Inhalt:

- 6.1 Stöchiometrie
- 6.2 Kinetik
- 6.3 Thermodynamik
- 6.4 Das chemische Gleichgewicht
- 6.5 Chemie in Technik und Umwelt
- 6.6 Ubungsaufgaben
- 6.7 Lernkontrolle
- 6.8 Literatur
- 6.9 Web-Links
- 6.10 Tabelle Thermodynamik

Lernziele:

Nach der Bearbeitung dieses Kapitels sollten Sie



- stöchiometrische Berechnungen durchführen können
- einfache Aussagen zur Reaktionskinetik machen können
- die Funktionsweise des Autokatalysators kennen
- die thermodynamischen Parameter kennen und Berechnungen durchführen können
- das chemische Gleichgewicht kennen
- Berechnungen zum chemischen Gleichgewicht durchführen können
- die Begriffe "Komplex" und "Komplexion" kennen und damit umgehen können
- die Prinzipien von "Le Châtelier" kennen und sie anwenden können
- die Funktionsweise einer Halogenlampe kennen
- die technische Ammoniaksynthese kennen
- die Ozonproblematik in der Antarktis und die Sommersmogproblematik kennen und beschreiben können

6.1 Stöchiometrie

Was geschieht bei einer chemischen Reaktion? Eine Frage. die sehr schwierig zu beantworten ist, weil man sehr oft nur den Anfang und das Ende der Reaktion kennt. Die Ausgangsstoffe, die Edukte, und die Endstoffe, die Produkte. sind bekannt und können auch untersucht werden. Was aber genau während der Reaktion geschieht, ist oft nicht direkt erkennbar und kann nur mittels Experimenten vermutet werden. In dieser Weise kann ein Modell einer chemischen Reaktion erzeugt werden, das zwar sehr einfach daher kommt, es aber trotzdem erlaubt, die in diesem Kapitel angesprochenen Aspekte zu erläutern und zu verstehen:

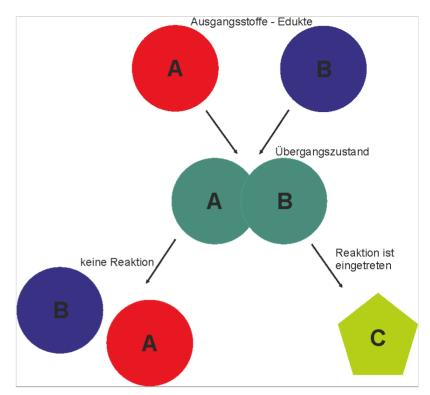


Bild 6.1: Das Modell einer chemischen Reaktion

Während einer chemischen Reaktion müssen sich die Edukte begegnen, um den Übergangszustand zu bilden. Der Übergangszustand stellt quasi den Zustand direkt vor oder gerade bei der eigentlichen Reaktion dar. Es entscheidet sich genau hier, ob die Reaktion abläuft oder nicht, ob die Energie für die Reaktion stimmt oder nicht. Es ist durchaus möglich, dass sich reaktionsfähige Edukte treffen und die Reaktion trotzdem nicht eingehen. Der Übergangszustand ist so gesehen die energetische Bergspitze - der energiereichste Zustand während der Reaktion - von der aus die Reaktion durchaus sowohl in die gewünschte Richtung oder aber auch wieder zurück zu den Edukten verlaufen kann. In einem Energiediagramm einer chemischen Reaktion ist der Übergangszustand auf dem höchsten Punkt der Energiekurve anzusiedeln. Er kann durch das Aufbringen der Aktivierungsenergie erreicht werden.



Bild 6.3: John Dalton

Chemische Reaktionen laufen nach ganz bestimmten Gesetzmässigkeiten ab. Schon früh wurde erkannt, dass bei chemischen Reaktionen Stoffe neu geschaffen, aber Materie nicht vernichtet werden kann. Die Masse der eingesetzten Stoffe muss der Masse der neu erzeugten Stoffe entsprechen. Diese **Massenerhaltung** ist ein grundlegend geltendes Prinzip, welches von John Dalton erkannt wurde. Daraus folgt sogleich der Schluss, dass die miteinander reagierenden Stoffe nur in ganz bestimmten Verhältnissen zur Reaktion gebracht werden können. Diese Mengenverhältnisse werden in einer chemischen Reaktionsgleichung den entsprechenden Stoffen Zahlen als vorangestellt. Sie heissen stöchiometrische Koeffizienten

Eine Gleichung wie

$$H_2 + N_2 --> NH_3$$

muss durch Faktoren so ergänzt werden, dass auf beiden Seiten der Reaktion gleich viele Atome derselben Sorte stehen. An den chemischen Formeln der Stoffe darf dabei nichts verändert werden, da sonst andere Stoffe beschrieben würden. Die stöchiometrisch richtige Reaktionsgleichung lautet:

Die eingefügten Zahlen sind **Verhältniszahlen**. Sie bedeuten, dass bei einer vollständigen Reaktion 3 Moleküle Wasserstoff gebraucht werden, um mit einem einzigen Molekül Stickstoff zu reagieren. Es entstehen dabei 2 Moleküle Ammoniak.

Da man Reaktionen sehr selten mit einzelnen Molekülen durchführen kann, sondern immer eine grosse Zahl davon an einer Reaktion teilnimmt, ist es sinnvoll nicht mit einzelnen Molekülen zu operieren, sondern mit grossen Mengen. Die Aussage kann wiederholt werden indem man nicht 3 Moleküle, sondern 3 mol Moleküle Wasserstoff einsetzt, die mit einem mol Stickstoff zu 2 mol Ammoniak reagieren. Damit hat man nun ein Werkzeug, mit welchem man vorhersagen kann, welche Menge der einzelnen Komponenten für eine vollständige Reaktion eingesetzt werden muss. Im Weiteren lässt sich die Menge der erzeugten Produkte berechnen. Da die Stoffmengen mit den Massen der Stoffe verknüpft sind, lassen sich die berechneten Stoffmengen in Massen umrechnen.

Unterbrechen Sie hier Ihre Lektüre. Lösen Sie die Aufgaben 1 bis 6 der Übungsaufgaben

6.2 Kinetik

Die <u>Kinetik</u> beschreibt die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. Aus dem Alltag ist bekannt, dass einige Reaktionen langsam verlaufen, wie etwa das Vergilben von Papier oder das Rosten eines eisernen Gegenstandes, andere hingegen sind recht schnell, wie das Verbrennen von Benzin.

Die Reaktionsgeschwindigkeit drückt aus, welche Stoffmenge in einer bestimmten Zeit umgesetzt wird. Anders formuliert ist die Reaktionsgeschwindigkeit die Änderung der Konzentrationen der beteiligten Stoffe pro Zeiteinheit:

Phänomenologische Kinetik

Für eine ganz allgemeine Reaktion mit den Edukten A und B, den Produkten C und D und den

jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten a, b, c, und d

a A + b B --> c C + d D

lässt sich schreiben

$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta c(A)}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta c(B)}{\Delta t} = +\frac{1}{c} \frac{\Delta c(C)}{\Delta t} = +\frac{1}{d} \frac{\Delta c(D)}{\Delta t}$$

Um eine chemische Reaktion zu beschleunigen oder sie zu verlangsamen, können einige Reaktionsparameter verändert werden:

- Eine **Erhöhung der Temperatur** führt zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit. Bei höherer Temperatur ist die durchschnittliche Geschwindigkeit der Teilchen höher, was zu mehr Zusammenstössen der reagierenden Teilchen pro Zeiteinheit führt
- Eine **Erhöhung der Konzentration** führt zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit. Eine höhere Konzentration führt zu mehr Zusammenstössen reaktionswilliger Teilchen pro Zeiteinheit.
- Eine **Vergrösserung der reaktiven Oberfläche** führt zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit. Bei einer grossen Oberfläche können sich pro Zeiteinheit mehr reaktionswillige Teilchen treffen.
- Ein Katalysator beschleunigt eine chemische Reaktion.

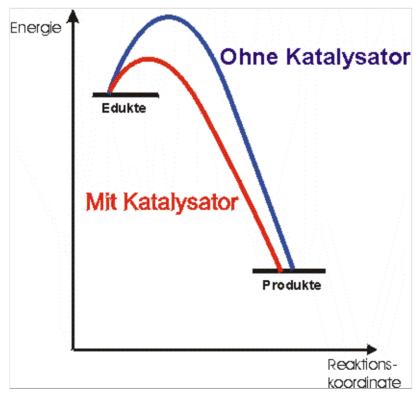


Bild 6.5: Energiedieagramm einer chemischen Reaktion

Katalysatoren sind Hilfsstoffe, die Reaktionsgemisch beigegeben werden können. Sie ermöglichen einen anderen Reaktionsweg bzw. Reaktionsmechanismus mit niedrigerer Aktivierungsenergie. damit erhöhen die Sie Reaktionsgeschwindigkeit. Oft bewirken sie, dass Reaktionen unter milden Bedingungen stattfinden können. Katalysatoren sind in biologischen Systemen verbreitet, es sind die Enzyme . Sie erlauben die Verbrennung von Zucker und Fetten bereits bei Körpertemperatur!

Katalysatoren werden nicht nur in der chemischen Industrie eingesetzt, um mildere und damit

schonendere und kostengünstigere Verfahren durchzuführen, sondern auch im Alltag sind sie

anzutreffen. Die Waschmittelreklame preist waschaktive Enzyme an und der Autokatalysator die ist bereits in jedem Auto serienmässig eingebaut.

Der Autokatalysator ist ein seit einigen Jahren bewährtes Mittel, um die Autoabgase umweltverträglicher zu machen. Die Stoffe, die ein Auto in die Umwelt entlässt, sind:

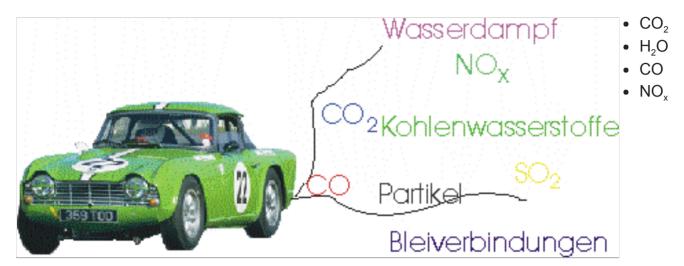


Bild 6.6: Die Abgase eines Autos

 (NO_2/NO)

- KW (Kohlenwasserstoffe)
- Partikel
- SO₂ (nur Dieselfahrzeuge)
- Bleiverbindungen (nur alte Autos, die ohne Katalysator und mit verbleitem Benzin betrieben werden).

In dieser Liste sind besonders die Stoffe CO, NO_x und KW für die Umwelt bedenklich. Ein Katalysator ist so konzipiert, dass er genau diese drei toxischen Stoffe umwandelt:

$$CO -- + O_2 -- > CO_2$$
 $KW -- + O_2 -- > CO_2 + H_2O$
 $NO_x -- + CO -- > CO_2 + N_2$

Tabelle 6.1: Die Reaktionen des Autokatalysators

In dieser Weise werden die toxischen Stoffe in harmlosere Stoffe umgewandelt. Die durch den Automobilverkehr verursachten Umweltbelastungen werden gemindert. Die Wirkung, die ein Autokatalysator erzielt, ist nachfolgend dargestellt.

