umlagert und bilden einen Aqua-Komplex. Mit steigender Temperatur zerfallen diese Komplexe und es bilden sich immer mehr Cobalt-Chlorid-Komplexe. Sie sind blau gefärbt und überlagern das Blass-Rosa sehr schnell.

Aufgaben für die gehobene Anspruchsebene:

1. ***Übernehmen Sie die obigen Teilchen-Darstellungen! Skizzieren Sie die angegebenen Teilchen in den gleichen Farben und etwas weiter auseinander gezogen!***
2. ***Erweitern Sie Sie nun die Skizzen um die jeweils fehlenden (farblosen) Teilchen! Zeichen Sie diese mit Bleistift ein!***

Temperatur-Abhängigkeit der Reaktion von Cobalt(II)-chlorid in Salzsäure

Materialien / Geräte:
Cobalt(II)-chlorid; verd. Salzsäure; Reagenglas; Eis-Würfel; Heizplatte od. heißes Wasser; Becherglas



Durchführung / Ablauf:
- Cobalt(II)-chlorid in verdünnter Salzsäure lösen
- Temperatur messen
- Farbe über die Skala identifizieren (ev. Probe für Farbvergleich in einem extra Reagenzglas zurückhalten)
- Reaktions-Gemisch in einem Becherglas mit Eis-Wasser abkühlen lassen
- Temperatur messen
- Farbe über die Skala identifizieren
- Reaktions-Gemisch erwärmen (z.B. in einem Becherglas mit heißem Wasser)
- Temperatur messen

Farbe über die Skala identifizieren (ev. Probe für Farbvergleich in einem extra Reagenzglas zurückhalten)

exakt gilt für die Temperatur-Abhängigkeit der Gleichgewichts-Konstanten die Gleichung von VAN'T HOFF:

$$\frac{d \ln K_p}{d T} = \frac{\Delta H}{R \cdot T^2}$$

$$\frac{d \ln K_c}{d T} = \frac{\Delta U}{R \cdot T^2}$$

in der integrierten Form:

$$\lg \frac{K_p[T_2]}{K_p[T_1]} = -\frac{\Delta H}{4{,}573} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \text{für } \Delta\text{H in cal}$$

$$\Delta H = \frac{4{,}573 \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{K_p[T_2]}{K_p[T_1]}$$

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

5.3.2.2.3. Druck-Abhängigkeit



Damit eine Druck-Veränderung überhaupt eine Wirkung in einem chemischen System hat, muss dieses eine Volumen-Veränderung durchmachen. Praktisch haben wir das nur bei Reaktionen mit Gasen. Weiterhin müssen sich die Volumen von Ausgangs-Stoffen und Reaktions-Produkten unterscheiden.

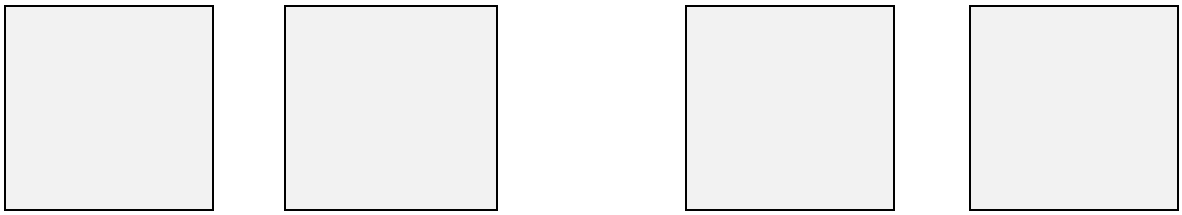
Natürlich wirkt der Druck auch auf feste oder flüssige Stoffe. Nur ist hier die Wirkung – wegen der sehr geringen Kompressibilität – extrem (vernachlässigbar) gering. Wir können im Normal-Fall die Druck-Abhängigkeit solcher Reaktionen ignorieren.

Die Reaktion:

$$CO + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

kann durch Druck-Veränderungen nicht beeinflusst werden, da auf beiden Seiten der Gleichung gleich große Volumina stehen:

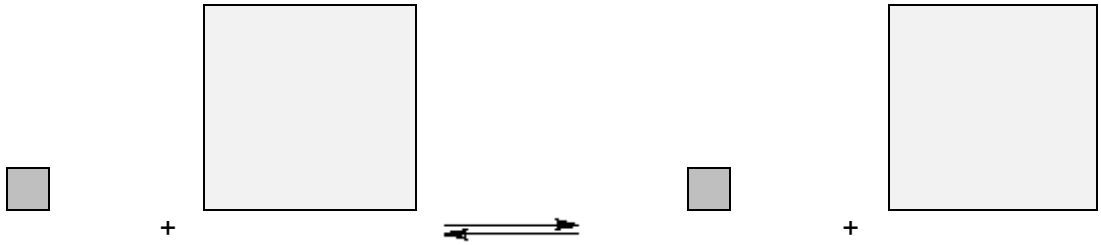
V:



Bei Reaktionen mit unveränderlichen Volumen kommt es z.B. durch eine Druck-Erhöhung zu einer Konzentrations-Erhöhung im Gefäß. Das Volumen wird ja kleiner und die Stoffmenge bleibt gleich. Praktisch verändern sich die Geschwindigkeiten für die Hin- und Rück-Reaktion, was wiederum nur die Dynamik des Gleichgewichtes beeinflusst, aber nicht seine Lage.

Ähnlich verhält es sich bei Gleichgewichten, in den Flüssigkeiten und / oder Feststoffe reagieren. Wir brauchen hier nur die Gas-Volumen betrachten, da die anderen Stoffe praktisch nicht kompressibel sind.

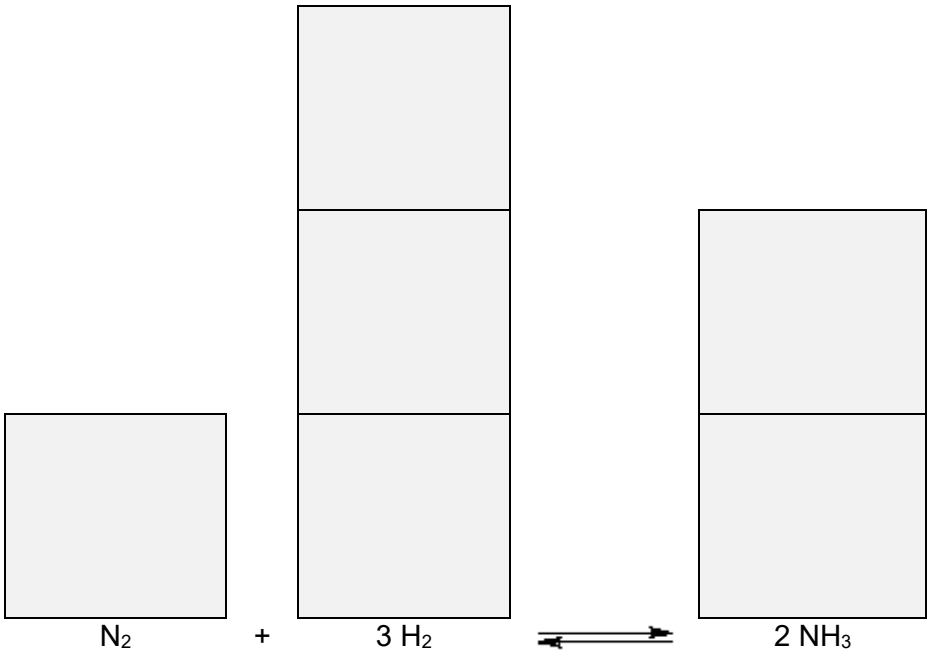
V:



Beachten Sie bitte, dass die Andeutung der Größen-Verhältnisse bei den verschiedenen Aggregat-Zuständen nur schematisch ist. In der Praxis haben Gase ein rund 200x größeres Volumen pro Mol als Flüssigkeiten und Feststoffe. Der Unterschied zwischen Feststoffen und Flüssigkeiten ist minimal und minimal!

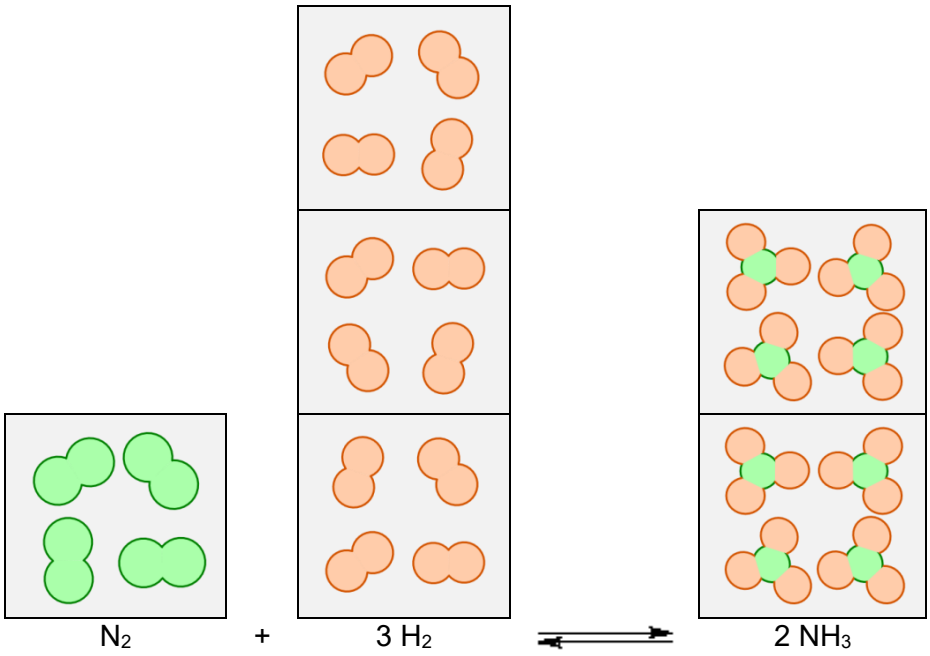
Ein schönes Beispiel für die Beeinflussbarkeit des Gleichgewichtes durch den Druck ist die Ammoniak-Synthese:

V:

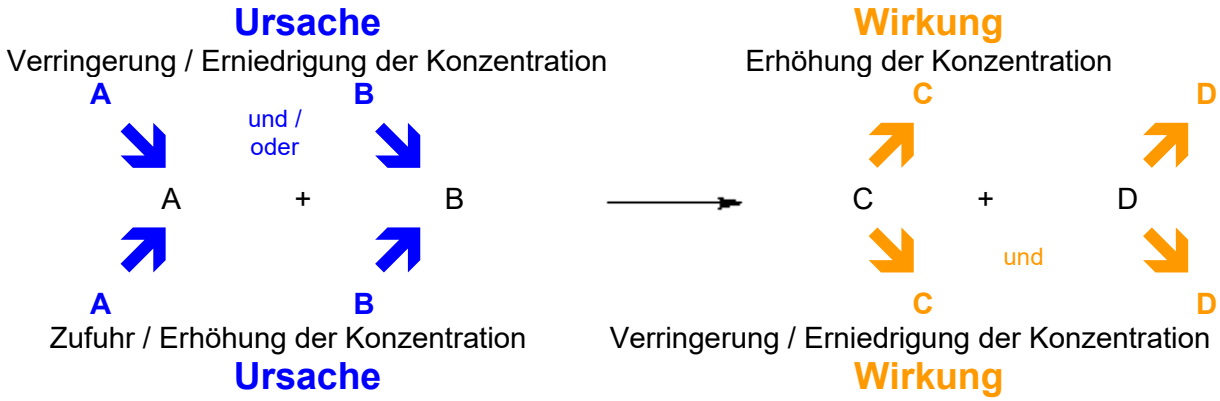


Die Ausgangs-Stoffe benötigen / beanspruchen das doppelte Volumen, wie die Reaktions-Produkte. Erhöht man nun z.B. den Druck so, dass die Ausgangs-Stoffe mit der Hälfte des Volumens auskommen müssten, dann kann man sich gut vorstellen, dass die Teilchen (im Gleichgewicht) lieber in dem Zustand sind, der genau diesen zwei Volumen-Einheiten entspricht. Und das ist das Reaktions-Produkt Ammoniak. Es ist einfach energetisch günstiger in der "Ammoniak"-komprimierten Form zu existieren, als in der expandierten Form der Ausgangs-Stoffe, wo eine extreme Drängelei besteht.

V:



 (c,p) 2009-2026 lsp: dre



Beispiele

Bildung von Phosgen aus Cohlenmonoxid und Chlor

$$CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2 \quad ; \Delta_R H = -109\ kJ/mol$$

Umwandlung von Blei(II,III)-oxid in Blei(II)-oxid

$$2\ Pb_3O_4 \rightleftharpoons 6\ PbO + O_2 \quad ; \Delta_R H = +\ kJ/mol$$

Reaktion von Nickel mit Cohlenmonoxid

$$Ni + 4\ CO \rightleftharpoons Ni(CO)_4 \quad ; \Delta_R H = ?\ kJ/mol$$

Reaktion von Schwefelwasserstoff mit Methan zu Cohlenstoffsulfid (gasförmig)

$$2\ H_2S + CH_4 \rightleftharpoons CS_2 + 4\ H_2 \quad ; \Delta_R H = ?\ kJ/mol$$

Methanol-Synthese aus Cohlenmonoxid und Wasserstoff

$$CO + 2\ H_2 \rightleftharpoons CH_3OH\ (g) \quad ; \Delta_R H = -91\ kJ/mol$$

Synthese von Ethanol aus

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O\ (g) \rightleftharpoons CH_3{-}CH_2OH\ (g) \quad ; \Delta_R H = ?\ kJ/mol$$

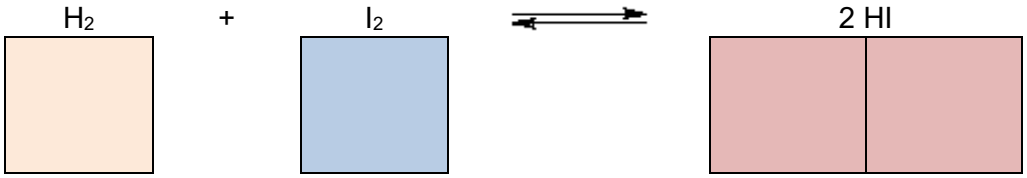
Aufgaben:

1. ***Warum ist das Öffnen einer Mineralwasser-Flasche (mit Kohlensäure) eine Beeinflussung des chemischen Gleichgewichts durch Druck? Erläutern Sie ausführlich!***
2. ***Ein Geizhals behauptet, dass er dadurch, dass er Kohlensäure-haltiges Mineral-Wasser aus angebrochenen Flaschen zusammenkippt, er länger Wasser mit einem höheren Kohlensäure-Anteil erhalte (Sein Wasser soll so länger sprudeln, als wenn man es in den angebrochen Flaschen belässt.).***
   Setzen Sie sich mit der Sparfuchs-Idee auseinander! Belegen oder wiederlegen Sie die Sparfuchs-Idee! (Alle Flaschen werden immer geschlossen und bei gleicher Temperatur gelagert!)
3. ***Planen Sie ein Experiment oder eine Experiment-Serie, in dem die Sparfuchs-Idee aus Aufgabe 2 geprüft werden kann!***

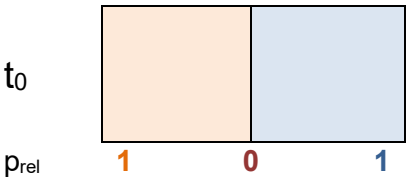
(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Verfolgung chemischer Gleichgewichte über den Druck



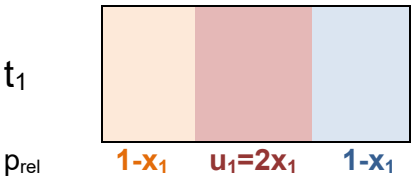


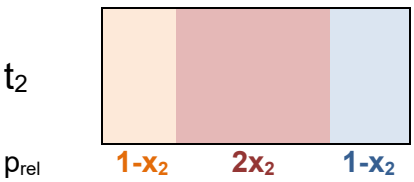
Die Reaktion würde praktisch ohne Volumen- oder Druck-Veränderungen ablaufen. Könnte man zu den einzelnen Reaktions-Zeitpunkten die Volumen selektieren, dann ergäbe sich in etwa das folgende Bild. Dabei gehen wir auch davon aus, dass bei der Reaktion nur die Bildung stattfindet.



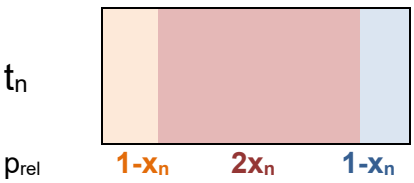
Eine eventuelle Rück-Reaktion soll es nicht geben. (Dazu später mehr → .)
Die Mengen-Verhältnisse lassen sich sowohl über die Stoffmenge als auch über die Partial-Drücke betrachten. Gehen wir von anfänglich je einer Druck-Einheit beider Ausgangsstoffe aus. Vom Reaktions-Produkt gibt es noch nichts. Das bedeutet dessen Partial-Druck beträgt 0 Einheiten.

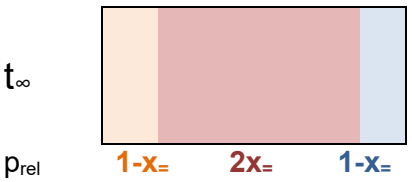
Nach einer bestimmten Zeit hat schon ein Teil der beiden Ausgangsstoffe miteinander reagiert. Genau diese Anteile werden jetzt durch die gebildeten Reaktions-Produkte ausgefüllt.
Die Partial-Drücke der Ausgangsstoffe haben sich verringert, da sie sich gemeinsam umgewandelt haben. Diese neu gebildete Menge wird durch u beschrieben. Je eine Hälfte stammt von je einem der Ausgangsstoffe. Aus rechen-praktischen Gründen umschreiben wir u gleich durch 2 x. Soe können wir ein x jeweils bei einem der Ausgangsstoffe abziehen..
Wieder etwas später ist der Anteil der Reaktions-Produkte weiter gestiegen. Dafür nimmt proportional der Anteil der Ausgangsstoffe ab.
Je größer nun der Anteil an Reaktions-Produkten wird, umso öfter wird auch die Rück-Reaktion stattfinden. Irgendwann werden Hin- und Rückreaktion mit dem gleich Umsatz stattfinden. Jetzt ist das chemische Gleichgewicht eingestellt. Außer zufälligen Schwankungen bleiben die Partial-Drücke bzw. die Stoffmengen konstant.
Theoretisch wird es niemals zum vollständigen Umsatz kommen.
.
Mit der Einstellung des Gleichgewichtes haben wir unveränderlich Partial-Drücke aller Stoffe.





...





Für ein imaginäres Teilchen-Modell mit jeweils 1000 Teilchen jedes Ausgangsstoffs ergäben sich bei einem Umsatzfaktor von 0,2 für die Hinreaktion und 0,1 für die Rückreaktion die folgenden Teilchen-Zahlen:

Zeit	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**8**	**12**	**20**		**∞**
H_2	1'000	820	676	561	469	395	336	251	162	110		100
I_2	1'000	820	676	561	469	395	336	251	162	110		100
AS	**2'000**	**1'640**	**1'352**	**1122**	**938**	**790**	**672**	**502**	**324**	**220**		**200**

HI	0	400	720	976	1'180	1'344	1'476	1'498	1'676	1'780		1'800
RP	**0**	**400**	**720**	**976**	**1'180**	**1'344**	**1'476**	**1'498**	**1'676**	**1'780**		**1'800**

Die Erkenntnisse aus den Modellen nutzen wir nun für Berechnungen im chemischen Gleichgewicht. Das können die Ermittlungen von Partialdrücken, Stoffmengen aber auch von Reaktions-Konstanten sein.

	H_2	+	I_2	⇌	2 HI
t_0:	1		1		0
t_∞:	1 - x		1 - x		u = 2 x

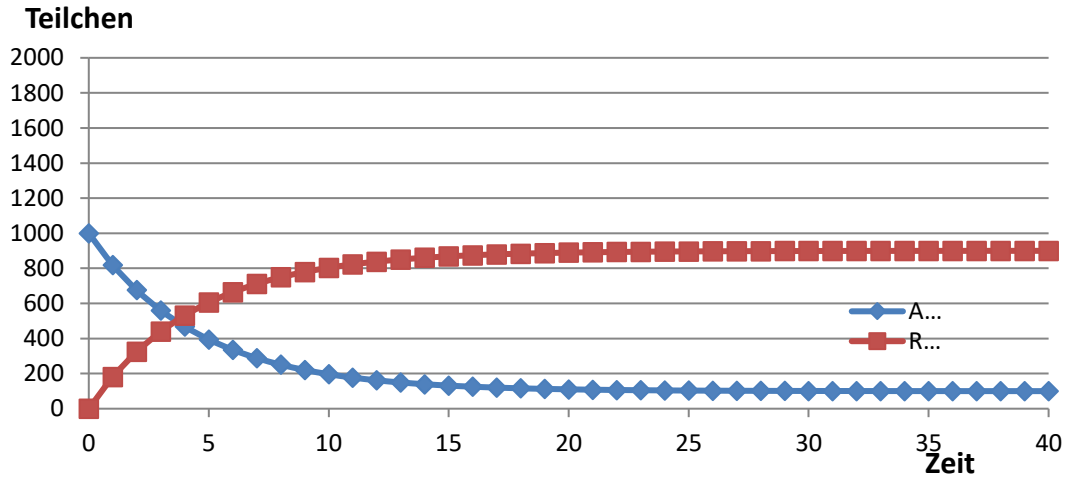
	H_2	+	I_2	⇌	2 HI
t_0:	${}_0p_i[H_2]$		${}_0p_i[I_2]$		${}_0p_i = 0$
t_∞:	${}_0p_i[H_2] - ½\ {}_=p_i[HI]$ ${}_0p_i[H_2]$		${}_0p_i[I_2] - ½\ {}_=p_i[HI]$ ${}_0p_i[I_2]$		${}_=p_i[HI]$

also völlig äquivalent zum Konzentrations-Ansatz:

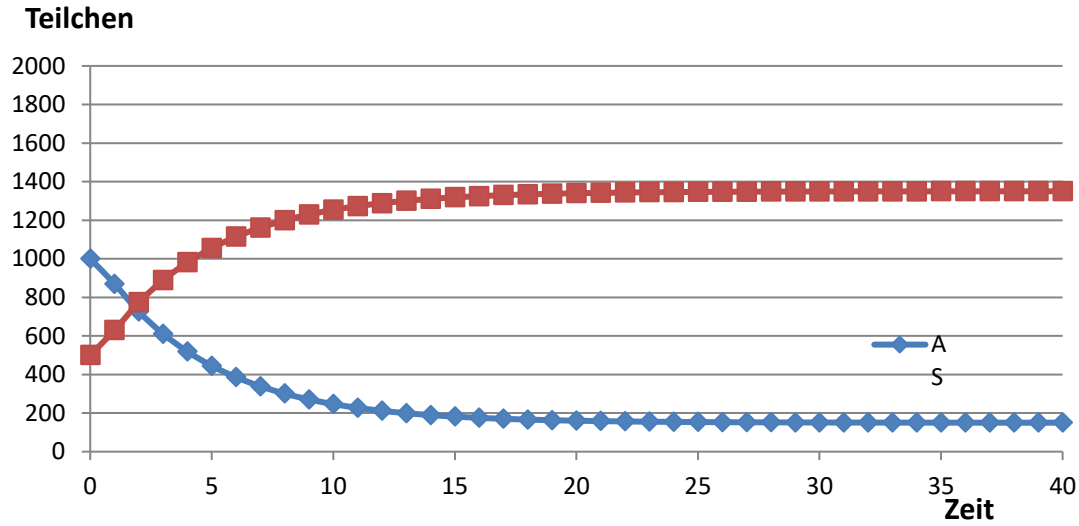
	H_2	+	I_2	⇌	2 HI
t_0:	$c_0[H_2]$		$c_0[I_2]$		0
t_∞:	$c_0[H_2] - ½\ c_=[HI]$ $c_=[H_2]$		$c_0[I_2] - ½\ c_=[HI]$ $c_=[I_2]$		$c_=[HI]$

für allgemeine Gleichung:

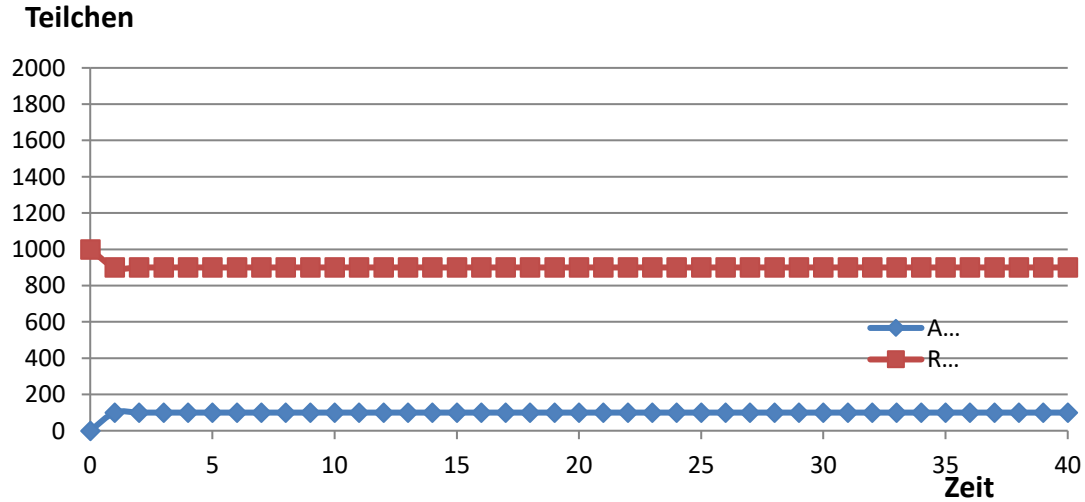
	A	+	B	⇌	C	+	D
t_0:	${}_0p_i[A]$		${}_0p_i[B]$		${}_0p_i[C] = 0$		${}_0p_i[D] = 0$
t_∞:	${}_0p_i[A] - {}_=p_i[C]$ ${}_0p_i[A] - {}_=p_i[D]$ ${}_0p_i[A]$		${}_0p_i[B] - {}_=p_i[D]$ ${}_0p_i[B] - {}_=p_i[C]$ ${}_0p_i[B]$		${}_=p_i[C]$		${}_=p_i[D]$



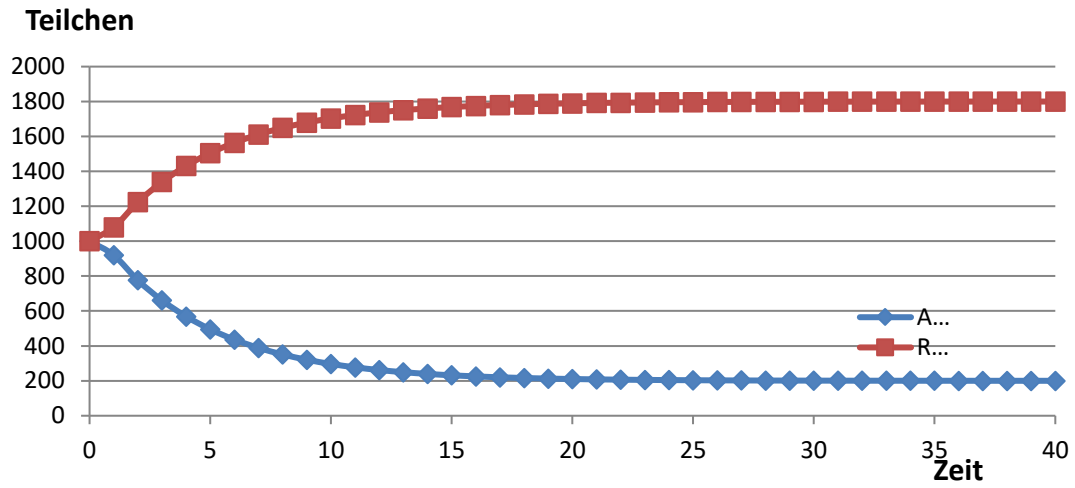
im Ausgangs-Ansatz ist schon Reaktions-Produkt enthalten



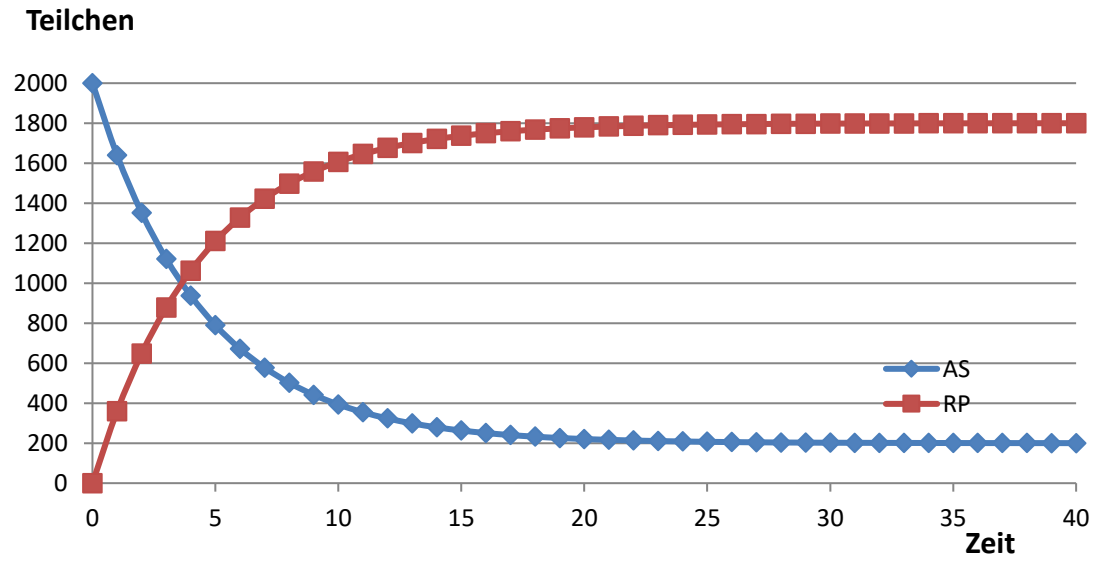
es beginnt nur mit Reaktions-Produkten



Start mit gleichviel Ausgangs-Stoff und Reaktions-Produkt



zurück zu Ausgangs-Situation – jetzt mit auch mit insgesamt 2000 Teilchen Ausgangs-Stoff

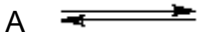


 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

Dissoziations-Grad, Dissoziations-Konstante und die Gleichgewichts-Konstante K_p

Gerne wird für die Berechnung der Gleichgewichts-Konstante **K_p** auch auf den Dissoziations-Grad α zurückgegriffen.

Der Dissoziations-Grad gibt an, wieviele der ursprünglichen Teilchen zerfallen / dissoziiert sind. Die Gleichgewichts-Konstante wird dann auch als **Dissoziations-Konstante** bezeichnet.



$$\alpha = \frac{c_{=}[B]}{c_0[A]} = \frac{c_{=}[C]}{c_0[A]}$$

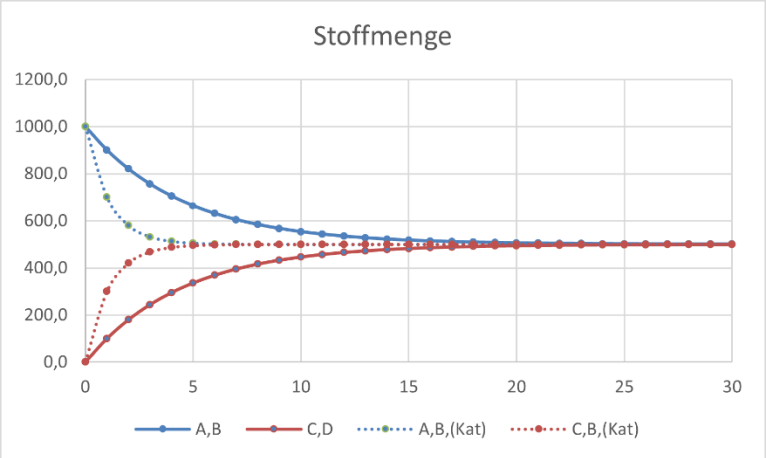
Mit dem Dissoziations-Grad erhalten wir eine etwas abgewandelte allgemeine Zustands-Gleichung für Gase:

$$p \cdot V = n_0 \cdot \left(1 + \alpha \cdot (V - 1)\right) \cdot R \cdot T$$

Reaktions-Schema	Dissoziations-Konstante bzw. Gleichgewichts-K.
$A_2 \rightleftharpoons 2\ A$	$K_p = \frac{4 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot p$
$AB \rightleftharpoons A + B$	$K_p = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot p$
$AB \rightleftharpoons ½\ A_2 + ½\ B_2$	$K_p = \frac{\alpha}{2 \cdot (1 - \alpha)}$
$2\ A_2B \rightleftharpoons 2\ A_2 + B_2$	$K_p = \frac{\alpha^3}{(2 + \alpha) \cdot (1 - \alpha)^2} \cdot p$
$2\ A_3B \rightleftharpoons 3\ A_2 + B_2$	$K_p = \frac{27\ \alpha^4}{16 \cdot (1 - \alpha^2)^2} \cdot p^2$

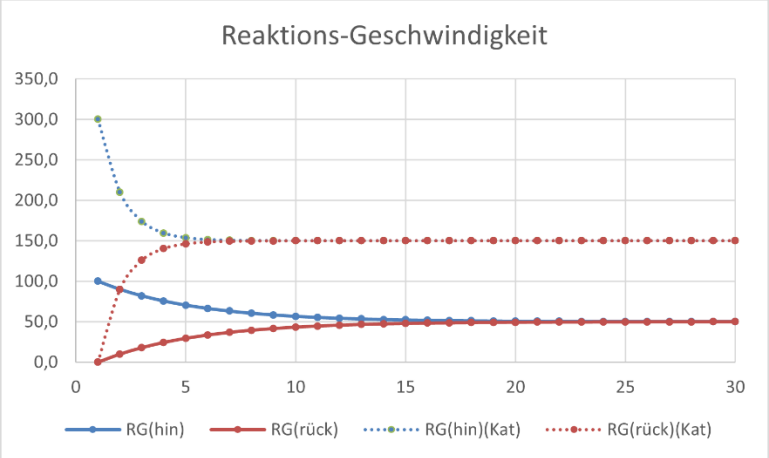
5.3.2.2.4. Einfluß eines Katalysator's auf das chemische Gleichgewicht

Da mit dem Katalysator ein neuer Reaktions-Weg aufgemacht wird, werden i.A. Hin- und Rück-Reaktion gleichartig beeinflusst. Voraussetzung ist natürlich, dass auch beide Reaktionen ablaufen können.Hin- und Rück-Reaktion werden durch Katalysator also gemeinsam beschleunigt oder verlangsamt (Hemmstoff(-Katalysator)). Praktisch wird die Lage des chemischen Gleichgewicht's nicht geändert. Die Einstellzeit für das Gleichgewicht wird je nach Katalysator-Typ verringert oder verlängert (Hemmstoff).



