

Vorlesung Anorganische Chemie

Prof. Ingo Krossing
WS 2007/08
B.Sc. Chemie

Lernziele Block 6

- Entropie und Gibbs Enthalpie
 - Gibbs-Helmholtz-Gleichung
 - Absolute Entropien
 - Gibbs Standardbildungsenthalpien
- Kinetik
 - Aktivierungsenergie
 - Reaktion 1. und 2. Ordnung
 - Reaktionsgeschwindigkeit
- Chemisches Gleichgewicht
 - Massenwirkungsgesetz
 - Gleichgewichtskonstante

Entropie: Das Streben nach Unordnung

- Für die Betrachtung, ob eine Reaktion freiwillig abläuft ist nicht nur die **Enthalpie**, sondern auch **Entropie** entscheidend.
- **Entropie S** ist ein Maß für die **Unordnung**. Insgesamt strebt die Entropie (= Unordnung) im Weltall einem Maximum entgegen.
- Die Entropie einer perfekt kristallinen Substanz bei **$T = 0 \text{ K}$** ist **null**. **S** ist daher eine absolute Größe...!

Gibbs-Helmholtz-Gleichung

- Ob eine Reaktion - spätestens nach einer Aktivierung - ablaufen kann, folgt aus der **Gibbs Enthalpie G** der Reaktion:

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

G = Gibbs Enthalpie

H = Enthalpie

T = Temperatur

S = Entropie

- Die Beiträge ΔG , ΔH und ΔS werden gemäß

$$\Delta X = \Sigma(\text{Produkte}) - \Sigma(\text{Edukte})$$

ermittelt.

Gibbs-Helmholtz-Gleichung

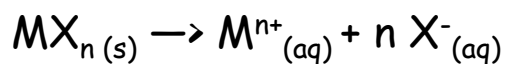
- Reaktionen, die **freiwillig** ablaufen, haben ein negatives Vorzeichen von $\Delta_r G$.

$\Rightarrow \Delta_r G < 0$ Reaktion läuft ab (\Rightarrow ist **exergon**).

- Reaktionen, die **nicht freiwillig** ablaufen, haben ein positives Vorzeichen von $\Delta_r G$.

$\Rightarrow \Delta_r G > 0$ Reaktion läuft nicht ab (\Rightarrow ist **endergon**).

Auflösen von Salzen

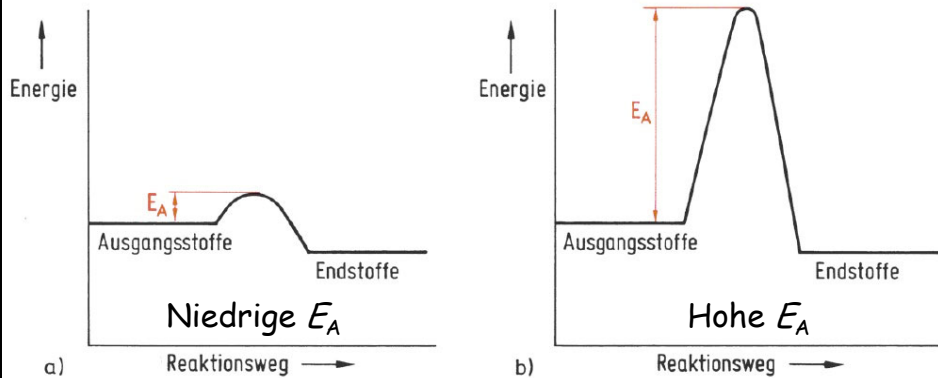


Salz	$\Delta_r H$ [kJ mol ⁻¹]	$T\Delta_r S$ [kJ mol ⁻¹]	$\Delta_r G$ [kJ mol ⁻¹]
NaCl	+3.6	+12.8	-9.2
AgF	-20.3	-5.8	-14.5
NH ₄ Cl	+15.1	+21.8	-6.7
MgCl ₂	-155.0	-29.0	-126.0

\Rightarrow Erst die Produktion von Entropie macht die Auflösung von NaCl und [NH₄]Cl möglich...!