Umwandlung von Kohlenmonoxid
Umwandlung von Kohlenwasserstoffen

Schadstoff	Benzinmotor	Benzinmotor mit Katalysator	Dieselmotor	Grenzwerte USA 1995
Kohlenwasserstoffe KW g/km	1.32	0.09	0.18	0.26
Kohlenmonoxid CO g/km	10.44	1.06	0.8	2.12
Sickoxide NO _x g/km	2.65	0.09	0.64	0.3
Partikel g/km	0.02	0.006	0.21	0.125

Tabelle 6.2: Ein Vergleich verschiedener Motortypen

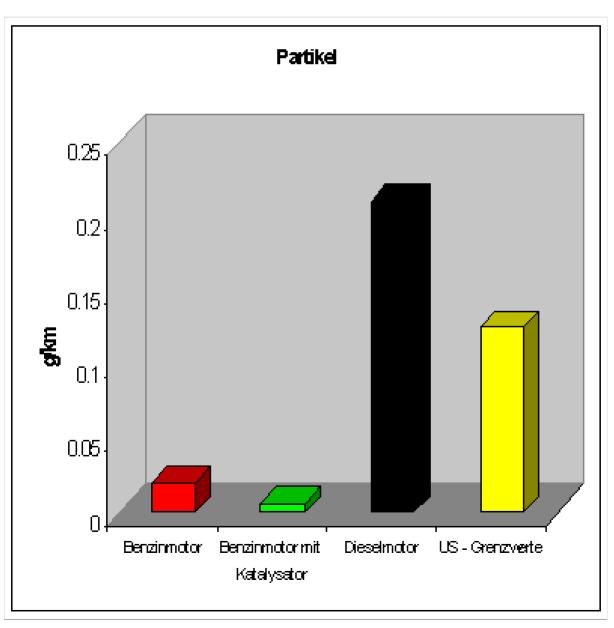


Bild 6.7: Partikelausstoss verschiedener Motortypen

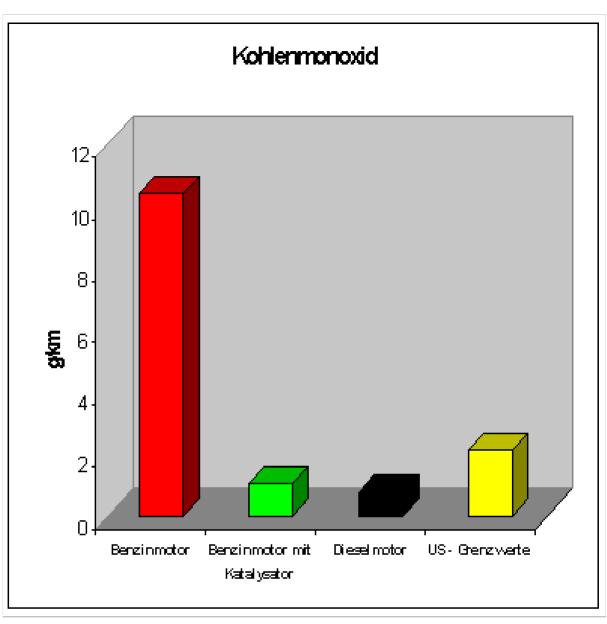


Bild 6.8: Kohlenmonoxidausstoss verschiedener Motortypen

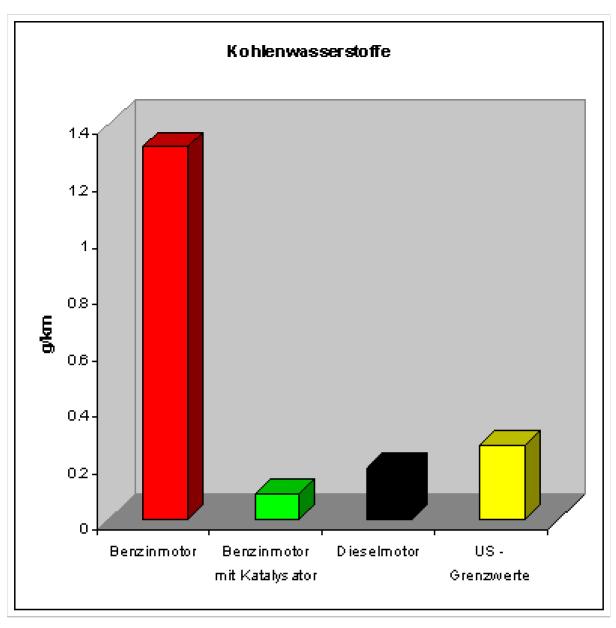


Bild 6.9: Kohlenwasserstoffausstoss verschiedener Motortypen

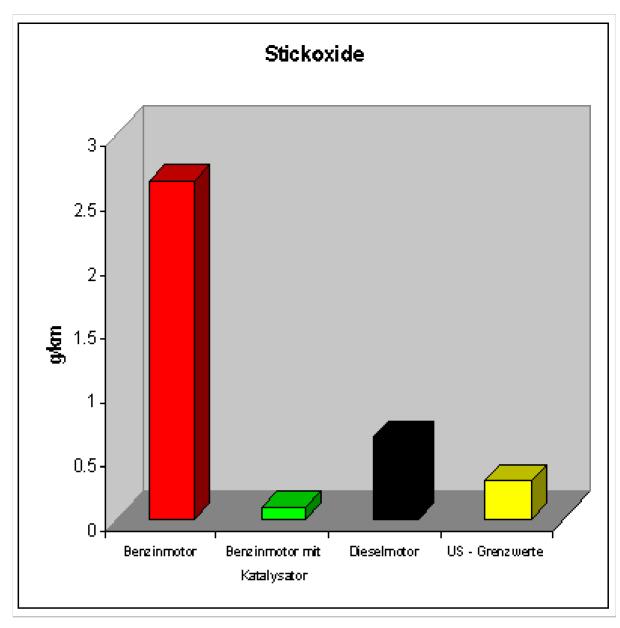


Bild 6.10: Stickoxidausstoss verschiedener Motortypen

Empirische Kinetik

Eine andere mögliche Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeit ist das **Zeitgesetz** einer Elementarreaktion:

$$v = k \times c^{a}(A) \times c^{b}(B)$$

dabei ist k die Geschwindigkeitskonstante

Zeitgesetze sind aus Experimenten ausgearbeitete Gesetze, die es erlauben die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion mathematisch zu erfassen. Es wird dabei Wert darauf gelegt, in welchem Mass die reagierenden Stoffe an der Geschwindigkeit der Reaktion beteiligt sind. Konkret heisst das, dass eine Reaktion unter immer wieder veränderten Bedingungen durchgeführt wird und beobachtet wird, wie sich die Geschwindigkeit der

Reaktion dabei verhält. Die Konzentration der Edukte wird in einen direkten mathematischen Zusammenhang mit der Reaktionsgeschwindigkeit gebracht. Dabei können die Konzentrationen auch zur n-ten Potenz erhoben werden. Diese Beschreibung, die aber **ausschliesslich durch Experimente** zugänglich ist, erlaubt es schliesslich Rückschlüsse über den Reaktionsmechanismus, den Weg der Reaktion, zu ziehen. Dies kann ein sehr wichtiger Punkt in der Aufklärung von Reaktionen im Allgemeinen, aber auch bei der Wirkungsweise von Medikamenten sein.

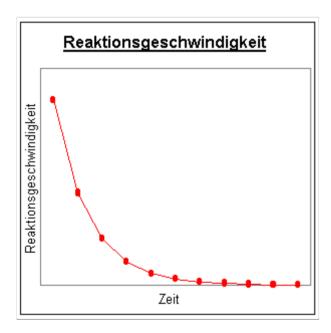
Der oben beschriebene **allgemeine**Ausdruck für ein Geschwindigkeitsgesetz ist leider **nicht allgemeingültig**. Geschwindigkeitsgesetze werden und müssen grundsätzlich empirisch, via Experiment, entwickelt werden. Der Umstand, dass die **stöchiometrischen Faktoren als Potenzen** der <u>Konzentrationen</u> eingesetzt werden können, ist meist falsch, er gilt nur bei **Elementarreaktionen**. Der Mechanismus, der der Reaktion zu Grunde liegt, bestimmt das Zeitgesetz. Eine scheinbar ähnliche Reaktion kann mechanistisch ganz anders verlaufen und wird demzufolge durch ein anderes Geschwindigkeitsgesetz beschrieben. Es ist grundsätzlich auch nicht zwingend, dass **alle Edukte** die Geschwindigkeit einer Reaktion beeinflussen. Dies wird exemplarisch an den beiden folgenden Beispielen gezeigt:

$$2 H_2 + 2 NO --> 2 H_2O + N_2$$

Empirisches Zeitgesetz: $v = k c(H_2) x c^2(NO)$

$$H_2 + I_2 --> 2 HI$$

Empirisches Zeitgesetz: $v = k c(H_2) x c(I_2)$



Das Zeitgesetz der ersten Reaktion besagt, dass die Reaktion doppelt so schnell verläuft, wenn die Konzentration des Elements Wasserstoff (c(H₂)) verdoppelt wird. Sie läuft hingegen viermal so schnell ab, wenn die Konzentration von Stickstoffmonoxid (c(NO)) verdoppelt wird. ist schwierig, vorauszusagen, welches Zeitgesetz eine chemische Reaktion befolgt. Dennoch stimmt für die meisten chemischen Reaktionen der Grundsatz, dass ihre Geschwindigkeit mit der Zeit exponentiell abnimmt.

6.3 Thermodynamik

Die Thermodynamik beschreibt die Energieumsätze chemischer Reaktionen. Grundsätzlich

muss bei einer chemischen Reaktion Energie frei werden, d. h. das System muss in einen energetisch günstigeren Zustand versetzt werden, damit eine Reaktion freiwillig abläuft. Die Endstoffe einer Reaktion, die **Produkte** besitzen einen geringeren Energieinhalt als die Ausgangsstoffe, die **Edukte**.

Viele Reaktionen müssen allerdings erst in Gang gesetzt werden. Sie laufen nicht spontan ab, sondern erst nachdem sie eine Energiezufuhr, meist in Form von Wärme erhalten haben. Diese zusätzlich aufgewendete Energie heisst Aktivierungsenergie. Das nachfolgende Schema stellt das allgemeine Energieprofil ener chemischen Reaktion graphisch dar:

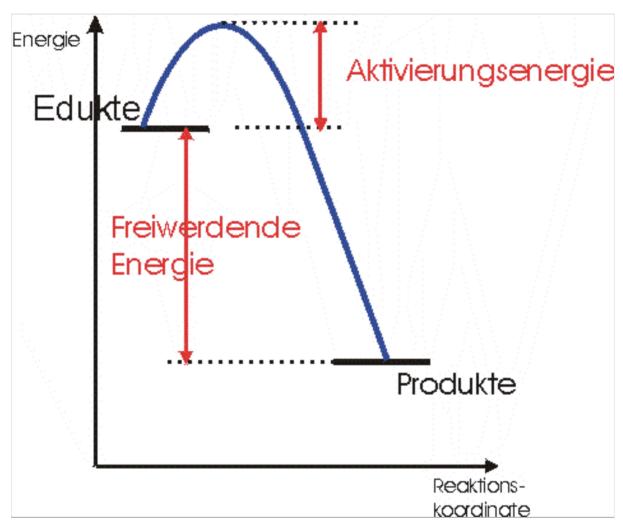


Bild 6.12: Das Energieprofil einer chemischen Reaktion

Betrachten wir eine chemische Reaktion, so muss immer das Reaktionssystem selbst wie auch seine Umgebung betrachtet werden. Die Gesamtenergie, die ein System besitzt, wird als **innere Energie U** bezeichnet. Die innere Energie kann durch Erwärmen oder durch Verrichten von Arbeit am System verändert werden. Es gilt:

AU Änderung der inneren Energieq als Wärme zugeführte Energiew als Arbeit zugeführte Energie

Tabelle 6.3: Die innere Energie

Die Arbeit, die ein System verrichten kann, ist Volumenarbeit, indem sich das System gegen den herrschenden Luftdruck ausdehnt. Der Term "w" kann also geschrieben werden als

$$w = p \times \Delta V$$
,

wobei p der Druck ist.