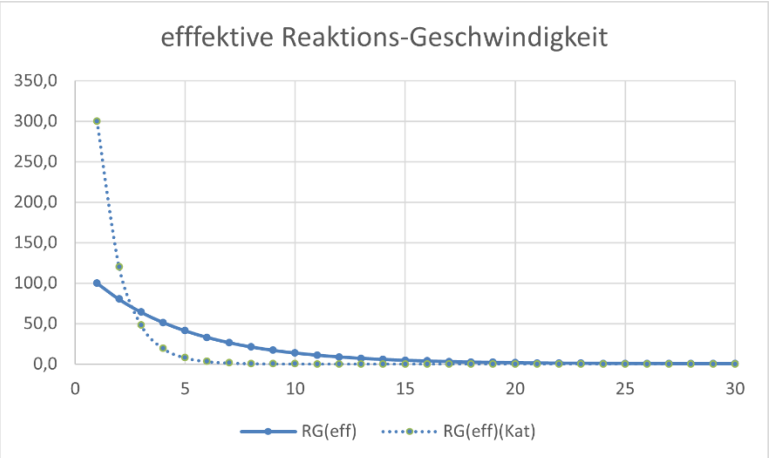
Simulation mit einer halb so großen Geschwindigkeits-Konstante für die Rück-Reaktion

Mit einem (klassischen) Katalysator beobachten wir auch größere Reaktionsgeschwindigkeiten. Es gibt einfach mehr Teilchen, die den günstigeren Reaktions-Weg realisieren können. Das gilt für Hin- und Rück-Reaktion gleichermaßen. Genau dadurch ist das Erreichen des Gleichgewicht's auch früher möglich.
Das dynamische Gleichgewicht der katalysierten Reaktion ist viel dynamischer.



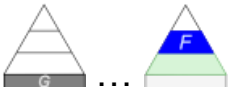
Katalysator-Simulation mit einer dreimal so großen Geschwindigkeits-Konstante für die Hin-Reaktion

Betrachtet man die Reaktion – das Gleichgewicht – makroskopisch, dann sehen wir nur die effektive Reaktions-Geschwindigkeit, die dann im Gleichgewicht auf Null verbleibt.



 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

Prinzip von LE CHÂTELIER / BRAUN



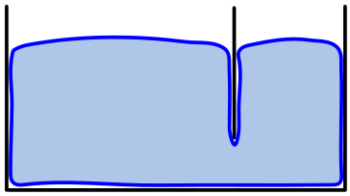
Chemische Gleichgewichte sind durch bestimmte Gleichgewichts-Bedingungen gekennzeichnet. Dazu gehören eine bestimmte Temperatur, ein bestimmter Druck und bestimmte Konzentrationen.

Die Lage des Gleichgewichts ist von vielen Faktoren abhängig. Hierbei wird vor allem die Dynamik chemischer Gleichgewichte deutlich. Auch wenn es so scheint, als würde im Gleichgewicht nichts mehr passieren, sind intern die verschiedenen Teil-Reaktionen weiter aktiv. Ihre Wirkungen heben sich nur gegeneinander auf.

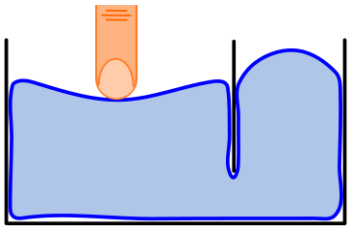
Beim Einwirken äußerer Faktoren wirken diese aber unterschiedlich auf die Teil-Reaktionen. Das Gleichgewicht verändert sich. Dabei erscheint es von außen betrachtet so, als würde das Gleichgewicht der äußeren Beeinflussung ausweichen.

Nehmen wir zu Verdeutlichung noch einmal einige Beispiele. Erhöhen wir in einem Gleichgewicht die Konzentration eines oder mehrerer Ausgangs-Stoffe (Ursache), dann bilden sich als Wirkung mehr Reaktions-Produkte. Das Gleichgewicht verlagert sich auf die Seite der Reaktions-Produkte – weg von den Ausgangs-Stoffen, deren Erhöhung ja die Ursache war.

Oder nehmen wir eine exotherme Hin-Reaktion. Erhöhen wir die Temperatur, dann wird die endotherme Rück-Reaktion gefördert.



unbeeinflusstes Gleichgewicht



beeinflusstes Gleichgewicht

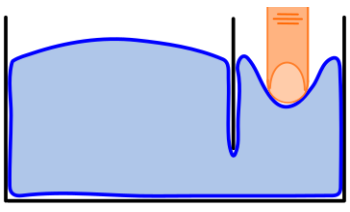
Prinzip-Modell für das Prinzip von LE CHATELIER / BRAUN

(Den RGT-Effekt ignorieren wir hier, da er sowohl auf die Hin- als auch auf die Rück-Reaktion wirkt, wenn auch in leicht unterschiedlicher Stärke.) Das Gleichgewicht reagiert also durch eine Verschiebung der Lage in Richtung Ausgangsstoffe.

Diese Beispiele lassen sich fortsetzen.

Aufgaben:

1. *Zeigen Sie am Beispiel eines Druck-abhängigen Gleichgewichtes, wie sich die Lage bei einer äußeren Beeinflussung verhält!*



Henry LE CHÂTELIER (1884) und unabhängig von ihm auch Ferdinand BRAUN (1888) beschäftigen sich mit eben diesen Beeinflussungen von chemischen Gleichgewichten.

Sie formulierten als Ergebnis das Prinzip des kleinsten Zwanges, bei dem ein Gleichgewicht einem äußeren (stärkeren) Faktor ausweicht, um so wieder in eine neue Gleichgewichts-Lage zu geraten. Das System bewegt sich scheinbar hin zu einem kleineren / geringeren Zwang.

In Würdigung der Leistungen wird das Prinzip auch das Prinzip von LE CHATELIER genannt. Die gleichartige Leistung von BRAUN ist in der Geschichte leider ins Hintertreffen geraten. Man sollte also besser vom **Prinzip von LE CHATELIER und BRAUN** sprechen.

Wird die Beeinflussung beendet, dann kehrt das Gleichgewicht wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurück.

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Definition(en): Prinzip von LE CHÂTELIER / BRAUN
Definition(en): Prinzip des kleinsten Zwangs
Das Prinzip von LE CHÂTELIER / BRAUN besagt, dass ein chemisches Gleichgewicht bei äußeren Einwirkungen (Temperatur, Konzentration, Druck) diesen so ausweicht, dass die Wirkungen minimiert werden.

Modell-Reaktion: A ⟶ B

K_C	(ΔG^O [A] - ΔG [B]) [kcal / mol]	Bemerkungen
10^5	-7,1	
10^4	-5,7	
10^3	-4,3	
10^2	-2,8	
10^1	-1,4	
$10^0 = 1$	0	
10^{-1}	1,4	
10^{-2}	2,8	
10^{-3}	4,3	
10^{-4}	5,7	
10^{-5}	7,1	

Q: ALBERTS et.al.: Essential Cell Biologie – 4. Edit.; Garland Sience; S. 98

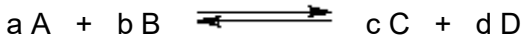
Maßnahme	Ausgangs-Situation	Ziel / Wirkung / Ergebnis	Eignung der Maßnahme
	$A_{(s)} + B_{(l)} \rightleftharpoons C_{(g)} + D_{(l)}$; $\Delta_R H = + kJ$	A + B ⇌ **C** + D ↗	
	s l **g** l		
Erhöhung Ausgangsstoffe	↗ ↗ ↗ ↗ *Erhöhung beider Konzentrationen oder nur die eines Ausgangsstoffes*	→ → *Hin-Reaktion gefördert* ↗ ↗ *Verschiebung GG zu Reaktionsprod.*	**geeignet**
Verringerung Ausgangsstoffe	↘ ↘ ↘ ↘ *Verringerung beider Konzentrationen oder nur die eines Ausgangsstoffes*	← ← *Rück-Reaktion gefördert* ↘ ↘ *Verschiebung GG zu Ausgangsst..*	**ungeeignet**
Verringerung Reaktions-Produkte	*Verringerung einer oder beider Konzentrationen der Reaktionsprodukte* ↘ ↘ ↘ ↘	→ → ↗ ↗	**geeignet**
Erhöhung Reaktions-Produkte	*Verringerung einer oder beider Konzentrationen der Reaktionsprodukte* ↗ ↗ ↗ ↗	← ← ↘ ↘	**ungeeignet**
Druck-Erhöhung	*Reaktion mit Volumen-Zunahme* **V: ↗**	← ← ↗ ↗ ↘ ↘	**ungeeignet**
Druck-Verringerung	*Reaktion mit Volumen-Zunahme* **V: ↗**	→ → ↘ ↘ ↗ ↗	**ungeeignet**
Temperatur-Erhöhung	*endotherm (Rückreakt.: exotherm)* **T: ↗**	→ → ← ← *Hin- und Rückreaktion beschleunigt (nach RGT-Regel); Gleichgew. bleibt;* = = = = *stellt sich schneller ein*	**geeignet**
	endotherm (Rückreakt.: exotherm) **T: ↗**	→ → *endotherme Reaktion bevorteilt* ↘ ↘ ↗ ↗	**geeignet**
Temperatur-Verringerung	*(endotherm) Rückreakt.: exotherm* **T: ↘**	← ← *exotherme Rück-Reaktion bevorteilt* ↗ ↗ ↘ ↘	**ungeeignet**
Katalysator	*künstlich gewählt* **Kat.**	→ → ← ← *Hin- und Rückreaktion beschleunigt;Gleichgew. bleibt;* = = = = *stellt sich schneller ein*	**geeignet**

(c,p) 2009-2026 lern-soft-projekt: drews

Beziehungen zwischen K_c und K_p



klassische allgemeine Reaktions-Gleichung:



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

$$c = \frac{n}{V} \qquad p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$p = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$$

$$c = \frac{n \cdot V}{n \cdot V \cdot R \cdot T} = \frac{1}{R \cdot T} \qquad p = c \cdot R \cdot T$$

$$K_p = K_c \cdot R \cdot T$$

Relativ selten ist auch die auf dem Molenbruch basierende Gleichgewichts-Konstante K_x verfügbar.
Sie lässt sich über die nebenstehende Formel berechnen bzw. verwenden.

$$K_c = K_p \cdot \frac{1}{(R \cdot T)^{\Delta n}} = K_x \cdot \left(\frac{p}{R \cdot T}\right)^{\Delta n}$$

wobei Δn die Differenz der Stöchiometrie-Faktoren der Produkte und den Edukten ist: z.B. $\Delta n = (c + d) - (a + b)$

$$K_x = \frac{K_c}{\left(\frac{p}{R \cdot T}\right)^{\Delta n}}$$

Beziehungen zwischen der Gleichgewichts-Kinetik und der Thermodynamik

Abhängigkeit der Freien Enthalpie (GIBBS-Energie; Reaktions-Antrieb) von Nicht-Standard-Bedingungen

$$\Delta_R G = \Delta_R G^o + R \cdot T \cdot \ln RQ$$

RQ … Reaktions-Quotient

$$RQ = \frac{c_0[Produkte]}{c_0[Edukte]}$$

unter der Annahme, dass der Reaktions-Quotient dem Gleichgewichts-Quotienten entspricht

$$0 = \Delta_R G^o + R \cdot T \cdot \ln K$$

$$\Delta_R G^o = -R \cdot T \cdot \ln K$$

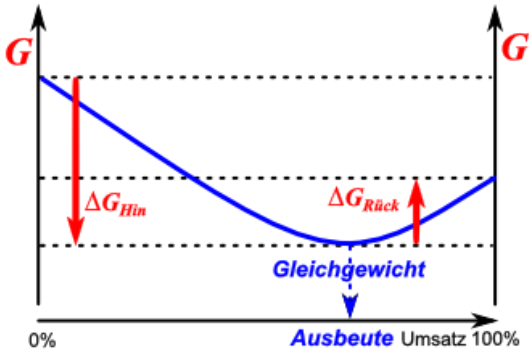
lässt die Berechnung der Gleichgewichts-Konstanten aus der Freien Enthalpie zu

$$K = e^{\frac{-\Delta_R G^o}{R \cdot T}}$$

Vorhersage der Reaktions-Richtung

dazu vergleicht man die Gleichgewichts-Konstanten (aus dem MWG)

$$K_c = \frac{c_{=}[Produkte]}{c_{=}[Edukte]}$$



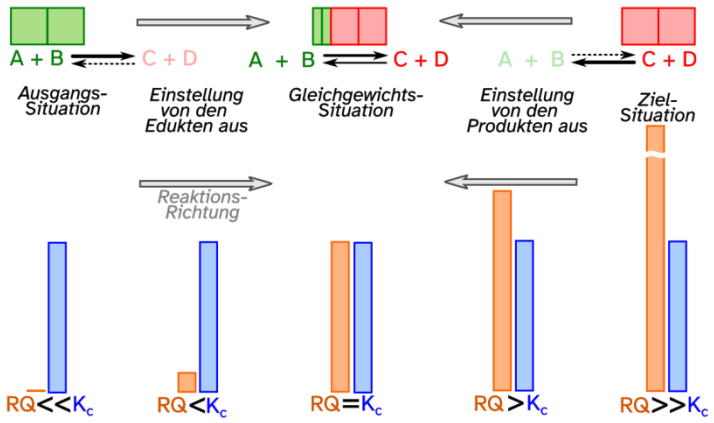
mit dem Reaktions-Quotienten
der Reaktions-Quotient stellt ja praktisch die Anfangs-Situation dar

RQ … Reaktions-Quotient

$$RQ = \frac{c_0[Produkte]}{c_0[Edukte]}$$

für praktische Abschätzung der weiteren Veränderung einer beliebigen (Ausgangs-)Situation werden die aktuellen Konzentrationen als die Ausgangs-Konzentrationen für den Reaktions-Quotienten betrachtet

im Verlauf einer Gleichgewichts-Reaktion kommt es zu einer Annäherung des Reaktions-Quotienten an die Gleichgewichts-Konstante



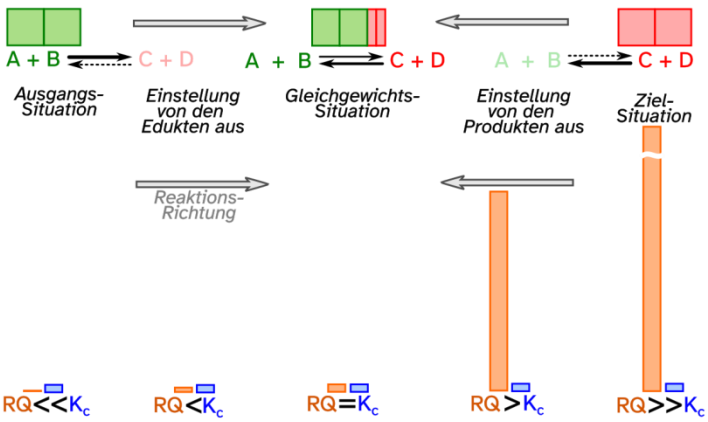
Verhältnisse für eine Gleichgewichts-Konstante $K_c > 1$ (Hin-Reaktion bevorteilt)

ist **K_c = RQ**, dann befindet sich das System (bereits) im Gleichgewicht
die "Ausgangs"-Konzentrationen (von RQ) sind äquivalent zu den Gleichgewichts-Konzentrationen

bei **RQ > K_c** ist das System derzeit zu den Produkten (rechte Seite der Gleichung) verschoben
die aktuellen Konzentrationen der Produkte sehr hoch (und damit die der Edukte sehr klein); dadurch ist der RQ sehr hoch
die Rück-Reaktion läuft verstärkt ab, solange, bis die Gleichgewichts-Konzentrationen erreicht werden

für **RQ < K_c** befindet sich das System noch auf der Seite der Ausgangsstoffe (linke Seite)
die aktuellen Konzentrationen der Edukte bestimmen das Reaktions-Geschehen und führen zu einer Bevorzugung der Hin-Reaktion, das führt dann zu einer Annäherung der aktuellen Konzentrationen in Richtung Gleichgewichts-Konzentrationen

An dem Prinzip ändert auch eine andere Lage des Gleichgewichts – und damit eben verbunden ein sehr kleiner K_c – nichts.



Verhältnisse für eine Gleichgewichts-Konstante $K_c < 1$
(Hin-Reaktion bevorteilt)

Aufgaben:

1. *Beim DEACON-Prozeß: $4\ HCl + O_2 \rightleftharpoons 2\ Cl_2 + 2\ H_2O$ erhält man bei 1 atm und 870 °C rund 24 Vol% Chlor im Gleichgewicht. Berechnen Sie die Volumen-Prozente und die Partial-Drücke aller Gase im Gleichgewicht! Mit welchen Partial-Drücken ist die Reaktion gestartet? Berechnen Sie auch K_p und K_c für dieses Gleichgewicht! (…; 0,992; 70,77)*

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

5.3.2.3. spezielle chemische Gleichgewichte



Viele Vorgänge zeigen die Merkmale chemischer Reaktionen:

- Stoff-Umwandlung (es entstehen neue Stoffe mit neuen Eigenschaften)
- Energie-Umwandlung (aus dem System heraus)
- Teilchen-Umwandlung
- Umwandlung / Umbau der Bindungen

nur in einem geringen Maß. Es ist deshalb nicht immer sinnvoll, sie als "echte" chemische Reaktionen zu betrachten. Häufig behilft man sich mit physikalischen Modellen.
Besonders bei Lösungs-Vorgängen reicht es für viele Betrachtungen, die chemischen Vorgänge zu "ignorieren".
Deshalb betrachten wir hier die Löslichkeits- und Verteilungs- oder Extraktions-Gleichgewichte gesondert.

5.3.2.3.1. Löslichkeits-Gleichgewichte



Im Allgemeinen meinen wir bei Lösungen immer die wässrigen Lösungen. Sachlich muss man hier aber genauer unterscheiden. Wir differenzieren nach Lösungs-Mittel (**Solvenz**) und gelöstem Stoff (**Solvat**). Bei einigen Stoff-Kombinationen ist eine Unterscheidung nicht möglich, weil sie sich z.B. in beliebigen Verhältnissen mischen lassen.
Der Vorgang des Lösens wird auch **Solvatisation** oder **Solvatisierung** genannt.
In vielen Klassifizieren und Begriffs-Bestimmungen werden Lösungen als homogenes Gemisch eines anderen Stoff's (Feststoff, Flüssigkeit, Gas) in einer Flüssigkeit verstanden.

gelöster Stoff	spez. Namen	Beispiel(e)
fest		
flüssig		
gasförmig		

Durch eine Temperatur-Erhöhung bzw. –Erniedrigung würde bei dieser Betrachtung eine Veränderung der Gemisch-Art von statten gehen. Deshalb nehmen es andere Klassifizierungen mit dem Begriff der Lösung als Flüssigkeit nicht so genau. Sie betrachten nur die Art der Verteilung der Stoffe ineinander. Ist diese homogen, dann spricht man hier von einer Lösung. Ist das Gemisch heterogen aufgebaut, dann bleibt man beim Begriff (heterogenes) Gemisch.
Diese Unterscheidung hat dann das Problem, dass der Begriff Gemisch sowohl als Oberbegriff für heterogene und homogene Gemische benutzt wird, aber eben auch nur für die (heterogenen) Gemische. Hier wird dann von Gemischen im engeren Sinne und von solchen im weiteren Sinne (also alle Gemische) gesprochen.
Echte Lösungen sind dadurch gekennzeichnet, dass die gelösten Teilchen – einzelne Moleküle oder Ionen – sehr klein sind. Sie werden von den Wasser-Teilchen umringt (hydratisiert) und verhalten sich von der Bewegung her, so wie Wasser-Teilchen. Größere Teilchen – wie z.B. Makro-Moleküle – schwimmen eher wie U-Boote im Wasser. Sie schweben vielmehr im

Wasser und bewegen sich kaum. Wir sprechen dann von kolloidalen Lösungen. Beispiele hierfür sind Stärke- oder Eiweiß-Lösungen.
In den Lehrbüchern – aber auch in der wissenschaftlichen Literatur – wird der Begriff der Lösung häufig mal so und mal so verwendet. Genaues Analysieren der Situation und der ev. vorhandenen Begriffs-Definitionen ist also immer vorteilhaft.

		gelöster Stoff		
	Aggregat-Zustand	**gasförmig**	**flüssig**	**fest**
Lösungs-Mittel	**gasförmig**			
	flüssig			
	fest			

In der Schul-Chemie liegt der Schwerpunkt aber eindeutig bei den wässrigen Lösungen. Werden keine weiteren Angaben zum Lösungsmittel gemacht, dann kann Wasser immer als solches angenommen werden.

Aufgaben:

1.

2. Auf der folgenden Seite finden Sie eine Klassifizierungs-Möglichkeit für Stoff. Verändern Sie diese so, dass Lösungen als flüssige Gemische definiert werden! Beachten Sie, dass alle betrachteten Stoff-Gruppen am Ende auch in der Klassifikation enthalten sein müssen!

Wiederholung wichtiger Kenngrößen von Lösungen

Löslichkeit

Menge eines Stoffes (bei einer definierten Temperatur) die sich in einer bestimmten Menge Lösungsmittel lösen
gemeint ist die Stoffmenge des zu lösenden Stoffes in einem bestimmten Volumen Lösungsmittel

$$L = \frac{n[Substanz]}{V[Lösungsmittel]}$$

recht ähnlich zur Konzentration c
die meint die Stoffmenge, die in einem bestimmten Volumen Lösung enthalten ist

$$c = \frac{n[Substanz]}{V[Lösung]}$$

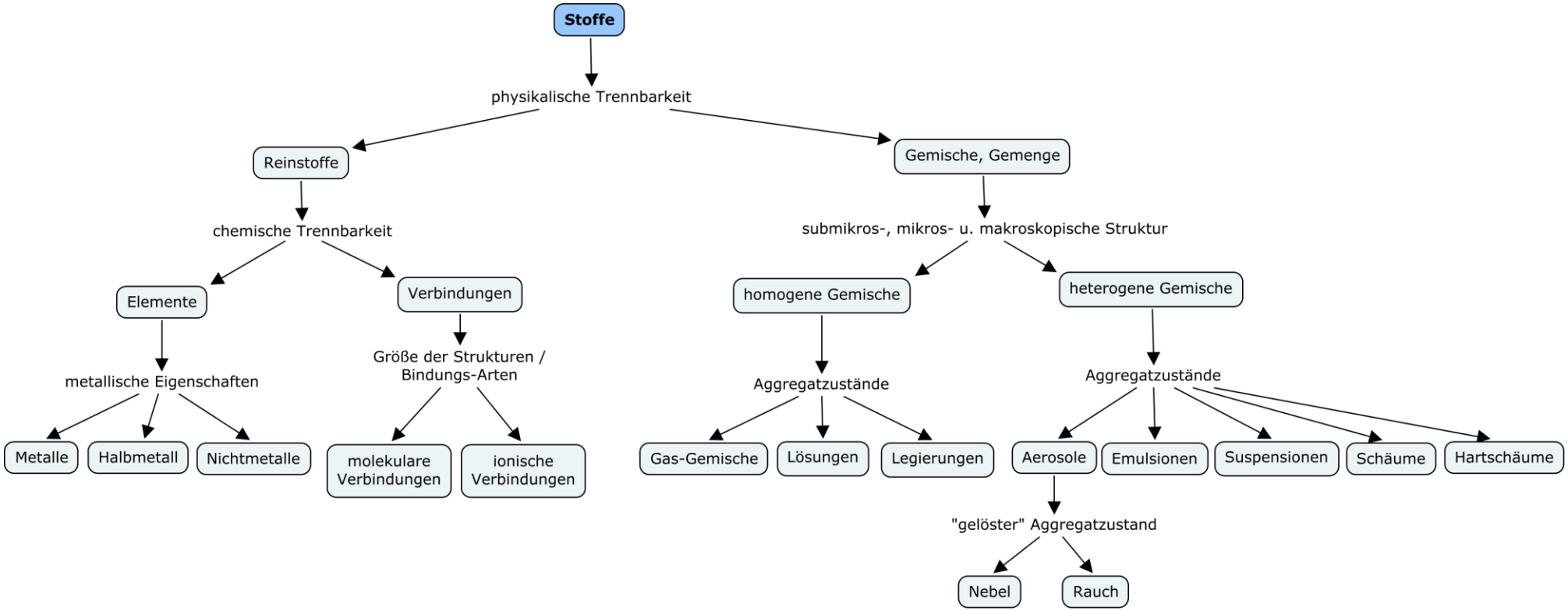
Löslichkeit unter 0,01 mol/l wird als sehr schwerlöslich eingestuft
bis 0,1 mol/l gilt ein Stoff als schwer-löslich, ab 0,1 – 1 mol/l sprechen wir von mäßig löslich, darüber von leicht löslich

Die klassische Löslichkeit (offiziell Massen-Konzentration) geht von der Masse des zu lösenden Stoff's und einem bestimmten Volumen des Lösungsmittel's aus.

$$L = \frac{m[Substanz]}{m[Lösungsmittel]}$$

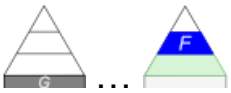
Da die Angaben sehr unterschiedlich sind, emphiehlt es sich, immer auf die Beschreibung zur Tabelle (oder den Werten) sowie die verwendete Einheit zu achten. Meist ist dann klar, was wirklich gemeint ist.

Klassifizierung von Stoffen:

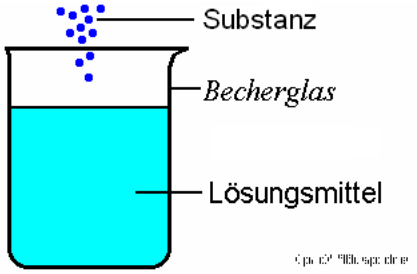


 (c,p) 2009-2026 lern-soft-projekt: drews

5.3.2.3.1.1. Löslichkeits-Gleichgewichte in wässrigen Lösungen

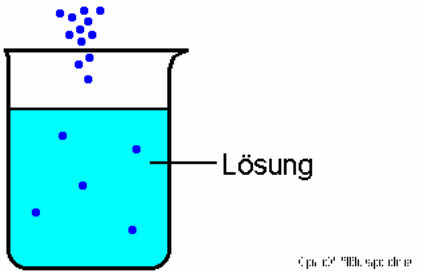


Lösen wir ein Salz in Wasser, dann brechen die Wasser-Moleküle die Ionen aus dem Kristall (Ionen-Gitter). Die hydratisierten Ionen können sich dann im gesamten Volumen frei verteilen (→ Diffusion).



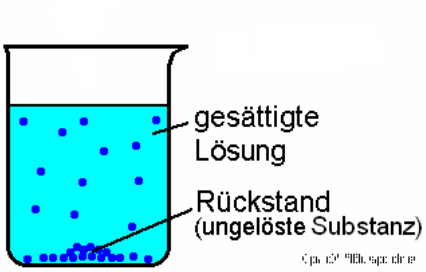
$NaCl_{(s)} \longrightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

Wasser kann von den verschiedenen Ionen aber nicht beliebig viele hydradisieren. Irgendwann ist die jeweilige Kapazität erreicht. Jetzt sprechen wir von einer gesättigten Lösung.
Die weitere Zugabe des Salzes bewirkt einen Bodensatz aus ungelöstem Salz. Im Folgenden stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein. Etwas von dem Salz wird sich auflösen und etwas vom gelösten Salz wird sich wieder zu der Ionen-Verbindung zurückbilden und dann sich letztendlich absetzen.



$NaCl_{(s)} \rightleftharpoons Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

Die maximal lösliche Menge an Salz kann exakt bestimmt werden. Man spricht von der Löslichkeit ***l***. Diese ist in Tabellen erfasst und wird meist in g / 100 g [Lsg] angegeben. Fehlt die Angabe zum Lösungsmittel (LM), dann ist Wasser gemeint.
Besonders beachten muss man hierbei, dass 100 g der Lösung gemeint sind. Diese beinhaltet das gelöste Salz und der Rest ist Lösungsmittel (z.B. Wasser). Ist die Löslichkeit eines Salzes mit 20 g / 100 g [Lsg.] angegeben, dann bedeutet dies, dass 80 g Wasser (Lösungs-Mittel) sind.



Geben wir zu einer gesättigten Lösung weiterhin Salz hinzu, finden wir diesen sofort im Bodensatz (Rückstand, Niederschlag) wieder.
Für das Lösungs-Gleichgewicht lässt sich nun auch das Massenwirkungs-Gesetz aufstellen.

$$K_c = \frac{c\,[Na^+] \cdot c\,[Cl^-]}{c\,[NaCl]}$$

Alle Konzentrationen beziehen sich auf den freien Wasser-Körper (bzw. Lösungsmittel-Körper). Die Menge des Bodensatzes spielt für das eigentliche Gleichgewicht keine praktische Rolle. Das Gleichgewicht ist ja schon mit der gesättigten Lösung erreicht.
Das Massenwirkungs-Gesetz könnte also mit der kleinsten - denkbaren - Konzentration des ungelösten Salzes aufgestellt werden. Dadurch würde sich ein zu vernachlässigender Teiler ergeben. Die Vergrößerung des Bodensatzes bewirkt nichts im Gleichgewicht der Ionen in der Lösung. Es ergibt sich also keine Abhängigkeit. Somit kann Konzentration des ungelösten Salzes auch im Massenwirkungs-Gesetz gestrichen werden. Sie fließt praktisch in die Gleichgewichts-Konstante selbst ein:

$$K_c \cdot c\,[NaCl] = c\,[Na^+] \cdot c\,[Cl^-]$$

Das MWG vereinfacht sich somit auf:

$$K_L = c\,[Na^+] \cdot c\,[Cl^-]$$

mit der neuen Konstante **K_L** – dem sogenannten **Löslichkeits-Produkt**.
Für mehr-ionige Salze müssen die Stoffmengen entsprechend als Exponenten mit einbezogen werden.
Das Löslichkeits-Produkt K_L kann als Maß für die Löslichkeit eines Salzes angesehen werden. Allgemein gilt: Umso besser sich ein Salz löst, desdo größer ist K_L. Schwerlösliche Salze haben also immer sehr kleine Löslichkeits-Produkte. Je kleiner dieses ist, umso schlechter löst sich der Stoff.
Für die Interpretation von Tabellen-Werten gilt:

Je größer das Löslichkeits-Produkt ist, umso größer ist die Löslichkeit eines Salzes.

Aus dem Löslichkeits-Produkt lässt sich nun auch die Konzentration jedes gelösten Ion's eines Salzes berechnen. Für Natriumchlorid ergibt sich

$$K_L = c\,[Na^+] \cdot c\,[Cl^-]$$

Da die beiden Konzentrationen gleich groß sind, können wir auch schreiben:

$$K_L = c\,[Na^+]^2 \quad \text{bzw.} \quad K_L = c\,[Cl^-]^2$$

$$c\,[Na^+] = \sqrt{K_L} \quad \text{bzw.} \quad c\,[Cl^-] = \sqrt{K_L}$$

Gerade bei Salzen, die sehr schwer löslich sind erhalten wir sehr kleine Konzentrationen für die gelösten Ionen.
Berechnet man aus solch kleinen Konzentrationen die Löslichkeits-Produkte, dann erhält man Zahlen mit unübersichtlich vielen Nachkomma-Stellen. Hier benutzt man nun eine "Umrechnung" in eine logarithmische Skala - genauso wie man es beim pH-Wert macht.
Als Formel nutzt man:

$$\boldsymbol{pK_L = -\lg K_L}$$

Es wird also der negative dekadische Logarithmus der Löslichkeits-Konstanten berechnet. Man spricht dann vom **pK_L-Wert** oder auch **Löslichkeits-Exponent**en.
Man kann die Passung von K_L- und pK_L-Wert auch immer gut prüfen. Dazu betrachtet man den Exponenten in der Potenz-Darstellung eines Löslichkeits-Produkt's sowie die Vorkomma-Zahl des pKL-Wertes. Beide Zahlen-Beträge sollten sich nur um plus / minus 1 unterscheiden. Der Löslichkeits-Exponent soll ja auch genau diesem Exponenten entsprechen. Die Negation dient nur dazu, dass angenehmere Zahlen vorliegen.

Definition(en): Löslichkeits-Produkt K_L
Die Löslichkeits-Konstante K_L schwer löslicher Salze ist das Produkt der Konzentrationen aller Ionen (auch Ionen-Produkt genannt) dieses Salzes.

Definition(en): Löslichkeits-Exponent pK_L
Der pK_L-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Löslichkeits-Konstante.