Aktivierungsenergie

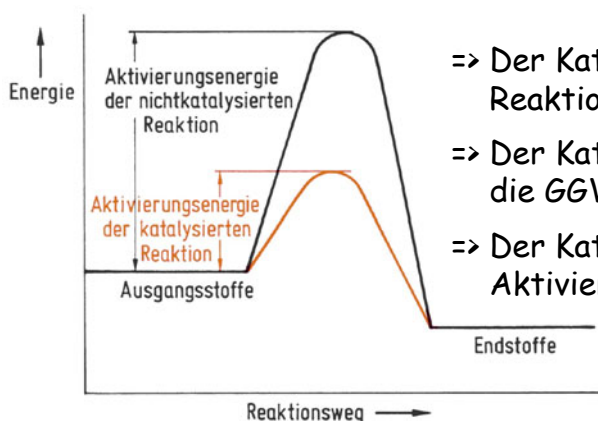
Exergone Reaktion:



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel/Janiak: Anorganische Chemie.

=> Nur exergone Reaktionen mit niedriger Aktivierungsenergie werden freiwillig ablaufen.

Absenkung der Aktivierungsenergie durch Katalysator



=> Der Katalysator wird bei der Reaktion nicht verbraucht.

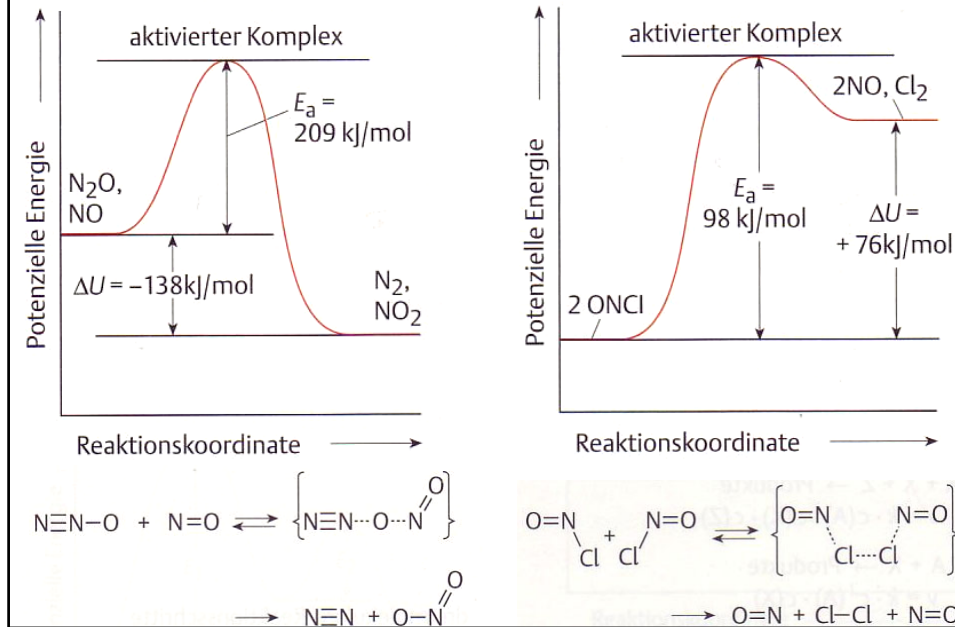
=> Der Katalysator beeinflusst die GGW-Lage nicht.

=> Der Katalysator senkt die Aktivierungsenergie.

$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}; \Delta G < 0$, aber **kinetisch** gehemmt!