Wenn ein System abgeschlossen ist und deshalb sein Volumen nicht verändern kann, ist die Veränderung der inneren Energie gleich der Veränderung der Wärme des Systems:

$$\Delta U = q_{V}$$

Der Index "V" steht dafür, dass die Beziehung nur dann gilt, wenn ds System keine Volumenarbeit verrichten kann.

1. Die Enthalpie ΔH

Eine Möglichkeit einer chemischen Reaktion Energie an die Umgebung abzugeben, ist eine **Abgabe in Form von Wärme**. Aus dem Alltag kennen wir solche Reaktionen, welche Wärme an die Umgebung abgeben, z. B. Verbrennungsreaktionen. Die **Reaktionsenthalpie** auch als Wärmetönung bezeichnet, beschreibt den **Wärmeumsatz** einer chemischen Reaktion.

Die Enthalpieänderung ΔH eines Systems ist die Wärmemenge, die bei konstantem Druck auf ein System übertragen wird. Die innere Energie eines Systems kann berechnet werden durch

$$\Delta U = \Delta H - p \times \Delta V$$

Geschieht die Wärmeübertragung auf ein System bei konstantem Volumen, gilt $\Delta U = q_v$.

In den meisten Fällen ist das Reaktionsgefäss offen, so dass ein konstanter Druck herrscht. In diesem Falle lässt sich die Wärmeübertragung auf ein System schreiben als $\Delta H = q_p$.

Die Enthalpie einer chemischen Reaktion lässt sich mit diesem Ansatz einfach berechnen. Für ein offenes System mit konstantem Druck gilt:

$$\Delta H_{R}^{0} = \Sigma \Delta H_{f}^{0}$$
 (Produkte) - $\Sigma \Delta H_{f}^{0}$ (Edukte)

Dabei ist ΔH^0_f die **Standardbildungsenthalpie**, ein Stoffparameter. Es ist die in den Bindungen gespeicherte Energie, die als Wärme freigesetzt werden kann. Zur Normierung werden die Standardbildungsenthalpien der Elemente im elementaren Zustand gleich Null gesetzt.

Ein Zahlenbeispiel erläutert die komplex erscheinende Formel:

$$\Delta H_{R}^{0} = -393.51 + 2 \text{ x } (-241.82) - [(-74.85) + 2 \text{ x } (0)] = -802.3 \text{ kJ/mol}$$

Die Daten der Standardbildungsenthalpien sind der dem Kapitel angegliederten <u>Tabelle</u> (Quelle: R. E. Dickerson, I. Geis, Chemie, Verlag Chemie, 1981) entnommen.

Das Resultat besagt, dass bei der Verbrennung von Methan 802.3 kJ Energie in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Die Berechnung ist normiert auf ein Mol Formelumsatz, d. h. wenn 1 mol Methan (stöchiometrischer Koeffizient =1!) verbrannt wird, entsteht diese Wärmemenge. Das Resultat ist auch aus anderer Sicht aussagekräftig: Das Vorzeichen des Ergebnisses sagt aus, ob die Reaktion Wärme an die Umgebung abgibt, das Reaktionsgemisch sich erwärmt, oder ob es von der Umgebung Wärme aufnimmt, das Reaktionsgemisch sich also abkühlt:

$\Delta H_R^0 > 0$	endotherme Reaktion	Wärme wird von der Umgebung aufgenommen.	Das Reaktionsgemisch kühlt sich ab
ΔH ⁰ _R <	exotherme Reaktion	Wärme wird an die Umgebung abgegeben.	Das Reaktionsgemisch erwärmt sich

Tabelle 6.5: Das Vorzeichen der Enthalpie

Da es auch Reaktionen gibt, die Wärme also Energie aufnehmen, muss mindestens ein weiterer Kanal vorhanden sein, durch den Energie abgegeben werden kann.

Unterbrechen Sie hier Ihre Lektüre. Lösen Sie die Aufgabe 7 der Übungsaufgaben

2. Die Entropie ΔS

Die Entropie ist nicht direkt eine Form der Energie, sondern eine Zustandsfunktion. Sie beschreibt den Ordnungsgrad eines Zustandes. Hochgeordnete Zustände wie z. B. Kristalle sind aus entropischer Sicht ungünstig, ungeordnete Zustände, wie sie z. B im gasförmigen Zustand herrschen, sind günstig. Die Materie versucht von sich aus einen möglichst chaotischen Zustand einzunehmen. Dies ist ein Naturgesetz (!), auf das wir auch im Alltag stossen: Wird eine Flasche mit einer Duftessenz geöffnet, riecht bald der ganze Raum nach der Essenz. Die Teilchen streben danach sich in einem möglichst grossen Raum zu verteilen. Sie kehren nicht von sich aus wieder in die Flasche zurück.

Die Entropie ist schliesslich die **universelle Triebkraft chemischer Reaktionen**. Eine Formel zu ihrer Berechnung wurde erstmals von <u>Ludwig Boltzmann</u> vorgeschlagen:

S = k ln W

Dabei ist k die Boltzmannkonstante $k=R/N_A=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

W ist ein statistischer Faktor. Er gibt an auf wieviele Arten sich Atome oder Moleküle anordnen können, ohne dass sich die Gesamtenergie verändert.



Analog zu den Standardbildungsenthalpien existieren molare Standardentropien S⁰ als Stoffkonstanten aus denen sich die Änderungen des Ordnungszustandes während einer chemischen Reaktion berechnen lassen:

Bild 6.13: Ludwig Boltzmann

 $\Delta S_{p}^{0} = \Sigma \Delta S^{0}$ (Produkte) - $\Sigma \Delta S^{0}$ (Edukte)

Das Vorzeichen der Reaktionsentropie enthält bereits eine Information:

 $\Delta S^0_{\,R}$ Der Ordnungszustand des Systems ändert sich so, dass das System nach der Reaktion mehr Unordnung (Chaos) aufweist.

 ΔS_R^0 Der Ordnungszustand des Systems ändert sich so, dass das System nach der Reaktion mehr Ordnung aufweist.

Tabelle 6.6: Das Vorzeichen der Entropie

Generell sind aus entropischer Sicht Reaktionen bevorzugt, welche Unordnung produzieren.

Eigentlich dürfte es keine chemische Reaktion geben, welche Ordnung produziert. Aus einer Salzlösung (niedrige Ordnung) können aber Kristalle (hohe Ordnung) gewonnen werden. Dies ist nur darum möglich, weil bei allen chemischen Prozessen insgesamt **immer Unordnung entsteht**. Falls eine Reaktion Ordnung produziert, entsteht in der Umgebung automatisch Unordnung! Es gilt sogar, dass mehr Unordnung produziert wird als Ordnung.

Zur Formulierung dieses Naturgesetzes muss die Entropieänderung der Umgebung mitbetrachtet werden. Es gilt:

$$\Delta S_{gesamt} = \Delta S_{System} + \Delta S_{Umgebung}$$

Die Änderung der Entropie der Umgebung wird verursacht durch die Reaktion, das System selbst. Die Wärme, die aus dem System in die Umgebung fliesst, erwärmt diese und verursacht dadurch eine Veränderung des Ordnungsgrades:

ΔS_{Umgebung} ist proportional zur aufgenommenen Wärme, oder

$$\Delta S_{Umgebung} = - \Delta H / T$$

Ein spontaner Vorgang ist nur dann möglich, wenn eine Zunahme der Gesamtentropie von System und Umgebung erfolgt. Aus dieser Aussage lässt sich die obige Beziehung verwenden und umformen:

$$\Delta S_{\text{gesamt}} = \Delta S_{\text{System}} + \Delta S_{\text{Umgebung}}$$

oder

$$\Delta S_{gesamt} = \Delta S_{System} - \Delta H / T$$

oder

-T
$$\Delta$$
S_{gesamt} = Δ H - Δ S

Diese Umformungen führen zu einer Verknüpfung von H und S. Der Term - $T\Delta S$ wird als **freie Enthalpie**, oder Gibbssche Freie Enthalpie **G** zusammengefasst.

Unterbrechen Sie hier Ihre Lektüre. Lösen Sie die Aufgabe 8 der Übungsaufgaben

3. Die freie Enthalpie ΔG

Die <u>freie Entrhalpie</u> beschreibt den **Gesamtenergieumsatz** einer chemischen Reaktion. Sie kann mit folgender Formel berechnet werden:

 $\Delta G_{R}^{0} = \Sigma \Delta G_{f}^{0}$ (Produkte) - $\Sigma \Delta G_{f}^{0}$ (Edukte)

Das Vorzeichen der freien Reaktionsenthalpie enthält bereits eine wichtige Information:

ΔG^0_R > 0	endergonische Reaktion	Die Reaktion läuft nicht freiwillig ab. Sie kann aber möglicherweise erzwungen werden.
ΔG ⁰ _R < 0	exergonische Reaktion	Die Reaktion läuft grundsätzlich freiwillig und spontan ab. Sie muss aber möglicherweise durch eine Aktivierungsenergie in Gang gesetzt werden.

Tabelle 6.7: Die Bedeutung der freien Enthalpie

Unterbrechen Sie hier Ihre Lektüre. Lösen Sie die Aufgabe 9 der Übungsaufgaben

Die drei thermodynamischen Parameter ΔH , ΔS und ΔG sind voneinander abhängig. Die mathematische Beziehung wurde erstmals von Josiah Willard Gibbs beschrieben:



Bild 6.14: Josiah Willard Gibbs

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

T entspricht dabei der absoluten Temperatur in Kelvin.