Für die Interpretation von Tabellen-Werten gilt:

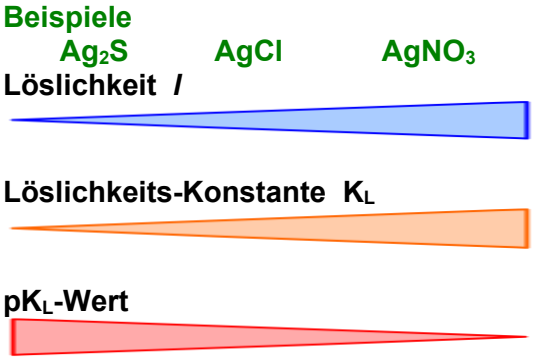
Je größer der Löslichkeits-Exponent pK_L ist, um so schlechter löst sich das Salz

Die Rückberechnung des K_L-Wertes aus dem pK_L erfolgt über:

$$K_L = 10^{-pK_L}$$

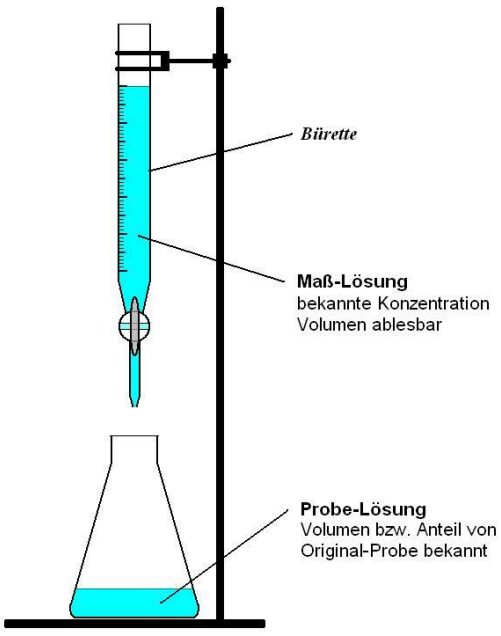
Die verschiedenen Löslichkeits-Kennwerte lassen sich folgendermaßen in Beziehung setzen:

Geht man von einer Reihung der Salze mit steigender Löslichkeit L aus, dann steigt auch das Löslichkeits-Produkt K_L entlang dieser Reihe.
Der pK_L-Wert sinkt aber entlang der Reihe. Dafür ist die Negation innerhalb der Definition verantwortlich. Diese wurde vorrangig deshalb eingeführt, damit typischerweise positive Werte für pK_L herauskommen.
Das Löslichkeits-Produkt lässt auch wieder zur Berechnung der **Löslichkeit l** benutzen. I.A. gilt:



$$l\,[A_aB_b] = \sqrt[a+b]{\frac{K_L\,[A_aB_b]}{a^a \cdot b^b}} \qquad \text{bzw. umgekehrt:} \qquad K_L\,[A_aB_b] = a^a \cdot b^b \cdot l^{a+b}\,[A_aB_b]$$

Eine wichtige Anwendung von Fällungs-Reaktionen ist die quantitative Analyse. Bei den sogenannten Fällungs-Titrationen werden mit Hilfe von ausgewählten und Gehalt-bekannten Lösungen Niederschläge in zu untersuchenden Lösungen bewirkt. Die Maß-Lösung wird solange zugesetzt, wie sich noch neuer Niederschlag bildet. Aus der verbrauchten Maß-Lösung lässt sich dann der Gehalt der gesuchten Ionen in der Probe berechnen.
Zur Kontrolle kann der Niederschlag abfiltriert, getrocknet und gewogen werden. Über die molare Masse erhalten wir dann die Stoffmenge im Titrier-Ansatz.
Um nicht immer auf das Absetzen des Niederschlag's warten zu müssen, nutzt man häufig Farb-Indikatoren zum Verfolgen eines der betrachteten Ionen.



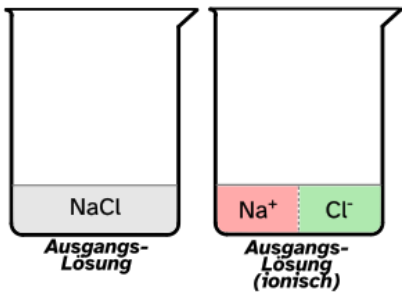
 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

quantitative Modell-Betrachtung zur Fällungs-Reaktion

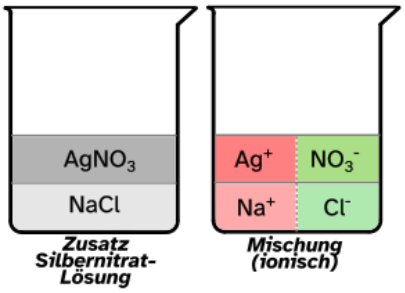
Um die Mengen-Verhältnisse etwas anschaulicher darzustellen, verwenden wir hier ein Becherglas-Stapel-Modell. In diesem interessieren uns die reagierenden Stoffe. Das Wasser als Lösungsmittel ignorieren wir hier, da es ja an der chemischen Reaktion nicht teilnimmt.
Die Stoffmenge jedes Stoffes wird durch die Schichthöhe verdeutlicht. In der Ionen-Ansicht sind dann auch die gelösten Ionen dargestellt. Unterschiedliche Farben stehen für verschiedene Stoffe bzw. Ionen.

Statt den Schichten kann man natürlich auch mit abgezählten Ionen / Teilchen (z.B. 10) arbeiten. Hier taucht dann u.U. das Problem auf, das sich die Teilchenzahlen z.B. verdoppeln können, wenn man statt der Natriumchlorid-Baueinheiten mit einem Mal die Ionen betrachtet. Das kann unübersichtlich werden.

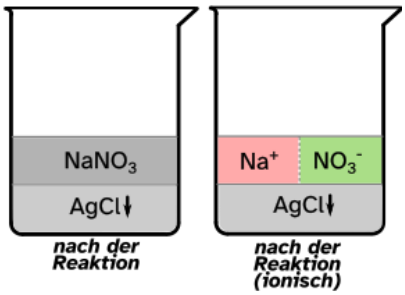
Natürlich sind die Lösungen immer vermischt. Die Schichten geben uns aber gute Informationen über die (Stoff-)Mengen-Verhältnisse an.
Im linken Becherglas ist die Stoffmenge des gelösten Natriumchlorid's als Schicht dargestellt. Das lösende Wasser ignorieren wir. (Wer will kann es natürlich – als dicke Schicht – mit einzeichnen.) Die Darstellung der Ionen erfolgt dann im rechten Becherglas. Wir haben gleichviel Natrium- wie auch Chlorid-Ionen. Das könnten z.B. jeweils 1 mol sein.



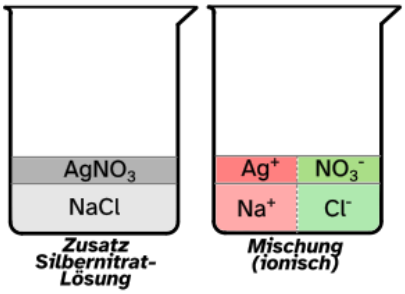
Nun wird Silbernitrat dazugegeben (2. Becherglas-Reihe). Die Stoffmenge beträgt ebenfalls 1 mol – schließlich arbeiten wir normalerweise in stöchiometrischen Verhältnissen.
Alle Ionen liegen jetzt mit einem Mol vor.
Die Mischungs-Darstellung zeigt die Verhältnisse praktisch vor dem Einsetzen der Reaktion. Auch dies ist natürlich eine Modell-Vereinbarung.



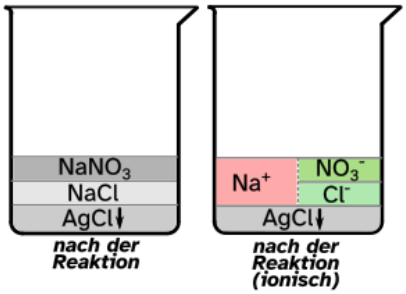
Silber- und Chlorid-Ionen reagieren zum schwer-löslichen Silberchlorid (3. Becherglas-Reihe). Den geringfügig gelösten Anteil ignorieren wir hier ebenfalls. In Lösung bleiben aber die Natrium- und Nitrat-Ionen. Nur für die Stoff-Betrachtungen (linkes Becherglas) machen wir daraus Natriumnitrat.
Bis hierhin macht es meist auch kein Problem sich die Situationen vorzustellen. Schwieriger wird es, wenn nicht stöchiometrisch gearbeitet wird. Das könnte ja z.B. bei einer qualitativen Probe auf Chlorid-Ionen der Fall sein.



Nehmen wir z.B. an, dass nur ein halb so große Menge an Silbernitrat zugeführt wurde (→ im Modell halb so dicke Schicht im Becherglas (Abb. unten links).



Nun sind nicht genug Silber-Ionen vorhanden, um das Chlorid auszufällen. Es bleibt also Chlorid übrig. Die rechte Abbildung zeigt die Verhältnisse zum Ende der Reaktion. Das Natrium-Ion hat nun zwei mögliche Anionen, um ein Salz zu bilden. Diese interessieren uns nur wenig, da sie in Lösung verbleiben.



Aufgaben:

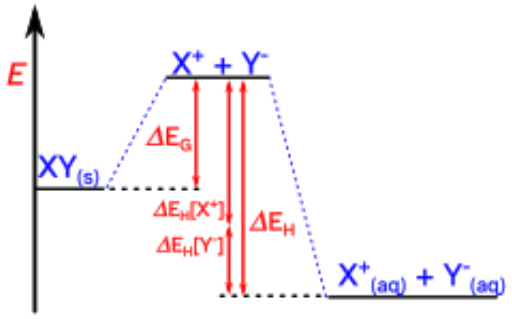
1. *Stellen Sie ein Becherglas-Stapel-Modell zusammen, bei dem 1 mol Natriumchlorid- mit 2 mol Silbernitrat-Lösung versetzt wird!*
2. *Für eine Versuchsreihe werden 10 Liter einer gesättigten Silberchlorid-Lösung benötigt. Da Silber und Silbersalze sehr teuer sind, soll nur die absolut notwendige Menge Silberchlorid gelöst werden.*
   a) *Berechnen Sie die Konzentrationen der gelösten Ionen in einer gesättigten Silberchlorid-Lösung!*
   b) *Ermitteln Sie die Stoffmengen für die gelösten Ionen in der gesättigten Lösung!*
   c) *Berechnen Sie die einzusetzende Masse Silberchlorid, um die gesättigte Lösung herzustellen!*
   d) *Der gesättigten Lösung wird nun Salzsäure zugesetzt, die exakt die gleiche Stoffmenge Chlorid-Ionen enthält, wie in der gesättigten Silberchlorid-Lösung enthalten sind. Berechnen Sie die Konzentration der Salzsäure-Lösung, wenn diese ein Volumen von 100 ml hat!*
   extra: dd) Welchen pH-Wert hat die Salzsäure-Lösung?
   e) *Berechnen Sie die neuen (theoretischen) Konzentrationen der Ionen in der Mischung!*
   f) *Wie wirken sich die veränderten Konzentrationen auf die Löslichkeit des Silberchlorid's aus? Stellen Sie eine begründete These auf!*
   g) *Berechnen Sie die tatsächliche Konzentration der gelösten Silber- und Chlorid-Ionen!*
   h) *Wenn die Lösung nun noch Silberchlorid aufnehmen kann, dann berechnen Sie die notwendige Masse, um wieder eine gesättigte Lösung zu erhalten! Wenn Silberchlorid ausfällt, dann geben Sie an, wieviel Silberchlorid sich als Niederschlag absetzt!*
3. *Berechnen Sie alle in der Aufgabe 1 geforderten Werte, für den Fall, dass nun 125 Liter Silberiodid-Lösung angesetzt wird!*

für die gehobene Anspruchsebene:

4. *Kann man das gleiche Vorgehen auch mit Silbernitrat (K_L = 161,63 mol²/l²) und einem Zusatz von Salpetersäure durchführen? Begründen Sie ihren Standpunkt! Wenn das geht, wie sähen die Werte für 5 l gesättigte Silbernitrat-Lösung aus? Wenn das nicht geht, geben Sie an, an welcher Stelle der Berechnungen nicht mehr zu realisierende Mengen auftreten!*

der Lösungs-Vorgang – thermodynamisch betrachtet

Beim Lösen eines Salzes beeinflussen zwei Energien den Vorgang.
Das eigentliche Auflösen – also das Übernehmen der Ionen durch das Wasser und die Bildung von hydratisierten Ionen – wird durch die Hydratisierungs-Energie (E_H) charakterisiert. Zum Herauslösen aus dem Ionen-Verband (Ionen-Gitter) muss die Gitter-Energie (E_G) überwunden werden. Sie beschreibt die bindende Kraft zwischen den Ionen. Sie wird frei, wenn sich die freien Ionen zu einem Gitter vereinen.



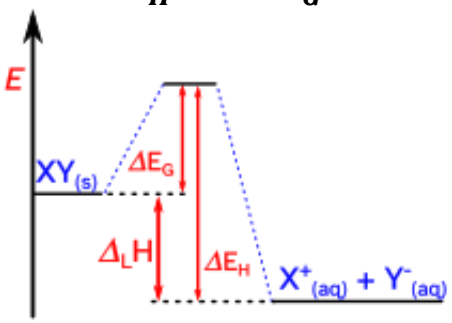
Ob die Auflösung exotherm oder endotherm abläuft, wird durch die Differenz von Gitter- und Hydratisierungs-Energie beschrieben:

$$\Delta_L H = \Delta E_H - \Delta E_G$$

Bei der Hydratisierungs-Energie muss die Hydratisierung aller Ionen beachtet werden. Für eine Ionen-Substanz ergibt sich die gesamte Hydratisierungs-Energie aus:

$$\Delta E_H = \Delta E_H[Kationen] + \Delta E_H[Anionen]$$

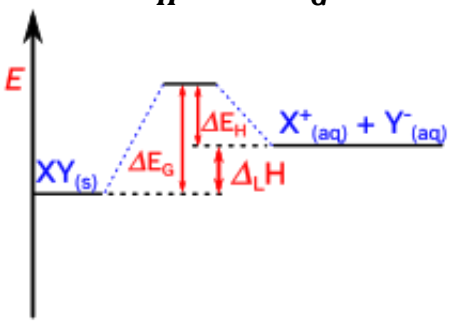
$$\Delta \boldsymbol{E_H} > \Delta \boldsymbol{E_G}$$



Für die Gitter-Energie gibt einen durch beide Ionen bestimmten gemeinsamen Wert.
Dieser wird z.B. durch den Ionen-Radius und die Ladungs-Größe bestimmt.
Ist die Hydratisierungs-Energie größer als die Gitter-Energie, dann ist der Löse-Vorgang exotherm. Beim Lösen wird Wärme frei.
Beispiele für solche Salze sind Calciumchlorid (Wasser-frei) und Natriumcarbonat.
Andere Stoffe, die sich exotherm lösen sind z.B. Natriumhydroxid, Calciumchlorid und Magnesiumchlorid.

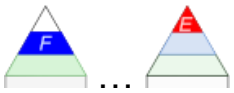
Selten ist die Hydratisierungs-Energie ungefähr genausogroß, wie die die Gitter-Energie. Hier ist praktisch keine Wärmetönung zu beobachten. Natriumchlorid gehört zu diesen Salzen.

$$\Delta \boldsymbol{E_H} < \Delta \boldsymbol{E_G}$$



Ist dagegen die Hydratisierungs-Energie kleiner als die Gitter-Energie, dann wird weitere Energie für das Lösen gebraucht. Diese kommt aus dem Lösungs-Mittel und wird diesem in Form von Wärme entzogen. Die Lösung kühlt sich ab. Der Löse-Vorgang ist also endotherm.
Salze, die sich endotherm lösen sind z.B.: Calciumchlorid-Hexahydrat, Ammoniumnitrat, Ammoniumchlorid, Kaliumchlorid, Kaliumcarbonat.
Harnstoff gehört zu den endotherm löslichen Stoffen.
Bei manchen Salzen ist die Hydratisierungs-Energie deutlich kleiner als die Gitter-Energie – also $\Delta E_H \ll \Delta E_G$.
Diese Salze sind dann schwerer oder schwer-löslich.
Der Begriff Schwer-Löslichkeit suggeriert also etwas falsch, dass das Wasser weniger Ionen (Stoff) aufnehmen kann. Es ist vielmehr die "Unwilligkeit" des Stoffes seine festen Bindung aufbrechen zu lassen.
Bei der Löslichkeit spielt die "Aufnahme-Fähigkeit" des Lösungsmittels aber auch eine Rolle. So passen die umlagernden Wasser-Moleküle in der einen Hydrat-Hülle sterisch besser

zueinander, als bei einem anderen Ion. Solche Hydrat-Hüllen sind dann unbeständiger. Betrachtet man annähernd gleich große und gleich geladene Ionen, dann gilt: Je stabiler eine Hydrat-Hülle ist, umso besser ist das Ion löslich / hydratisierbar.



Interessant werden die Werte der Hydratisierungs- bzw. Gitter-Energien, wenn man sie in Beziehung zu Ionen-Radius und Ladungs-Größe betrachtet.
Letztendlich basieren die Hydratisierungs-Energien im Wesentlichen auf den Bau-Eigenschaften Ionen-Radius und Ladungs-Größe. So lässt sich erkennen, dass je größer die Ladung ist, umso kleiner sind im Allgemeinen die Ionen. Desweiteren sind kleine Ionen wieder durch größere Hydratisierungs-Energien gekennzeichnet.
In den nachfolgenden Tabellen sind die Ionen immer nach den Hydratisierungs-Energien geordnet.
Dann kann man gut Tendenzen anderer – makroskopischer – Eigenschaften ableiten.

Kation	Wertigkeit	Radius [pm]	Hydratisierungs-Energie [kJ/mol]
Al^{3+}	3	68	-4600
Fe^{3+}	3	55 / 65	-4485
Be^{2+}	2	59	-2500
Zn^{2+}	2	74	-2054
Fe^{2+}	2	61 / 78	-1958
Mg^{2+}	2	86	-1910
Hg^{2+}	2	102	-1820
Cd^{2+}	2	95	-1791
Ca^{2+}	2	114	-1580
Sr^{2+}	2	132	-1430
Ba^{2+}	2	135	-1290
H_3O^+	1		-1085
Li^+	1	90	-510
Ag^+	1	115	-468
Na^+	1	116	-400
K^+	1	152	-325
Rb^+	1	166	-300
NH_4^+	1	143	-293
Cs^+	1	167	-270
Cu^+	1	77	
Au^+	1	137	

Anion	Wertigkeit	Radius [pm]	Hydratisierungs-Energie [kJ/mol]
F^-	1	119	-510
Cl^-	1	167	-380
OH^-	1		-365
CN^-	1		-349
Br^-	1	182	-340
I^-	1	206	-300
NO_3^-	1		-256
O^{2-}	2	126	
S^{2-}	2	170	
H^-	1	154	

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

In der folgenden Tabelle sind sowohl die Anionen, als auch die Kationen nach der Hydratisierungs-Energie geordnet. Da werden die Tendenzen der Gitter-Energie noch deutlicher.

Gitter-Energien von Ionen-Verbindungen [kJ/mol] (bei 25 °C)

	Anion	O^{2-}	S^{2-}		F^-	Cl^-	OH^-	Br^-	I^-	NO_3^-
Kation	ΔE_H				-510	-380	-365	-340	-300	-256
Al^{3+}	-4600	15110								
Be^{2+}	-2500									
Mg^{2+}	-1910	3933	3255		2883	2489		2514	2314	
Ca^{2+}	-1580	3523	3021		2582	2197		2125	2038	
Sr^{2+}	-1430	3210	2874		2427	2109		2046	1954	
Ba^{2+}	-1290	3125	2745		2289	1958		1937	1841	
Li^+	-510				1029	849		804	753	
Na^+	-400				915	781	719	743	699	
K^+	-325				813	710		679	643	
Rb^+	-300				779	685		656	624	
Cs^+	-270									
NH_4^+						684				

Regeln zur Löslichkeit von Salzen

[Löslichkeit L<0,01 mol/l wird als schwerlöslich eingestuft]

- Nitrate sind immer gut löslich
- alle Alkali-Metall-Salze sind in Wasser löslich
- alle Ammonium-Salze sind in Wasser löslich
- alle Acetate sind löslich
- Chloride, Bromide und Iodide sind in Wasser löslich (Ausnahmen: Chloride mit Ag^+, Hg^{2+} und Pb^{2+})
- Sulfate sind in Wasser löslich (Ausnahmen: Sulfate mit Sr^{2+}, Ba^{2+}, Hg^{2+}, Ca^{2+} und Pb^{2+})
- Sulfide sind in Wasser schwerlöslich (Ausnahmen: Sulfide mit NH_4^+, Alkali-Ionen, Ca^{2+}, Sr^{2+} und Ba^{2+})
- Carbonate sind in Wasser schwerlöslich (Ausnahmen: Carbonate mit NH_4^+, Alkali-Ionen, Ca^{2+}, Sr^{2+} und Ba^{2+})
- Hydroxide sind in Wasser schwerlöslich (Ausnahmen: Hydroxide mit NH_4^+, Alkali-Ionen, Ca^{2+}, Sr^{2+} und Ba^{2+})
- sind bei der Mischung von Salz-Lösungen neue Kombinationen schwerlöslicher Salze möglich, dann fallen diese aus

pK_L von Ionen-Verbindungen (bei 25 °C)

	Anion	O^{2-}	S^{2-}		F^-	Cl^-	OH^-	Br^-	I^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}
Kation	ΔE_H				-510	-380	-365	-340	-300	-256			
Al^{3+}	-4600						33,0						
Fe^{3+}	-4485						38,8						
Be^{2+}	-2500												
Zn^{2+}	-2054		24,7				16,5					10,2	
Fe^{2+}	-1958		17,3				15,1						
Mg^{2+}	-1910						11,0						
Hg^{2+}	-1820		52,4										
Ca^{2+}	-1580				10,4		5,4				4,7	8,3	
Sr^{2+}	-1430												
Ba^{2+}	-1290				5,8		2,3				10,0	8,3	37,2
Li^+	-510												
Ag^+	-468		50,1			9,7		12,3	16,1				
Na^+	-400												
K^+	-325												
Rb^+	-300												
Cs^+	-270												
Pb^{2+}			28,0			4,7	15,2		8,1		7,7	13,1	
Cu^{2+}			35,2				19,3						
Mn^{2+}							12,7						

Schmelz-Temperaturen von Ionen-Verbindungen [°C] (bei 25 °C)

	An-ion	O^{2-}	S^{2-}		F^-	Cl^-	OH^-	Br^-	I^-	NO_3^-		PO_4^{3-}
Ka-tion	ΔE_H				-510	-380	-365	-340	-300	-256		
Al^{3+}	-4600											
Be^{2+}	-2500	2530										
Zn^{2+}					872	275						
Fe^{2+}			1193									
Mg^{2+}	-1910	2800				708						
Ca^{2+}	-1580	2600			1423							1670
Sr^{2+}	-1430	2430										
Ba^{2+}	-1290	1920										
Li^+	-510				870	613		550	460			
Na^+	-400				992	800		747	650			
K^+	-325				855	770		730	686			
Rb^+	-300				775	720		690	647			
Cs^+	-270				683	645		636	626			

Bestimmung des Löslichkeits-Produkt's von Bariumhydroxid

Grundlagen / Prinzipien:

Materialien / Geräte:
Becherglas oder ERLENMEYER-Kolben 100 ml; Bürette; Pipette 10 ml; Leitfähigkeits-Prüfer oder AMPERE-Meter, Spannungs-Quelle (5 V), 3 Experimentier-Kabel und 2 Edelstahl-Elektroden
demineralisertes Wasser (120 ml); gesättigte Bariumhydroxid-Lösung (15 ml); Salzsäure 0,5M (20 ml)

Hinweise:
Experiment lässt sich gut mittels Graphik-Taschenrechner verfolgen und auswerten

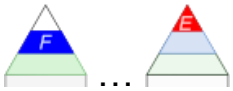
Vorbereitung:

Durchführung / Ablauf:
- 100 ml demin. Wasser und 10 ml der ges. Bariumhydroxid-Lösung in das Becherglas geben
- ev. Elektroden eintauchen (ohne, dass sie sich berühren) und einen Stromkreis mit AMPERE-Meter aufbauen
- Leitfähigkeit bzw. Stromstärke messen
- 15 x jeweils 1 ml Salzsäure dazugeben und gut vermischen und die Leitfähigkeit bzw. Stromstärke messen

Aufgaben:

1. *Von einer gesättigten Blei(II)-chlorid-Lösung werden 120 ml abgefiltert und dann vorsichtig eingedampft. Der Bodensatz aus der eingedampften Lösung hat eine Masse von 0,57 g. Berechnen Sie das Löslichkeits-Produkt's des Blei(II)-chlorid's!*
2. *In einem Liter gesättigter Blei(II)-iodid-Lösung wurde der Iodid-Gehalt mit 2 mmol bestimmt. Berechnen Sie das Löslichkeits-Produkt's des Blei(II)-iodid's und den pK_L-Wert!*
3. *Berechnen Sie die Masse an gelöstem Blei in 350 ml einer gesättigten Blei(II)-sulfat-Lösung!*

Argentometrie



quantitative Erfassung von Chlorid-, Bromid- oder Iodid-Ionen

z.B.: $Cl^- + Ag^+ + NO_3^-$  $AgCl\downarrow + NO_3^-$

Titrations-Beispiel: 100 ml einer Natriumchlorid-Lösung (gesuchte / zu prüfende Konzentration an Chlorid-Ionen ($c[Cl^-] = 0{,}01$ M))

bekannt: $K_L[AgCl] = 1{,}0*10^{-10}$ M²

zugegegeb. Maß-Lsg. 1 M	**zugesetzte Menge Ag^+-Ionen**	**Gleichgew.-Konzentration der Ag^+-Ionen (in Probe)**	**resultierende Gl.-Gew.-Konz. Cl^--Ionen**	**Titrations-Grad**	
V_{Tit} in ml	**n in mmol**	**$c[Ag^+]$ in M**	**$c[Cl^-]$ in M**	**τ in %**	
0,00	0,00	0	$1{,}0 * 10^{-2}$	0	
0,50	0,50			50	
0,90	0,90	$1{,}0 * 10^{-7}$	$1{,}0 * 10^{-3}$	90	
0,95	0,95			95	
0,99	0,99	$1{,}0 * 10^{-6}$	$1{,}0 * 10^{-4}$	99	
1,00	1,00	$1{,}0 * 10^{-5}$	$1{,}0 * 10^{-5}$	100	**Äquivalenz-Pkt.**
1,01	1,01	$1{,}0 * 10^{-4}$	$1{,}0 * 10^{-6}$	101	
1,05	1,05			105	
1,10	1,10	$1{,}0 * 10^{-3}$	$1{,}0 * 10^{-7}$	110	
1,50	1,50			150	
2,00	2,00	$1{,}0 * 10^{-2}$	$1{,}0 * 10^{-8}$	200	

M … molar, entspricht mol/l

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Aufgaben:

1. *Ermitteln Sie das Löslichkeits-Produkt und den zugehörigen pK_L-Wert für Silberiodid! (Die Reihenfolge der Ermittlung ist freigestellt!)*
2. *Berechnen Sie die Konzentration der Barium- und der Fluorid-Ionen in einer gesättigten Bariumfluorid-Lösung!*
3. *Wie groß ist das Löslichkeits-Produkt und der zugehörige pK_L-Wert für eine gesättigte Silberphosphat-Lösung mit einer Konzentration von 0,0065 mol/l?*
4. *Erstellen Sie für die folgenden Salze (in der Reihenfolge) ein passendes Keil-Diagramm (wie oben), für die Größen pK_L, L und K_L!*

   Calciumsulfat, AgBr, Cupferhydroxid, Cupfer(II)-sulfid pK_L [$Cu(OH)_2$] = 19,3

5. *Übernehmen Sie die Tabelle und kennzeichnen Sie sich die vorgegebenen Tabellen-Einträge mit einer Farbe! Berechnen und ermitteln Sie die fehlenden Tabellen-Inhalte!*

Name	Formel	K_L	pK_L	c [Kation(en)]	c [Anion(en)]
Calciumsulfat					
	CaF_2		10,4		
	ZnS			$4.467*10^{-13}$	
	$PbCrO_4$	$1,99*10^{-14}$			
Silber(I)-sulfid					$8,9125*10^{-26}$
Eisen(III)-hydroxid					
			28		

6. *In einem 5-Liter-Behälter befindet sich eine gesättigte Lösung von Silberchlorid. Nach und nach sind aus dem Behälter 3 l Wasser verdunstet.*
   a) *Berechnen Sie die Konzentrationen der Lösungen vor und nach dem Verdunsten!*
   b) *Welche Masse an Silberchlorid ist insgesamt ausgefallen?*
   c) *Wieviel Silber könnte man daraus zurückgewinnen?*
7. *Ein Niederschlag von 600 mg Silberchlorid wird mit 4 l destilliertem Wasser gewaschen, um Verunreinigungen zu entfernen. Berechnen Sie die Masse an Silberchlorid, die im Waschwasser gelöst wird! Bestimmen Sie den prozentualen Verlust an Silberchlorid durch das Waschen! (Die Verunreinigungen vernachlässigen wir!)*
8. *Für die schwerlöslichen Hydroxide von Aluminium und Barium wurden die Sättigungs-Konzentrationen $2,5 * 10^{9}$ und 0,11 mol/l ermittelt. Berechnen Sie die Löslichkeits-Produkte und die Löslichkeits-Exponenten für die beiden Stoffe!*
9. *Um das Löslichkeits-Produkt von Magnesiumhydroxid zu bestimmen stellt man sich eine gesättigte Lösung (in demineralisiertem Wasser) her und misst den pH-Wert. Berechnen Sie aus einem gemessenen pH-Wert von 10,2 das Löslichkeits-Produkt und vergleichen Sie den praktisch ermittelten Wert mit dem Tabellen-Wert von $8,9*10^{-12}$ mol^3/l^3! Welcher pH-Wert müsste idealerweise gemessen werden?*

1x. Rohsalz aus Kalisalz-Lagerstätten enthält u.a. die Minerale Halit und Sylvin. Halit ist der Mineral-Name für Natriumchlorid, dass auch Steinsalz genannt wird. Sylvin ist chemisch gesehen Kaliumchlorid. Das Kaliumchlorid wird für die Düngemittel-Produktion verwendet. Das Steinsalz wird zu Kochsalz aufbereitet und dann verkauft.

Im Rohsalz sind Halit und Sylvin meist sehr stark gemischt. Gebraucht werden die reinen Salze. Beide Salze sind farblos, geruchlos und relativ gut in Wasser löslich. Die Steinsalz-Lösung schmeckt typisch salzig, die KCl-Lösung ebenfalls salzig mit einem bitteren Nachgeschmack. Die Temperatur-Abhängigkeit der Löslichkeiten unterscheidet sich aber stark (siehe Tabelle).

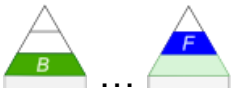
Temp. [°C]	Löslichkeit in 100 g Wasser	
	NaCl [g]	KCl [g]
0	35,57	28,10
5		29,60
10	35,68	31,3
15		32,85
20	35,85	34,37
25		35,98
30	36,08	37,30
40	36,36	40,20
50	36,70	43,00
60	37,09	45,56
70	37,54	
75		49,60
80	38,05	50,60
100	39,22	56,00
120		60,40

a) Stellen Sie die Temperatur-Abhängigkeit der Löslichkeits-Werte für beide Salze in einem geeigneten Diagramm dar!

b) Berechnen Sie für beide Salze die Löslichkeits-Produkte für die Temperatur von 10, 20 und 80 °C! Machen Sie Aussagen zur Temperatur-Abhängigkeit der Löslichkeits-Produkte und erklären Sie die Tendenzen!

c) Überlegen Sie sich ein Verfahren, mit dem Sie große Mengen Halit und Sylvin trennen können! (Verunreinigen können Sie ignorieren!)

Störung des Löslichkeits-Gleichgewichts



Temperatur-Abhängigkeit

Die meisten Salze lösen sich bei höheren Temperaturen besser in Wasser. Es gibt aber auch Ausnahmen. So beobachtet man bei Natriumchlorid eine eher konstante Löslichkeit bei verschiedenen Wasser-Temperaturen.

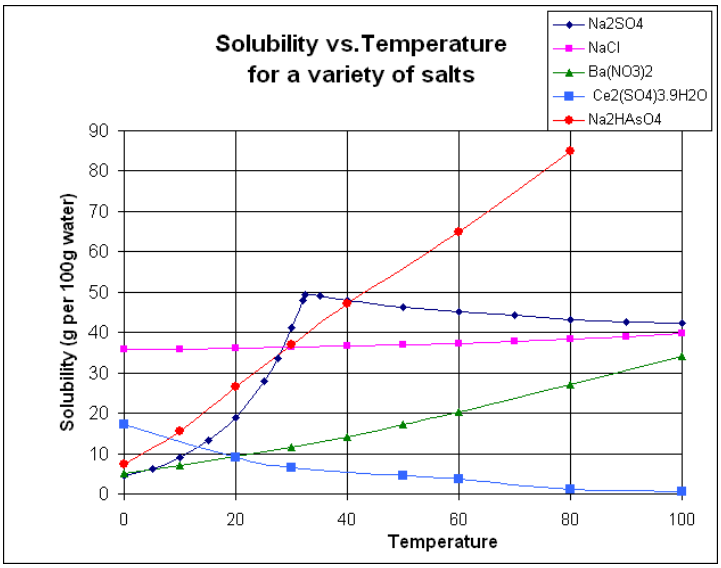
Cer(III)-sulfat löst sich am Besten in kaltem Wasser. bis ungefähr 20 °C sinkt die Löslichkeit, um dann relativ konstant zu bleiben.

Ein völlig abnormes Lösungs-Verhalten zeigt Natriumsulfat. Bis ungefähr 30 °C steigt die Löslichkeit expotentiell an, um danach langsam zu fallen.

Entscheidend ist, ob der Löse-Vorgang exotherm oder endotherm abläuft. Nach dem Prinzip von LE CHATELIER werden diese Vorgänge unterschiedlich beeinflusst.

Geht man von den meisten Salzen aus, dann kann man einer bei 25 °C (Standard-Temperatur) gesättigten Lösung nach einer Temperatur-Erhöhung weiteres Salz hinzufügen. Es kann eben mehr Salz gelöst werden.

Wird nun so eine gesättigte Lösung abgekühlt, dann fällt das zuviel gelöste Salz wieder aus.



Löslichkeit ausgewählter Salz bei verschiedenen Temperaturen
Q: de.wikipedia.org (Walkerma)

Es kann aber auch sein, dass die Kristallisation nicht gleich einsetzt. Vor allem, wenn Kristallisations-Keime fehlen, verbleibt das überschüssig gelöste Salz in der Lösung. Diese ist nun übersättigt. Die Zugabe eines einzigen Kristallisations-Keims reicht dann aus, um das Ausfällen zu starten. Man erhält die klassische gesättigte Lösung mit Bodensatz. Meist sind aber schon in der übersättigten Lösung genug Verunreinigungen oder am Gefäß kleinste Unregelmäßigkeiten, die ausreichen, um eine Kristallisation auszulösen.