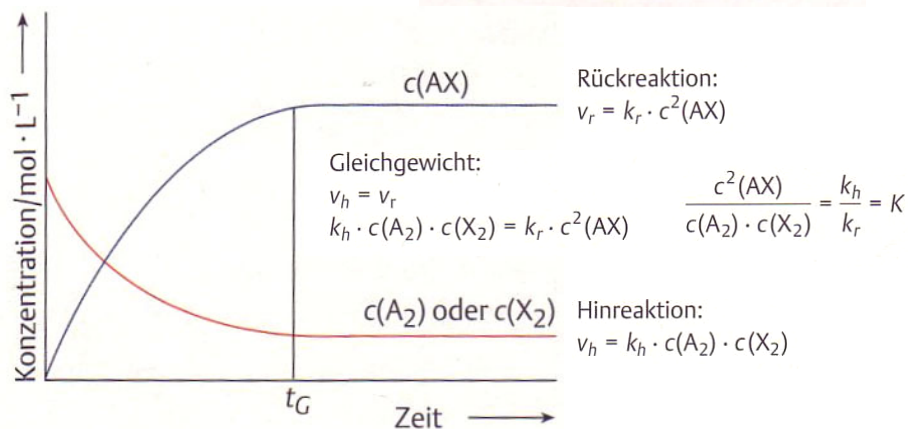
Katalysator senkt E_A ab, so dass Reaktion bei RT abläuft.

Aktivierter Komplex

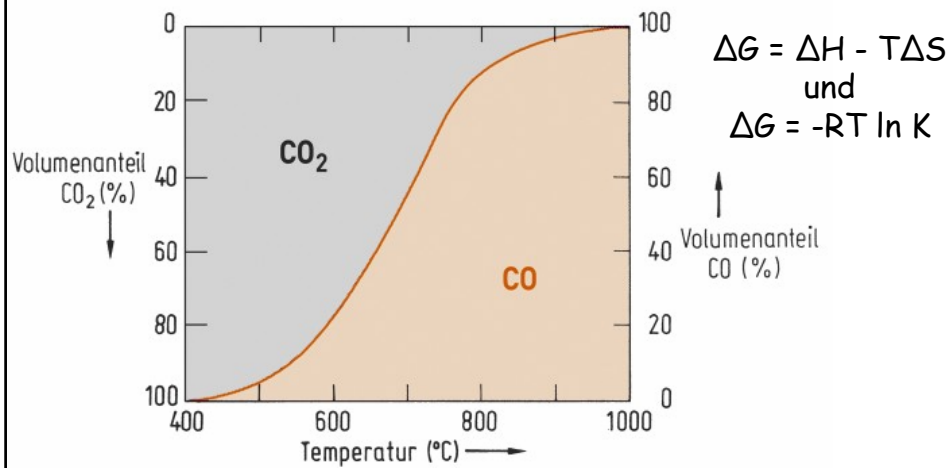
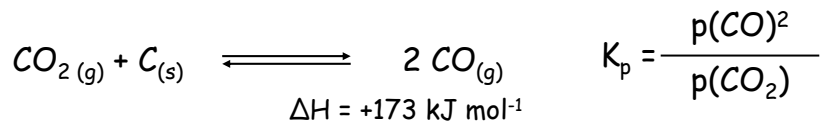


Gleichgewichtsreaktionen

• Reversible Reaktion: $\text{A}_2(\text{g}) + \text{X}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{AX}(\text{g})$