Unter der Bedingung, dass chemische Reaktionen grundsätzlich Energie abgeben müssen, ($\Delta G < 0$) können aus thermodynamischer Sicht genau 3 verschiedene Reaktionstypen spontaner Reaktionen auftreten:

Exotherme Reaktionen, die Unordnung produzieren $\begin{array}{l} (\Delta H_R < 0, \, \Delta S_R > 0) \\ \\ \text{Endotherme Reaktionen, die Unordnung produzieren} \\ (\Delta H_R > 0, \, \Delta S_R > 0) \\ \\ \text{Exotherme Reaktionen, die Ordnung produzieren} \\ (\Delta H_R < 0, \, \Delta S_R < 0) \\ \end{array}$

6.4 Das chemische Gleichgewicht

Ein chemische Gleichgewicht tritt auf, wenn gebildete Produkte sich wieder in die Edukte umwandeln. Diese Situation liegt vor in einer gesättigten Lösung mit Bodenkörper: Die Ionen wechseln zwischen dem gelösten Zustand und dem Salzgitter. Das Markante an einem chemischen Gleichgewicht ist der Umstand, dass die Stoffmengen auf beiden Seiten konstant bleiben. Konstant heisst nicht, dass sie auf beiden Seiten gleich gross sein müssen! Da bei einer Gleichgewichtsreaktion sowohl eine Vorwärts- wie auch eine Rückwärtsreaktion ablaufen, erscheint das System statisch, in Ruhe. Dies hängt aber nur daran, dass sich die

dynamisch. Da die Stoffmengen auf beiden Seiten des Gleichgewichts konstant bleiben müssen, müssen die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Reaktionsrichtungen gleich gross sein. Daraus lässt sich für ein allgemeines Gleichgewicht mit den Edukten A und B den Produkten C und D ein kinetischer Ansatz formulieren:

Kinetischer Ansatz

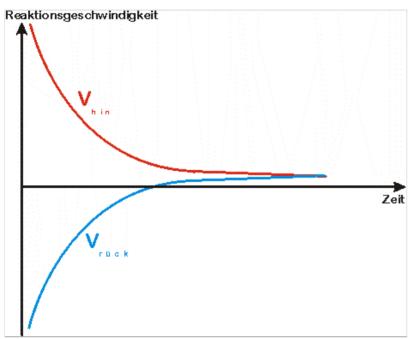


Bild 6.15: Reaktionsgeschwindigkeiten im chemischen Gleichgewicht

$$\frac{k_{hin}}{k_{rück}} = \frac{c^{c}(C)c^{d}(D)}{c^{a}(A)c^{b}(B)}$$

$$v_{hin} = k_{hin} \times c^{a}(A) \times c^{b}(B)$$
 $v_{rück} = k_{rück} \times c^{c}(C) \times c^{d}(D)$
Bedingung: $v_{hin} = v_{rück}$
oder
 $k_{hin} \times c^{a}(A) \times c^{b}(B) = k_{rück} \times c^{c}(C) \times c^{d}(D)$

durch Umformen ergibt sich

Da es sich bei k_{hin} und $k_{rück}$ um Konstanten handelt muss der Ausdruck k_{hin} / $k_{rück}$ ebenfalls konstant sein.

Es ergibt sich daraus das <u>Massenwirkungsgesetz</u> welches erstmals von <u>Cato Maximilian Guldberg</u> Cato Maximilian Guldberg und <u>Peter Waage</u> Peter Waage formuliert wurde:

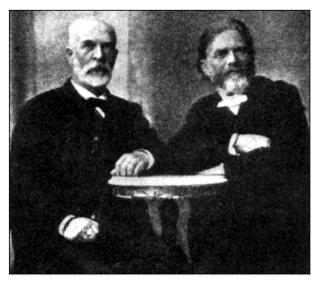


Bild 6.17: Cato Maximilian Guldberg und Peter Waage

$$K_{C} = \frac{c^{c}(C)c^{d}(D)}{c^{a}(A)c^{b}(B)}$$

Bild 6.18: Das Massenwirkungsgesetz

 K_{C} ist die <u>Gleichgewichtskonstante</u> . Sie entspricht grob dem Verhältnis der Konzentrationen der Produkte zu den Konzentrationen der Edukte im Gleichgewicht. Mit ihrer Hilfe kann die **Lage** eines chemischen Gleichgewichts beschrieben werden. Man weiss, ob sich nach Einstellung des Gleichgewichts verhältnismässig viel oder wenig Produkt gebildet hat. Je grösser der Wert von K_{C} , desto stärker liegt das Gleichgewicht auf der Produktseite. Anzumerken ist, dass der kinetische Ansatz zur Ableitung der Gleichgewichtskonstanten **nicht**

Anzumerken ist, dass der kinetische Ansatz zur Ableitung der Gleichgewichtskonstanten **nicht** allgemeingültiger Art ist. Streng genommen ist er nur für Elementarreaktionen zulässig.

In welchem Verhältnis die Produkt- zu Eduktverteilung im Gleichgewicht ist, ist grundsätzlich von den beteiligten Stoffen selbst abhängig. Demzufolge ist die Gleichgewichtskonstante K_c eine Art "Naturkonstante" für jede einzelne Gleichgewichtsreaktion. Aus diesem Grund müssen energetische Faktoren für die Lage des Gleichgewichts mitbestimmend sein. Es lässt sich ein energetischer Ansatz ableiten:

Thermodynamischer Ansatz

Für das Gleichgewicht gilt:

 $\Delta G_R = 0$

Für definierte Reaktionsbedingungen gilt: $\Delta G_R = \Delta G_R^0 + R \times T \times In(c^c(C) \times c^d(D) / c^a(A) \times c^b(B))$ dabei ist R die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Der Term $ln(c^c(C) \times c^d(D) / c^a(A) \times c^b(B))$ stammt aus der Gastheorie und kann als "Korrekturterm" aufgefasst werden. Er entspricht $ln(K_c)$.

Damit ergibt sich eine Beziehung zwischen der **Lage** des chemischen Gleichgewichts und der **freien Reaktionsenthalpie** ΔG_R :

$$\Delta G_{R}^{\circ} = -R \times T \times In(K_{c})$$

oder

$$K_c = e^{-\Delta G^0_{R/R \times T}}$$

Die Lage des chemischen Gleichgewichts ist also **abhängig von den Energien der Edukte und Produkte**. Es gilt nach wie vor, dass grundsätzlich energetisch günstige Stoffe gebildet werden. Im Gegensatz zu herkömmlichen Reaktionen ist es aber möglich auch energetisch ungünstigere Stoffe - allerdings in beschränktem Mass - zu produzieren. Die thermodynamische Beziehung für chemische Gleichgewichte ist **allgemeingültig**. Es gilt zu bemerken, dass die aus den beiden Ansätzen gewonnenen Ausdrücke für K_c **nicht zwingend identisch** sein müssen.

Der Zusammenhang zwischen der Lage des Gleichgewichts und der freien Reaktionsenthalpie kann graphisch dargestellt werden:

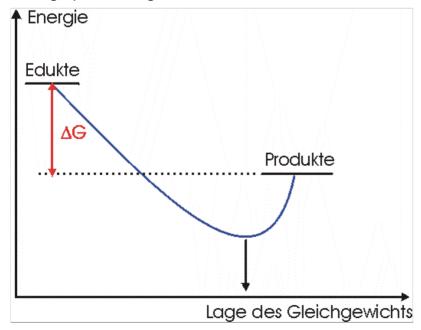


Bild 6.19: Energiediagramm einer Gleichgewichtsreaktion

Gleichgewichtsreaktionen sind Systeme, deren **Lage sich von selbst einstellt**. Massgebend dafür ist die Reaktion selbst, d. h. sind die beteiligten Stoffe. Das System wird aber auch durch die Reaktionsbedingungen beeinflusst. Durch ihre Veränderung kann die Lage des Gleichgewichts verschoben werden. Der erste der diesen <u>Umstand</u> bemerkt hat war <u>Henry Louis Le Châtelier</u>:

"Übt man auf ein sich im Gleichgewicht befindliches System einen Zwang aus, so reagiert das System so, dass der Zwang kleiner wird."

Unterbrechen Sie hier Ihre Lektüre. Lösen Sie die Aufgaben 10, 11 und 13 der Übungsaufgaben

Die Faktoren, welche die Lage des Gleichgewichts 🗗 beeinflussen, können formuliert werden:

Die Temperatur

Verändert man die Temperatur einer chemischen Gleichgewichtsreaktion, so ändert sich seine Lage. Bei einer Temperaturerhöhung verschiebt sich die Lage in **Richtung der endothermen Reaktion**. Erniedrigt man die Temperatur, verschiebt sie sich in Richtung der exothermen Reaktion.



Bild 6.20: Henry Louis Le Châtelier

Der Druck

Verändert man den Druck in einem chemischen Gleichgewicht, so ändert sich seine Lage sofern gasförmige Stoffe am Gleichgewicht beteiligt sind.

Bei einer Erhöhung des Druckes verschiebt sich die Lage des chemischen Gleichgewichts auf diejenige Seite, auf der sich weniger gasförmige Teilchen befinden.

Die Konzentration

Verändert man die Konzentration **eines** am chemischen Gleichgewicht beteiligten Stoffes, so **ändern sich die Stoffmengen auf beiden Seiten**. Erhöht man die Konzentration eines Edukts, erhöht man automatisch auch die Konzentrationen **aller Produkte**. Erhöht man die Konzentration eines Produkts, erhöht man automatisch auch die Konzentrationen aller Edukte. **Die Gleichgewichtskonstante behält ihren Wert!**

Unterbrechen Sie hier Ihre Lektüre. Lösen Sie die Aufgabe 12 der Übungsaufgaben

6.5 Chemie in Technik und Umwelt

An einigen Gegenständen aus dem Alltag oder chemischen Reaktionen, die sich in der Umwelt abspielen sollen nun die Zusammenhänge bewusster gemacht werden mit Hilfe der Kinetik und der Thermodynamik.

1. Die Halogenlampe

Halogenlampen sind längst zum Alltagsgegenstand geworden. Sie zeichnen sich gegenüber herkömmlichen Lampen durch höhere Lichtausbeuten, helleres Licht und längere

Lebensdauern aus.

Die Glühbirne einer Halogenlampe ist grundsätzlich gleich aufgebaut wie die einer herkömmlichen Lampe. Sie besteht aus einem evakuierten, sauerstoffarmen Raum und einem feinen Draht (Glühwendel) aus Wolfram (W) oder Osmium (Os). Der Draht wird durch elektrischen Strom derart hoch erhitzt, dass er zu glühen beginnt und dabei Licht aussendet. Bei diesem Prozess dampft ständig ein wenig Wolfram von der Glühwendel ab und schlägt sich auf der "relativ kühlen" Glasoberfläche nieder. Dies ist erkennbar bei Glühbirnen, die schon über eine längere Zeit in Gebrauch waren. Es bilden sich dunkle Ablagerungen auf der Innenseite des Glaskörpers. Durch diesen Prozess wird die Glühwendel immer dünner bis sie schliesslich an einer Stelle durchschmilzt.

Bei einer <u>Halogenlampe</u> befindet sich eine kleine Menge lodgas ($I_2(g)$) im Gasraum. Diese Spuren von lod sind beteiligt an wesentlichen Gleichgewichtsreaktionen:

$$W(s) + 3/2 I_2(g)$$
 --> $WI_3(g)$
 $W(s) + 3/2 I_2(g) + O_2(g)$ --> $WO_2I_2(g)$

Tabelle 6.8: Reaktionen in einer Halogenlampe

Die beiden Gleichgewichtsreaktionen beschreiben im wesentlichen das selbe (bei der zweiten Reaktion sind zusätzlich Spuren von Sauerstoffgas am Gleichgewicht beteiligt.). Für beide gilt aber, dass die **Reaktionsrichtung zu den Produkten exotherm ist**. Die Lage des Gleichgewichts verschiebt sich daher an heissen Stellen (Glühwendel) nach links, an kühleren Stellen (Glasoberfläche) nach rechts. So findet ein **Wolframtransport** statt: Wolfram wird von der Glasoberfläche zu der Glühwendel transportiert, als Transportmittel dienen lodmoleküle.