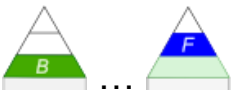
Das Temperatur-Verhalten von Salzen kann man zum **Umkristallisieren** bzw. **Reinigen** ausnutzen.
Enthält eine Lösung z.B. einige Verunreinigungen, dann kann man sich zuerst einmal durch Verdunsten lassen oder Abdampfen (des Lösungsmittels) eine gesättigte Lösung herstellen.
Lässt man diese nun abkühlen, fällt das überschüssig gelöste Salz in sehr reiner Form aus. Die Verunreinigungen verbleiben in der Lösung. Diese immer noch verunreinigte Lösung kann man nun für weitere Reinigungs-Zyklen mittels Umkristallisation nutzen. Irgendwann wird die Konzentration der Verunreinigungen aber zu groß. Die Arbeits-Lösung muss dann ausgetauscht oder die Verunreinigungen mit anderen Verfahren (z.B. Fällungen) regeneriert werden.
In der chemischen Industrie (Düngemittel-Produktion) nutzt man dieses Verfahren z.B., um die Konzentration des gewünschten Kaliumchlorid's in einer Roh-Lösung zu erhöhen. Die Roh-Lösung (Sole) enthält meist noch recht viel - unerwünschtes - Natriumchlorid.

Aufgaben:

1. *Informieren Sie sich über / Recherchieren Sie das Lösungs-Verhalten von Kalium- und Natriumchlorid bei unterschiedlichen Temperaturen! Erstellen Sie ein grobes Diagramm!*
2. *Überlegen Sie sich ein Verfahren, mit dem Sie eine Roh-Lösung mit gleichviel gelöstem Natrium- und Kaliumchlorid weitgehend in die Bestandteile zerlegen können! Am Ende soll kristallines Salz vorliegen.*
3.

Wenn der Lösungs-Vorgang eines Salzes exotherm abläuft, dann sinkt die Löslichkeit dieses Salzes bei Temperatur-Zufuhr.
Ist der Lösungs-Vorgang endotherm, dann steigt die Löslichkeit des Salzes bei Temperatur-Erhöhung.

Zusätze gleicher / gemeinsamer Ionen



Mischt man die gesättigten Lösungen von Magnesiumsulfat und Calciumsulfat, dann entsteht schlagartig ein Niederschlag aus Calciumsulfat. Magnesiumsulfat ist relativ gut löslich in Wasser. In der Lösung kommen sehr viele Sulfat-Ionen (und Magnesium-Ionen) vor.

$$MgSO_4 \rightleftharpoons Mg^{2+} + SO_4^{2-}$$

Das Löslichkeits-Produkt K_L ist mit 6,21 $(mol/l)^2$ recht groß. Die Sättigungs-Konzentration für die Sulfat-Ionen liegt also bei 2,492 mol/l. Das Gleichgewicht ist somit eher auf der Seite der dissoziierten Ionen.
Calciumsulfat gehört eher zu den schwer löslichen Salzen. In seiner gesättigten Lösung sind die Sulfat-Ionen eher rar. Das Löslichkeits-Produkt K_L wird mit 4,9 $(mol/l)^2$ angegeben. Die Konzentration der Sulfat-Ionen ist nur 0,007 mol/l groß. Hier müssen wir die Lage des Gleichgewichts also eher auf der Seite des undissoziierten Salzes suchen.

$$CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$

Beim Mischen der beiden Sulfat-Lösungen entsteht eine Misch-Konzentration bezüglich der Sulfat-Ionen. Um diese zu berechnen, brauchen wir auch die Volumen der beiden Lösungen:
(unter der Annahme, dass sich die Volumen hier näherungsweise addieren)

$$c\,[SO_4^{2-}] = \frac{n\,[SO_4^{2-}]_{MgSO_4} + n\,[SO_4^{2-}]_{CaSO_4}}{V\,[MgSO_4] + V[CaSO_4]}$$

Die einzelnen Stoffmengen lassen sich wiederum aus den bekannten Sättigungs-Konzentrationen und den Lösungs-Volumen berechnen:
Letztendlich erhalten wir – wie erwartet – einen mittleren Konzentrationswert. Wichtig ist für uns, dass dieser deutlich höher ist als die Gleichgewichts-Konzentration des Sulfat's für das schwerer lösliche Salz. Somit kommt es zu einer Neueinstellung des chemischen Gleichgewichts.

Die veränderte Konzentration wirkt sich auf das Lösungs-Gleichgewicht des Calciumsulfat's aus. Es kommt zur Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung undissoziierten Calciumsulfat's. Dieses fällt nun aus.
Mehr Ionen der einen Art (hier: Sulfat) bedeutet im Löslichkeits-Produkt eine Verkleinerung des anderen Ion's (hier: Calcium). Die Differenz an Ionen muss in undissoziiertes Salz übergehen und dann ausfallen. In der analytischen Labor-Praxis kann man nun z.B. den Niederschlag abfiltrieren und nach dem Trocknen auswiegen und so wieder Rückschlüsse auf die enthaltenen Stoffmengen erhalten. Besonders bei sehr schwer löslichen Salzen ist diese Methode sehr genau.
Werden - wie oben - Gleichgewichte mit zusätzlichen Ionen beeinflusst, die schon in der Lösung vorhanden sind, dann sprechen wir von gleich-ionigen Zusätzen. Bei schwerlöslichen Salzen bewirken solche **gleich-ionigen Zusätze** eine **Löslichkeits-Verminderung**.
Da das Ionen-Produkt eines Salzes immer (bei ansonsten gleichen Bedingungen) konstant ist, ist z.B. die Verdopplung der Ionen-Konzentration des einen Ion's immer mit der Halbierung der Konzentration des anderen Ion's verbunden. Der andere Teil muss ausfallen.
Für ein klassisches Beispiel mit Kaliumperchlorat sieht das z.B. so aus:

$$KClO_4(s) \rightleftharpoons K^+(aq) + ClO_4^-(aq)$$

Das Löslichkeits-Produkt berechnet sich über:

$$K_L[KClO_4] = c[K^+] \cdot c[ClO_4^-] \qquad \text{oder mit der Löslichkeit } l\text{:} \quad K_L[KClO_4] = c[K^+] \cdot l\,[KClO_4]$$

Bestimmen wir zum späteren Vergleich die Löslichkeit in reinem Wasser:

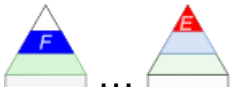
$$l[KClO_4] = \sqrt{\frac{0{,}01\frac{mol^2}{l^2}}{1^1 \cdot 1^1}}$$

Wird jetzt eine bekannte Lösung Kaliumchlorid zugesetzt, dann ergibt sich eine neue (Gesamt-)Konzentration der Kalium-Ionen für die gebildete Mischung. Es kommt zur Aufsummierung der Konzentrationen beider Lösungen ($KClO_4$ und KCl) I.A. kann die Konzentration des schwerlöslichen Salzes (hier KClO4) vernachlässig werden, weil sie um Zehner-Potenzen kleiner ist. Man kann also praktisch mit der Konzentration der Kalium-Ionen aus der zugesetzten (gut-löslichen) Kaliumchlorid-Lösung weiterrechnen. Somit können wir eine neue Löslichkeit für das schwerlösliche Kaliumperchlorat in der Misch-Lösung berechnen:

$$l[KClO_4] = \frac{K_L[KClO_4]}{c[K^+]} \qquad \text{bzw. bei obiger Vereinfachung:} \qquad l[KClO_4] = \frac{K_L[KClO_4]}{c[KCl]}$$

Vergleicht man die Löslichkeit im reinen Wasser mit der im Gemisch (mit gleich-ionigen Zusatz), dann ergeben sich deutlich schlechte Löslichkeiten. Das korrespondiert mit unseren Beobachtungen, dass beim gleich-ionigen Zusatz neuer Niederschlag gebildet wird. Mit anderen Worten wir verzeichnen eine Löslichkeits-Erniedrigung.

Zusatz von Säuren zu Lösungen schwerlöslicher Salze



Hier greifen wir jetzt etwas vor. Säuren mit ihren Gleichgewichten sind erst im nachfolgenden Abschnitt das Thema (→ 5.4.1. Säure-Base-Reaktionen).
Betrachten wir z.B. die Fällungs-Reaktion einer Calciumchlorid-Lösung mit einer Natriumfluorid-Lösung:

$$Ca^{2+} + 2\,Cl^- + 2\,Na^+ + 2\,F^- \rightleftharpoons CaF_2\downarrow + 2\,Na^+ + 2\,Cl^-$$

Das schwer-lösliche Calciumfluorid steht dabei im folgenden Gleichgewicht:

$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2\,F^-$$

Gibt man nun Salzsäure (Chlorwasserstoff-Säure) dazu, dann können auch die dissoziierten Wassertoff-(bzw. Oxonium-)Ionen

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^- \qquad \text{bzw.:} \quad HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

mit den Fluorid-Ionen reagieren.

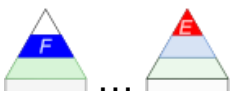
$$H^+ + F^- \rightleftharpoons HF \qquad \text{bzw.:} \quad H_3O^+ + F^- \rightleftharpoons H_2O + HF$$

Dabei liegt das Gleichgewicht (wegen $pK_S = 3{,}14$ (s.a. → 5.4.1.1.8. die Stärke von Säuren und Basen)) auf der Seite des undissozierten Fluorwasserstoff's. Die Konzentration des freien Fluorid's wird dadurch abgesenkt, was wiederum die Nachbildung aus dem niedergeschlagenen Calciumfluorid induziert. Der Niederschlag kann sich so also auflösen.

Aufgaben:

1. *Stellen Sie Gleichungen und Formeln für den Fall auf, dass zu einer Kaliumchlorat-Lösung zusätzlich Perchlorat-Ionen zugegeben werden!*
2. *Berechnen Sie die Veränderung der Löslichkeit bei Zugabe einer 1 M Kaliumchlorid sowie einer 0,5 M Perchlorat-Lösung!*
3. *Kann man durch wiederholte Zugabe einer Kaliumchlorid-Lösung auch wiederholt neue Niederschläge beobachten? Begründen Sie Ihre Meinung!*
4. *Berechnen Sie die Löslichkeit von Bariumsulfat in reinem Wasser und in einer 0,2 M Schwefelsäure!*
5. *Eine reichlich große Probe aus Eisen(II)-sulfid wird zuerst mit 100 ml reinem Wasser und dann mit 100 ml einer 1 M Natriumsulfid-Lösung gewaschen. Berechnen Sie die jeweiligen Wasch-Verluste in mg und µg!*
6. *Überlegen Sie sich, wie sich die Wasch-Verluste verändern, wenn die Reihenfolge der Wasch-Lösungen (von Aufg. 5) getauscht wird! Berechnen Sie dann die Wasch-Verluste genau und vergleichen Sie diese mit denen von Aufg. 5!*

Zusätze neuer Ionen

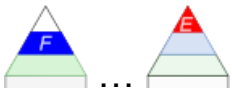


Setzt man zu einer gesättigten Lösung eines Salzes anders-artige Ionen zu, dann kann es nun zu neuartigen Fällungs-Reaktionen zwischen den ursprünglichen und den zugesetzten Ionen kommen.
Für die gelösten Ionen gibt es natürlich kein neu oder alt, ursprünglich oder zusätzlich in der Lösung. Sie interagieren mit den anderen gelösten Ionen. Wenn dabei schwerlösliche Verbindungen entstehen, dann fallen diese eben aus.

 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

Da die Fremd-Ionen aber auch die Hydrat-Hüllen der schwer-löslichen Ionen beeinflussen können, beobachtet man auch nicht selten eine Erhöhung der Löslichkeit des schwer-löslichen Salzes.

selektives Ausfällen von Ionen



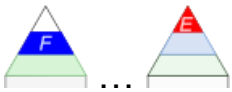
Häufig möchte man bestimmte Ionen aus Lösungen entfernen. Z.B. möchte man Ionen mit ähnlichen Niederschlägen ((fast) gleiche Färbung) in Nachweisen (→ anorganischer Trennungsgang (→ 5.5.3. Trennungs-Gänge)) trotzdem eindeutig ermitteln.
In der Abwasser-Reinigung von z.B. Chemie-Betrieben man z.B. wertvolle Stoffe (Salze von Edelmetallen) oder Stoffe, die wegen ihrer Giftigkeit nicht in die Natur zurückgelangen dürfen, zurückgewinnen / entfernen.
Jedes Mal wird die abgestufte Löslichkeit von Salzen / Stoffen genutzt. Wir verwenden also das gerade besprochene Zusetzen von fremden Ionen zu einer Lösung (→ Zusätze neuer Ionen).
Betrachten wir z.B. ein Gemisch aus gut löslichen Cupfer- und Silber-Salzen. Das könnten z.B. $Cu(NO_3)_2$ und $AGNO_3$ sein.
Setzt man dieser Lösung Chlorid-Ionen - z.B. als Salzsäure - zu, dann kommt es zuerst einmal zur Ausfällung von weißem Silberchlorid.

$$\underset{\text{farblos}}{Ag^+} + \underset{\text{farblos}}{Cl^-} \longrightarrow \underset{\text{weiß}}{AgCl\downarrow}$$

Cupferchlorid - was sich ja auch bilden könnte - ist selbst gut löslich - fällt also nicht aus.
In der Lösung verbleiben somit die Cu^{2+}-Ionen, die Nitrat-Ionen sowie die überschüssigen Wasserstoff-Ionen aus der Säure. Diese Lösung könnte man durch Filtrieren vom Silberchlorid befreien. Will man noch die Cupfer-Ionen ausfällen, dann gelingt das mit Sulfid-Ionen (S^{2-}; z.B. aus eingeleitetem Schwefelwasserstoff).

$$\underset{\text{hellblau}}{Cu^{2+}} + \underset{\text{farblos}}{S^{2-}} \longrightarrow \underset{\text{schwarz}}{CuS\downarrow}$$

fraktionierte Fällung



Sollen aus einer Lösung mit zwei auszufällenden Ionen, die mit dem gleichen komplementären Ion ausgefällt werden können, dann gelingt das schrittweise (fraktioniert) hintereinander, wenn sich die Löslichkeits-Exponenten um mehrere Zähler unterscheiden.
Betrachten wir das Beispiel einer Lösung mit Chlorid- und Sulfid-Ionen. Als Fällungs-Ion soll Blei(II)-Ionen (aus Bleinitrat) benutzt werden.

$$2\,Cl^- + Pb^{2+} \rightleftharpoons PbCl_2\downarrow$$

$$S^{2-} + Pb^{2+} \rightleftharpoons PbS\downarrow$$

Der Löslichkeits-Exponent von Bleisulfid ist 27,5 und der für Bleichlorid rund 4,7.
Gibt man zu der Chlorid-Sulfid-Lösung auch nur einen einzigen Tropfen Bleinitrat, dann bildet sich sofort sehr schwer-lösliches, schwarzes Bleisulfid. Die Fällung beginnt schon bei:

$$c[Pb^{2+}] = \frac{K_L\,[PbS]}{c\,[S^{2-}]}$$

Mit den nächsten Tropfen werden die restlichen Sulfid-Ionen ausgefällt. Von den zugesetzten Blei-Ionen sind in der Lösung kaum welche nachzuweisen. Steigert man die Menge an zugesetzten Blei-Ionen weiter, dann sind irgendwann alle Sulfid-Ionen ausgefällt. Jetzt steigt auch die Konzentration der Blei-Ionen in der Lösung. Irgendwann fällt nun auch weißes Bleichlorid aus, da dann dessen Löslichkeits-Produkt von $2{,}12*10^{-5}$ M^2 erreicht wird. Dessen Fällung beginnt bei:

$$c[Pb^{2+}] = \frac{K_L\,[PbCl_2]}{c\,[Cl^-]^2}$$

Die Blei-Ionen sind natürlich gemeinsam für die Chlorid- und Sulfid-Ionen in der Lösung verfügbar. damit gilt:

$$c[Pb^{2+}] = \frac{K_L\,[PbCl_2]}{c\,[Cl^-]^2} = \frac{K_L\,[PbS]}{c\,[S^{2-}]}$$

Hieraus lässt sich das Verhältnis der beiden vorgelegten Ionen berechnen, für die diese fraktionierte Fällung funktioniert:

$$\frac{c\,[S^{2-}]}{c\,[Cl^-]^2} = \frac{K_L\,[PbS]}{K_L\,[PbCl_2]} = \frac{3{,}4\cdot10^{-28}}{2{,}1\cdot10^{-5}} = 1{,}6\cdot10^{-23}$$

Das ist bei einem so großen / kleinen Verhältnis praktisch immer gegeben.
Auch Chlorid- und Iodid-Ionen lassen so fraktioniert ausfällen. Hier liegt das Trennungs-Verhältnis allerdings bei rund $1 * 10^{-6}$, was nicht immer gegeben sein muss.
Allgemein gilt, dass eine fraktionierte Fällung umso besser funktioniert, je größer die Differenz zwischen den Löslichkeits-Exponenten (oder auch den Löslichkeits-Produkten) ist.
Die fraktionierte Fällung wird auch beim anorganischen Kationen-Trennungsgang (→ 5.5.3. Trennungs-Gänge) ausgenutzt.

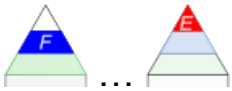
Zusätze von Komplex-Bildner

Eine trübe (weißliche) Silberchlorid-Lösung - z.B. aus einer frischen Fällung - kann mit konzentrierter Ammoniak-Lösung vollständig in Lösung gebracht werden:

$$\underset{\text{weiß}}{AgCl} + \underset{\text{farblos}}{NH_3} \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- \quad (\text{farblos})$$

Das Ammoniak umlagert dabei das Silber-Ion. Es entsteht ein sogenannter Komplex (→ 5.4.4. Komplex-Reaktionen). In diesem Fall der Diamminsilber-Komplex. Das Ammoniak wirkt als Lösungs-Vermittler. Ein Silber-Ion hängt praktisch zwischen den zwei Ammoniak-Molekülen. Die Komplex-Bindung als solche ist nicht sehr stark. Man kann sie gut mit Wasserstoff-Brücken-Bindungen vergleichen. Sehr häufig verändert sich bei Komplexbildungs-Reaktionen die Farbe der Lösung, da die lockeren Komplex-Bindungen sehr bewegliche Elektronen beinhalten, die nun andersartig mit dem Licht wechselwirken können.
Die Reaktion von Silberchlorid mit Ammoniak kann zum Unterscheiden von den anderen Silberhalogeniden Silberbromid und Silberiodid genutzt werden. Beide lösen sich nicht unter dem Einfluss von Ammoniak.

Amphoterie



Viele Metalloxide oder Metallhydroxide sind in Wasser schlecht löslich. Macht man die Lösung durch Zusatz von starker Säure oder Base sauer bzw. basisch, dann lösen sie sich auf.
Dies gelingt deshalb, weil die Metalloxide bzw. Metallhydroxide in Lösungen sowohl als Base oder Säure reagieren können. (weitere Informationen: → 5.4.1. Säure-Base-Reaktionen)
Da die genannten Stoffe sowohl mit Säure oder mit einer Base reagieren können, nennt man sie amphotere Stoffe.

Auflösung von schwerlöslichen Silberhalogeniden über Komplex-Bildungen

Löslichkeit von Silberhalogeniden

Materialien / Geräte:
Reagenzglas; Pipetten od. Pipetten-Fläschchen für die Lösungen; Kaliumchlorid (fest); demin. Wasser; Silbernitrat-Lösung; verdünnte Ammoniak-Lösung; Kaliumbromid-Lösung; Natrium-thiosulfat-Lösung; Kaliumiodid-Lösung

Durchführung / Ablauf:
- eine Spatelspitze Kaliumchlorid in 3 ml demin. Wasser auflösen
- Zugabe der folgenden Lösungen immer soviel, dass ein deutlicher Effekt eintritt (Niederschlag oder Auflösung); Reagenzglas schütteln; jeweils immer Beobachtungen notieren
  1. Silbernitrat
  2. verdünnte Ammoniak-Lösung
  3. Kaliumbromid
  4. Natriumthiosulfat
  5. Kaliumiodid

Bildungs-Reaktionen der Silberhalogenide:

$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow$; pK_L=9,7

$Ag^+ + Br^- \longrightarrow AgBr\downarrow$; pK_L=12,3

$Ag^+ + I^- \longrightarrow AgI\downarrow$; pK_L=16,1

	AgCl	AgBr	AgI
K_L	$2*10^{-10}$	$5*10^{-13}$	$8*10^{-17}$
pK_L	9,7	12,3	16,1

Komplex-Bildungen:

Auflösung des Silberchlorid's (mit verd. Ammoniak-Lösung)

$AgCl + 2\ NH_{3(aq)} \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$
Silberdiamino-Komplex

Auflösung des Silberbromid's (mit Natriumthiosulfat-Lösung)

$AgBr + 2\ S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} \longrightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Cl^-$
Thiosulfat-Ion — Silberdithiosulfato-Komplex

Silberiodid löst sich bei Zusatz von Thiosulfat-Lösung **nicht** auf

$AgI + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \not\longrightarrow$

Auflösung des Silberiodid's (mit Kaliumcyanid-Lösung) (kein Schul-Experiment)

$AgI + 2\ CN^- \longrightarrow \underset{\text{Silbercyanito-Komplex}}{[Ag(CN)_2]^-} + I^-$

Links:
https://lp.uni-goettingen.de/get/text/2011 (Versuch, Erklärung; Video's)

Strategie zur Bearbeitung von Aufgaben / Problemen rund um Löslichkeits-Gleichgewichte

1. Reaktions-Gleichung(en) aufstellen
1a. ev. Kennzeichnen, welche der Teilreaktionen (Hin- oder Zurück-) bevorteilt ist
2. Erfassen der gegebenen und gesuchten Größen / Werte (Achtung!:Auf ev. Bedingungen zu den Größen und Werten achten!)
2a. ev. vereinfachte Situations-Skizzen anfertigen
3. prüfen ob ein K_L oder pK_L gegeben oder im Tafelwerk verfügbar ist
4. Aufstellen des Löslichkeits-Produkt's K_L
5. WENN nur ein Wert in der Gleichung unbekannt ist, DANN nach diesem umstellen und den Wert berechnen; weiter bei 8.
6. WENN mehrere Werte unbekannt sind, DANN prüfen, ob Werte gleich oder zu ersetzen sind (z.B. stöchiometrisch bedingte Konzentrationen usw. usf.); weiter bei 8.
7. WENN keine Lösung über das Löslichkeits-Produkt möglich ist, DANN weitere Formeln / Gleichungen aus dem Tafelwerk probieren ODER Abwandlungen der Gleichungen in Betracht ziehen (sinngemäß weiter bei 5.)
8. Prüfen, ob Aufgabe / Problem gelöst ist, DANN ENDE, SONST weiter bei 5.

Aufgaben:

1. *Stellen Sie die Löslichkeits-Produkte für die folgenden Salze auf!*

a)	$NaBr$	b)	NH_4NO_3	c)	$AlCl_3$
d)	Na_2SO_3	e)	$KHSO_4$	f)	$Mg_3(PO4)_2$

2. *Berechnen Sie die Sättigungs-Konzentrationen aller Ionen für die folgenden Salze!*

a)	$CaCO_3$	b)	$AgCl$	c)	$CaCl_2$
d)	$AlCl_3$	e)	Na_2HPO_4	f)	$AgCl + AgI$

3. *Kesselstein ist eine der unangenehmen Ablagerungen z.B. in Wärmetauschern oder Wasserkochern! Einer der Stoffe, die hier beteiligt sind, ist Calciumcarbonat.*
   a) *Stellen Sie das Löslichkeits-Produkt für Calciumcarbonat auf!*
   b) *Berechnen Sie die Sättigungs-Konzentrationen für alle Ionen!*
   c) *Einer gesättigten Calciumcarbonat-Lösung wird eine gesättigte Lösung von Natriumcarbonat zugesetzt. Stellen Sie Vermutungen über den weiten Verlauf des Vorgangs auf! Begründen Sie diese!*
   d) *Einer gesättigten Calciumcarbonat-Lösung mit einem geringfügigen Niederschlag an Salz wird eine gesättigte Lösung aus Calciumchlorid zugesetzt. Stellen Sie Vermutungen über den weiten Verlauf des Vorgangs auf! Begründen Sie diese!*
   e) *Statt dem Calciumchlorid (von Aufgabe d)) wird nun Kaliumchlorid benutzt. Stellen Sie Vermutungen über den weiten Verlauf des Vorgangs auf! Begründen Sie diese!*
   f) *Berechnen Sie die Löslichkeit l aus dem Löslichkeits-Produkt!*
   (verschiedene Tabellenwerte: M = g/mol; $\rho_{(s)}$ = g/cm³; $\rho_{(ges.\ Lsg.)}$ = 1,0 g/cm³; $K_L = 4{,}7 * 10^{-9}$ (mol/l)²;
4. *Mit wieviel Liter Wasser muss man auffüllen, um 28 g Lithiumcarbonat gerade so auflösen zu können?*
5. *In einem 10-Liter-Behälter befinden sich 3,5 l einer Lösung aus Calciumsulfat mit einem Bodensatz von 3 g! Kann der Bodensatz durch das vollständige Auffüllen mit Wasser aufgelöst werden? Berechnen Sie genau!*
6. *In einem mit Calcium- und Eisen(II)-carbonat gesättigtem See findet man auch entsprechende Ablagerungen. Berechnen Sie das Stoffmengen-Verhältnis der Calcium- und der Eisen(II)-Ionen zueinander im See-Wasser!*

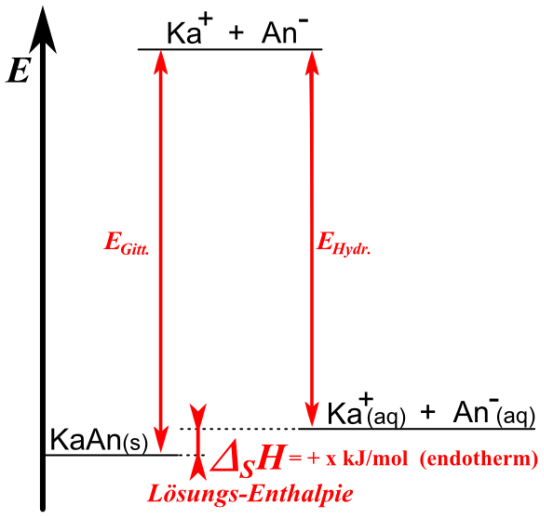
allgemeine Betrachtungen / Hinweise zur Löslichkeit von Salzen und Hydroxiden

Anionen-Salz-Gruppe	**PSE-Haupt-Gruppe**	**PSE-Periode**			
		2	**3**	**4**	**5**
Sulfate	**I**	Na_2SO_4	K_2SO_4	Rb_2SO_4	Cs_2SO_4
	II	$MgSO_4$	$CaSO_4$	$SrSO_4$	$BaSO_4$
Carbonate	**I**	Na_2CO_3	K_2CO_3	Rb_2CO_3	Cs_2CO_3
	II	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
Chlorate	**I**	$NaClO_4$	$KClO_4$	$RbClO_4$	$CsClO_4$
	II	$Mg(ClO_4)_2$	$Ca(ClO_4)_2$	$Sr(ClO_4)_2$	$Ba(ClO_4)_2$
Hydroxide	**I**	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
	II	$Mg(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$

mit zunehmender Ladung und auch mit abnehmender Ionen-Größe steigt der Betrag der Gitter-Energie und auch der Betrag der Hydratisierungs-Enthalpie

Kombination aus beiden Werten ist sehr komplex und bestimmt die Löslichkeit, innerhalb einer Reihe ist meist eine gleichgerichtete Veränderung zu beobachten

bei Salzen mit großen Anionen verändert sich die Gitter-Energie auch bei unterschiedlicher Kationen-Größe nur wenig



Löslichkeit sinkt i.A. mit steigender Ionen-Ladung (z.B. Erdalkali-Salze schlechter löslich als vergleichbare Alkali-Salze)

Kationen- **Salz-Gruppe**	**PSE-Haupt-Gruppe**	**PSE-Periode**			
		2	**3**	**4**	**5**
Silber	**VI** **Chalko-gene**	Ag_2O	Ag_2S		
	VII **Halogene**	AgF	AgCl	AgBr	AgI
Lithium	**VI** **Chalko-gene**	Li_2O	Li_2S		
	VII **Halogene**	LiF	LiCl	LiBr	LiI

große Kationen lassen sich besser deformieren und haben eine geringere Hydratisierungs-Energie

Versuch: Leitfähigkeits- und pH-Wert-Veränderung bei einer Fällung

Durchführung:

- *Versuch kann gut mit einem Daten-Logger / Meßwert-Erfassungs-System / geeignetem Taschenrechner aufgezeichnet werden*
- *Leitfähigkeit und pH-Wert müssen in getrennten Versuchen aufgezeichnet / ermittelt werden, da die Sensoren sich gegenseitig beeinflussen!*



- *30 ml gesättigte Calciumhydroxid-Lösung in ein hohes Becherglas oder einen ERLENMEYER-Kolben geben und Sensor eintauchen*
- *über ein Glas-Rohr / Trink-Halm Ausatem-Luft oder reinen Cohlendioxid einleiten*

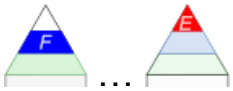
Löslichkeit ausgewählter Verbindungen

Substanz	Formel	Löslichkeitsprodukt K_L bei geg. Temp. [mol^x/l^x]	x für Einheit	pK_L
Aluminiumhydroxid	$Al(OH)_3$	$4{,}00*10^{-13}$ (15°C) $1{,}50*10^{-15}$ (18°C) **$3{,}70*10^{-15}$ (25°C)**	4	
Arsen(III)-sulfid	As_2S_3	$4{,}00*10^{-29}$ (18°C)	5	
Bariumcarbonat	$BaCO_3$	$7{,}00*10^{-9}$ (16°C) **$8{,}10*10^{-9}$ (25°C)**	2	
Bariumchromat	$BaCrO_4$	$1{,}60*10^{-10}$ (18°C) $2{,}40*10^{-10}$ (28°C)	2	
Bariumfluorid	BaF_2	$1{,}60*10^{-6}$ (10°C) $1{,}70*10^{-6}$ (18°C)	3	
Bariumoxalat	$BaC_2O_4 * 2H_2O$	$1{,}20*10^{-7}$ (18°C)	2	
Bariumsulfat	$BaSO_4$	$8{,}70*10^{-11}$ (18°C) **$1{,}08*10^{-10}$ (25°C)** $1{,}98*10^{-10}$ (50°C)	2	
Berylliumhydroxid	$Be(OH)_2$	$2{,}70*10^{-19}$ (25°C)	3	
Bismuthydroxid	$Bi(OH)_3$	$4{,}30*10^{-31}$ (18°C)	4	
Bismutoxidchlorid	BiOCl	$1{,}60*10^{-31}$ (25°C)	2	
Bismutsulfid	Bi_2S_3	$1{,}60*10^{-72}$ (18°C)	5	
Blei(II)-bromid	$PbBr_2$	$3{,}90*10^{-5}$ (25°C)	3	
Blei(II)-carbonat	$PbCO_3$	$3{,}30*10^{-14}$ (25°C)	2	
Blei(II)-chlorid	$PbCl_2$	$2{,}12*10^{-5}$ (25°C)	3	
Blei(II)-chromat	$PbCrO_4$	$1{,}77*10^{-14}$ (25°C)	2	
Blei(II)-fluorid	PbF_2	$2{,}70*10^{-8}$ (9°C) $3{,}20*10^{-8}$ (18°C)	3	
Blei(II)-iodid	PbI_2	$7{,}50*10^{-9}$ (15°C) **$1{,}40*10^{-9}$ (25°C)**	3	
Blei(II)-iodat	$Pb(IO_3)_2$	$5{,}30*10^{-14}$ (9,2°C) $1{,}20*10^{-13}$ (18°C) **$2{,}60*10^{-13}$ (25,8°C)**	3	
Bleioxalat	PbC_2O_4	$2{,}74*10^{-11}$ (18°C)	2	
Bleisulfat	$PbSO_4$	$1{,}06*10^{-8}$ (18°C)	2	
Bleisulfid	PbS	$3{,}40*10^{-28}$ (18°C)	2	
Cadmiumcarbonat	$CdCO_3$	$2{,}50*10^{-14}$ (25°C)	2	
Cadmiumoxalat	$CdC_2O_4 * 3H_2O$	$1{,}53*10^{-8}$ (18°C)	2	
Cadmiumsulfid	CdS	$3{,}60*10^{-29}$ (18°C)	2	
Calciumcarbonat	$CaCO_3$	$4{,}80*10^{-9}$ (25°C)	2	
Calciumfluorid	CaF_2	$3{,}40*10^{-11}$ (18°C) **$3{,}95*10^{-11}$ (26°C)**	3	
Calciumhydroxid	$Ca(OH)_2$	$5{,}47*10^{-6}$ (18°C)	3	
Calciumoxalat	$CaC_2O_4 * H_2O$	$1{,}78*10^{-9}$ (18°C) **$2{,}57*10^{-9}$ (25°C)**	2	
Calciumphosphat	$Ca_3(PO_4)_2$	$1{,}00*10^{-25}$ (25°C)	5	
Calciumsulfat	$CaSO_4$	$6{,}10*10^{-5}$ (10°C) **$2{,}45*10^{-5}$ (25°C)**	2	
Calciumtartrat	$CaC_4H_4O_6 * 2H_2O$	$7{,}70*10^{-7}$ (25°C)	2	
Cobalt(II)-carbonat	$CoCO_3$	$1{,}00*10^{-12}$ (25°C)	2	
Cobalt(II)-sulfid	CoS	$1{,}90*10^{-27}$ (20°C)	2	
Eisen(II)-carbonat	$FeCO_3$	$2{,}50*10^{-11}$ (20°C)	2	
Eisen(II)-hydroxid	$Fe(OH)_2$	$1{,}64*10^{-14}$ (18°C)	3	
Eisen(III)-hydroxid	$Fe(OH)_3$	$1{,}10*10^{-36}$ (18°C)	4	
Kaliumperchlorat	$KClO_4$	$1{,}07*10^{-2}$ (25°C)	2	
Kaliumhydrogentartrat	$KHC_4H_4O_6$	$3{,}80*10^{-4}$ (18°C)	3	
Kaliumhexachloroplatinat(IV)	K_2PtCl_6	$1{,}10*10^{-5}$ (18°C)	3	
Kupfer(I)-bromid	CuBr	$4{,}15*10^{-8}$ (18-20°C)	2	
Kupfer(I)-carbonat	$CuCO_3$	$1{,}37*10^{-10}$ (25°C)	2	
Kupfer(I)-chlorid	CuCl	$1{,}02*10^{-6}$ (18-20°C)	2	