Boudouard-GGW

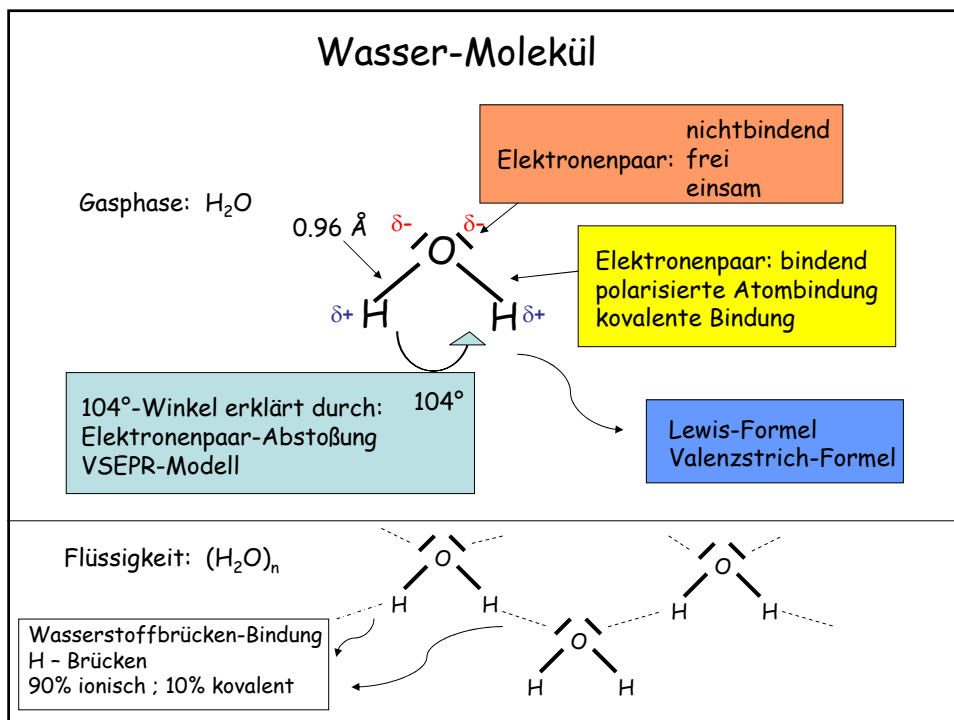


Säuren und Basen

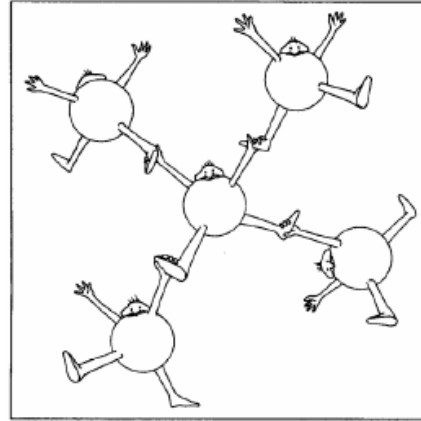
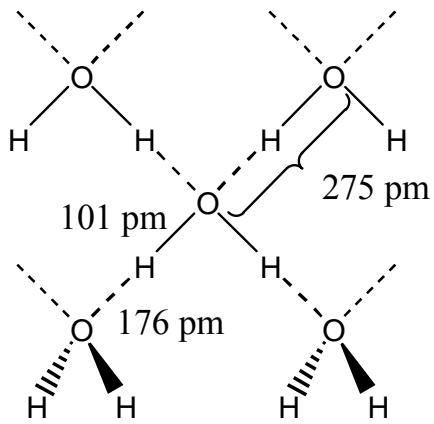
Verschiedene Konzepte

Lernziele Block 6

- Wasser als Lösungsmittel
 - Struktur und Eigenschaften
- Säuren und Basen
 - Arrhenius
 - Brønsted
 - Lewis
- Säure-Base-Gleichgewichte
 - Autoprotolyse
 - Schwache Elektrolyte
 - Puffer
 - Indikatoren

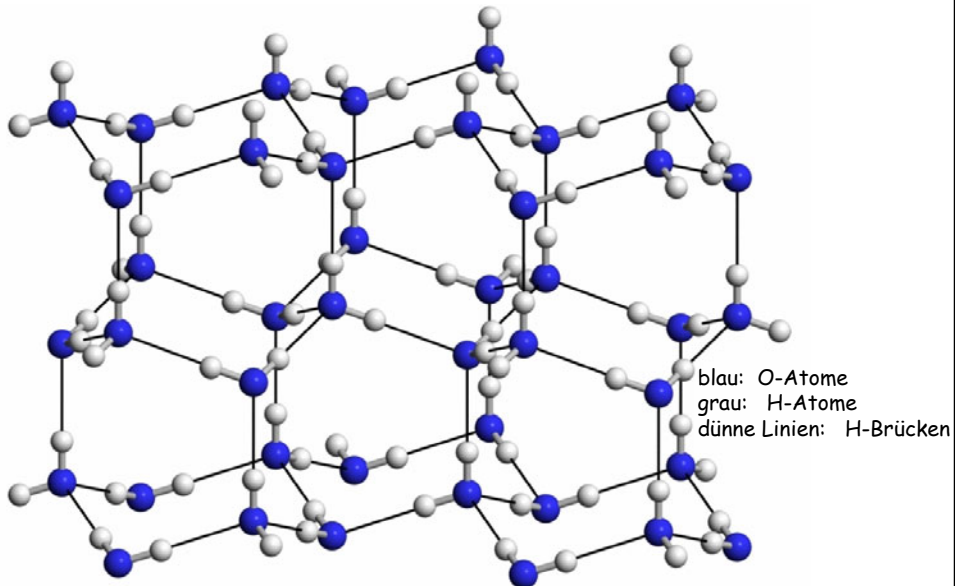


Mikrostruktur von Eis



=> H-Brückenbindungsenergie in Eis beträgt etwa 20 kJ mol⁻¹.