2. Die Ammoniaksynthese

Ammoniak ist ein sehr wertvoller Grundstoff für einige Produkte. Es wird direkt in Reinigungsmitteln eingesetzt oder verarbeitet zu Dünger, Farbstoffen, Kunststoffen, Sprengstoffen und Kosmetika. Dabei werden ca. 85 % der Weltjahresproduktion von weit über 100 Mio. Tonnen zu Dünger verarbeitet, um die Ernährung der Weltbevölkerung zu garantieren. Der Stoff selbst, so einfach er aussehen mag, ist nicht einfach herzustellen. Um das Jahr 1914 haben sich Fritz Haber und Carl Bosch mit der grosstechnischen Synthese von Ammoniak aus seinen Elementen Wasserstoff und Stickstoff beschäftigt. Sie gelangten erst einigen Jahren Forschung und vielen Rückschlägen Ziel, nach zum der Herstellung von Ammoniak din grossen Mengen.

Die Synthese selbst kann ganz einfach mit einer chemischen Gleichung beschrieben werden: $3 H_2 + N_2 <==> 2 NH_3$

Ammoniak entsteht in einer Gleichgewichtsreaktion aus den Elementen. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion lässt hoffen: Sie besitzt bei 25° C einen Wert von



Bild 6.21: Fritz Haber

ca. 6.8 10⁵.

gesehen So müsste sich Wasserstoff, sobald er mit Luft, die zu ca. 80 % aus Stickstoff besteht, in Kontakt gerät, Ammoniak spontan zu umsetzen. Dies aeschieht allerdings nicht! Die Reaktion läuft extrem langsam ab, wofür die enorme Reaktionsträgheit des Elements Stickstoff im elementaren Zustand verantwortlich ist. Stickstoff besteht im elementaren Zustand einem aus zweiatomigen Molekül, in welchem die beiden



Bild 6.22: Carl Bosch

omigen woiekui, in ————

Stickstoffatome mit einer Dreifachbindung verbunden sind. Um

diese Dreifachbindung zu brechen, ist ein enorm grosser Energieaufwand notwendig. Es ist dadurch unmöglich, Ammoniak in grösseren Mengen bei Zimmertemperatur herzustellen. Die geforderte Aktivierungsenergie muss in Form von Wärme aufgebracht werden. Da die Reaktion zu NH₃ aber exotherm ist, bedeutet dies, dass sich die Lage des Gleichgewichts bei höherer Temperatur zu den Edukten verschiebt. Die Verschiebung ist dermassen stark, dass bei Temperaturen um 700° C und Normdruck praktisch kein Ammoniak mehr gebildet wird. Mit Hilfe eines Katalysators und unter massivem Druck kann dem System allerdings genügend Ammoniak abgerungen werden. So werden ernorme Reaktionsbedingungen gefordert.

Die von Haber wund Bosch entwickelte Methode wird heute noch verwendet, um Ammoniak herzustellen. Sowohl Fritz Haber wie auch Carl Bosch wurden für ihre Arbeiten mit dem Nobelpreis geehrt. Die Reaktionsbedingungen haben sich geändert, denn mit der Zeit wurden widerstandsfähigere Materialien entwickelt, die den enormen Belastungen standhalten können. In einer modernen Anlage wird bei 750 atm. Druck und einer Temperatur von 500Ű C eine Ausbeute an Ammoniak von ca. 33 % erzielt. Das entstandene Ammoniak wird kondensiert und dadurch aus dem Gleichgewichtssystem entfernt. So wird ein Kontinuumsverfahren geschaffen, dessen Ausbeute insgesamt nahezu 100% beträgt.

Die nachstehende Graphik zeigt die Abhängigkeit der Ausbeute an Ammoniak von Temperatur und Druck.

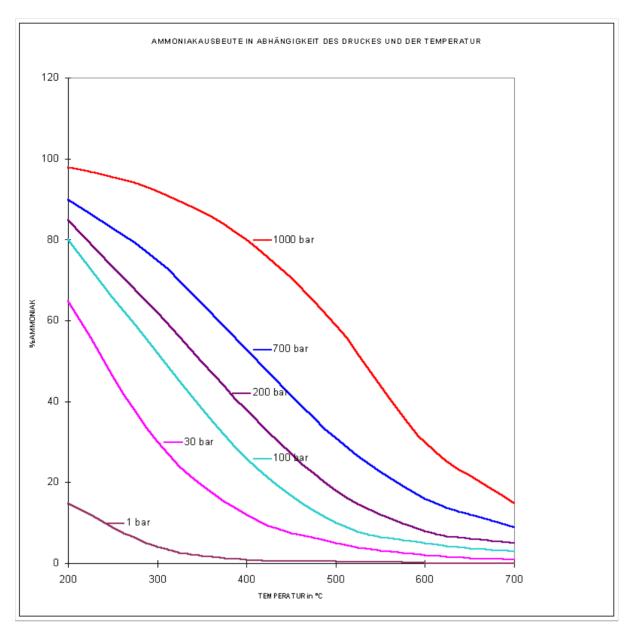


Bild 6.23: Ammoniakausbeuten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

3. Ozonprobleme

Ozon ist ein Stoff, welcher einerseits sehr nützliche, andererseits aber auch sehr schäliche Eigenschaften besitzt. Ozon ist in der Lage harte, kurzwellige UV- Strahlen zu absorbieren und schützt damit die Lebewesen der Erde vor dieser energiereichen kosmischen Strahlung. Ozon ist aber auch sehr reaktionsfreudig und wirkt stark oxidierend. Beim Einatmen greift Ozon die Schleimhäute und das Lungengewebe an und erzeugt irreversible Schädigungen an Gewebe, Enzymen und Hormonen. Mit dem einen Stoff sind zwei voneinander völlig unabhängige Probleme verknüpft, die längst durch die Presse den Weg in unseren Alltag gefunden haben:

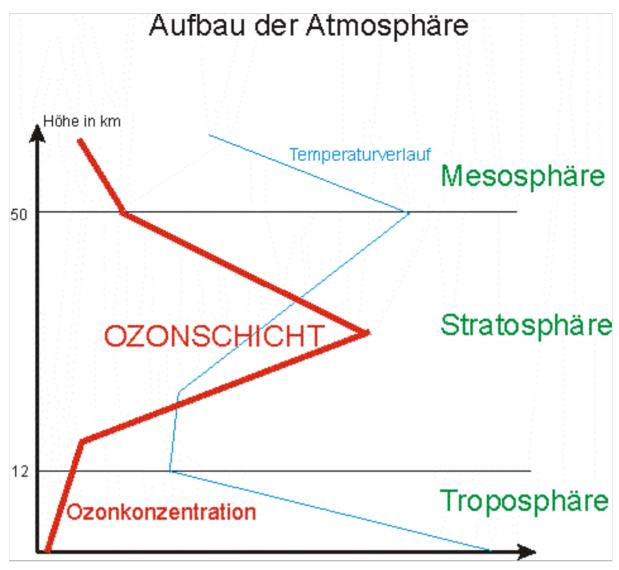


Bild 6.24: Der Aufbau der Atmosphäre

3a) Das Ozonloch

(Stratosphärisches Ozon)

Ozonmesswerte der NASA, 1996/97

Ozonmesswerte der NASA, 1998

Ozonmesswerte der NASA, 1999

Ozonmesswerte der NASA, 2005

Das **Ozonloch ist ein saisonales Phänomen**, welches alljährlich im Polarfrühling an den beiden Polkappen auftritt. Unter dem Begriff Ozonloch versteht man eine kurzfristige Erniedrigung der Ozonkonzentration in der Ozonschicht über den Polen. Sie wird verursacht durch Chlorradikale, deren Ursprung Fluorchlorkohlenwasserstoffe FCKW, Kühl- und Treibmittel in Kühlschränken und Spraydosen sind. Die FCKW's sind Stoffe, welche unter normalen Bedingungen chemisch sehr träge sind und daher andere gefährlichere Stoffe in den genannten Anwendungen abgelöst haben.

Gelangen FCKW's durch unsachgemässe Beseitigung von Kühlschränken oder den Gebrauch von Spraydosen in die Umwelt, verteilen sie sich durch Diffusion in den unteren Luftschichten. Sie stellen hier keine nennenswerte Belastung dar. Durch die äquatoriale Luftschleuse gelangen sie jedoch in höhere Luftschichten, so auch in die Ozonschicht in einer Höhe von 15

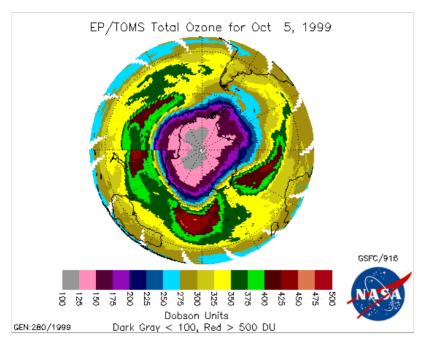


Bild 6.25: Das Ozonloch über der Antarktis 1999

- 30 km.

Die Ozonschicht absorbiert den grössten Teil der harten, kurzwelligen UV-Strahlung, die von der Sonne ausgesandt wird. Ozon bildet sich unter diesen Bedingungen aus elementarem Sauerstoff:

$$3 O_2 <==> 2 O_3$$

In dieser Luftschicht ist die harte, energiereiche UV-Strahlung noch in genügendem Mass vorhanden, um die FCKW's zu beeinflussen. Sie zersetzen sich unter Abspaltung eines Chlorradikals.

Das Chlorradikal Cl. ist ein

äusserst reaktionsfreudiger Stoff. Er reagiert sofort mit Ozon und bildet dabei Chlormonoxidradikale:

Die Chlormonoxidradikale ihrerseits reagieren erneut mit Ozon:

Bei dieser Reaktion entsteht erneut ein Chlorradikal, d. h. es ergibt sich ein Kreislauf, welcher die ozonabbauenden Stoffe immer neu generiert und dadurch theoretisch nie zum Stillstand kommt.

Glücklicherweise finden sich in den oberen Luftschichten aber auch Stoffe, Hydroxid- (OH.) und Stickstoffdioxidradikale (NO_2 .), welche dem steten Abbau des Ozons entgegenwirken. Hydroxid- und Stickstoffdioxidradikale reagieren mit den Chlormonoxidradikalen.

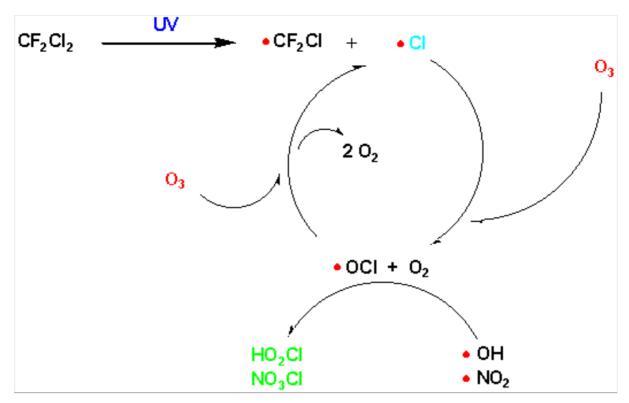


Bild 6.26: Kreiläufe bei der Ozonzerstörung

Die beiden Stoffe HO₂Cl und NO₃Cl sind stabil und lassen sich durch die harte UV-Strahlung nicht spalten. Sie entziehen die Chlorradikale dem Abbauzyklus.