Substanz	Formel	Löslichkeitsprodukt bei geg. Temp. in mol^x/l^x	x für Einheit	pK_L
Kupfer(II)-hydroxid	$Cu(OH)_2$	$5{,}60*10^{-20}$ (25°C)	3	
Kupfer(I)-iodid	CuI	$5{,}06*10^{-12}$ (18-20°C)	2	
Kupfer(I)-sulfid	Cu_2S	$2{,}00*10^{-47}$ (18°C)	3	
Kupfer(II)-sulfid	CuS	$8{,}00*10^{-45}$ (18°C)	2	
Kupfer(I)-thiocyanat	CuSCN	$1{,}60*10^{-11}$ (18°C)	2	
Lanthanhydroxid	$La(OH)_3$	~$*10^{-20}$ (25°C)	4	
Lithiumcarbonat	Li_2CO_3	$1{,}70*10^{-3}$ (25°C)	5	
Magnesiumammoniumphosphat	$MgNH_4PO_4$	$2{,}5*10^{-13}$ (25°C)	3	
Magnesiumcarbonat	$MgCO_3$	$2{,}60*10^{-5}$ (12°C)	2	
Magnesiumfluorid	MgF_2	$7{,}10*10^{-9}$ (18°C)	3	
Magnesiumhydroxid	$Mg(OH)_2$	$1{,}20*10^{-11}$ (18°C)	3	
Mangancarbonat	$MnCO_3$	$8{,}80*10^{-10}$ (18°C)	2	
Mangansulfid	MnS	$7{,}00*10^{-16}$ (18°C)	2	
Nickel(II)-carbonat	$NiCO_3$	$1{,}35*10^{-7}$ (25°C)	2	
Nickel(II)-hydroxid	$Ni(OH)_2$	$1{,}6*10^{-14}$ (25°C)	3	
Nickel(II)-sulfid	NiS	$1{,}00*10^{-26}$ (20°C)	2	
Quecksilber(I)-bromid	Hg_2Br_2	$1{,}30*10^{-21}$ (25°C)	4	
Quecksilber(I)-chlorid	Hg_2Cl_2	$2{,}00*10^{-18}$ (25°C)	4	
Quecksilber(I)-chromat	Hg_2CrO_4	$2{,}00*10^{-9}$ (25°C)	3	
Quecksilber(I)-cyanid	$Hg_2(CN)_2$	$5{,}00*10^{-40}$ (25°C)	4	
Quecksilber(I)-iodid	Hg_2I_2	$1{,}20*10^{-28}$ (25°C)	4	
Quecksilber(II)-iodid	HgI_2	$3{,}20*10^{-29}$ (25°C)	3	
Quecksilber(I)-oxid	Hg_2O	$1{,}60*10^{-23}$ (25°C)	3	
Quecksilber(II)-oxid	HgO	$1{,}70*10^{-26}$ (25°C)	2	
Quecksilber(I)-sulfid	Hg_2S	$1{,}00*10^{-47}$ (25°C)	3	
Quecksilber(II)-sulfid	HgS	$3{,}00*10^{-54}$ (18°C)	2	
Silberarsenat	Ag_3AsO_4	$1{,}00*10^{-19}$ (25°C)	4	
Silberbromid	AgBr	$4{,}10*10^{-13}$ (18°C) **$7{,}70*10^{-13}$ (25°C)**	2	
Silberchlorid	AgCl	$0{,}21*10^{-10}$ (4,7°C) $0{,}37*10^{-10}$ (9,7°C) **$1{,}56*10^{-10}$ (25°C)** $13{,}2*10^{-10}$ (50°C) $215*10^{-10}$ (100°C)	2	
Silberchromat	Ag_2CrO_4	$1{,}20*10^{-12}$ (14,8°C) $9{,}00*10^{-12}$ (25°C)	3	
Silberiodid	AgI	$0{,}32*10^{-16}$ (13°C) $1{,}50*10^{-16}$ (25°C)	2	
Silbersulfid	Ag_2S	$1{,}60*10^{-49}$ (18°C)	3	
Silberthiocyanat	AgSCN	$0{,}49*10^{-12}$ (18°C) $1{,}16*10^{-12}$ (25°C)	2	
Strontiumcarbonat	$SrCO_3$	$1{,}60*10^{-9}$ (25°C)	2	
Strontiumfluorid	SrF_2	$2{,}80*10^{-9}$ (25°C)	3	
Strontiumoxalat	SrC_2O_4	$5{,}60*10^{-8}$ (18°C)	2	
Strontiumsulfat	$SrSO_4$	$2{,}80*10^{-7}$ (2,9°C) $3{,}8*10^{-7}$ (17,4°C)	2	
Thallium(I)-bromid	TlBr	$3{,}90*10^{-6}$ (25°C)	2	
Thallium(I)-chlorid	TlCl	$1{,}90*10^{-4}$ (25°C)	2	
Thallium(I)-iodid	TlI	$5{,}80*10^{-8}$ (25°C)	2	
Thallium(III)-hydroxid	$Tl(OH)_3$	$1{,}50*10^{-53}$ (25°C)	4	
Thallium(I)-sulfid	Tl_2S	$9{,}00*10^{-23}$ (25°C)	3	
Thallium(I)-thiocyanat	TlSCN	$2{,}30*10^{-4}$ (25°C)	2	
Zinkcarbonat	$ZnCO_3$	$6{,}00*10^{-11}$ (25°C)	2	
Zinkhydroxid	$Zn(OH)_2$	$1{,}00*10^{-17}$ (25°C)	3	
alpha-Zinksulfid	ZnS	$6{,}90*10^{-26}$ (20°C)	2	
beta-Znksulfid	ZnS	$1{,}10*10^{-24}$ (25°C)	2	

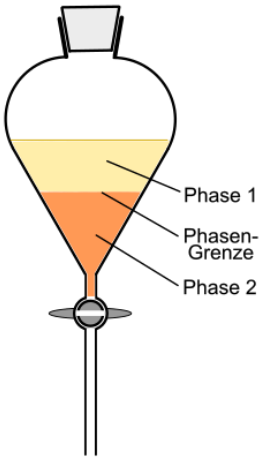
Q: https://wissen.science-and-fun.de/tabellen-zur-chemie/loslichkeitsprodukt/

5.3.2.3.2. Verteilungs- oder Extraktions-Gleichgewichte



Viele Stoffe lösen sich in unterschiedlichsten Lösungsmitteln (LM). Dabei gibt es viele Stoffe, die sich sowohl in polaren wie auch in unpolaren Lösungsmitteln lösen. Häufig sind die Lösungsmittel selbst nicht ineinander lösbar. Für Verteilungs-Gleichgewichte ist dies eine wichtige Bedingung. Die Trennung der Phasen muss machbar sein.

Gibt man die verschiedenen Lösungsmittel zusammen, dann bilden sie zwei Phasen. Das Lösungsmittel mit der geringeren Dichte (das leichtere LM) setzt sich oben ab. Auch nach kräftigem Schütteln kommt es nach einiger Zeit wieder zur vollständigen Entmischen beider Phasen. In der Zwischenzeit wurde durch die Blasen-Bildung eine beachtliche Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen beiden Phasen erzielt. Über diese können gelöste Stoffe zwischen den Phasen ausgetauscht werden. Natürlich passiert dieser Austausch auch über eine ungemischte / unbewegte Phasen-Grenze, er dauert nur deutlich länger.



Als Geräte benutzt man üblicherweise einen sogenannten Scheide-Trichter. Das Gerät ist oben mit einem Stopfen oder Hahn verschließbar. Am unteren Ableitungs-Rohr befindet sich immer ein Hahn. Durch abgestimmtes Öffnen des Hahn's können einzelne Phasen sehr genau abgelassen werden. Die Phasen können so dann weiteren Untersuchungen zugeführt werden.

Aufgaben:

1. *Bereiten Sie zum folgenden Experiment ein Protokoll (Aufgabe, Vorbetrachtung, Durchführung) vor und lassen Sie es von dem Durchführen vom Kursleiter abzeichnen!*
2. *Führen Sie die Experimente durch und protokollieren Sie die Beobachtungen ausführlich!*
3. *Vervollständigen Sie Ihr Protokoll um Auswertung und Fehlerbetrachtung!*

Verteilung von Iod in verschiedenen Lösungsmitteln

Materialien / Geräte:

5 Reagenzgläser (RG), Reagenzglas-Ständer mit Platz für mind. 5 RG's, passende Stopfen für die RG, Heptan, Wasser, Kaliumiodid (fest), Iod (fest), Maß-Pipetten (5 ml, mit Pump-Automatik)

Hinweise:

Maß-Pipetten sind auf Auslauf geeicht, d.h. die genau abgemessene Menge (Volumen) muss am freien RG-Innenbereich auslaufen können. Ein verbleibender Rest in der Pipetten-Spitze ist normal und ist bei der Eichung berücksichtigt worden!
Die Vergleichs-Reagenzgläser 1 und 5 können für die nachfolgenden Experimente weiterverwendet werden.

Vorbereitung:

- Herstellung einer 0,1 M-Lösung von Kaliumiodid in Wasser (→ Lsg. A) (für dieses Exp. rund 10 ml notw.; für das folgende Störungs-Experiment: 25 ml; für Temperatur-Exp.: 40 ml)
- Abtrennen von rund 2/3 der Lösung A und dazu ein Zusatz von 0,01 mol/l Iod (→ Lsg. B) (für dieses Exp. rund 25 ml notw.; für folgendes Störungs-Experiment: 20 ml; für Temperatur-Exp.: 15 ml)
- Herstellung einer Lösung von 0,01 mol/l Iod in Heptan (→ Lsg. C) (für dieses Exp. rund 25 ml notw.; für folgendes Störungs-Experiment: 30 ml; für Temperatur-Exp.: 30 ml)

für alle Experimente werden gebraucht: zuerst 150 ml Kaliumiod-Lösung (→ Lsg. A), davon 70 ml für die Herstellung der Iod-Kaliumiodid-Lösung (→ Lsg. B); weiterhin rund 90 ml Iod-Heptan-Lösung (→ Lsg. C)

Durchführung / Ablauf:

- Füllen des 1. RG mit 10 ml Iod-Kaliumiodid-Lösung (bleibt unverändert; für Vergleichs-Zwecke)
- Füllen von 10 ml Iod-Heptan-Lösung in RG 5 (bleibt unverändert; für Vergleichs-Zwecke)
- Füllen der RG's nach folgendem Schema:
  RG 2: 5 ml Iod-Kaliumiodid-Lösung (Lsg. B) und 5 ml Iod-Heptan-Lösung (Lsg. C)
  RG 3: 5 ml Iod-Kaliumiodid-Lösung (Lsg. B) und 5 ml Heptan
  RG 4: 5 ml Iod-Heptan-Lösung und 5 ml Kaliumiodid-Lösung (Lsg. A)
- alle RG's zuerst vor dem Schütteln beobachten
- RG (2 - 4) mit Stopfen verschließen und aus dem Handgelenk seitlich kräftig schütteln (nicht gegen den Stopfen!) → beobachten
- RG's im RG-Ständer abstellen und 15 bis 20 min entmischen lassen → beobachten alle 5 – 10 min

Störung des Verteilungs-Gleichgewichtes

Vorbereitung:
- Herstellung der Lösungen A, B und C → siehe vorheriges Experiment

Materialien / Geräte:
Lösungen A (Kaliumiodid-Lösung), B (Iod-Kaliumiodid-Lösung) und C (Iod-Heptan-Lösung); Reagenzgläser (RG); Reagenzglas-Ständer; Pipetten

Durchführung / Ablauf:
- falls möglich nutzen Sie die Vergleichs-RG's 1 und 5 aus dem vorherigen Experiment, sonst anlegen:
  - Füllen des 1. RG mit 10 ml Iod-Kaliumiodid-Lösung (bleibt unverändert; für Vergleichs-Zwecke)
  - Füllen von 10 ml Iod-Heptan-Lösung in RG 5 (bleibt unverändert; für Vergleichs-Zwecke)
- Füllen der RG's nach folgendem Schema:
  RG 2: 5 ml Kaliumiodid-Lösung (Lsg. A) und 5 ml Iod-Heptan-Lösung (Lsg. C)
  RG 3: 5 ml Kaliumiodid-Lösung (Lsg. A) und 5 ml Iod-Heptan-Lösung (Lsg. C)
  RG 4: 5 ml Kaliumiodid-Lösung (Lsg. A) und 5 ml Iod-Heptan-Lösung (Lsg. C)
- alle RG's zuerst vor dem Schütteln beobachten
- RG (2 - 4) mit Stopfen verschließen und aus dem Handgelenk seitlich kräftig schütteln (nicht gegen den Stopfen!) → beobachten
- RG 3: nach dem Entmischen wird die wässrige Phase (alte Lsg. A) entfernt (*ev. für folgende Titration verwenden!*) und durch (neue) 5 ml Lösung A ersetzt und erneut gemischt
- RG 4: nach dem Entmischen wird die wässrige Phase (alte Lsg. A) entfernt (*ev. für folgende Titration verwenden!*) und durch 5 ml Lösung B ersetzt und erneut gemischt
- nach 5 min erneut beobachten
- *ev. für die Titration die neuen wässrigen Phasen aus RG 3 und 4 (- die, nach dem Austausch -) aufheben!*

quantitative Erfassung von Iod / Titration mit Thiosulfat-Lösung

Grundlagen / Prinzipien:
Für die quantitative Erfassung einer unbekannten Iod-Lösung wird die Titration mit einer definierten Thiosulfat-Lösung genutzt:

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2\ I^- + S_4O_6^{2-}$$

Vorhandenes Iod wird mit Stärke sichtbar gemacht. Iod und Stärke bilden eine blaue (bis schwarze) Einlagerungs-Verbindung. Das Iodid reagiert nicht mit Stärke und ist farblos. Am Äquivalenz-Punkt verschwindet die blaue Iod-Stärke-Farbe nach dem Verbrauch des letzten Iod's.

Materialien / Geräte:
Proben z.B. aus vorherigem Experiment (reine Lösung A; reine Lösung B; wässrige Phase aus RG 3 nach erstem Mischen; wässrige Phase aus RG 3 nach zweitem Mischen; wässrige Phase aus RG 4 nach erstem Mischen; wässrige Phase aus RG 4 nach zweitem Mischen)
definierte Thiosulfat-Lösung (0,01 mol/l ← g Natriumthiosulfat auf 1 l mit demineralisiertem Wasser auffüllen); Stärke-Lösung; verd. Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure); Bürette; kleine Bechergläser oder ERLENMEYER-Kolben für die Vorlage; demineralisiertes Wasser in Spritzflasche

Vorbereitung:
- die einzelnen Ausgangs-Proben werden in zwei 2ml-Proben aufgeteilt, dadurch kann man die Titration zweimal durchführen (hinterher entweder nur die zweite Titration beachten oder Mittelwert bilden)

Durchführung / Ablauf:
- die 2ml-Probe wird in ein Becherglas oder einen ERLENMEYER-Kolben überführt, mit einem Tropfen verdünnte Salzsäure und 2 Tropfen Stärke-Lösung versetzt
- WENN die Lösung blau (bis schwarz) gefärbt wurde DANN weiter SONST ist kein freies Iod vorhanden
- Titration bis zur Entfärbung

Berechungen:
Stoffmenge n[$S_2O_3^{2-}$] = 2 n [I_2] c * V [Thiosulfat-Lsg.] = c * V [Iod(-Lsg.) bzw. Probe]

$$c\,[Iod] = \frac{c \cdot V\,[Thiosulfat-Lsg.]}{V\,[Iod-Lsg.]}$$

Temperatur-Abhängigkeit eines Verteilungs-Gleichgewichtes

Vorbereitung:
- Herstellung der Lösungen → siehe erstes Experiment

Materialien / Geräte:
Wasserbad (warm, 40 °C); Wasserbad (kalt, 0 °C); 5 Reagenzgläser (RG); Reagenzglas-Ständer

Durchführung / Ablauf:
- falls möglich nutzen Sie die Vergleichs-RG's 1 und 5 aus dem ersten Experiment, sonst anlegen:
  - Füllen des 1. RG mit 10 ml Iod-Kaliumiodid-Lösung (bleibt unverändert; für Vergleichs-Zwecke)
  - Füllen von 10 ml Iod-Heptan-Lösung in RG 5 (bleibt unverändert; für Vergleichs-Zwecke)
- Füllen der RG's nach folgendem Schema:
  RG 2: 5 ml Kaliumiodid-Lösung (Lsg. A) und 5 ml Iod-Heptan-Lösung (Lsg. C)
  RG 3: 5 ml Kaliumiodid-Lösung (Lsg. A) und 5 ml Iod-Heptan-Lösung (Lsg. C)
  RG 4: 5 ml Kaliumiodid-Lösung (Lsg. A) und 5 ml Iod-Heptan-Lösung (Lsg. C)
- alle RG's zuerst vor dem Schütteln beobachten
- RG (2 - 4) mit Stopfen verschließen und aus dem Handgelenk seitlich leicht schütteln (nicht gegen den Stopfen!) → beobachten
- RG 3 ins warme Wasserbad, RG 4 ins kalte Wasserbad (RG's können zwischenzeitlich kurz entnommen und leicht geschüttelt werden)
- alle 5 min beobachten (insgesamt 10 min)

Auswertung:
Geben Sie auch an, ob es sich bei dem Übergang von Iod aus der Iod-Kaliumiodid-Lösung (Lsg. B) in die Iod-Heptan-Lösung um einen exothermen oder endothermen Vorgang handelt!

Exkurs: Wasser im Wein oder Wein im Wasser?

nach Q: Pöppe, Christoph: Schöpfungsgeschichten.-Spektrum der Wissenschaft 1/25.- S. 58 ff. (geänd.: dre)

Gegeben sind zwei Gläser. In dem einen ist Wasser, in dem anderen Rot-Wein.
Nun wird aus dem einen Glas eine Kelle in das andere geschöpft und gut gerührt. Genau so wird es in die andere Richtung gemacht.

Interessante Fragen sind hier:
Ist im Glas1 (nach der 1. Runde) mehr Wasser im Wein oder mehr Wein im Wasser?
Ist im Glas1 (nach der 1. Runde) mehr Wein im Wasser als Wasser im Wein von Glas2?
Nach wievielen solchen Schöpfungs-Runden sind die Mischungen unveränderlich?
Mit wievielen Schöpfungs-Runden kann man sich zufriedengeben, weil die beiden Gemische praktisch unveränderlich sind?
Was passiert, wenn man zuerst aus dem Glas2 schöpft und dann aus Glas1 in Glas2 zurück? Ist der Vorgang völlig gleich?

Nach der ersten Schöpfungs-Runde ist in beiden Gläsern wieder das ursprüngliche Volumen.
Mathematisch ausgedrückt:
Die Indizes stehen für die vollzogene Schöpfungs-Runde). Plus und Minus stehen für die temporären Veränderungen in den Gläsern.

$$V_{1-}[Wa] = V_0[Wa] - V[K]$$
$$V_{1+}[We] = V_0[We] + V[K]$$
$$V_1[We] = V_{1+}[We] - V[K]$$
$$V_1[Wa] = V_{1-}[We] + V[K]$$
$$\rightarrow \; V_0[Wa] = V_1[Wa]$$
$$V_0[We] = V_1[We]$$

Wie ist nach der ersten Schöpfung das Mischungs-Verhältnis (gemeint ist hier das Volumen-Bruch φ (*sprich: phi*)) im Glas2 (Wein)?
Wir ignorieren hier, dass sich Wasser und Alkohol nicht 1 zu 1 mischen. Der Wein wird hier auch als einheitliches Getränk verstanden.

Mischungs-Verhältnis des Wasser's im Wein (besser in der Wein-Mischung):

$$\varphi_{1Wa}[We] = \frac{V[K]}{V_{1+}[We]}$$

Somit berechnet sich für die erste Rück-Schöpfung die Menge von Wein und Wasser in der Kelle aus deren Volumen und dem Mischungs-Verhältnis:

Mischungs-Verhältnis des Wein's im Wein:

$$\varphi_{1We}[We] = \frac{V_0[We]}{V_{1+}[We]}$$

$$V_{1Wa}[K] = V[K] \cdot \varphi_{1We}[Wa] \qquad V_{1We}[K] = V[K] \cdot \varphi_{1We}[We]$$

Bei der Rück-Schöpfung enthält die Kelle genau die Mischung φ_{1We}, also ergibt sich für das ursprüngliche Wasser-Glas nun:
Die neue Zusammensetzung im Wasser-Glas (Glas1) ist nach dem vollständigen Mischen:
Das ursprüngliche Volumen wird dabei wiederhergestellt:

$$V_1[Wa] = V_{1-}[Wa] + V[K]$$

$$V_{1Wa} = V_0[Wa] - V[K] + V_{1Wa}[K]$$
$$V_{1We} = V_{1We}[K]$$

$$V_1[Wa] = V_{1Wa} + V_{1We} = V_0[Wa]$$

Was man aus den Formeln leider nicht so schön sehen kann, ist dass in Glas1 nun genausoviel Wein im Wasser ist, wie im Glas2 Wasser im Wein.
Die Simulation (s. nachfolgende Seiten) zeigt es für ein konkretes Beispiel.
Sie können es gerne an einem Beispiel selbst durchrechnen!
Und man kann auch in der Kalkulation die weiteren Schöpfungen verfolgen, wenn man sehen möchte, was dann passiert.

Aufgaben:

1. *Berechnen Sie die Mischungen ausgehend von 100 ml Wasser in Glas1 und 100 ml Wein in Glas2! Die Kelle soll 20 ml fassen.*
2. *Mischen Sie mit Hilfe einer 20 ml-Kelle 200 ml Wasser mit 100 ml Wein über zwei Runden!*
3. *Wie groß ist der Alkohol-Gehalt (Vol%) nach vollständiger Durchmischung, wenn der Wein am Anfang 12 Vol% Ethanol enthielt?*

spätestens ab hier ist eine Tabellenkalkulation ein MUSS!

4. *Wieviele Runden benötigt man für stabile Mischungs-Verhältnisse in den Gläsern?*

für die gehobene Anspruchsebene:

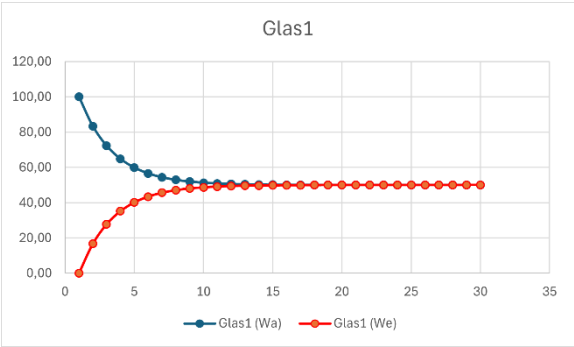
5. *Gegeben sind 3 Gläser. In Glas1 ist 200 ml Wasser, in Glas2 100 ml roter Saft und in Glas3 100 ml blauer Saft. Geschöpft wird mit einer Kelle von 20 ml von Glas1 nach Glas2, dann von Glas 2 nach Glas3. Die Runde wird nach dem Zurückschöpfen (Glas3 nach Glas2 und Glas2 nach Glas1) beendet.*
   a) Wieviel Flüssigkeit befindet sich (nach der Runde) in den Gläser?
   b) Welche Anteile Wasser, roter und blauer Saft befinden sich in den Gläsern?
   c) Welche Aussagen über die Volumen der Flüssigkeiten kann man machen? Welche Volumen sind gleich?

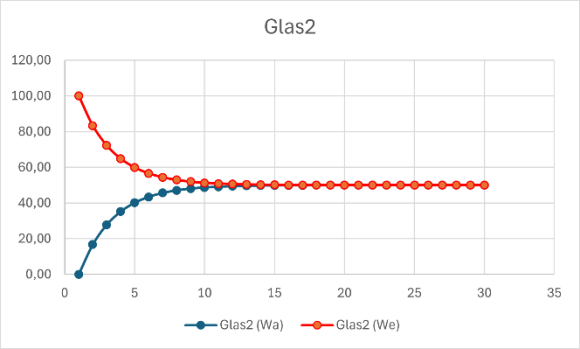
für eine Tabellen-Kalkulation:

   d) Nach wievielen Schöpf-Runden sind die Anteile praktisch unveränderlich?
   e) Kann man nach 10 Runden noch erkennen, welche Flüssigkeit ursprünglich enthalten war?
   e) Nach wievielen Runden hat man die Anteile wirklich gleichgemacht?

 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

Diagramme für Glas1 = 100 ml (Wasser); Glas2 = 100 ml (Wein) und Kelle = 20 ml





ne Tabellenkalkulation-Simulation zur Kontrolle und zum Nachvollziehen

Wein im Wasser oder Wasser im Wein?

		Glas1					Glas2						Zwischen-Zustand											
												Kelle (hin)			Glas2 (gemischt)			Kelle (zurück)			Glas1 (nach Runde)			Glas2 (nach Runde)		
	Start-Volumen	100	0				0	100				20			120			20								
												-->														
	Runde	Wasser	Wein	Sum	psi(Wa/We)		Wasser	Wein	Sum	psi(Wa/We)	Äquiv.	Wasser	Wein	Sum	Wasser	Wein	Sum	Wasser	Wein	Sum	Wasser	Wein	Sum	Wasser	Wein	Sum
	1	100,00	0,00	100	#DIV/0!		0,00	100,00	100	0,000		20,00	0,00	20	20,00	100,00	120	3,33	16,67	20	83,33	16,67	100	16,67	83,33	100
	2	83,33	16,67	100	5,000		16,67	83,33	100	0,200		16,67	3,33	20	33,33	86,67	120	5,56	14,44	20	72,22	27,78	100	27,78	72,22	100
	3	72,22	27,78	100	2,600		27,78	72,22	100	0,385		14,44	5,56	20	42,22	77,78	120	7,04	12,96	20	64,81	35,19	100	35,19	64,81	100
	4	64,81	35,19	100	1,842		35,19	64,81	100	0,543		12,96	7,04	20	48,15	71,85	120	8,02	11,98	20	59,88	40,12	100	40,12	59,88	100
	5	59,88	40,12	100	1,492		40,12	59,88	100	0,670		11,98	8,02	20	52,10	67,90	120	8,68	11,32	20	56,58	43,42	100	43,42	56,58	100
	6	56,58	43,42	100	1,303		43,42	56,58	100	0,767		11,32	8,68	20	54,73	65,27	120	9,12	10,88	20	54,39	45,61	100	45,61	54,39	100
	7	54,39	45,61	100	1,192		45,61	54,39	100	0,839		10,88	9,12	20	56,49	63,51	120	9,41	10,59	20	52,93	47,07	100	47,07	52,93	100
	8	52,93	47,07	100	1,124		47,07	52,93	100	0,889		10,59	9,41	20	57,66	62,34	120	9,61	10,39	20	51,95	48,05	100	48,05	51,95	100
	9	51,95	48,05	100	1,081		48,05	51,95	100	0,925		10,39	9,61	20	58,44	61,56	120	9,74	10,26	20	51,30	48,70	100	48,70	51,30	100
	10	51,30	48,70	100	1,053		48,70	51,30	100	0,949		10,26	9,74	20	58,96	61,04	120	9,83	10,17	20	50,87	49,13	100	49,13	50,87	100
	11	50,87	49,13	100	1,035		49,13	50,87	100	0,966		10,17	9,83	20	59,31	60,69	120	9,88	10,12	20	50,58	49,42	100	49,42	50,58	100
	12	50,58	49,42	100	1,023		49,42	50,58	100	0,977		10,12	9,88	20	59,54	60,46	120	9,92	10,08	20	50,39	49,61	100	49,61	50,39	100
	13	50,39	49,61	100	1,016		49,61	50,39	100	0,985		10,08	9,92	20	59,69	60,31	120	9,95	10,05	20	50,26	49,74	100	49,74	50,26	100
	14	50,26	49,74	100	1,010		49,74	50,26	100	0,990		10,05	9,95	20	59,79	60,21	120	9,97	10,03	20	50,17	49,83	100	49,83	50,17	100
	15	50,17	49,83	100	1,007		49,83	50,17	100	0,993		10,03	9,97	20	59,86	60,14	120	9,98	10,02	20	50,11	49,89	100	49,89	50,11	100
	16	50,11	49,89	100	1,005		49,89	50,11	100	0,995		10,02	9,98	20	59,91	60,09	120	9,98	10,02	20	50,08	49,92	100	49,92	50,08	100
	17	50,08	49,92	100	1,003		49,92	50,08	100	0,997		10,02	9,98	20	59,94	60,06	120	9,99	10,01	20	50,05	49,95	100	49,95	50,05	100
	18	50,05	49,95	100	1,002		49,95	50,05	100	0,998		10,01	9,99	20	59,96	60,04	120	9,99	10,01	20	50,03	49,97	100	49,97	50,03	100
	19	50,03	49,97	100	1,001		49,97	50,03	100	0,999		10,01	9,99	20	59,97	60,03	120	10,00	10,00	20	50,02	49,98	100	49,98	50,02	100
	20	50,02	49,98	100	1,001		49,98	50,02	100	0,999		10,00	10,00	20	59,98	60,02	120	10,00	10,00	20	50,02	49,98	100	49,98	50,02	100
	21	50,02	49,98	100	1,001		49,98	50,02	100	0,999		10,00	10,00	20	59,99	60,01	120	10,00	10,00	20	50,01	49,99	100	49,99	50,01	100
	22	50,01	49,99	100	1,000		49,99	50,01	100	1,000		10,00	10,00	20	59,99	60,01	120	10,00	10,00	20	50,01	49,99	100	49,99	50,01	100
	23	50,01	49,99	100	1,000		49,99	50,01	100	1,000		10,00	10,00	20	59,99	60,01	120	10,00	10,00	20	50,00	50,00	100	50,00	50,00	100
	24	50,00	50,00	100	1,000		50,00	50,00	100	1,000		10,00	10,00	20	60,00	60,00	120	10,00	10,00	20	50,00	50,00	100	50,00	50,00	100
	25	50,00	50,00	100	1,000		50,00	50,00	100	1,000		10,00	10,00	20	60,00	60,00	120	10,00	10,00	20	50,00	50,00	100	50,00	50,00	100
	26	50,00	50,00	100	1,000		50,00	50,00	100	1,000		10,00	10,00	20	60,00	60,00	120	10,00	10,00	20	50,00	50,00	100	50,00	50,00	100
	27	50,00	50,00	100	1,000		50,00	50,00	100	1,000		10,00	10,00	20	60,00	60,00	120	10,00	10,00	20	50,00	50,00	100	50,00	50,00	100
	28	50,00	50,00	100	1,000		50,00	50,00	100	1,000		10,00	10,00	20	60,00	60,00	120	10,00	10,00	20	50,00	50,00	100	50,00	50,00	100
	29	50,00	50,00	100	1,000		50,00	50,00	100	1,000		10,00	10,00	20	60,00	60,00	120	10,00	10,00	20	50,00	50,00	100	50,00	50,00	100
	30	50,00	50,00	100	1,000		50,00	50,00	100	1,000		10,00	10,00	20	60,00	60,00	120	10,00	10,00	20	50,00	50,00	100	50,00	50,00	100

die Spalten mit der grauen Schrift sind nur zur internen Kontrolle gedacht; die Äquivalenz-Berechnung ist auch optional (hier sind bis zum Schluß immer noch minimale Unterschiede jenseits der Anzeige-genauigkeit vorhanden!

Kontroll-Daten für eine andere Simulation:

Wasser = 200; Wein = 100; Kelle = 90 →
Äquiv. bei 30; Glas1(Wasser) =133,33; Glas2(Wein) = 33,33

Daten für Aufgaben zum chemischen Gleichgewicht und MWG

(Daten-)Q: NÄSER, K.-H.: Physikalisch-chemische Rechenaufgaben.-Leipzig: Dt. Verl f. Grundstoffindustrie, 1967.-3., verb. Aufl.