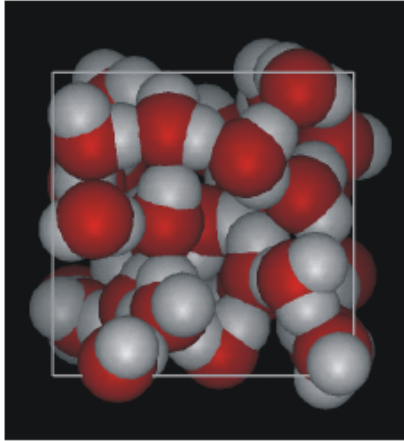
Ausschnitt aus der Struktur von Eis (H₂O)_n



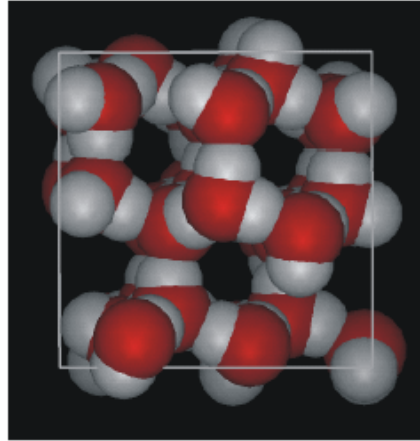
blau: O-Atome
grau: H-Atome
dünne Linien: H-Brücken

Vergleiche: Struktur von Diamant; Struktur von Tridymit (Siliciumdioxid)

Dichteanomalie von Wasser:
Wasser erreicht bei 4°C ein Dichtemaximum.
=> Eis schwimmt auf Wasser.



Flüssiges Wasser
Dichte: 1.0 **Dichter gepackt**

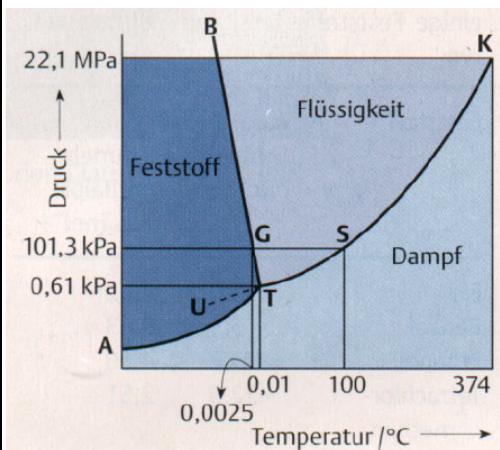


Hexagonales Eis
Dichte: 0.92 **Enthält Lücken**

Hexagonale Struktur von Eis findet sich in Eiskristallen



Phasendiagramm von H₂O (Druck-Temperatur-Diagramm)



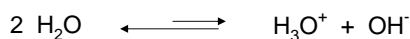
- T: Tripelpunkt
- K: kritischer Punkt
- S: Siedepunkt
- G: Schmelzpunkt (Gefrierpunkt)

- Kurve TK: Dampfdruckkurve
- Kurve BT: Schmelzkurve
- Kurve AT: Sublimationskurve

- Besonderheit des Wassers:**
- Smp. sinkt mit steigendem p
 - Stoff dehnt sich beim Gefrieren aus

62

Eigendissoziation des Wassers



$$\text{MWG} \quad \longrightarrow \quad K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] \approx \text{konstant} \quad \longrightarrow \quad [\text{H}_2\text{O}] \cdot K_{\text{H}_2\text{O}} = \mathbf{K_{\text{W}}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$= 1.0 \cdot 10^{-14} \frac{\text{Mol}^2}{\text{l}^2}$$