Die obigen Gleichungen beschreiben die chemischen Prozesse, die dem Ozonabbau in der Ozonschicht zu grunde liegen. Sie erklären aber nicht, weshalb dies vermehrt im Polarfrühling und eigentlich ausschliesslich an den Polen geschieht. Hierzu müssen die extremen klimatischen Bedingungen berücksichtigt werden, die an den Polkappen herrschen:

Im Polarwinter bildet sich ein spezielles, abgeschlossenes klimatisches System an den Polen aus. Winde, der zirkumpolare Wirbel kreisen wirbelartig um den Pol und erschweren den Luftaustausch mit gemässigten Breiten. Dies hat zur Folge, dass die Temperaturen sehr tief fallen können, bis - 80° C in Höhen von 20 km. In diesen sehr kalten Luftmassen bilden sich Wolken, die aus winzigen Eispartikeln bestehen. Sie bescheren einem ahnungslosen Betrachter einen wunderschönen, orange leuchtenden Anblick. Die Bildung der Eispartikel hat allerdings verheerende Folgen: Bei den enorm tiefen Temperaturen kondensieren und erstarren nämlich NO₃Cl und HO₂Cl an den Eiswolken und werden katalytisch umgewandelt zu HNO₃, Cl₂ und HCl. Diese Stoffe sind nun aber durch die harte UV-Strahlung spaltbar, weshalb beim Einsetzen der ersten Sonnenstrahlen im Polarfrühling die aus dem ozonabbauenden Zyklus entfernten Stoffe wieder zu Ozonzerstörern werden. Die Konzentration der Chlorradikale steigt innert kurzer Zeit sprunghaft an, da sie durch den zirkumpolaren Wirbel konzentriert werden. Dies führt zu einem enorm schnellen Ozonabbau in dieser Phase. Nachdem sich die Luftmassen erwärmt haben, strömt ozonreichere Luft aus den gemässigten Breiten ein. Die Ozonkonzentration kann sich etwas ausgleichen. Trotzdem ist der weltweite Ozonabbau durch FCKW's bedeutend grösser als die natürliche Ozonproduktion. Dies führt dazu, dass die Ozonschicht über der Erde alljährlich um ca. 1 % ausdünnt und wir auch in gemässigten Breiten vermehrt harter UV-Strahlung ausgesetzt sind.

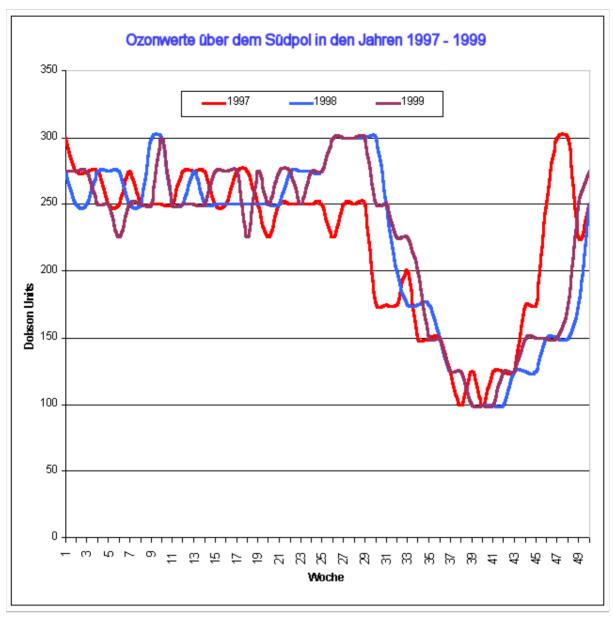


Bild 6.27: Ozonwerteüber der Antarktis



Bild 6.28: Paul J. Crutzen

Die beschriebenen Reaktionen, die sich in der Stratosphäre abspielen sind von Paul J. Crutzen, einem holländischen Wissenschaftler vorgeschlagen und untersucht worden. Zu deren Bestätigung versuchte er in seinen Forschungslabors ähnliche Bedingungen zu schaffen wie sie in der Natur herrschen. Er konnte alle aufgeführten Stoffe in beiden Systemen nachweisen und damit den vorgeschlagenen Mechanismus, der zur Zerstörung der Ozonschicht führt untermauern. Für seine Arbeiten wurde Paul J. Crutzen 1995 von der königlichen Akademie der Wissenschaften mit dem Nobelpreis geehrt.

(Troposphärisches Ozon)

Das Ozon, welches sich in Bodennähe bildet, hat **keinen natürlichen Ursprung**. Es ist ein menschgemachtes Problem, welches sich tageweise an schönen Sommertagen in der Nähe von verkehrsreichen Gebieten bemerkbar macht. Verantwortlich für die Entstehung von Ozon sind **Emissionen von Stickstoffdioxid** aus Verbrennungsanlagen und dem Automobilverkehr:

$$NO_2 + O_2 <== M ==> NO + O_3$$

Dabei ist M ein **katalytisch wirkender Stosspartner**, häufig handelt es sich um Kohlenwasserstoffradikale oder Partikel aus Autoabgasen.

Hohe Ozonbelastungen im Volksmund auch <u>Sommersmog</u> genannt, sind ein tägliches Phänomen, welches nur an schönen <u>Sommertagen</u> auftritt. Die Vermutung liegt nahe, dass die Sonnenstrahlung am Prozess beteiligt ist. Tatsächlich spalten UV-Strahlen die NO₂-Moleküle in NO und O. - Radikale:

$$NO_2 --> NO + O.$$

Die Sauerstoffradikale sind in der Lage elementaren Sauerstoff anzugreifen und Ozon zu bilden:

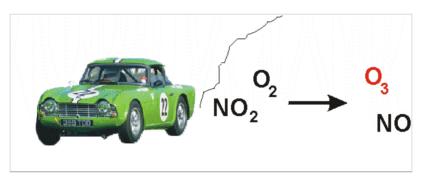


Bild 6.29: Autoabgase

Bei starker Sonneneinstrahlung wird dieser Prozess begünstigt, weshalb die maximale Ozonmenge in den Mittagsstunden und vor allem auch in höheren Lagen erreicht wird. Die nachstehende Graphik zeigt die Veränderung der Ozonkonzentration im Verlauf eines Tages in einer deutschen Grossstadt. Angegliedert sind Grafiken, die die Schadstoffkonzentrationen in Zürich im August und September 1997 aufzeigen (Quelle:NZZ)

Weitere Schadstoffdaten: (Quelle:NZZ)

Mai 2004 🔄

Juni 2004 🔄

Juli 2004 💷

August 2004

September 2004

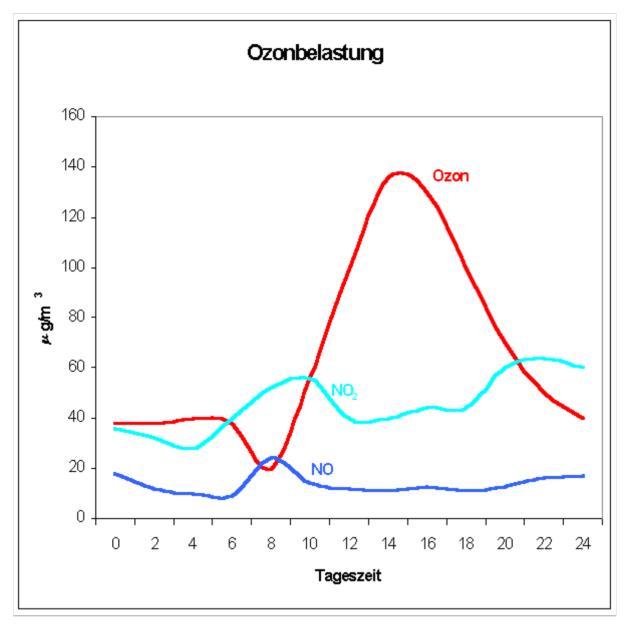


Bild 6.37: Ozonkonzentration im Tagesverlauf

Eigenartigerweise stellt man aber fest, dass die höchsten Ozonbelastungen nicht direkt am Ort der Entstehung, sondern etwas abseits in ländlicher Umgebung auf Anhöhen gemessen werden. Der Grund dafür ist einerseits die Thermik, welche die warmen Luftmassen aufsteigen lässt, andererseits wird in verkehrsreichen Gebieten entstandenes Ozon durch Kohlenwasserstoffradikale effektiver zersetzt als in ländlichen Gebieten. Hier ist die Konzentration der ozonabbauenden Stoffe deutlich kleiner. Rein aus Sicht der Ozonbelastung sind die Luftmassen in stadtnahen Gebieten stärker belastet als in der Stadt selbst. Eine körperliche Anstrengung, wie z. B. Joggen sollte dort deshalb an schönen Sommertagen um die Mittagszeit vermieden werden.

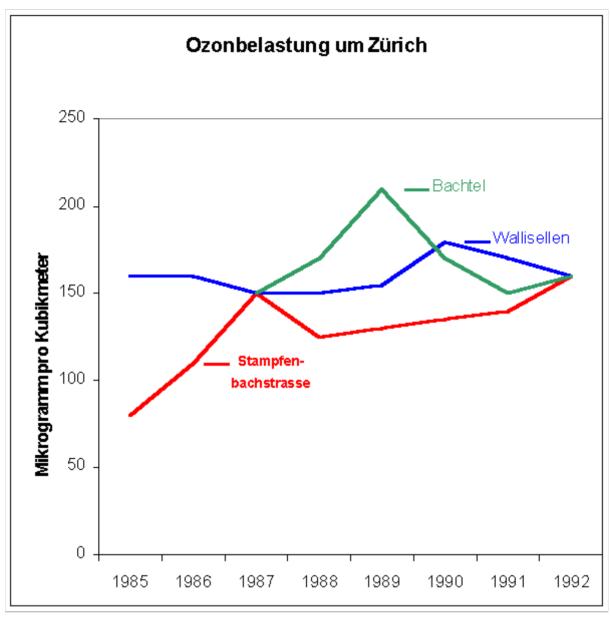


Bild 6.38: Die Ozonbelastung in Zürich

(Quelle: BUWAL 1997)
Die nachfolgende Zusammenstellung gibt einen Einblick in die bekannten Auswirkungen einer zu hohen Ozonbelastung.

O ₃	
μg/m ³	Wirkung beim Menschen
20000	
10'000	Lungenödem
4'000	Reizgasvergiftung (Lungenkapillarschäden)
2000	Bronchiolitis Lungenfibrose
1'000	Substanzielle Schädigung, Chromosomensch Enzymhemmung (Blut, Lunge)
400	Hormon- und Enzymveränderungen Peroxidbildung Asthmasymptome, Hustenreiz
200	Atemwegsentzündungen, Immunsystem wird Schleimhautreizungen, Augenreizungen
100	Beeinträchtigung der Lungenfunktion Beeinträchtigung der körperlichen Leistung
40	Belästigung Kopfschmerzen
20	Geruchsschwelle

6.6 Übungsaufgaben

1. Ergänzen Sie in den nachfolgenden Reaktionsgleichungen die stöchiometrischen Koeffizienten

$$\blacksquare$$
 a) Zn + HCl ----> H₂ + Zn²⁺ + Cl⁻

c)
$$Zn + HNO_2 ----> Zn^{2+} + NO_2 + NO + H_2O$$

d)
$$SiF_4 + H_2O ----> SiO_2 + H_2SiF_6$$

i)
$$Al_2O_3 + C ----> Al + CO_2$$

$$I$$
 j) Na₂S₂O₃ + HCl ----> Na⁺ + SO₂(g) + H₂O + Cl⁻ + S(s)

I)
$$Pb(NO_3)_2$$
 ----> $PbO + NO_2 + O_2$

m)
$$H_2SO_4 + C$$
 ----> $CO_2 + SO_2(g) + H_2O$

2. Wieviel Gramm Wasser benötigt eine Pflanze zur photosynthetischen Herstellung von einem Gramm Traubenzucker ($C_6H_{12}O_6$)?