DEACON-Prozeß

$4\ HCl + O_2 \rightleftharpoons 2\ Cl_2 + 2\ H_2O$

Achtung!: bei dieser Reaktion können Gleichungen höherer Grade auftreten
bei 1 atm, 870 °C → 23,8 Mol% Cl_2
berechenbar: p_i (0,419; 0,105; 0238; 0,238); K_p (0,992); K_c (70,77)

$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\ HI$

Kp [5 atm; 300 °C] = 0,0144
berechenbar: Vol% (9,82; 9,82; 80,64), p_i (0,484; 0,484; 4,032)

$2\ HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$

Kp [800 K] = 0,0164; Start: pi[HI] = 100 Torr; pi[H2] = 420 Torr; pi[I2] = 80 Torr
berechenbar: p_i (250; 345; 5)

Ammoniak-Synthese

$N_2 + 3\ H_2 \rightleftharpoons 2\ NH_3$

Achtung!: bei dieser Reaktion können Gleichungen höherer Grade auftreten
Kp [400 °C] = 1,69 * 10^{-4}; Stoffmengenanteil χ [NH_3] = 0,1
berechenbar: p (29,3 atm)

$N_2O_4 \rightleftharpoons 2\ NO_2$

V[N_2O_4; 2 g; 70 °C; 2 atm] = 0,507 l

$p \cdot V = n_0 \cdot (1 + \alpha) \cdot R \cdot T \qquad \bar{M} = \frac{M_0}{1+\propto}$

berechenbar: Dissoziations-Grad (0,658), mittlere molare Masse (55,5 g/mol); Gleichgewichts-Konzentrationen (0,015; 0,056 mol/l)

bei 40 °C; 1 atm Verhältnis 60 % : 40 %
berechenbar: Partialdrücke (0,4; 0,6); Dissoziations-Grad (0,318), Partialdrücke bei 2 atm (1,035; 0,965)

$2\ SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\ SO_3$

Achtung!: bei dieser Reaktion können Gleichungen 3. Grades auftreten
K_p [1000 K; 1 atm] = 4,47; Start: 20 Vol% SO_2; 80 Vol% O_2
berechenbar: Ausbeute [SO_3] (65,2 % (bezüglich SO_2))
und erweitert:
p = 10 atm
berechenbar: Ausbeute [SO_3] (85,5 % (bezüglich SO_2))

K_p [1000 K; 1 atm] = 4,47; Start: 20 mol SO_2; 10 mol O_2
berechenbar: Ausbeute [SO3] (48,8 % (bezüglich SO_2))

$2\ SO_3 \rightleftharpoons 2\ SO_2 + O_2$
Achtung!: bei dieser Reaktion können Gleichungen 3. Grades auftreten
p = 5 atm; pi[O2] = 0,25
berechenbar: Dissoziations-Grad (0,105)

1000 K; 1,5 atm; K_p[Bild. SO_3] = 4,47
berechenbar: Dissoziations-Konstante Kp (0,2237); Dissoziations-Grad (0,47)

Dissoziation von Phosphor(V)-chlorid / thermische Zersetzung
$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl2$
K_p[210 °C] = 0,2336; p = 2 atm; mit Zusatz 2 mol Cl2
berechenbar: Dissoziations-Grad (0,146)

Dissoziation von Ethan / Dehydrierung von Ethan
$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$
Dissoziations-Konstante K_p = 0,389 [1000 K]
berechenbar: Dissoziations-Grad bei 1 atm, 10 atm, 100 atm (0,529; 0,194; 0,062)
weiterhin: graphische Darstellung der Abhängigkeit von α von p

Dissoziation von Propan / Dehydrierung von Propan
$C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$
Dissoziations-Grad α[1 atm; 900 K] = 0,652
berechenbar: mittlere molare Masse (26,6 g/mol); Dissoziations-Konstante Kp (0,739); Partial-Drücke (0,21; 0,395; 0395 atm); Gas-Zusammensetzung als m% (34,7; 62,3; 3 %)

thermische Zersetzung von Phosgen
$COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$
Start: Gefäß 1 l; 1 atm; 20 °C; Erhitzen auf 1000 K
es gilt: lg K_p = -5020/T +1,75 lg T – 1,158
berechenbar: Mol% (71,1; %)

Start: 1 l; 1 atm; 20 °C; Erhitzen auf 1000 K [p = const]
K_p (0,118); n_0 (0,0416 mol)
berechenbar: α (0,325); Mol% (50,9; %)

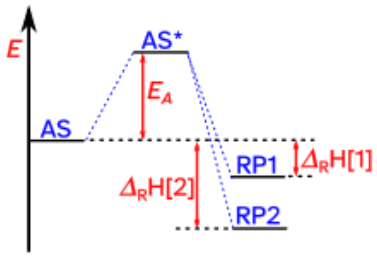
Umrechnungen:
1 atm = 10'133 Pa = 1,0133 bar
1 Pa = 9,8692 * 10^{-6} atm = 10^{-5} bar = 7,5006 * 10^{-3} Torr
1 Torr = 133,32 Pa = 1,3158 * 10^{-3} atm

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

5.4. Thermodynamik und Kinetik – wer bestimmt die Reaktion?

Passen die Erkenntnisse aus der Thermodynamik zu denen aus der Kinetik? Ist eine Reaktion, die stark exergon ist, auch automatisch sehr schnell?
Leider ist dies nicht zwangsläufig so. Man kann jedenfalls keine solche allgemeingültige Korrelation zwischen thermodynamischen und kinetischen Aussagen beobachten. Mit anderen Worten, man muss für jede Reaktion einzeln prüfen, welche Kennwerte sie hat. Aus deren Kenntnis heraus lässt sich dann entscheiden, welche Beeinflussungs-Möglichkeiten bestehen.

Besonders interessant wird die Betrachtung von thermodynamischen und kinetischen Aspekten, wenn man es mit Parallel-Reaktionen zu tun hat.



AS ⟶ RP1 ; Δ_RH = x kJ

AS ⟶ RP2 ; Δ_RH = x kJ

Oft ist nur eines der Produkte gewünscht. In unserem Beispiel soll besonders RP1 gewünscht sein.
Thermodynamisch können wir aus den Bildungs-Enthalpien, den Entropien und der Temperatur sehr schnell die freie Enthalpie (GIBBS-Enthalpie) bestimmen und sagen, welches Produkt thermodynamisch bevorzugt(er) ist.

$$\Delta_R H[1] = \Delta_B H[RP1] - \Delta_B H[AS] \qquad \Delta_R H[2] = \Delta_B H[RP2] - \Delta_B H[AS]$$

$$\Delta_R S[1] = S^o[RP1] - S^o[AS] \qquad \Delta_R S[2] = S^o[RP2] - S^o[AS]$$

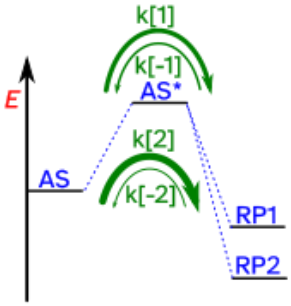
$$\Delta_R G[1] = \Delta_R H[1] - T \cdot \Delta_R S[1] \qquad \Delta_R G[2] = \Delta_R H[2] - T \cdot \Delta_R S[2]$$

Wenn wir unendlich lange warten (können), dann wird sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Reaktions-Produkten einstellen, welches dem Verhältnis der Reaktions-Enthalpien zueinander entspricht.

Da angenommen Δ_RH[2] – also die Reaktions-Enthalpie der RP2-bildenden Reaktion geringer ist als Δ_RH[1], würde unter Standard-Bedingungen RP2 bevorteilt sein.
Wahrscheinlich gibt es für jede Parallel-Reaktion eine andere Grenz-Temperaturen für das Umschlagen der endergonen Reaktion in eine exergone (→ Berechnung der Grenz-Temperatur / Umschlags-Temperatur).

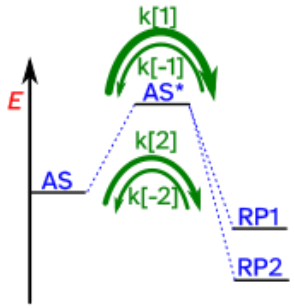
$$T[1] = \frac{\Delta_R H[1]}{\Delta_R S[1]} \qquad T[2] = \frac{\Delta_R H[2]}{\Delta_R S[2]}$$

Die Bestimmung der Geschwindigkeits-Konstanten ist dann schon etwas aufwendiger.
Aus den thermodynamischen Daten würden wir wohl die nebenstehenden Geschwindigkeits-Konstanten erwarten. Die Reaktion zu RP2 müsste die größte Geschwindigkeit (k[2]) haben und die Rück-Reaktion (k[-2]) die kleinste.
Das gilt aber nur, wenn die Parallel-Reaktionen wirklich vergleichbar sind.



thermodynamisch zu erwartende Geschwindigkeits-Konstanten

Meisten spielen aber unterschiedliche Reaktions-Punkte in einem Molekül, die mal besser oder schlechter zugänglich sind, eine Rolle. Oder bestimmte Umbildungen im Molekül laufen mehrschrittig und damit wahrscheinlich langsamer ab. Bei solchen nicht direkt vergleichbaren Reaktionen dominieren dann die sogenannten sterischen oder kinetischen Aspekte eine entscheidende Rolle.
Praktisch können völlig andere – aus den thermodynamischen Daten überhaupt nicht vorhersehbare – Reaktions-Geschwindigkeiten auftreten.
Die wirksamen Konstanten müssen durch Labor-Versuche ermittelt werden.



Beispiel für z.B. kinetisch bedingte Geschwindigkeits-Konstanten

Ausgehend von der Reaktions-Geschwindigkeit für den Umsatz vom Ausgangsstoff (für beide Parallel-Reaktionen):

$$-\frac{dc[AS]}{dt} = k \cdot c[AS]$$

können wir die Gesamt-Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante k auf die beiden Parallel-Reaktionen ($k = k_1 + k_2$) verteilen:

$$-\frac{dc[AS]}{dt} = (k_1 + k_2) \cdot c[AS] \qquad \text{oder} \qquad -\frac{dc[AS]}{dt} = k_1 \cdot c[AS] + k_2 \cdot c[AS]$$

Für die Betrachtung aus der Sicht der Reaktions-Produkte ergibt sich:

$$\frac{dc[RP1]}{dt} = k_1 \cdot c[AS] \qquad \text{und} \qquad \frac{dc[RP2]}{dt} = k_2 \cdot c[AS]$$

Die Berechnung der Konzentrationen kann dann über die integrierten Reaktionsgeschwindigkeits-Gesetze (Zeit-Gesetze) erfolgen:

$$c[AS] = {}_0c[AS] \cdot e^{-(k_1+k_2)\cdot t} \qquad \text{sowie} \qquad c[RP1] = \frac{k_1 \cdot {}_0c[AS]}{k_1+k_2}\,(1 - e^{-(k_1+k_2)\cdot t})$$

$$\text{und} \qquad c[RP2] = \frac{k_2 \cdot {}_0c[AS]}{k_1+k_2}\,(1 - e^{-(k_1+k_2)\cdot t})$$

Man spricht von einer thermodynamischen Kontrolle, wenn das Ergebnis eines Vorgang's durch die Thermodynamik bestimmt wird. Eine Reaktion gilt als thermodynamisch kontrolliert, wenn sie sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Als Bedingungen für eine thermodynamische Kontrolle muss man also eine umkehrbare Reaktion und eine ausreichende Einstell-Zeit voraussetzen. Hohe Temperaturen führen ebenfalls zu einer thermodynamischen Kontrolle.
Unter thermodynamischer Kontrolle entsteht bevorzugt das stabilste Produkt, also das mit der geringsten freien Enthalpie.
Eine kinetische Kontrolle liegt dann vor, wenn kinetische Effekte / Gesetze den Reaktions-Verlauf bestimmen. Dies sind häufig sterische Hemmungen oder hohe Reaktions-Ordnungen. Diese verzögern die Einstellung des chemischen Gleichgewicht's meist deutlich.
Kinetische Kontrolle ist immer mit Mangel an Energie (niedriges Energie-Niveau des System's) verbunden. Jetzt ist der Reaktions-Weg bevorzugt, der mit der geringsten Aktivierungs-Energie verbunden ist.
Weitere Charakteristika sind kurze Reaktions-Zeiten und einbezogene Katalysatoren.
Wird bei einer Parallel-Reaktion trotz der kleineren Reaktions-Geschwindigkeit das thermodynamisch stabilere Produkt bevorzugt, dann nennt man dies thermodynamische Kontrolle des Reaktions-System's.

Wird bei einer Parallel-Reaktion das thermodynamisch ungünstigere Produkt gebildet, dann spricht man von einer kinetischen Kontrolle des Reaktions-System's.

Trotzdem gibt es diverse Zusammenhänge zwischen thermodynamischen und kinetischen Werten.

VAN'T HOFFsche Gleichung

ermöglicht es eine Gleichgewichts-Konstante (für eine bestimmte Temperatur) auf eine andere Temperatur umzurechnen
lässt auch die graphische Ermittlung der Reaktions-Enthalpie zu

$$ln\frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta_R H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

K_1 … Gleichgewichts-Konstante bei T_1
K_2 … Gleichgewichts-Konstante bei T_2
T_1 … Temperatur 1 [K]
T_2 … Temperatur 2 [K]
R … universelle Gas-Konstante (= 8,314 J/mol K)

ULICHsche Näherung
zur Berechnung der Gleichgewichts-Konstanten

$$K_2 = K_1^{-\frac{\Delta_R H^o}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)}$$

$$\Delta_R H = R \cdot -\frac{\Delta \ln k}{\Delta\frac{1}{T}}$$

Zusammenhang zwischen der Gleichgewichts-Konstanten und der freien Enthalpie (Reaktions-Antrieb)

$$\ln K_c = -\frac{\Delta_R G^o}{R \cdot T}$$

kombiniert mit der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung

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

ergibt:

$$\ln K_c = -\frac{\Delta_R H^o}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta_R S^o}{R}$$

y = m * x + n

andere Formulierungen (mit dekadischen Logarithmus):

$$\lg K_2 = \lg K_1 + \frac{\Delta_R H^o}{2{,}3 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\lg K = \frac{1}{2{,}3 \cdot R} \cdot \left(\Delta_R S^o - \frac{\Delta_R H^o}{T}\right)$$

Dabei wurde gleich eine Schreibweise genutzt, die den linearen Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus der Gleichgewichts-Konstanten und dem Reziproken der Temperatur deutlich macht.Die Gleichung zur Berechnung des natürlichen Logarithmus des für die Gleichgewichts-Konstante wird auch 1. ULICHsche Näherung genannt.
Bei der **2. ULICHschen Näherung** wird noch das KIRCHHOFFsche Gesetz:

$$\Delta_R H[T_2] = \Delta_R H[T_1] + \Delta_R C_p \cdot (T_2 - T_1)$$

mit einbezogen. Es ergibt sich dann:

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta_R H^o}{R \cdot T} + \frac{\Delta_R S^o}{R} + \frac{\Delta C_p^o}{R} \cdot \left(\ln\frac{T_2}{T_1} + \frac{T_1}{T_2} - 1\right)$$

mit $\Delta C_p^o = \sum_i (v[i] \cdot C_p[i])$

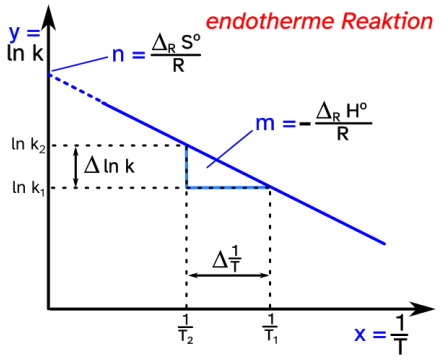
bzw.: $\Delta C_p = C_p[Produkte] - C_p[Edukte]$

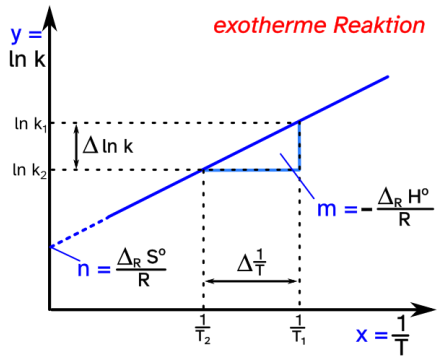
der Summe der mit den stöchiometrischen Faktoren multiplizierten Wärmekapazitäten der reagierenden Stoffe.
In der **3. ULICHschen Näherung** wird dann noch die Temperatur-Abhängigkeit der Wärmekapazitäten beachtet.

Der negierte Anstieg der Geraden (entspricht **-m**) beschreibt den Quotienten aus Reaktions-Enthalpie und der universellen Gas-Konstanten. Aus diesem Quotienten ist dann die Reaktions-Enthalpie leicht berechenbar (siehe auch oben):

$$\Delta_R H = R \cdot -\frac{\Delta \ln k}{\Delta \frac{1}{T}}$$

Der Schnittpunkt mit der Abszisse (entspricht n) würde den Quotienten aus Reaktions-Entropie und universeller Gas-Konstanten darstellen. Der Wert ist graphisch aber nicht exakt zugänglich, weil die reziproke Ordinate hier keinen echten 0.Wert bietet. Eine recht genaue Interpolation ist aber möglich.





VAN'T HOFFsche Reaktions-Isobare

für eine exotherme Reaktion ergibt sich ein positiver Anstieg der Geraden (Reaktions-Isobaren)

gilt für Reaktionen, die unter konstantem Druck (also isobar) ablaufen.

VAN'T HOFFsche Reaktions-Isochore für Reaktionen die bei konstantem Volumen ablaufen

Zusammenhang zwischen der molaren freien Standard-Enthalpie und der Gleichgewichts-Konstanten (aus dem MWG)

$$\Delta_R G^o = -R \cdot T \cdot \ln K$$

$\Delta_R G^o$ … molare freie Standard-Enthalpie
K … Gleichgewichts-Konstante
R … universelle Gas-Konstante (= 8,314 J/mol K)

WEGSCHEIDERsches Prinzip (Prinzip von WEGSCHEIDER)
besagt, dass bei Parallel-Reaktionen der schnellste Schritt Geschwindigkeits-bestimmend ist
die Selektivität einer Reaktion ist unabhängig von der Reaktions-Zeit
ist die Basis für die kinetische Kontrolle einer Reaktion

Für die thermodynamische Kontrolle bestimmt das Massen-Wirkungs-Gesetz (MWG) das Geschehen.

Als Analogie kann man die Parallel-Schaltung von Widerständen nutzen. In einem solchen Strom-Kreislauf bestimmt der kleinste Widerstand den Gesamt-Widerstand.
Die Analogie für eine Folge-Reaktion wäre dementsprechend die Reihen-Schaltung von Widerständen. In der Reihen-Schaltung bestimmt der größte Widerstand den Gesamt-Widerstand. Auf die Folge-Reaktion betrachtet heißt dies, dass die langsamste Reaktion die Gesamt-Geschwindigkeit bestimmt.

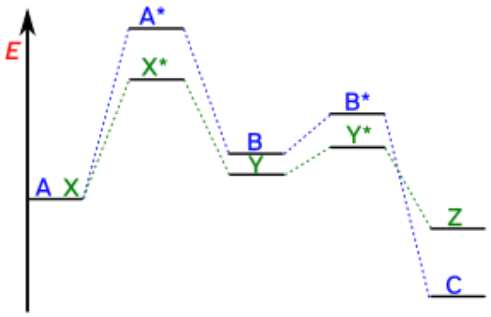
Video's:
https://www.youtube.com/watch?v=3DnITWfwsf0 (SciFox)
https://av.tib.eu/media/15667 (SciFox)
https://av.tib.eu/media/15626 (SciFox)

Aufgaben:

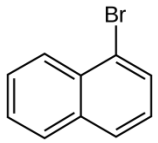
1. Überlegen Sie sich, mit welchen Veränderungen zu den obigen Betrachtungen gerechnet werden muss, wenn die Reaktion zu RP2 irreversibel (also ohne Rück-Reaktion) abläuft! Geben Sie passende Thesen und Formeln an und erläutern Sie diese!
2. Geben Sie die Formeln für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten und der momentanen Konzentration für ein Reaktions-System mit drei parallelen Reaktionen an!
3. Gegeben sind die Folge-Reaktionen:

   A ⟶ B ⟶ C
   X ⟶ Y ⟶ Z

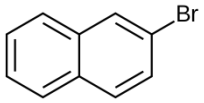
   Es gilt weiterhin das nebenstehende Energieniveau-Diagramm. Hier sind A und X für Vergleichs-Zwecke auf das gleiche Niveau gestellt worden. (Bei A und X könnte auch der gleiche Stoff gemeint sein.)



   a) Machen Sie Aussagen zu den erwarteten Stoffmengen nach ausreichend langer Zeit!
   b) Welche Aussagen können Sie über die Stoffmengen z.B. nach 10 s (deutlich vor der Zeit aus der Teilaufgabe a)) machen? Begründen Sie Ihre Aussagen!
4. Naphthalin kann in einer Substitutions-Reaktion mit Brom (S_E-Mechanismus) zu Monobromnaphthalin umgewandelt werden. Dabei entstehen zwei Produkte, das 1-Bromnaphthalin und das 2-Bromnapthalin.



1-Bromnaphthalin
(farblos, flüssig)



2-Bromnaphthalin
(gelb, fest)

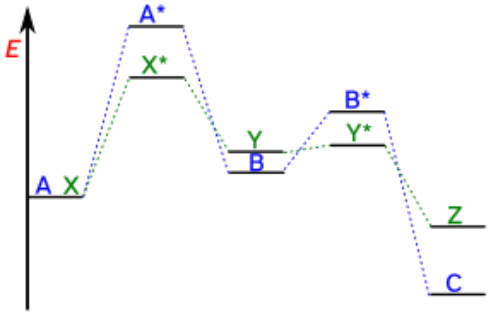
   Die Reaktions-Enthalpie für die Bildung von 1-Bromnaphthalin ist deutlich negativer als die zu 2-Bromnaphthalin.
   Läuft die Reaktion bei niedrigen Temperaturen, dann ist nur eine geringe Bildung von 1-Bromnaphthalin zu beobachten.
   a) Erklären Sie dieses Phänomen!
   b) Bei hohen Temperaturen bildet sich bevorzugt 1-Bromnaphthalin. Erklären Sie dieses Phänomen!
   c) Handelt es sich um eine thermodynamische oder kinetische Kontrolle / Steuerung? Begründen Sie!

für das gehobene Anspruchsniveau:

5. Gegeben sind die Folge-Reaktionen:

   A ⟶ B ⟶ C
   X ⟶ Y ⟶ Z

   (Reaktionen haben nichts mit denen in Aufgabe 3 zu tun!)
   Es gilt weiterhin das nebenstehende Energieniveau-Diagramm. Hier sind A und X für Vergleichs-Zwecke auf das



gleiche Niveau gestellt worden. (Bei A und X könnte auch der gleiche Stoff gemeint sein.)!

a) Machen Sie Aussagen zu den erwarteten Stoffmengen nach ausreichend langer Zeit!

b) Es sei nun A und X der gleiche Stoff und es sind die folgenden Beziehungen der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten bekannt:

k[A -> B] > k[X -> Y] sowie k[B -> C] > k[Y -> Z]

Machen Sie Aussagen zur erwartenen Ausbeute der Stoffe C und Z im Verhältnis zueinander! Begründen Sie!

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

komplexe und Wiederholungs-Aufgaben (ev. zur Vorbereitung auf eine Klausur):

1. Die nachfolgenden chemischen Gleichgewichte sollen so geführt werden, dass möglichst viele Reaktions-Produkte gebildet werden. Geben Sie an, mit welchen Faktoren und wie genau (z.B.: zunehmend oder abnehmend; kleiner oder größer) Sie das chemische Gleichgewicht beeinflussen wollen! Begründen Sie Ihre Wahl!

a) Umwandlung von Distickstofftetraoxid in Stickstoffdioxid

$N_2O_4 \rightleftharpoons 2\ NO_2$; $\Delta_R H$=57 kJ/mol

b) Cohlensäure-Gleichgewicht (z.B. in Getränke-Flaschen)

$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$; $\Delta_R H$= -x kJ/mol

c) vollständige Verbrennung von Methan zu Cohlendioxid und Wasser (gasförmig)

d) Brennen von Kalk: $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$; $\Delta_R H$=179 kJ/mol

e) Herstellung von Schwefeltrioxid aus Schwefeldioxid ($\Delta_R H$= -197 kJ/mol)

2. Die nachfolgenden chemischen Gleichgewichte sollen so geführt werden, dass die Ausgangsstoffe sich nicht umsetzen (Verhinderung eines Verderbs, …). Geben Sie an, mit welchen Faktoren und wie genau (z.B.: zunehmend oder abnehmend; kleiner oder größer) Sie das chemische Gleichgewicht beeinflussen wollen! Begründen Sie Ihre Wahl!

a) Korrosion von Eisen (Rosten)

$Fe + O_2 + 2\ H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2$; $\Delta_R H$= -x kJ/mol

d) Zerlegung (Hydrolyse) eines (Nahrungs-)Fettes in Glycerol und (unangenehm riechende) Fettsäuren

Fett + Wasser $\rightleftharpoons$ Glycerol + 3 Fettsäuren ; $\Delta_R H$= +x kJ/mol

c) Umwandlung von Glycerol in giftiges Acroleïn (beizender Fritten-Geruch (McDonalds-Geruch))

$C_3H_8O_3 \rightleftharpoons C_3H_4O + 2\ H_2O$; $\Delta_R H$= +x kJ/mol

d)

3. Durch welche Veränderungen in den Reaktions-Bedingungen können die nachfolgenden chemischen Gleichgewichte beeinflusst werden? Für welche Bedingungs-Veränderungen sind sie nicht empfindlich? Geben Sie immer eine kurze Begründung an!

a) $C + CO_2 \rightleftharpoons 2\ CO$; $\Delta_R H$= +x kJ/mol

b) $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$; $\Delta_R H$= +x kJ/mol

c) $CO + NO_2 \rightleftharpoons CO_2 + NO$; $\Delta_R H$= +x kJ/mol

d) $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$; $\Delta_R H$= +x kJ/mol

e) $2\ NO + O_2 \rightleftharpoons 2\ NO_2$; $\Delta_R H$= +x kJ/mol

f) $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3\ H_2$; $\Delta_R H$= +x kJ/mol

g) $2\ CH_4 + O_2 + 4\ N_2 \rightleftharpoons 2\ CO + 4\ H_2 + 4\ N_2$; $\Delta_R H$= +x kJ/mol

h) $CO_2 + NO \rightleftharpoons CO + NO_2$; $\Delta_R H$= +x kJ/mol

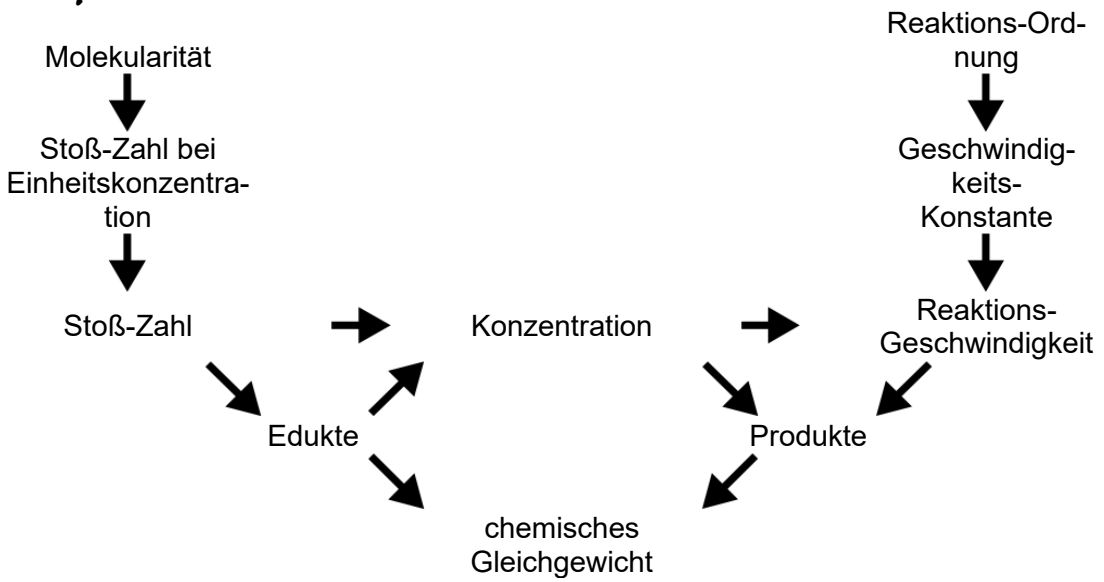
4. Erstellen Sie ein ConceptMap zum Thema "Abhängigkeit der Reaktions-Geschwindigkeit"!

5. *Der Pfiffikus der Klasse behauptet, dass man mit der Stoß-Theorie sowohl die Temperatur- als auch die Konzentrations-Abhängigkeit einer chemischen Reaktion erklären kann. Stimmt das? Erklären Sie!*
6. *Salpetersäure ist eine wichtige Grundchemikalie. Für ihre Herstellung wird u.a. auf die Gleichgewichts-Reaktion von Ammoniak mit Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid und Wasser zurückgegriffen. Das Stickstoffmonoxid wird in einer weiteren Reaktion zu Stickstoffdioxid oxidiert. Statt reinem Sauerstoff setzt man bei beiden Reaktionen vorgereinigte Luft ein. In ihr sind nur noch Sauerstoff und Stickstoff enthalten.*
   a) *Geben Sie die Formel für Salpetersäure sowie die Dissoziation in Wasser an!*
   b) *Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Ammoniak-Oxidation an!*
   c) *Ermitteln Sie, ob diese Reaktion bei Standard-Bedingungen freiwillig abläuft!*
   d) *Geben Sie an, durch welche geänderte Bedingungen die Ausbeute an Stickstoffmonoxid erhöht werden kann!*
   e) *Formulieren Sie das Massenwirkungs-Gesetz für die Stickstoffmonoxid-Bildung aus Ammoniak!*
   e) *Für einen Reaktor liegen die folgenden Messwerte vor:*
   Berechnen Sie die Gleichgewichts-Konstanten!
   f) *Zur Verbesserung der Ausbeute wird ein Platin-Katalysator eingesetzt. Welche Funktionen übernimmt ein Katalysator bei einer Reaktion? Schätzen Sie auch ein, ob der Einsatz des Platin's die Produktion nicht auf Dauer zu teuer macht! Erläutern Sie Ihre Position!*
   g) *Geben Sie mindestens drei Verwendungs-Zwecke für Salpetersäure an! Stellen Sie für eine die Reaktions-Gleichung auf und bestimmen Sie den Reaktions-Typ!*
7. *Kristallviolett ist ein Wasser-löslicher Farbstoff, dessen Lösung blau-violett gefärbt ist. Nach Zusatz von Natronlauge kommt es zur langsamen Entfärbung. Über Licht-Absorptions-Messungen wurden die Farbstoff-Konzentrationen zu verschiedenen Zeitpunkten erfasst.*

Zeit t [s]	0	20	40	60	80	100	120
Konzentration c [mol/l]	$0,7*10^{-5}$	$0,5*10^{-5}$	$0,38*10^{-5}$	$0,3*10^{-5}$	$0,22*10^{-5}$	$0,18*10^{-5}$	$0,16*10^{-5}$

   a) *Stellen Sie die Messwerte graphisch dar! Interpretieren Sie den Graph!*
   b) *Bestimmen Sie die durchschnittliche Reaktions-Geschwindigkeiten für die Zeit-Abschnitte von 0 bis 20, von 40 bis 60 und von 100 bis 120 Sekunden! Interpretieren Sie die berechneten Werte!*
   c) *Mit der Methode der Anfangs-Geschwindigkeit ermittelt man eine Konstante, mit der man näherungsweise die Reaktions-Geschwindigkeit für jede beliebige Konzentration berechnen kann. Erläutern Sie, wovon man bei der Methode ausgeht und wie man die Konstante berechnet!*

8. *Die Reaktions-Geschwindigkeit ist von mehreren Faktoren abhängig. Geben Sie mindesten drei mögliche Faktoren an und erläutern Sie jeweils kurz, wie die Beeinflussung erfolgt und welche Veränderungen sich für den Reaktions-Verlauf dabei ergeben!*
9. *Für die Kinetik chemischer Reaktionen lässt sich z.B. die folgende Begriffs-Karte aufstellen:*



Q: /25, S. 82/; leicht geändert: dre

a) Für die Reaktion 1,3-Butadien zu 1,7-Octadien:

$$2\ C_4H_6 \rightleftharpoons C_8H_{12}$$

hat man festgestellt, dass sie dem Geschwindigkeits-Gesetz:

$$RG = k * c\,[C_4H_6]^2$$

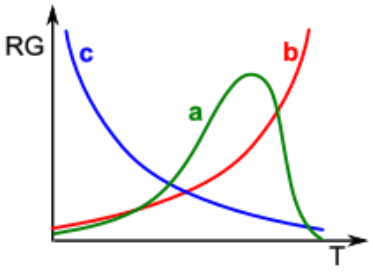
folgt. Erläutern Sie die im Schema dargestellten Begrifflichkeiten und Zusammenhänge am Beispiel dieser Reaktion!

b) Die alkalische Hydrolyse von 2-Chlor-2-Methypropan (tert-Butylchlorid) zu 2-Methylpropan-2-ol (tert-Butanol):

$$(CH_3)_3\text{-}C\text{-}Cl + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_3\text{-}C\text{-}OH + HCl$$

verläuft nach dem Geschwindigkeits-Gesetz 1.Ordnung.
Erläutern Sie die im Schema dargestellten Begrifflichkeiten und Zusammenhänge am Beispiel dieser Reaktion! Gehen Sie dabei auch auf den möglichen Reaktions-Mechanismus ein!

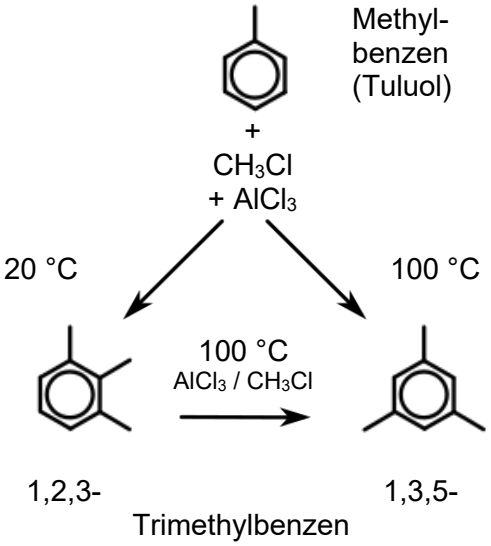
10. *Im nebenstehenden Diagramm ist die Abhängigkeit der Reaktions-Geschwindigkeit (RG) von der Temperatur (T) für verschiedene chemische Systeme dargestellt.*
Überlegen Sie sich, welche Art chemisches System sich hinter a, b und c verbirgt! Begründen Sie Ihre Wahl!



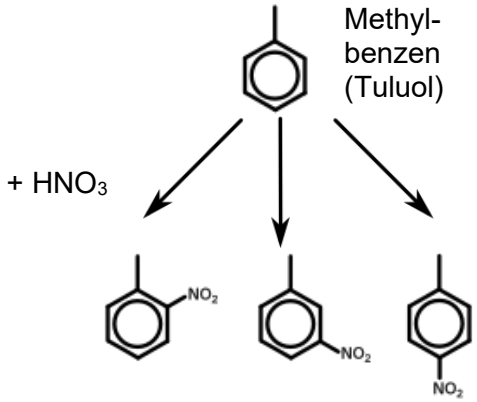
11. Reaktionen lassen sich kinetisch und thermodynamisch kontrollieren.

12.

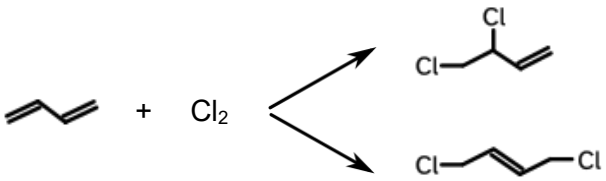
Alkylierung von Tuluol



Nitrierung von Tuluol



Addition am Butadien



5.5. chemisch-technische Verfahren

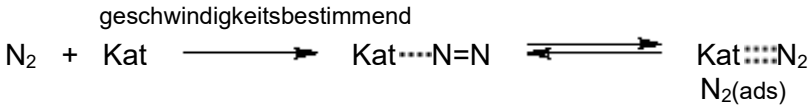
5.5.1. Ammoniak-Synthese

Chemisch verwertbarer Stickstoff war Anfang des 20. Jahrhunderts nur über biologische Materialien oder mineralische Salze verfügbar. In Zeiten eines immer größeren Dünger-Bedarfs in der Landwirtschaft schienen die Ressourcen an Salpeter schon endlich. Dazu kam einer enormer Bedarf von Stickstoff-Verbindungen für die Herstellung von Sprengstoffen. Deutschland und andere Länder befanden sich einer Phase verstärkter Aufrüstung.
Der praktisch unendlich zur Verfügung stehende Stickstoff der Luft war praktisch nicht nutzbar. 1908 stellte Fritz HABER (1868 – 1934) ein Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus Luft-Stickstoff vor und meldete es zum Patent an. Die chemische Industrie steckte damals noch in ihren Kinderschuhen. Das größte Problem war es deshalb auch, mit den sehr großen Drücken klar zu kommen. Carl BOSCH () war ein Chemiker der BASF, der sich besonders mit den technischen Herausforderungen beschäftigt hat. Er entwickelt das revolutionäre Doppel-Rohr. Dieses bestand aus einem inneren Rohr aus weichem Eisen, das vom Wasserstoff kaum angegriffen wurde. Nach außen folgt dann zunächst eine Hülle aus hochfestem Edel-Stahl, die für die Druck-Stabilität sorgte. In ihr sammelt sich der Wasserstoff, der die Weich-Eisen-Schicht durchdringen konnte. Damit nur ein begrenzter Teil des Wasserstoff's in die Umgebung entweichen kann und zum anderen aber die Wasserstoff-Menge im Edelstahl nicht zu hoch wird, ist die Edelstahl-Hülle nochmals von einer Hülle aus gewöhnlichem Stahl umgeben. In diese sind Löcher eingelassen, die für eine begrenzte Ableitung des Wasserstoff's dienen.
Für das Herstellungs-Verfahren von Ammoniak aus Luft-Stickstoff erhielt HABER den NOBEL-Preis für Chemie. Unrühmlich sind allerdings seine Leistungen bei der Entwicklung und Herstellung von Giftgasen für die Weltkriege.
Auch BOSCH erhielt viele Jahre später einen NOBEL-Preis für seine Leistungen.

HABER-BOSCH-Verfahren



Katalysator Fe mit verschiedenen Anteilen K_2O u. Al_2O_3



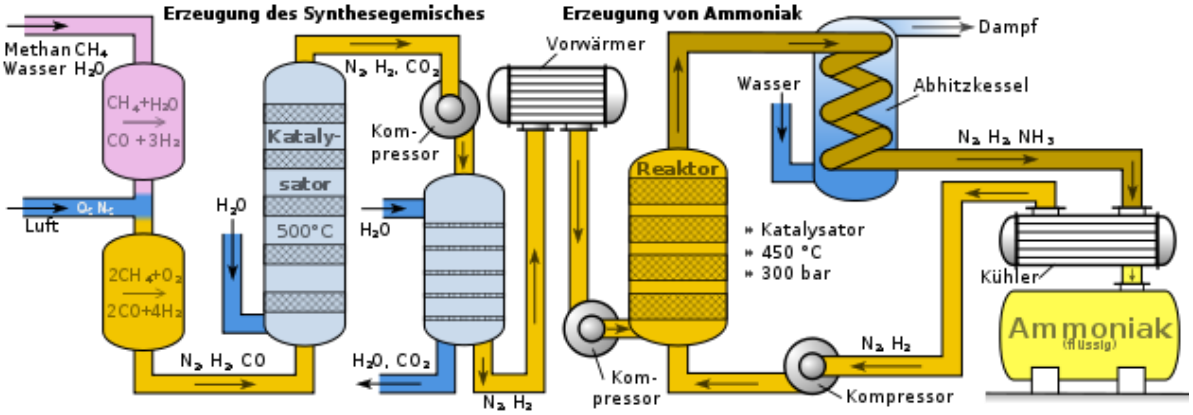
$N_2(ads) + H(ads) \rightarrow N_2H(ads)$

$N_2H(ads) + H_2(g) \rightleftharpoons N_2H_3(ads)$

$N_2H_3(ads) + H_2(g) \rightleftharpoons N_2H_5(ads)$

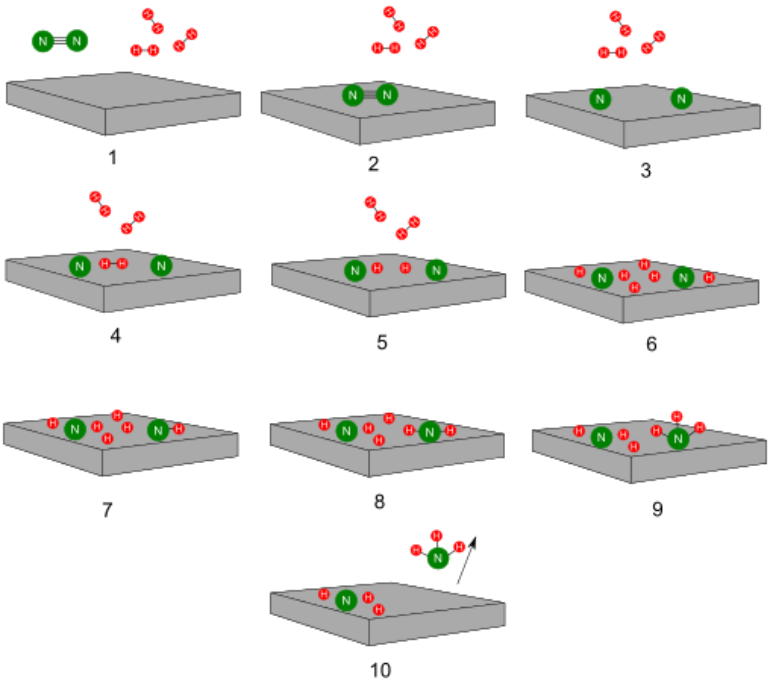
$N_2H_5(ads) + H(ads) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$

$N_2H_5(ads) + ½\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$



HABER-BOSCH-Verfahren
Q: de.wikipedia.org (Sven)

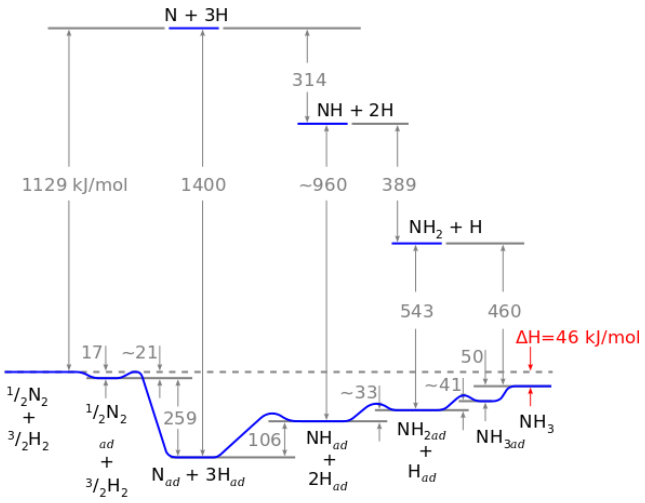
der eigentliche Katalysator (α-Eisen (Ferrit)) entsteht erst während der Reaktion das Stoffgemisch auf den Katalysatorböden besteht aus Eisen(II,III)-oxid, Kaliumoxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid und Siliciumoxid



Vorgänge am Katalysator
Q: de.wikipedia.org (Muskid)

T [K]	ϑ [°C]	K_c []
300		$2,6 * 10^{8}$
400		$3,9 * 10^{4}$
500		$1,7 * 10^{2}$
600		4,2
700		$2,9 * 10^{-1}$
800		$3,9 * 10^{-2}$
900		$8,1 * 10^{-3}$
1000		$2,3 * 10^{-3}$

(c,p) 2009-2026 lsp: dre



Energieniveaus der Katalyse
Q: de.wikipedia.org (???)

Herstellung des Synthese-Gases

z.B. Dampf-Spaltung von Methan (z.B. aus Erdgas)

$$CH_4 + \underset{\text{Dampf}}{H_2O} \xrightarrow{\text{Kat, 700-900 °C}} CO + 3\,H_2 \quad ; \Delta_R H = +206{,}2\ \text{kJ}$$

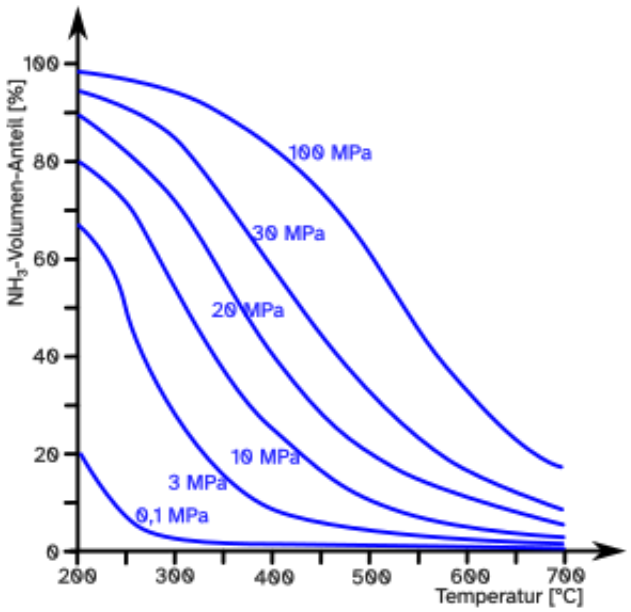
nicht umgesetztes Methan wird in einem zweiten Reformer partiell oxidiert:

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CO + 4\,H_2 \quad ; \Delta_R H = -71{,}5\ \text{kJ}$$

Das reichlich gebildete Cohlenmonoxid kann in weiteren Synthesen, als Brenn-Gas oder mit Wasser-Dampf zu weiterem Wasserstoff umgewandelt werden:

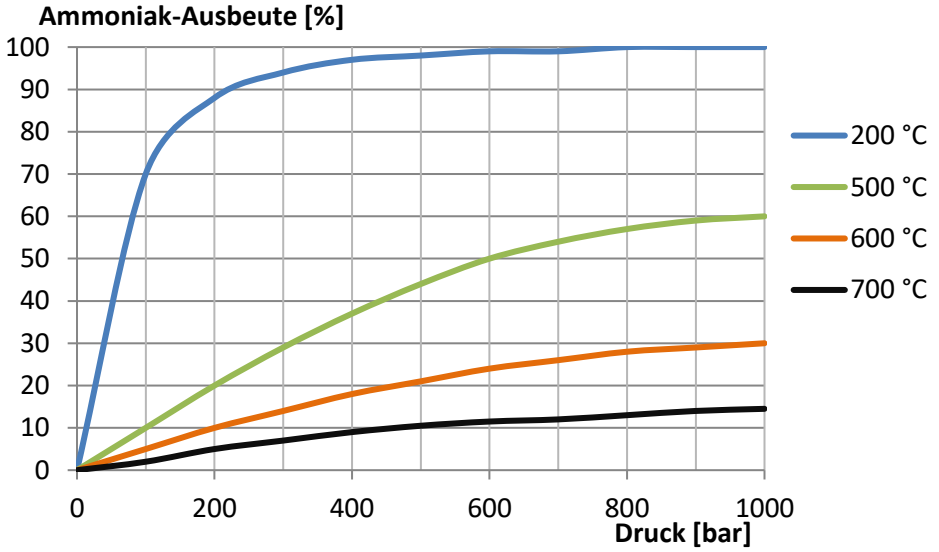
$$CO + \underset{\text{Dampf}}{H_2O} \xrightarrow{\text{Kat}} CO_2 + H_2 \quad ; \Delta_R H = -41{,}0\ \text{kJ}$$

der Stickstoff wird aus der Luft gewonnen
der Sauerstoff kann z.B. über die oben beschriebene partielle Oxidation von Methan entzogen werden
auch die anderen Bestandteile werden weitesgehend entfernt, um eine Vergiftung des / der Katalysatoren vorzubeugen



Aufgaben:

1. *Interpretieren Sie das Diagramm!*



2. *Überlegen Sie sich, welche Reaktions-Bedingungen Sie ausgehend vom Diagramm wählen würden! Begründen Sie Ihre Wahl!*
3. *In der Praxis wird bei 450 °C gearbeitet. Skizzieren Sie sich ein Diagramm, dass neben den bekannten Temperatur-Kurven auch eine abgeschätzte für 450 °C enthält! Erklären Sie, warum Sie die Kurve so gelegt haben!*
4. *Erklären Sie, warum man in der Praxis bei 450 °C und 300 bar arbeitet!*

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

5.5.2. OSTWALD-Verfahren – Synthese von Salpetersäure

Oxidation von Ammoniak mittels Luft-Sauerstoff

Gesamt-Gleichung:

$$2\ NH_3 + 4\ O_2 \longrightarrow 2\ HNO_3 + 2\ H_2O$$

Ausgangsstoffe: Ammoniak und Luft
Katalysator Platin(-Netz)

Arbeits-Temperatur 600 °C; durch Strom-Durchfluss durch das Platin-Netz wird die nötige Temperatur erreicht

$$4\ NH_3 + 5\ O_2 \longrightarrow 6\ H_2O + 4\ NO\ ;\ \Delta_R H = -\ kJ$$

$$2\ NO + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2\ ;\qquad \Delta_R H = -\ kJ$$

$$4\ NO_2 + O_2 + 2\ H_2O \longrightarrow 4\ NHO_3\ ;\ \Delta_R H = -\ kJ$$

Verwendung der Salpetersäure für die Düngemittel- und Sprengmittel-Produktion

OSTWALD erhielt 1909 den Chemie-NOBEL-Preis

Aufgaben:

1.

2.

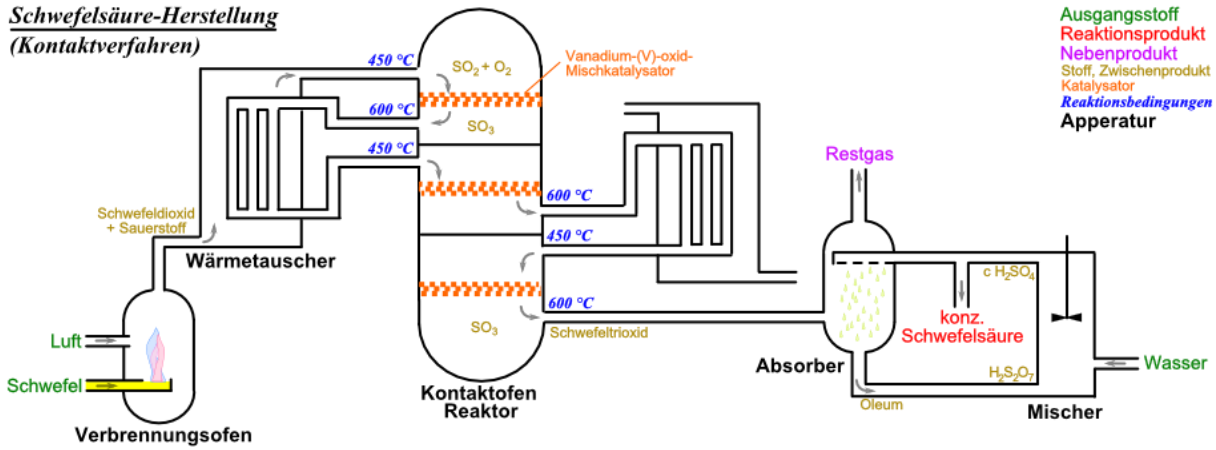
3.

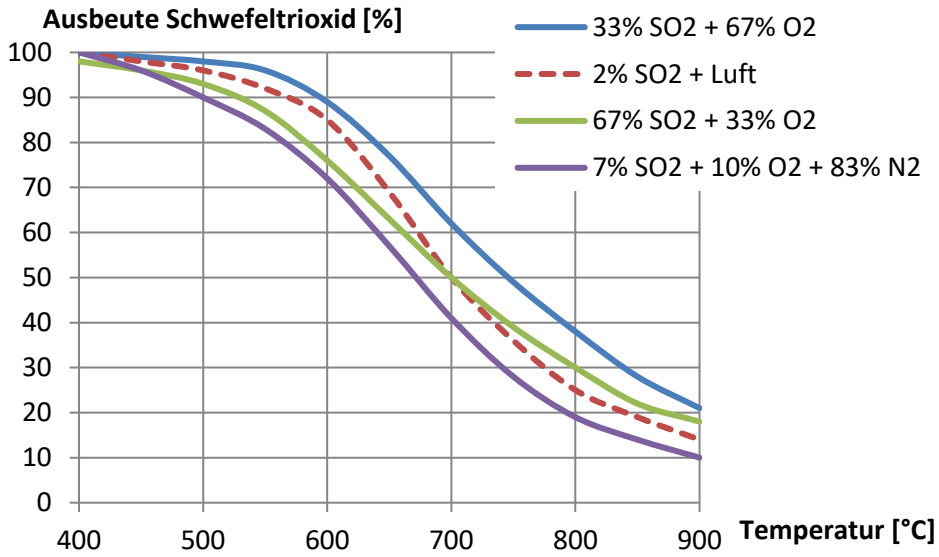
für die gehobene Anspruchsebene:

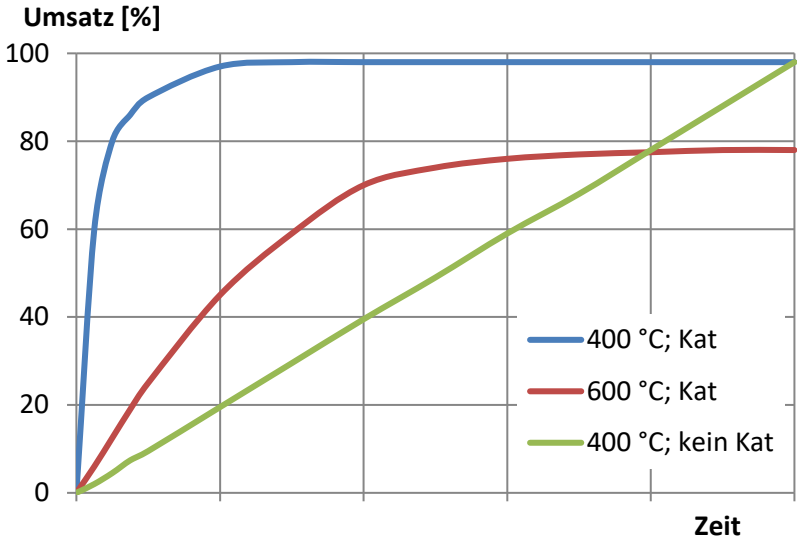
4. Konzentrierte Salpetersäure löst die unedlen Metalle Aluminium und Eisen nicht auf. Erklären Sie dieses Phänomen!

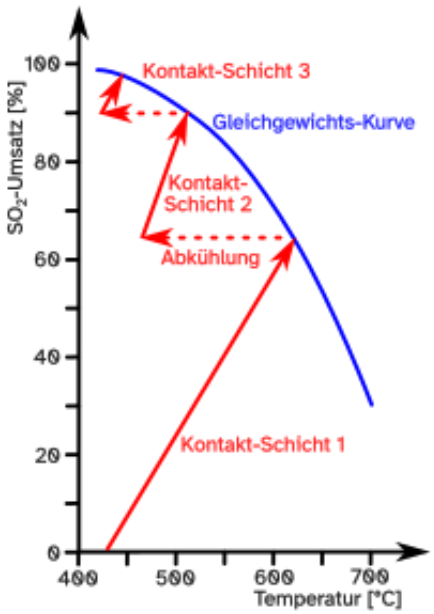
5. Auch Gold und Platin als edle Metalle werden von konzentrierter Salpetersäure wie auch von konzentrierter Salzsäure nicht angegriffen. Dagegen werden die edlen Metalle Silber, Cupfer und Quecksilber aufgelöst.
Konzentrierte Salzsäure löst alle genannten Edel-Metalle nicht auf.
Setzt man der Salpetersäure aber die dreifache Menge an konzentrierter Salzsäure zu, dann lösen sich auch die Metalle Gold und Platin auf. In dem Zusammenhang fallen auch die Begriffe Königs- und Scheidewasser. Erläutern Sie die Vorgänge und ordnen Sie die Begriffe ein!

5.5.3. Kontakt-Verfahren – Synthese von Schwefelsäure






Umsatz [%]
100
80
60
40
20
0
400 °C; Kat
600 °C; Kat
400 °C; kein Kat
Zeit


Kontakt-Schicht 3
Gleichgewichts-Kurve
Kontakt-
Schicht 2
Abkühlung
Kontakt-Schicht 1
SO_2-Umsatz [%]
100
80
60
40
20
0
400
500
600
700
Temperatur [°C]

5.5.4. der Hochofen-Prozess – Herstellung von Eisen

 (c,p) 2009-2026 lsp: dre

5.5.x. Wassergas-Reaktion (Synthese-Gas-Herstellung)

Cohlenstoff aus festen Ausgangsstoffen

$2\ C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2\ CO_{(g)}$; $\Delta_R H = -221$ kJ/mol

$C_{(s)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow 2\ CO_{(g)} + H_{2(g)}$; $\Delta_R H = 131{,}3$ kJ/mol

$C_{(s)} + CO_{2(g)} \longrightarrow 2\ CO_{(g)}$; $\Delta_R H = 172{,}4$ kJ/mol

Wassergas-Gleichgewicht

$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow 2\ CO_{2(g)} + H_{2(g)}$; $\Delta_R H = -41{,}2$ kJ/mol

Cohlenstoff aus flüssigen Ausgangsstoffen

$C_5H_{12(g)} + 5\ H_2O_{(g)} \longrightarrow 5\ CO_{(g)} + 11\ H_{2(g)}$; $\Delta_R H = 802{,}9$ kJ/mol

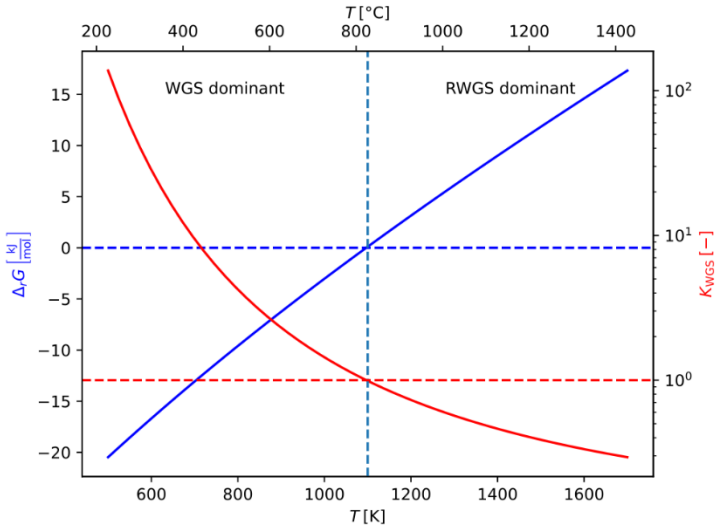
$2\ C_5H_{12(g)} + 5\ O_{2(g)} \longrightarrow 10\ CO_{(g)} + 12\ H_{2(g)}$; $\Delta_R H = -406{,}3$ kJ/mol

Cohlenstoff aus gasförmigen Ausgangsstoffen
Dampfreforming (siehe genauer: → 5.5.x. Dampfreforming)

$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + 3\ H_{2(g)}$; $\Delta_R H = +206{,}2$ kJ/mol

5.5.x. Wassergas-Shift-Reaktion

Ziel ist die Reduktion des CO-Anteils im Synthese-Gasgemisch



Temperatur-Abhängigkeit der freien Enthalpie und der Gleichgewichts-Konstanten
Q: de.wikipedia.org (Dave S)

5.5.x. Dampfreforming

Ziel Herstellung von Wasserstoff aus fossilen organischen C-Quellen, z.B. Erdgas

$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO(g) + 3\ H_2(g)$; $\Delta_R H = +206{,}2$ kJ/mol

$2\ CH_4(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO(g) + 4\ H_2(g)$; $\Delta_R H = -71$ kJ/mol

$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$; $\Delta_R H = -41{,}2$ kJ/mol
→ Wassergas-Shift-Reaktion (→ 5.5.x. Wassergas-Shift-Reaktion)

komplexe Aufgaben:

1. *Schwefeldioxid ist ein gasförmiger, stechend riechender und gut wasserlöslicher Stoff. Er entsteht bei der Verbrennung von Schwefel in Form eines hellen Rauches.*
   a) *Stellen Sie die Gleichung für die Verbrennung von Schwefel an der Luft auf! Bestimmen Sie den Reaktions-Typ und begründen Sie Ihre Zuordnung!*
   b) *Berechnen das Volumen und die Masse an Schwefeldioxid, die aus 14 g Schwefel gebildet werden!*
   c) *Um den Gehalt an Schwefeldioxid in einem Luft-Volumen zu bestimmen, leitet man dieses durch Gas-Wäsche, die mit verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung gefüllt ist. Das Schwefeldioxid wird gelöst und reagiert dann zu Schwefelsäure weiter. Der Umsatz erfolgt vollständig. Stellen Sie passende Gleichungen auf und bestimmen Sie jeweils den Reaktions-Typ!*
   d) *Die genaue Gehalts-Bestimmung erfolgt über eine Titration mit Natriumhydroxid-Lösung. In einer Labor-Untersuchung wurde ein Luft-Volumen von 25 m^3 durch die Gaswäsche geleitet. Die Titration mit einer 1 M-Natriumhydroxid-Lösung benötigte dann 2,3 ml. Berechnen Sie die Massen-Konzentration in g/m3 an Schwefeldioxid in der Luft-Probe!*
   e) *Bewerten Sie die Gas-Probe auf der Basis des gültigen MAK-Wertes von 2,7 mg/m^3 (MAK … Maximale Arbeitsplatz-Konzentration)!*
2. *Schwefeldioxid (z.B. aus Braunkohle-Kraftwerken) ist bzw. war eine der Hauptursachen für die Entstehung des sauren Regens.*
   a) *Geben Sie die chemische Gleichung für die Bildung des sauren Regen's an! Bestimmen und begründen Sie den Reaktions-Typ!*
   b) *Erklären Sie, warum die Bezeichnung "saurer Regen" zutrifft oder ob er falsch ist!*
   c) *Berechnen Sie die Masse an Schwefeldioxid, die sich in 1'000 m^3 Regenwasser gelöst haben müsste, damit diesen einen pH-Wert von 4 hat! Gehen Sie von einer vollständigen Protolyse aus!*
   d) *Zur Neutralisation wird in Wäldern mit Magnesiumoxid gearbeitet. Berechnen Sie die Masse an Magnesiumoxid, die für die Anhebung des pH-Wertes auf 5,5 des sauren Regen's (1'000 m^3) benötigt wird!*
   e) *Macht die Anhebung des pH-Wertes um die 1,5 Einheiten eigentlich wirklich Sinn? Erläutern Sie das aus wissenschaftlicher Sicht!*
3. *In einer Versuchs-Einrichtung zur Herstellung von Schwefeltrioxid aus Schwefeldioxid und Sauerstoff wird ein Labor-Reaktor mit 70 l Volumen benutzt. Nach einer gewissen Zeit bemerkt man, dass sich die Konzentration und Stoffmengen auf einem bestimmten Wert einpegeln. So ermittelt man für Schwefeltrioxid und Sauerstoff jeweils eine Stoffmenge von 0,75 mol, für Schwefeldioxid eine von 0,15 ml. Zu Anfang befanden sich im Reaktor nur Schwefeldioxid und Sauerstoff.*
   a) *Stellen Sie die chemische Gleichung auf und erläutern Sie das Phänomen der konstanten Stoffmengen / Konzentrationen!*
   b) *Machen Sie Aussagen zu(r) Reaktions-Geschwindigkeit(en) und beschreiben Sie die Verteilung der Edukte und Produkte in diesem System! Welche*

Reaktion(en) sind hier bevorzugt / benachteiligt? Begründen Sie Ihre Meinung!

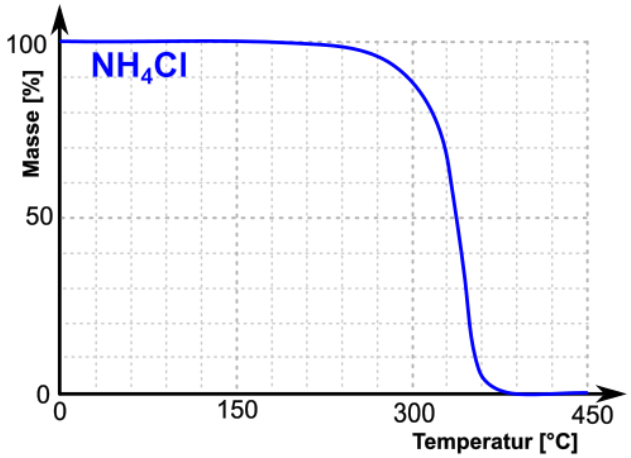
c) Berechnen Sie eine passende kinetische Konstante für dieses System!

4. *Für das Recycling von Seltenerdenmetallen aus Elektro-Schrott experimentiert man derzeit mit dem Aufschluss mittels festem Ammoniumchlorid. Bei diesem Verfahren wird mit einer Temperatur gearbeitet, bei der Ammoniumchlorid anfängt, sich langsam zu zersetzen. Man erhält so ein nutzbares Gleichgewicht zwischen dem festem NH_4Cl und den Zersetzungs-Produkten.*

   a) Stellen Sie die chemische Gleichung für die thermische Zersetzung von Ammoniumchlorid auf!

   b) Prüfen Sie die Möglichkeiten zur Beeinflussung des Gleichgewicht's durch Druck-Veränderung!

   c) Gegeben ist die graphische Darstellung einer thermogravimetrischen Analyse. Informieren Sie sich über die Methode der Thermogravimetrie! Interpretieren Sie dann das Diagramm! Lesen Sie die Zersetzungs-Temperatur aus dem Diagramm ab und vergleichen Sie diese mit den Angaben z.B. aus einem Tafelwerk od. dem Internet!



   d) Ermitteln Sie eine geeignete minimale Arbeits-Temperatur! Berechnen Sie für diese Temperatur die Gleichgewichts-Konstante über thermodynamische Kennwerte!

5. *Nährstoffe sind solche Stoffe, die ein Organismus zusich nimmt, um seinen Stoff- und Energie-Bedarf zu decken. Heterotrophe Organismen benötigen Kohlenhydrate, Fette und Eiweiße als Nährstoffe. Der Energiegehalt dieser Stoffe ist sehr unterschiedlich und kann z.B. mit einem (Bomben-)Kalorimeter bestimmt werden.*

   Im Körper müssen die meist polymeren Nährstoffe zuerst einmal in Monomere – Einfachzucker, Glycerol und Fettsäuren, Aminosäuren – zerlegt werden.

   Wir betrachten hier stellvertretend Glucose als Einfachzucker, Glycerol und Stearinsäure als Fett-Bestandteile und Glycin als Aminosäure.

   Glucose wird innerhalb der Zellatmung mit Hilfe von Sauerstoff in Cohlenstoffdioxid und Wasser abgebaut. Glycerol und Stearinsäure werden ebenfalls in diesen Metabolismus eingeschleust und zu den gleichen Reaktionsprodukten umgesetzt. Bei der Veratmung von Glycin entsteht auch noch Harnstoff.

   a) Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Veratmung der Beispiel-Monomere auf!

   b) Berechnen Sie die Standard-Reaktionsenthapien!

   c) Ermitteln Sie, ob die Reaktionen unter Standard-Bedingungen freiwillig ablauf!

d) Berechnen Sie die Grenz-Temperaturen für die Reaktionen und beurteilen Sie die Werte!

e) Die Monomere werden im Körper nur bei Anwesenheit von Enzymen umgesetzt. Erklären Sie, warum dies notwenig ist und welche Funktion die Enzyme haben!

f) Die in einem Kalorimeter bestimmte Enthalpie eines Nährstoffes ist immer größer als die Enthalpie, die ein Organismus über den Abbau gewinnt. Ist dies nicht ein Widerspruch zum Satz von HESS? Klären Sie auf!

Stoff	Formel	$\Delta_B H^0$ [kJ*mol^{-1}]	S^0 [J*mol^{-1}*K^{-1}]	$\Delta_B G^0$ [kJ*mol^{-1}]
Cohlenstoff	$C_{(s)}$	0,0	6,0	0
Cohlenstoffdioxid	$CO_{2(s)}$	-393,0	214,0	-394
Cohlenstoffmonoxid	$CO_{(s)}$	-110,3	198,0	-137
Glucose	$C_6H_{12}O_{6(s)}$	-1268,0	209,2	-911
Glycerol	$C_3H_8(OH)_{3(s)}$	-659,8	204,6	
Glycin	$C_2H_5NO_{2(s)}$	-528,5	103,5	-369
Harnstoff	$CO(NH_2)_{2(s)}$	-330,4	104,8	-134
Sauerstoff	$O_{2(g)}$	0,0	250,0	0
Stearinsäure	$C_{17}H_{35}COOH_{(s)}$	-864,4	435,6	
Wasser	$H_2O_{(l)}$	-285,0	70,0	-237
Wasser	$H_2O_{(g)}$	-242,0	189,0	-229

6. Ammoniumnitrat – Fluch und Segen

Ammoniumnitrat gehört zu den am Meisten produzierten Salzen. Es wird im großeb Stil in der Landwirtschaft als Dünger und in der Sprengstoff-Produktion eingesetzt.

a) Berechnen Sie die molare Masse von Ammoniumnitrat!

b) Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Herstellung von Ammoniumnitrat auf! (Material 1)

c) Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie beim (thermischen) Zerfall von Ammoniumnitrat! (Material 1, 2)

d) Berechnen Sie das Volumen an Gasen und die Volumenarbeit beim explosionsartigen Zerfall von 1 kg Ammoniumnitrat! (Material 1)

e) Schätzen Sie ab, ob Ammoniumnitrat beim Lösen in Wasser eine saure, basische oder neutrale Lösung ergibt! Belegen Sie Ihre Überlegungen mit geeigneten Gleichungen und / oder Formeln!

f) Erwärmt man Ammoniumnitrat vorsichtig bis kurz über den Schmelzpunkt (169 °C), dann zerfällt es zu Distickstoffmonoxid und Wasser. Entwickeln Sie die Reaktionsgleichung und geben Sie die Reaktionsenthalpie an!

g) Ammoniumnitrat wird als metastabil bezeichnet. Erklären Sie einem Chemie-Laien, was man darunter versteht!

h) Beurteilen Sie die Werbung eines Hersteller's, der Ammoniumnitrat als einen Umwelt-freundlich Sprengstoff anbietet!

i) Erläutern Sie anhand des thermischen Zerfall von Ammoniumnitrat die Veränderung der Entropie!

j) Stellen Sie die Gleichungen für die Oxidation von Ammonium durch Bakterien auf und zeigen Sie, dass es sich hierbei um Redox-Reaktionen handelt!