J

3. Mangan wird durch die Reduktion von Braunstein (MnO_2) mittels Aluminium erhalten, wobei im weiteren Al_2O_3 entsteht. Wieviele kg Aluminium müssen Sie einsetzen, um 10 kg Mangan zu erhalten?



4. Wieviele kg Kohle werden gebraucht, um in einem Hochofen 1 Tonne Eisen aus dem Erz (Fe_2O_3) zu erhalten?



5. Wieviele Liter Kohlendioxid werden bei der Verbrennung von 1 kg Erdgas (Methan) bzw. 1 kg Propan (C_3H_8) erzeugt?



6. Wieviele Liter Luft passieren einen Vergaser bei der Verbrennung von 1 Liter Benzin? Annahme: Benzin entspricht Octan (C_8H_{18}), $\rho = 0.7025$ kg/dm³.



- 7. Berechnen Sie die Wärmetönungen der folgenden Reaktionen.
 - a) Auflösen von Kochsalz in Wasser:

c) Verbrennen von 10 g Magnesium:
8. Berechnen Sie die Änderungen im Ordnungszustand der folgenden Reaktionen.
a) Beim Erwärmen von Natriumcarbonat entsteht Natriumoxid und Kohlendioxid:
b) Übergiesst man Kalk mit Salzsäure (HCl (aq)) entsteht Kohlendioxid, Wasser und die entsprechenden in Wasser gelösten Ionen:
9. Geben Sie an, ob die nachfolgenden Reaktionen freiwillig und spontan ablaufen.
a) Bildung von Schwefelwasserstoff aus den Elementen:
b) Bildung von Ammoniak aus den Elementen:
c) Zn (s) + 2 HCl (aq)> H ₂ + 2 Cl ⁻ (aq) + Zn ²⁺ (aq) : Welche Energiemenge wird frei beim Umsatz von 20 g Zink?
10. Schreiben Sie das Massenwirkungsgesetz auf für das Gleichgewicht der Bildung von Stickstoffmonoxid aus den Elementen. Berechnen Sie den Wert der Gleichgewichtskonstanten bei 25° C.
11. Lässt man 2 mol SO ₂ mit einem mol O ₂ reagieren, entsteht ein Gleichgewichtsgemisch, welches 1.52 mol SO ₃ enthält (Achtung! 1.52 mol SO ₃ ist die Stoffmenge im Gleichgewicht!). Das Reaktionsgefäss habe ein Volumen von 50 Litern. Wie gross ist die Gleichgewichtskonstante?
12. In einem geschlossenen Gefäss von 1 Liter Inhalt werden bei Raumtemperatur Wasserstoff und Kohlendioxid eingeleitet. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein, bei welchem Kohlenmonoxid und Wasserdampf entstehen. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante. Welche Stoffkonzentrationen stellen sich ein, wenn man anfangs a) je 0.5 mol Wasserstoff und Kohlendioxid
b) 0.5 mol Wasserstoff und 1 mol Kohlendioxid einleitet
13. Gibt man Essigsäure ins Wasser (CH ₃ COOH (aq)), stellt sich ein Gleichgewicht mit
Acetationen (CH ₃ COO ⁻ (aq)) und Hydroniumionen (H ⁺ (aq)) ein. Berechnen Sie die

Gleichgewichtskonstante bei Raumtemperatur. Welche Hydroniumionenkonzentration liegt

vor, wenn man ursprünglich 1 mol Essigsäure in 1 Liter Wasser gelöst hat?

b) Auflösen von Lithiumchlorid in Wasser:

6.7 Lernkontrolle

1.	Stöchiometrische Faktoren beschreiben
	a) O die Massenverhältnisse
	la \

b) olie Volumenverhältnisse

c) O die Mengenverhältnisse der Reaktanden

2. Die korrekte chemische Gleichung für die Verbrennung von Magnesium lautet

a) \bigcirc Mg + O> MgO b) \bigcirc Mg + O ₂ > MgO ₂ c) \bigcirc 2 Mg + O ₂ > 2 MgO	
 3. Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion wird unter anderem beeinflusst dur a) Oie Temperatur b) Oie Aktivierungsenergie c) Ogar nichts 	ch
 4. Katalysatoren a) Sind spezielle Stoffe, die zu neuen Produkten führen b) beschleunigen eine chemische Reaktion c) beschleunigen den Zerfall radioaktiver Isotope 	
 5. Biologische Katalysatoren heissen a) Saccharide b) Enzyme c) Hormone 	
 6. Die Schadstoffe, die von einem Autokatalysator umgewandelt werden, sind a) CO₂, NO₂, Partikel b) CO, NO_x, Kohlenwasserstoffe c) Bleiverbindungen, CO, NO_x 	
 7. Die Reaktionsenthalpie beschreibt a) Oden Wärmeumsatz chemischer Reaktionen b) Odie Reaktionsgeschwindigkeit c) Oden Stoffumsatz chemischer Reaktionen 	
 8. Die Entropie ist ein Mass für a) Oden Wärmeumsatz chemischer Reaktionen b) Odie Spontaneität chemischer Reaktionen c) Oden Ordnungszustand 	
 9. Reaktionen, die freiwillig und spontan ablaufen, besitzen a) eine negative freie Reaktionsenthalpie b) eine negative Reaktionsenthalpie c) eine positive Reaktionsentropie 	
 10. Im chemischen Gleichgewicht a) Oliegen Edukte und Produkte in gleichen Mengen vor b) Osind die Reaktionsgeschwindigkeiten vor und zurück gleich gross c) Ofinden keine Reaktionen mehr statt 	
 11. Die Gleichgewichtskonstante beschreibt a) die Mengenverhältnisse der Stoffe im Gleichgewicht b) die Geschwindigkeit der Gleichgewichtsreaktionen c) die Konzentration des Katalysators 	

In einer Halogenlampe a) findet ein Wolframtransport statt b) wird kein Wolfram am Glas abgelagert c) wird das Licht von Iod erzeugt
Die grosstechnische Synthese von Ammoniak a) Ogeschieht bei Raumtemperatur und hohem Druck b) Ogeschieht bei hoher Temperatur, hohem Druck und unter Katalyse c) Ogeschieht bei tiefer Temperatur unter Katalyse
Der grösste Teil des produzierten Ammoniaks wird verwendet zur Herstellung von a) OKosmetika b) Düngemitteln c) Reinigungsmitteln
Das Ozonloch bildet sich aus a) Oüber beiden Polen im Polarfrühling b) Oüber beiden Polen während des ganzen Jahres c) Oüber dem Nordpol während des Sommers
Ein wichtiger Faktor, der die Bildung eines Ozonlochs ermöglicht, ist a) Oder Aussstoss von Fluorchlorkohlenwassertoff - Verbindungen b) Oder hohe Aussstoss von Kohlendioxid c) Oder Gebrauch fossiler Brennstoffe
FCKW's sind Verbindungen, die im Labor a) Ohochreaktiv b) Ounreaktiv c) hochgiftig sind
Die kurzwellige UV - Strahlung in der Ozonschicht a) oerzeugt Wärme b) erzeugt Chlorradikale c) erzeugt Eiswolken
Die hohe Ozonbelastung in Bodennähe a) tritt meist im Sommer auf b) tritt nur im Winter auf c) heisst Ozonloch
Die Ursachen der hohen Ozonbelastung in Bodennähe sind/ist a) OFCKW's b) OStickoxide c) Kohlendioxid

korrigieren

6.8 Literatur

R. E. Dickerson, I. Geis

Chemie

Verlag Chemie, 1981

Div. Autoren

Chemische Kinetik

Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1983

Div. Autoren

Chemische Thermodynamik

Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1982

W. Geier

Skript zur Vorlesung Anorganische Chemie ETH

1987

U. Wild

Skript zur Vorlesung Physikalische Chemie ETH

1987

Div. Autoren

Lexikon der Naturwissenschaftler

Spektrum, 1996

P. W. Atkins

Physical Chemistry 2nd Edition

Oxford University Press, 1982

P. W. Atkins, J. A. Beran

Chemie einfach alles

VCH, 1992

K. Denbigh

Prinzipien des chemischen Gleichgewichts

Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, 1974

Div. Autoren

Atmosphäre, Klima, Umwelt

Spektrum der Wissenschaft, 1990

6.9 Web-Links

Kinetik

Info 🗗

Katalyse/Auto

Info 🛂

Info 🗗

Info 💁

Info 💁

Thermodynamik

Info 🗗

Info 🗗

dInfo 💁

Chemisches Gleichgewicht

Info 🗗

Info 🛂

Le Châtelier

Biographie 🛃

Info 🗗

Ammoniaksynthese

Info 💁

Info 🗗

Fritz Haber

Biographie 🛃

Biographie 🛃

Biographie 🛃

Carl Bosch

Biographie 🗗

Ozonloch

Info 🗗
Info 🗗
Info 🗗

Paul Joseph Crutzen

Biographie 🚱

Sommersmog

Info 🗗
Info 🗗
Info 🗗

6.10 Tabelle Thermodynamik

Formel	ΔH _f ⁰ Enthalpie kJ/mol	∆S ⁰ Entropie J/K x mol	Δf _f ⁰ freie Enthalpie kJ/mol
Ag (g)	289.2	172.89	250.37
Ag (s)	0	42.7	0
Ag ⁺ (aq)	105.58	72.68	77.11
AgBr (s)	- 100.37	107.1	- 96.90
AgBr (aq)	- 15.98	155.2	- 26.86
AgCl (s)	- 127.03	96.11	- 109.72
AgCl (aq)	- 61.58	129.30	- 54.12
AgI (s)	- 61.84	115.5	- 66.19

Agl (aq)	50.38	184.10	25.52
AgNO ₂ (s)	- 44.37	128.11	19.85
AgNO ₃	- 124.39	140.92	- 33.41
Ag ₂ O (s)	- 31.05	121.3	- 11.2
Al (g)	313.8	164.44	273.2
Al (s)	0	28.32	0
Al ³⁺ (aq)	- 524.7	- 321.7	- 481.2
AICI ₃ (s)	- 704.2	110.67	- 628.8
Al_2O_3 (s)	- 1675.7	50.92	- 1582.3
Al(OH) ₃ (s)	- 1276	-	-
Ar (g)	0	154.72	0
As (g)	253.72	174.1	212.30
As (s)	0	35.14	0
B (g)	406.7	153.34	362.8
B (s)	0	5.86	0
Ba (g)	175.56	170.28	144.77
Ba (s)	0	62.8	0
Ba ²⁺ (aq)	- 538.36	9.6	- 560.7
BaCO ₃ (s)	- 1216.3	112.1	- 1137.6
BaO (s)	- 553.5	70.4	- 525.1
Be (s)	0	9.54	0
Be ²⁺ (aq)	- 389	-	- 356.5
Br (g)	111.88	175.02	82.38
Br (aq)	- 120.92	80.71	- 102.82
Br ₂ (g)	30.91	245.46	3.14
Br ₂ (I)	0	152.3	0
C (g)	716.68	158.10	671.26
C (s) Graphit	0	5.74	0
C(s) Diamant	1.89	2.38	2.90
$C_2H_2(g)$	226.75	200.82	209.2
C ₂ H ₄ (g)	52.28	219.45	68.12
C ₂ H ₅ OH (g)	- 235.43	282.0	- 168.62
C ₂ H ₅ OH (I)	- 277.63	160.7	- 174.77
C ₂ H ₆ (g)	- 84.67	229.5	- 32.89
C ₃ H ₆ (g) Cyclopropan	53.30	237.44	104.39