Material 1: Ammoniumnitrat

Großtechnisch wird Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) durch Einleiten von Ammoniak in Salpetersäure hergestellt. Die Reaktion ist exotherm und muss vorsichtig durchgeführt werden, da Ammoniumnitrat bei höheren Temperaturen u.a. in die Gase Stickstoff und Sauerstoff zerfällt. Dies geschieht unter bestimmten Bedingungen explosionsartig. Ammoniumnitrat ist ein beliebter – leicht handhabbarer – Sprengstoff im Bergbau. Seine Detonations-Geschwindigkeit ist nur mittelgroß, dadurch verteilt sich die Stoßwelle gleichmäßiger, breiter und langsamer, was eine bessere Zerstörung der Gesteine bewirkt. Alle Reaktionsprodukte sind gasförmig. Das molare Volumen der Gase beträgt unter den Explosions-Bedingungen 47 l/mol.
In der Landwirtschaft ist Ammoniumnitrat einer der beliebtesten Stickstoff-Dünger. Die Pflanzen können die beiden Salz-Ionen aufnehmen und umsetzen.
Als nachteilig hat sich der Einsatz einer zu großen Düngermenge herausgestellt. Da Ammoniumnitrat leicht löslich ist, gelangt es mit Regen- und Bewässerungs-Wasser schnell auch in tiefere Bodenschichten, wo Pflanzen es nicht mehr nutzen können. Letztendlich gelangt vor allem das Nitrat in das Grundwasser, wo es die weitere Nutzung als Trinkwasser extrem erschwert. Das ausgewaschene Ammonium wird von anaeroben Bakterien zu Stickstoff oder Nitrat oxidiert.

Material 2: Stoffdaten

Stoff	**Formel**	**$\Delta_B H^0$ [kJ*mol^{-1}]**	**S^0 [J*mol^{-1}*K^{-1}]**	**$\Delta_B G^0$ [kJ*mol^{-1}]**
Ammoniak	$NH_{3(g)}$	-46,1	192,2	-16
Ammoniumnitrat	$NH_4NO_{3(s)}$	-366,0	151,0	-184
Cohlenstoff	$C_{(s)}$	0,0	6,0	0
Cohlenstoffdioxid	$CO_{2(s)}$	-393,0	214,0	-394
Cohlenstoffmonoxid	$CO_{(s)}$	-110,3	198,0	-137
Distickstoffmonoxid	$N_2O_{(g)}$	82,0	220,0	
Sauerstoff	$O_{2(g)}$	0,0	250,0	0
Stickstoff	$N_{2(g)}$	0,0	192.0	0
Stickstoffdioxid	$NO_{2(g)}$	33,0	240,0	51
Wasser	$H_2O_{(l)}$	-285,0	70,0	-237
Wasser	$H_2O_{(g)}$	-242,0	189,0	-229

Säure	**K_S [mol/l]**	**pK_S**	**korresp. Base**	**K_B [mol/l]**	**pK_B**
HCl	10^{7}	-7	**Cl**	10^{-21}	21
H_3O^+	54,9	-1,74	**H_2O**	$1{,}82*10^{-16}$	15,74
HNO_3	20,9	-1,32	**NO_3^-**	$4{,}79*10^{-16}$	15,32
HNO_2	$7{,}2*10^{-4}$	3,14	**NO_2^-**	$1{,}38*10^{-10}$	10,86
NH_4^+	$5{,}62*10^{-10}$	9,25	**NH_3**	$1{,}78*10^{-5}$	4,75
H_2O	$1{,}82*10^{-16}$	15,74	**OH^-**	54,9	-1,74

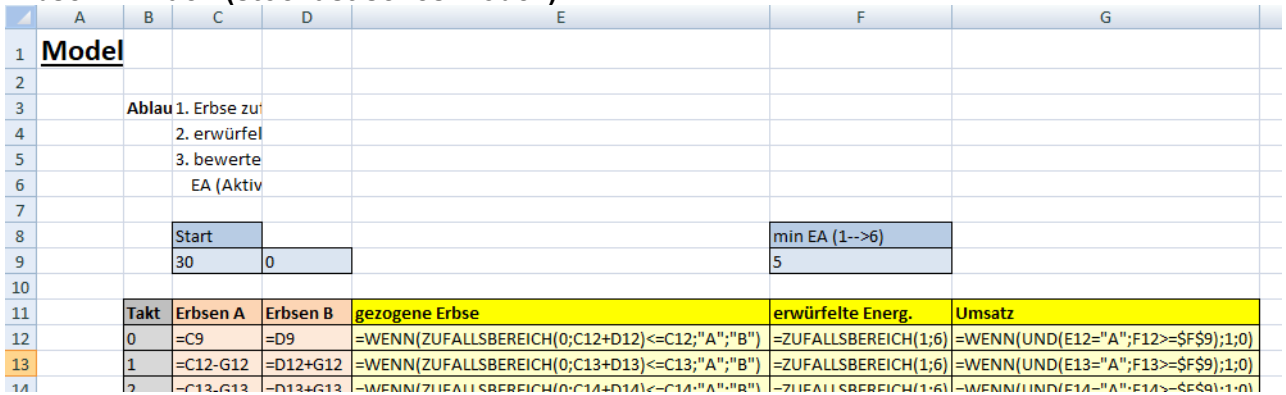
7.

Anhänge

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Formeln der Tabellenkakulation

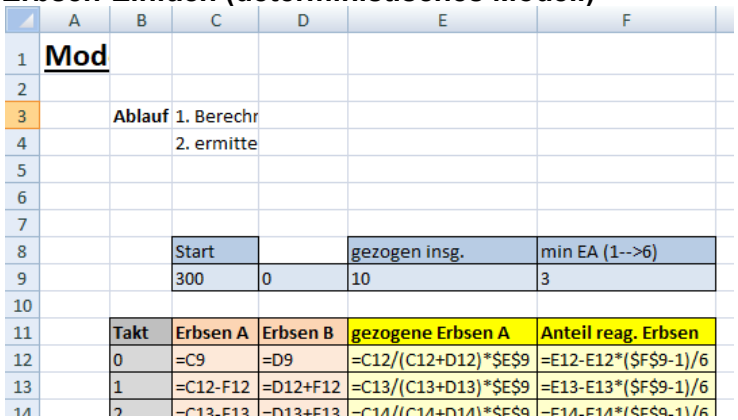
Erbsen-Einfach (stochastisches Modell)



	A	B	C	D	E	F	G
1	**Model**						
2							
3		Ablau	1. Erbse zu				
4			2. erwürfel				
5			3. bewerte				
6			EA (Aktiv				
7							
8			Start			min EA (1-->6)	
9			30	0		5	
10							
11		Takt	Erbsen A	Erbsen B	gezogene Erbse	erwürfelte Energ.	Umsatz
12		0	=C9	=D9	=WENN(ZUFALLSBEREICH(0;C12+D12)<=C12;"A";"B")	=ZUFALLSBEREICH(1;6)	=WENN(UND(E12="A";F12>=$F$9);1;0)
13		1	=C12-G12	=D12+G12	=WENN(ZUFALLSBEREICH(0;C13+D13)<=C13;"A";"B")	=ZUFALLSBEREICH(1;6)	=WENN(UND(E13="A";F13>=$F$9);1;0)
14		2	=C13-G13	=D13+G13	=WENN(ZUFALLSBEREICH(0;C14+D14)<=C14;"A";"B")	=ZUFALLSBEREICH(1;6)	=WENN(UND(E14="A";F14>=$F$9);1;0)

ab Takt 1 können die Formeln mit dem Ausfüller kopiert werden

Erbsen-Einfach (deterministisches Modell)



	A	B	C	D	E	F
1	**Mod**					
2						
3		Ablauf	1. Berechr			
4			2. ermitte			
5						
6						
7						
8			Start		gezogen insg.	min EA (1-->6)
9			300	0	10	3
10						
11		Takt	Erbsen A	Erbsen B	gezogene Erbsen A	Anteil reag. Erbsen
12		0	=C9	=D9	=C12/(C12+D12)*$E$9	=E12-E12*($F$9-1)/6
13		1	=C12-F12	=D12+F12	=C13/(C13+D13)*$E$9	=E13-E13*($F$9-1)/6
14		2	=C13-F13	=D13+F13	=C14/(C14+D14)*$E$9	=E14-E14*($F$9-1)/6

ab Takt 1 können die Formeln mit dem Ausfüller kopiert werden

(c,p) 2009-2026 lern-soft-projekt: drews

Erbsen-Doppel (stochastisches Modell)

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Mode							
2					2 A ---> 2 B			
3								
4		Ablauf	1. 2 Erbsen z					
5			2. erwürfeln					
6			3. bewerten					
7			EA (Aktivie					
8								
9			Start				min EA (1-->6)	
10			30	0			5	
11								
12		Takt	Erbsen A	Erbsen B	gezogene Erbse1	gezogene Erbse2	erwürfelte Energ.	Umsatz
13		0	=C10	=D10	=WENN(ZUFALLSBEREICH(0;C13+D13)<=C13;"A";"B")	=WENN(ZUFALLSBEREICH(0;C13+D13)<=C13;"A";"B")	=ZUFALLSBEREICH(1;6)	=WENN(UND(E13="A";F13="A";G13>=$G$10);1;0)
14		1	=C13-2*H13	=D13+2*H13	=WENN(ZUFALLSBEREICH(0;C14+D14)<=C14;"A";"B")	=WENN(ZUFALLSBEREICH(0;C14+D14)<=C14;"A";"B")	=ZUFALLSBEREICH(1;6)	=WENN(UND(E14="A";F14="A";G14>=$G$10);1;0)
15		2	=C14-2*H14	=D14+2*H14	=WENN(ZUFALLSBEREICH(0;C15+D15)<=C15;"A";"B")	=WENN(ZUFALLSBEREICH(0;C15+D15)<=C15;"A";"B")	=ZUFALLSBEREICH(1;6)	=WENN(UND(E15="A";F15="A";G15>=$G$10);1;0)

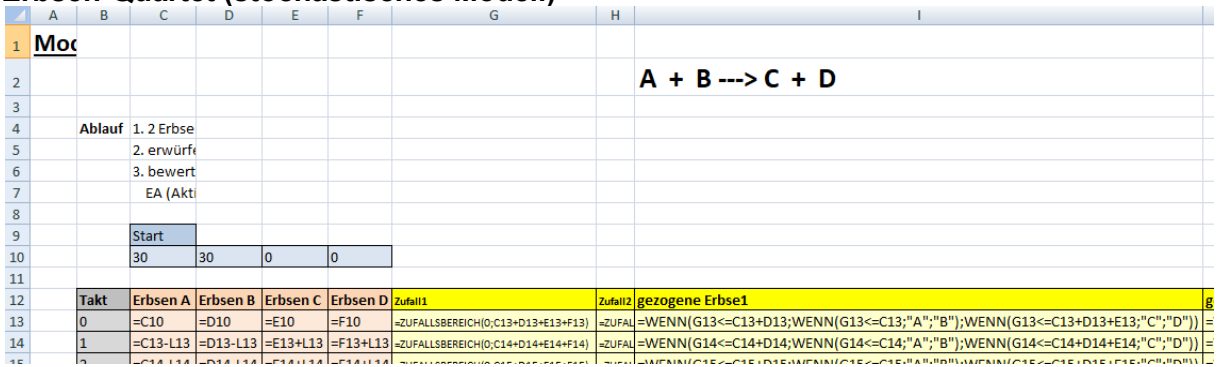
ab Takt 1 können die Formeln mit dem Ausfüller kopiert werden

Erbsen-Doppel (deterministisches Modell)

	A	B	C	D	E	F
1	Mod					
2						
3		Ablauf	1. Berechr			
4			2. ermitte			
5						
6						
7						
8			Start		gezogen insg.	min EA (1-->6)
9			300	0	10	3
10						
11		Takt	Erbsen A	Erbsen B	gezogene Erbsen AA	Anteil reag. Erbsen
12		0	=C9	=D9	=C12/(C12+D12)*C12/(C12+D12)*$E$9	=E12-E12*($F$9-1)/6
13		1	=C12-F12	=D12+F12	=C13/(C13+D13)*C13/(C13+D13)*$E$9	=E13-E13*($F$9-1)/6
14		2	=C13-F13	=D13+F13	=C14/(C14+D14)*C14/(C14+D14)*$E$9	=E14-E14*($F$9-1)/6

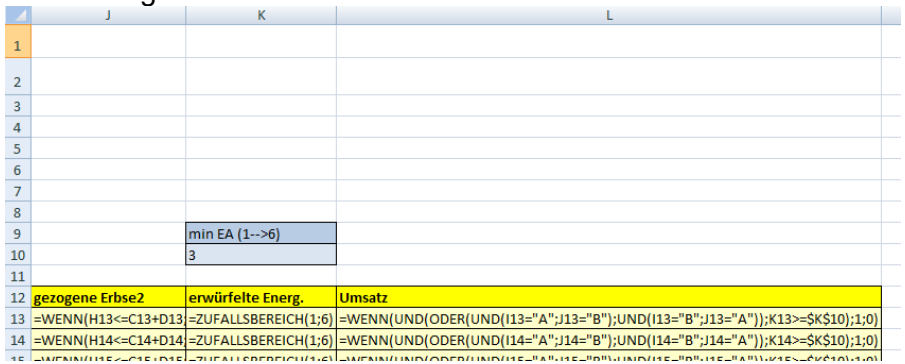
ab Takt 1 können die Formeln mit dem Ausfüller kopiert werden

Erbsen-Quartet (stochastisches Modell)



	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Mod								
2									A + B ---> C + D
3									
4		Ablauf	1. 2 Erbse						
5			2. erwürfe						
6			3. bewert						
7			EA (Akti						
8									
9			Start						
10			30	30	0	0			
11									
12		Takt	Erbsen A	Erbsen B	Erbsen C	Erbsen D	Zufall1	Zufall2	gezogene Erbse1
13		0	=C10	=D10	=E10	=F10	=ZUFALLSBEREICH(0;C13+D13+E13+F13)	=ZUFAL	=WENN(G13<=C13+D13;WENN(G13<=C13;"A";"B");WENN(G13<=C13+D13+E13;"C";"D"))
14		1	=C13-L13	=D13-L13	=E13+L13	=F13+L13	=ZUFALLSBEREICH(0;C14+D14+E14+F14)	=ZUFAL	=WENN(G14<=C14+D14;WENN(G14<=C14;"A";"B");WENN(G14<=C14+D14+E14;"C";"D"))

Fortsetzung:



	J	K	L
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9		min EA (1-->6)	
10		3	
11			
12	gezogene Erbse2	erwürfelte Energ.	Umsatz
13	=WENN(H13<=C13+D13	=ZUFALLSBEREICH(1;6)	=WENN(UND(ODER(UND(I13="A";J13="B");UND(I13="B";J13="A"));K13>=$K$10);1;0)
14	=WENN(H14<=C14+D14	=ZUFALLSBEREICH(1;6)	=WENN(UND(ODER(UND(I14="A";J14="B");UND(I14="B";J14="A"));K14>=$K$10);1;0)

ab Takt 1 können die Formeln mit dem Ausfüller kopiert werden

Erbsen-Kaskade (Katalyse; stochastisches Modell)

Fortsetzung von der Kalkulation: → Erbsen-Einfach (stochastisches Modell) (Original-Modell gut für Vergleiche geeignet.)

							min EA (1-->6)			
			Start			[A --> Z]	2			
			0			[Z --> B]	2			
	Erbsen A	Erbsen Z	Erbsen B	ZufallsZ.	gezogene Erbse		erwürfelte Energ.	Umsatz A-->Z	Umsatz Z-->B	Erbsen Z+B
	=C11	=D11	=K11	=ZUFALLSBEREICH(1;(I14+J14+K14))	=WENN(L14>I14;WENN(L14<=I14+J14;"Z";"B");"A")		=ZUFALLSBEREICH(1;6)	=WENN(M14="A";WENN(N14>=$N$10;1;0);0)	=WENN(M14="Z";WENN(N14>=$N$11;1;0);0)	=J14+K14
	=I14-O14	=J14+O14-P14	=K14+P14	=ZUFALLSBEREICH(1;(I15+J15+K15))	=WENN(L15>I15;WENN(L15<=I15+J15;"Z";"B");"A")		=ZUFALLSBEREICH(1;6)	=WENN(M15="A";WENN(N15>=$N$10;1;0);0)	=WENN(M15="Z";WENN(N15>=$N$11;1;0);0)	=J15+K15

ab Takt 1 können die Formeln mit dem Ausfüller kopiert werden

Erbsen-Kaskade (Katalyse; deterministisches Modell)

Fortsetzung von der Kalkulation: → Erbsen-Einfach (deterministisches Modell) (Original-Modell gut für Vergleiche geeignet.)

		Start					min EA (1-->6)	min EA (1-->6)	
		0					2	1	
Erbsen A	Erbsen Z	Erbsen B	gez. Erbsen A	gez. Erbsen Z	gez. Erbsen B		Ant.reag.Erbsen A	Ant.reag. Erbsen Z	Erbsen Z+B
=C9	=D9	=J9	=H12/(H12+I12+J12)*$E$9	=I12/(H12+I12+J12)*$E$9	=J12/(H12+I12+J12)*$E$9		=K12-K12*($N$9-1)/6	=L12-L12*($O$9-1)/6	=I12+J12
=H12-N12	=I12+N12-O12	=J12+O12	=H13/(H13+I13+J13)*$E$9	=I13/(H13+I13+J13)*$E$9	=J13/(H13+I13+J13)*$E$9		=K13-K13*($N$9-1)/6	=L13-L13*($O$9-1)/6	=I13+J13

ab Takt 1 können die Formeln mit dem Ausfüller kopiert werden

Literatur und Quellen:

/1/ WÜNSCH, Prof. Dr. Karl-Heinz; MIETCHEN, Doz. Dr. Ralf; EHLERS, Dr. Dieter:
Organische Chemie – Grundkurs.- Berlin: Dt. Verl. d. Wissenschaften; 1986; 5. bericht. Aufl.
ISSN 0233-0806

/2/ FITTKAU, Dr. Siegfried:
Organische Chemie.-Jena: G. Fischer Verl.; 1984; 5., überarb. Aufl.

/3/ BOTSCH, Walter; HÖFLING, Erich; MAUCH, Jürgen:
Chemie ind Versuch, Theorie und Übung.- Frankfurt am Main: Verl. M. Diesterweg; Aarau, Frankfurt am Main, Salzburg: Verl. Sauerländer; 1984; 2., neubearb. Aufl.
ISBN 3-425-95421-0
ISBN 3-7941-2522-3

/4/ HÄUSLER, Karl:
Chemie kompakt – Formeln, Regeln, Gesetze.-München: R. Oldenburg Verl.; 1994; 1. Aufl.
ISBN 3-486-88567-7

/5/ SCHLEIP, Alfred; KÖHLER, Georg:
Fundamentum CHEMIE – Sekundarstufe I – Lehr- und Arbeitsbuch.-Bonn: Ferd. Dümmlers Verl.; 1994
ISBN 3-427-43101-0

/6/ LÜTHJE – GALL - REUBER:
Verf:: THOMAS, Dr. Wolfgang; QUANTE, Marion; QUANTE, Uwe; HEFELE, Gerd:
Lehrbuch der Chemie – Organische Chemie.-Frankfurt am Main: Verl. M. Diesterweg; 1983
ISBN 3-425-050496-6

/7/ WHITE, Emil H.:
Grundlagen der Chemie für Biologen und Mediziner.-Stuttgart: Kosmos – Gesell. d. Naturfreunde; Franckh'sche Verlagshandlung; 1973.- 3. verbesserte Aufl.
ISBN 3-440-03981-1

/8/ Chemie – Lehrbuch für Klasse 9
(TEICHMANN, Jochen; OBST, Heinz; ARNDT, Barbara); Hrsg.: TEICHMANN;
Berlin: Volk u. Wissen Verl.; 1980; 11. Aufl.

/9/ Chemie – Lehrbuch für Klasse 8
(ARNDT, Barbara; LANGE, Peter; OBST, Heinz; TEICHMANN, Jochen);
Berlin: Volk u. Wissen Verl.; 1985; 6. Aufl.

/10/ Organische Chemie – Lehrbuch für die Oberschule 9. und 10. Klasse
(HRADETZKY, Albert; WOLFFGRAMM, Horst; RENNEBERG, Werner);
Berlin: Volk u. Wissen Verl.; 1967

/11/ Schüler-DUDEN: Die Chemie
Mannheim: Bibliogr. Inst. & F. A. Brockhaus; überarb. Aufl.
ISBN

/12/ HAFNER, Lutz:
Biochemie – Materialien für den Sekundarbereich II – Chemie.-Hannover: Schroedel Schulbuchverl.; 1993
ISBN 3-507-10604-3

/13/ HAFNER, Lutz:
Einführung in die Organische Chemie – Unter besonderer Berücksichtigung der Biochemie – Materialien für den Sekundarbereich II – Chemie.-Hannover: Schroedel Schulbuchverl.; 1976; 2. Aufl.
ISBN 3-507-10600-0

/14/ OEHMICHEN, Jobst:
Chemie für Landwirte.-Alfeld-Hannover: Verl. M. & H. Schaper; 1989.-2. überarb. u. erw. Aufl.
ISBN 3-7944-0147-6

/15/ ANDERS, A.; DEIBNER, H.; PAAR, F.; SCHWARZER, J.; SINDEL, G.:
Chemie – Fachschule Technik.-Troisdorf: Bildungsverl. EINS (Stam); 1994.-2. Aufl.
ISBN 3-8237-0039-1

/16/ HACKL, Manfred; VOLKMANN, Hans; …:
Chemie für Fachoberschulen – Ausgabe B.-Stuttgart, Dresden: Klett Verl. f. Wissen u. Bildung; 1993.-1. Aufl.
ISBN 3-12-804300-0

/17/ JÄCKL, Manfred; RISCH, Karl (Hrsg.):
Chemie heute – Sekundarbereich II.-Hannover: Schroedel Schulbuchverl.; 1991
ISBN 3-507-10618-3

/18/ HABERDITZL, W.:
Bausteine der Materie und chemische Bindung.-Berlin: Verl. d. Wiss.; 1972.-Studienbücherei "Ausgewählte Lernabschnitte der Chemie"

/19/ BLASCHETTE, Armand:
Allgemeine Chemie II – Chemische Reaktionen.- Heidelberg, Wiesbaden: Quelle & Meyer; 1993.-3. durchges. Aufl.
ISBN 3-494-02195-3 (UTB: 3-8252-1713-2)

/20/ LATSCHA, Hans Peter; MUTZ, Martin:
Chemie der Elemente – Chemie-Basiswissen IV.-Berlin, Heidelberg, Dordrecht, London, New York: Springer Verl.; 2011
ISBN 978-3-642-16914-4

/21/ KIRSCH, Wolfgang; MANGOLD, Marietta; SCHLACHTER, Brigitte; TSCHIEDEL, Martina:
Abitur clever vorbereitet – Chemie.-Potsdam: Tandem Verl. / BSV.-Schülerhilfe
ISBN 978-3-8427-0361-2

/22/ ACKERMANN, Gerhard; …:
Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie (Lehrwerk Chemie Lehrbuch 5).-Leipzig: Dt. Verl. f. Grundstoffindustrie, 1977.-2. durchges. Aufl.

/23/ SCHWERTLICK, Klaus, …:
Chemische Kinetik (Lehrwerk Chemie Lehrbuch 6).-Leipzig: Dt. Verl. f. Grundstoffindustrie, 1973.-1. Aufl.

/24/ PSCHEIDL, H.; et.al.:
Allgemeine Chemie – Grundkurs.-Berlin: Dt. Verl. d. Wissenschaften, 1985.-3., bericht. Aufl.

/25/ WAMBACH, Heinz (Hrsg.):
Materialien-Handbuch Kursunterricht Chemie Band 3 – Kinetik – Gleichgewicht – Massenwirkungsgesetz.-Köln: Aulis Verl. Deubner, 1993
ISBN 3-7614-1486-2

/26/ NÄSER, Karl-Heinz:
Physikalisch-chemische Rechenaufgaben.-Leipzig: Dt. Verl. f. Grundstoffindustrie, 1967.-3., verbesserte Aufl.

/25/ :

ISBN 978-3-

/A/ Wikipedia
http://de.wikipedia.org

/B/ Experimentas (Sammlung Schul-geeigneter Experimente)
https://experimentas.de

Die originalen sowie detailliertere bibliographische Angaben zu den meisten Literaturquellen sind im Internet unter http://dnb.ddb.de zu finden.

Abbildungen und Skizzen entstammen den folgende ClipArt-Sammlungen:

/A/ 29.000 Mega ClipArts; NBG EDV Handels- und Verlags AG; 1997

/B/

andere Quellen sind direkt angegeben.

Alle anderen Abbildungen sind geistiges Eigentum von:

/I/ lern-soft-projekt: drews (c,p) 1997 – 2026 lsp: dre
für die Verwendung außerhalb dieses Skriptes gilt für sie die Lizenz:

creative commons **CC-BY-NC-SA**

Lizenz-Erklärungen und –Bedingungen: http://de.creativecommons.org/was-ist-cc/
andere Verwendungen nur mit schriftlicher Vereinbarung!!!

verwendete freie Software:

Programm	Hersteller:
Inkscape	inkscape.org (www.inkscape.org)
CmapTools	Institute for Human and Maschine Cognition (www.ihmc.us)
ChemSketch	ACD Labs (Advanced Chemistry Development, Inc.) (www.acdlabs.com)

weitere verwendete Software / Apps:

Programm	Hersteller:
chemix.org	Codelite Ltd.

⊞- (c,p)1998 - 2026 lern-soft-projekt: drews -⊟
⊞- drews@lern-soft-projekt.de -⊟
⊞- http://www.lern-soft-projekt.de -⊟
⊞- 18069 Rostock; Luise-Otto-Peters-Ring 25 -⊟
⊞- Tel/AB (0381) 760 12 18 FAX 760 12 11 -⊟

Hilfs-Tabellen, Formeln, Schemata etc. zum Ausdrucken

extensive Größe	Sym-bol	Einheit	Definition	Bemerkung(en)
Masse	m	g kg t	SI-Einheit	
Volumen	V	cm^3 dm^3 m^3 ml l hl	abhängig von der Körperform	
Stoffmenge	n	mol	SI-Einheit	
innere Energie	U	J	$U = Q + W$	

intensive Größe	Sym-bol	Einheit	Definition	Bemerkung(en)
Temperatur	T	K	SI-Einheit	
	ϑ	°C	$\vartheta = T - 273{,}15$	
Druck	p	Pa	$p = \frac{F}{A_0}$	1 Pa = 1 N/m^2 1 atm = 101,325 kPa
Dichte	ρ	g/cm^3 kg/dm^3 g/ml kg/l	$\rho = \frac{m}{V}$	
molare Masse	M	g/mol	$M = \frac{m}{n}$	
molares Volumen	V_M	l/mol	$V_M = \frac{V}{n}$	
Heizwert	H HW	kJ/kg	$HW = \frac{Q}{m}$	
Konzentration	c	mol/l	$c = \frac{n}{V}$	1 M = 1 mol/l

Thermodynamik

Energie-Form	Formel
potentielle Energie	$E_{pot} = m \cdot g \cdot h$
kinetische Energie	$E_{kin} = \frac{1}{2} m \cdot v^2$
elektrische Energie	$E_{elek} = U \cdot I \cdot t$
Arbeit (Energie-Änderung)	$W = E_2 - E_1$ $W = F \cdot \Delta s$

Energie-Form	Formel
Licht- / StrahlungsEnergie	$E_{Photon} = h \cdot f$
Rotations-Energie	$E_{rot} = \frac{1}{2} J \cdot \omega^2$

Umrechnungen und Namen weiterer Energie-Einheiten:

Zeichen	ausgeschrieben *gesprochen*	Umrechnung(en)
Nm	Newton Meter *njutenmeter*	1 Nm = 1 J
Ws	Watt Sekunde *wattsekunde*	1 Ws = 1 VAs= 1 J 1 kWh = 3,6 * 10^6 J
cal	Calorie *kalorie*	1 cal = 4,187 J

Zeich.	ausgesch. *gesprochen*	Umrechnung(en)
erg	*erg*	1 erg = 0,1 *10^{-6} J
eV	Elektronen Volt *elektronenvolt*	1 eV = 1,6 * 10^{-19} J
SKE	Steinkohleneinheit	1 SKE = 29,3 MJ

Volumen	Druck	Arbeit		Vorzeichen	
ΔV > 0	p = const.	Abgabe durch System	**W < 0**	**-**	
ΔV < 0	p = const.	Aufgabe durch System	**W > 0**	**+**	

	Temperatur T [K]	Druck p [kPa]			mol. Volumen V_M [l / mol]

(c,p) 2009-2026 lsp: dre

Standard-Bedingungen	298	101,3			24,2
Norm-Bedingungen	273	101,3			22,4

$\Delta U = U_{End} - U_{Start}$	$\Delta_R U = U_{RP} - U_{AS}$

p const. (isobarer Prozess)	V const. (isochorer Prozess, ΔV = 0)
$\Delta U = Q_p + W_{Vol} = \Delta_R E$ $W = p \cdot (V_2 - V_1) = p \cdot \Delta V$ $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V = \Delta U - W$	$Q_V = \Delta U = \Delta_R E$

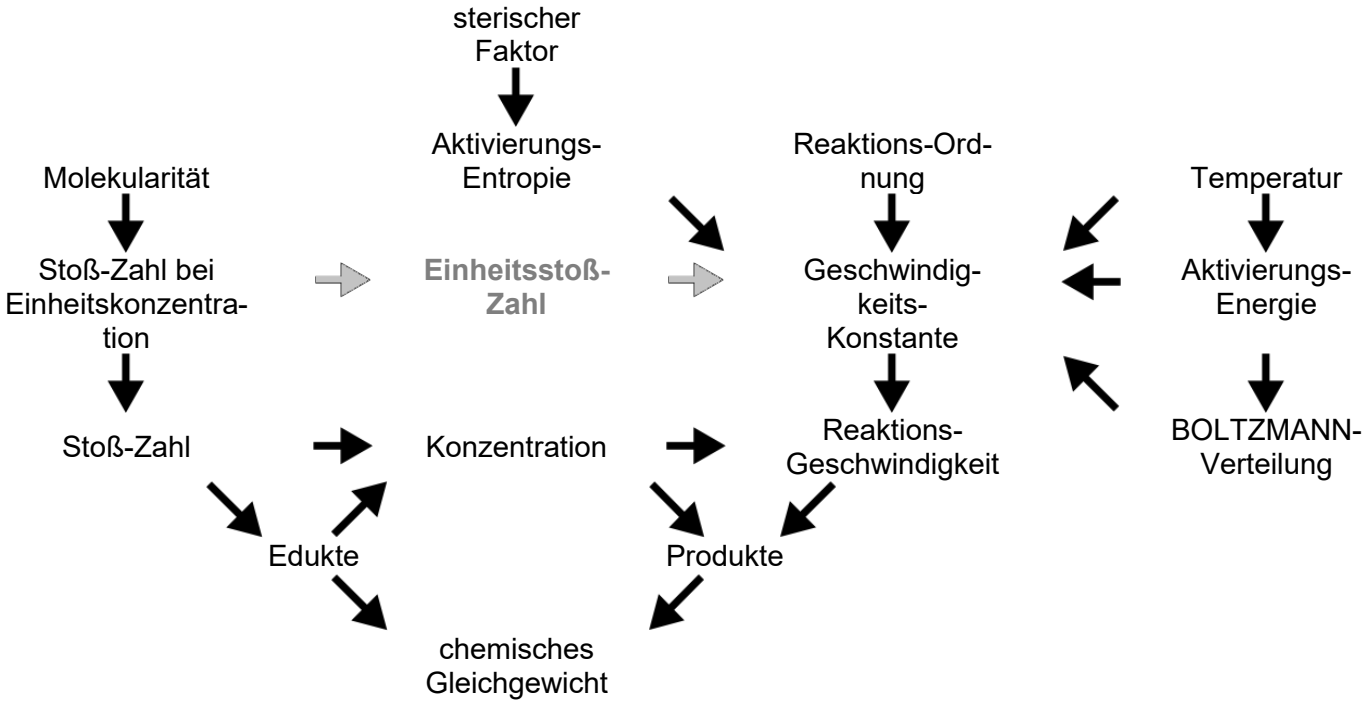
Wärmekapazität eines Kalorimeter's	Aktivierungs-Energie
$C = \frac{Q}{\Delta T}$ $Q = c \cdot m \cdot \Delta T$	$E_A = R \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}$

Standardisierung	Satz von HESS
$\Delta_R U_m = \frac{\Delta_R U}{n}$	$\Delta_R H^0 = \Sigma (\nu \bullet \Delta_B H_m^0 \text{ [Prod]}) - \Sigma (\nu \bullet \Delta_B H_m^0 \text{ [Eduk]})$ $\Delta_R H_{A \to C} = \Delta_R H_{A \to B} + \Delta_R H_{B \to C}$

Symbole / Größen / Einheiten	
E … Energie (allg.) [J] Q … Wärme-Menge / -Energie [J] Q_V … Q bei V=const. Q_p … Q bei p=const. W … Arbeit W_{Vol} … Volumen-Arbeit	C … Wärme-Kapazität [] c … spezifische Wärme-Kapazität [] Δ?? … Veränderung der Größe ?? (= $??_2$ - $??_1$) Δ_R?? … Veränderung im Reaktionsverlauf R … universelle Gas-Konstante [8,3145 J/K*mol]

Massenwirkungs-Gesetz

$$K_c = \frac{\prod c_{RP}}{\prod c_{AS}} \qquad K_p = \frac{\prod p_{i\,RP}}{\prod p_{i_{AS}}}$$



Q: /25, S. 82 + 108 + 119/; leicht geändert: dre

 (c,p) 2009-2026 lern-soft-projekt: drews