$C_3H_8(g)$	-103.85	269.91	82.38
C₄H ₈ (g) Cyclobutan	26.65	265.39	110.4
C ₅ H ₁₀ (g) Cyclopentan	- 77.24	292.88	38.62
C ₆ H ₁₂ (g) Cyclohexan	-123.14	298.24	31.76
$C_6H_{12}O_6$ (s) Glucose	- 1268	212	- 910
$C_6H_6(g)$	82.93	269.20	129.66
C ₆ H ₆ (I) Benzol	49.03	173.3	124.5
C ₁₀ H ₂₂ Decan	- 249.13	545.07	32.60
Ca (s)	0	41.63	0
Ca ²⁺ (aq)	- 542.96	- 55.2	- 533.04
CaCO ₃ (s) Calcit	- 1206.87	92.9	-1128.76
CaCO ₃ (s) Aragonit	- 1207.04	88.7	- 1127.7
CCI ₄ (I)	-135.44	216.40	- 65.27
CCI ₄ (g)	100.42	310.12	58.24
CF ₄ (g)	- 933.0	261.5	- 888.4
CH ₃ CHO (g)	- 166.36	265.7	- 133.72
CH ₃ COO ⁻ (aq)	- 488.87	-	- 372.46
CH ₃ COOH (aq)	- 488.45	-	- 399.61
CH ₃ COOH (I)	- 487.0	159.8	- 392.5
CH ₃ OH (aq)	- 245.89	132.34	- 175.23
CH ₃ OH (g)	- 201.25	273.7	- 161.92
CH ₃ OCH ₃ (g)	- 184.05	276.06	- 112.93
CH ₃ OH (I)	- 238.64	126.8	- 166.31
CH ₄ (g)	- 74.85	186.26	- 50.72
CI (g)	121.68	165.20	105.68
Cl ⁻ (aq)	- 167.16	56.5	- 131.23
Cl ₂ (g)	0	223.07	0
CO (g)	- 110.52	197.67	- 131.17
CO ₂ (aq)	- 412.92	121.34	- 386.23
CO ₂ (g)	- 393.51	213.74	- 394.38

CO ₃ ²⁻ (aq)	- 677.14	- 56.9	- 527.81
Cs (g)	78.78	175.49	51.21
Cs (s)	0	82.8	0
Cu (g)	341.08	116.29	301.42
Cu (s)	0	33.15	0
Cu⁺ (aq)	71.67	40.6	49.98
Cu ²⁺ (aq)	64.77	- 99.6	65.49
CuO (s)	- 157.3	42.63	- 129.7
CuSO ₄ (s)	- 771.36	109	- 661.9
F (g)	76.6	158.64	59.4
F- (aq)	- 332.63	- 13.8	- 278.79
F ₂ (g)	0	202.78	0
Fe (g)	404.51	180.37	358.82
Fe (s)	0	27.28	0
Fe ²⁺ (aq)	- 89.1	- 137.7	- 78.90
Fe ₂ O ₃ (s) Hämatit	- 824.2	87.4	- 742.2
Fe ³⁺ (aq)	- 48.5	- 315.9	- 4.7
Fe ₃ O ₄ (s) Magnetit	- 1118.4	146.4	- 1015.4
Ge (s)	0	42.43	0
Ge (g)	328.19	167.80	290.79
H (g)	217.97	114.71	203.25
H⁺(aq)	0	0	0
H ₂ (g)	0	130.68	0
H ₂ CO ₃ (aq)	- 698.7	191.2	- 623.42
H ₂ O (g)	- 241.82	188.83	- 228.57
H ₂ (g)	0	130.68	0
H ₂ O (I)	- 187.78	109.6	- 120.35
H ₂ S (aq)	- 39.9	122.2	- 27.36
H ₂ S (g)	- 20.15	205.64	- 33.02
HBr (g)			
	- 36.23	198.48	- 53.22
HCHO (g)	- 36.23 - 115.9	198.48 218.7	
HCHO (g) HCl (aq)		218.7	- 109.6
HCI (aq)	- 115.9	218.7 55.2	- 109.6 - 131.17
HCI (aq)	- 115.9 - 167.46 - 92.31	218.7 55.2	- 109.6 - 131.17
HCI (aq) HCI (g)	- 115.9 - 167.46 - 92.31 - 410.0	218.7 55.2 186.68 91.6	- 109.6 - 131.17 - 95.27 - 334.7
HCI (aq) HCI (g) HCOO- (aq)	- 115.9 - 167.46 - 92.31 - 410.0 - 410.0	218.7 55.2 186.68 91.6 163.6	- 109.6 - 131.17 - 95.27 - 334.7 - 356.1

HCOOH (I)	- 409.2	128.95	- 346.0
He (g)	0	126.06	0
HF (g)	- 268.6	173.51	- 270.7
Hg (g)	61.32	174.96	31.82
Hg (I)	0	76.02	0
Hg_2Cl_2 (s)	-265.22	192.5	- 210.75
HgCl ₂ (s)	- 230.1 144.3		-185.8
HgO (s)	- 90.83	70.29	- 58.54
HI (g)	26.48	206.59	1.70
HNO ₃ (aq)	- 206.56	146.4	- 110.50
HNO ₃ (I)	- 173.22	155.60	- 79.91
I (g)	106.62	180.68	70.15
I ⁻ (aq)	- 55.19	111.3	- 51.57
l ₂ (aq)	20.9	-	16.43
l ₂ (g)	62.24	260.69	19.33
l ₂ (s)	0	116.4	0
IBr (g)	40.79	258.6	3.81
ICI (g)	17.6	247.36	- 5.52
K (g)	89.24	160.34	60.59
K (s)	0	64.18	0
K⁺ (aq)	- 252.38	102.5	- 283.27
Kr (g)	0	163.97	0
Li (g)	155.10	138.67	122.13
Li (s)	0	28.03	0
Li ⁺ (aq)	- 278.46	14.2	- 293.80
LiBr (s)	- 350.28	69	- 339.74
LiCl (s)	- 408.77	55.2	- 383.70
LiF (s)		35.86	- 584.10
Mg (g)	147.7	148.65	
Mg (s)	0	32.68	0
Mg ²⁺ (aq)	- 466.85		- 454.8
MgCl ₂ (s)	- 641.83	89.5	- 592.33
$MgCO_3$ (s)	- 1095.8	65.7	- 1012.1
MgO (s)	- 601.70	26.94	- 569.57
Mn (s)	0	31.76	0
Mn ²⁺ (aq)	- 218.8	- 83.7	- 233.4
MnO ₂ (s)	- 520.9	53.1	- 466.1

N (g)	472.65	153.19	455.51
n - C ₄ H ₁₀ (g)	- 124.73	310.0	- 15.69
n - C ₈ H ₁₈ (g)	- 208.45	466.73	16.4
n - C ₈ H ₁₈ (I)	- 249.95	360.79	6.49
N ₂ (g)	0	191.61	0
NO (g)	90.25	210.76	86.55
$N_2O(g)$	82.05	219.85	104.20
NO ₂ (g)	33.18	240.06	51.31
N ₂ O ₄ (g)	9.66	304.30	98.29
N_2O_5 (s)	- 41.8	113.4	134
Na (g)	108.70	153.62	78.12
Na (s)	0	51.0	0
Na⁺ (aq)	- 239.66	60.2	- 261.87
Na_2CO_3 (s)	- 1130.9	136	- 1047.7
Na ₂ O (s)	- 415.90	72.8	- 376.50
NaBr (s)	- 359.95	-	- 357.7
NaCl (s)	- 411.0	72.4	- 384.03
NaF (s)	- 569.0	58.6	- 541.0
Nal (s)	- 288.03	-	- 237.2
NaOH(aq)	- 469.60	49.79	- 419.15
Ne (g)	0	144.14	0
(NH ₂) ₂ CO (aq)	- 319.24	173.84	- 203.84
(NH ₂) ₂ CO (s)	- 333.17	104.6	- 197.15
(NH4)2SO4 (s)	- 1179.30	220.29	- 900.35
NH ₃ (aq)	- 80.29	111.3	- 26.50
NH ₃ (g)	- 46.11	192.5	- 16.45
NH ₄ ⁺ (aq)	- 132.51	113.4	- 79.31
NH ₄ CI (s)	- 314.43	94.6	- 202.87
Ni (s)	0	30.1	0
Ni ²⁺ (aq)	- 64	- 159.4	- 46.4
NO (g)	90.37	210.62	86.69
NO ⁻ (aq)	- 206.57	146.4	- 110.58
NO ₂ (g)	33.85	240.45	>51.84
NO ₂ (aq)	- 106.3	125.1	125.1
O (g)	247.52	160.95	230.09
O ₂ (g)	0	205.03	0

O ₃ (g)	142.3	237.7	163.43
OH- (aq)	- 229.94	- 10.54	- 157.30
P (g)	324.55	163.09	279.11
P (s) rot	- 18.4	29.3	- 13.8
P (s) weiss	0	44.4	0
P ₄ (g)	54.89	279.91	24.35
Pb (g)	193.89	175.27	160.96
Pb (s)	0	64.89	0
Pb ²⁺ (aq)	1.63	21.3	- 24.31
PbO ₂ (s)	- 276.65	76.6	- 218.99
PbSO ₄ (s)	- 918.39	147.3	- 811.24
PCl ₃ (g)	- 306.35	311.67	- 286.27
PCI ₅ (g)	- 398.94	352.7	- 324.55
Rb (g	85.81	169.99	55.86
Rb (s)	0	69.5	0
Rb⁺ (aq)	- 246.4	124.3	- 282.21
Rn (g)	0	176.15	0
S (g)	222.80	167.72	182.30
S (s)	0	31.88	0
S ²⁻ (aq)	41.8	-	83.7
Si (g)	368.36	167.86	323.88
Si (s)	0	18.7	0
SiO ₂ (s) Quarz	- 859.4	41.84	- 805.0
Sn (g)	301	168.39	268
Sn (s) weiss	- 907.51	17.2	- 742.0
SO ₄ ²⁻ (aq)	- 907.51	17.2	- 742.0
Sr (g)	164.0	164.54	110.0
Sr (s)	0	54.4	0
Sr ²⁺ (aq)	- 545.51	- 39.3	- 557.3
Zn (s)	0	41.63	0
Zn ²⁺ (aq)	- 152.42	- 106.48	- 147.19

Tabelle 6.9: Tabelle Thermodynamik