Ionenprodukt des Wassers

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \quad \longrightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 10^{-14} \frac{\text{Mol}^2}{\text{l}^2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}^+] = 10^{-7} \frac{\text{Mol}}{\text{l}}$$

$$-\log [\text{H}^+] = \text{pH} = 7$$

analog:

$$-\log [\text{OH}^-] = \text{pOH} = 7$$



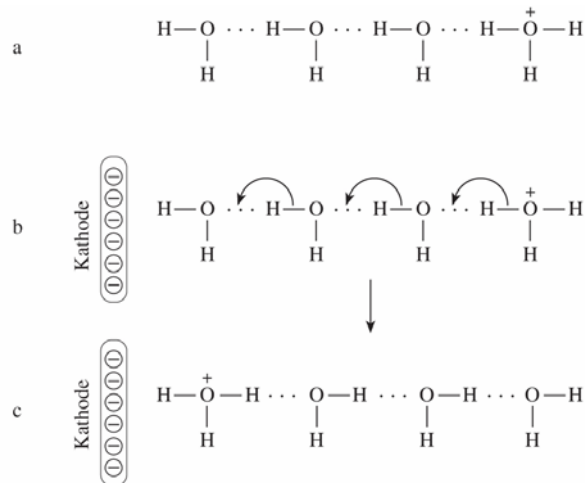
$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p} K_{\text{W}} = 14$$

°C	pK _W	pH
0	14.89	7.45
18	14.13	7.07
25	14.00	7.00
100	12.13	6.07
400	?	?

gleichzeitig starke Säure und Base

„Hydrothermalsynthese“

Zur hohen elektrischen Leitfähigkeit von saurem Wasser



Rascher Wechsel von kovalenten Bindungen und von Wasserstoffbrücken-Bindungen (punktiert)

Die positive Ladung wird zur negativen Elektrode hin angezogen (a-c)

Säuren und Basen

Arrhenius (1886) :

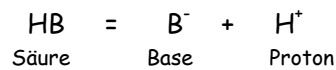
Säure = Protonendonator

Base = Hydroxidionen-Donator

Brönsted (1923) / Lowry (1923)

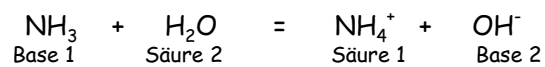
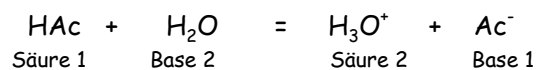
Säure = Protonen-Donator

Base = Protonen-Akzeptor



korrespondierendes (konjugiertes) Säure-Base-Paar

Stets wechselwirken zwei Säure-Base-Paare:



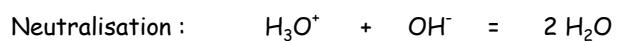
T 14.3 Einige Säuren in wässriger Lösung

einprotonige Säuren		mehrprotonige Säuren	
stark			
HCl	Salzsäure	H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HBr	Bromwasserstoffsäure		(nur die erste
HI	Iodwasserstoffsäure		Dissoziation
HClO ₃	Chlorsäure		ist stark)
HClO ₄	Perchlorsäure		
HNO ₃	Salpetersäure		
schwach			
HOCl*	Hypochlorige Säure	H ₂ S	Schwefelwasser-
			stoffsäure
HClO ₂ *	Chlorige Säure	H ₂ SO ₃ *	Schweflige Säure
HNO ₂ *	Salpetrige Säure	H ₂ CO ₃	Kohlensäure
CH ₃ CO ₂ H	Essigsäure	H ₃ PO ₄	Phosphorsäure
H ₃ BO ₃	Borsäure**		(mittelstark in der
			ersten Dissoziation)

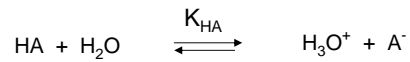
„Ampholyte“

„Amphotere“ Stoffe können sowohl als Säure als auch als Base reagieren

Ampholyt	Säure	-	Base	-	Paar
H ₂ O	H ₃ O ⁺		H ₂ O		
	H ₂ O		OH ⁻		
Anion-Säuren	HSO ₄ ⁻		H ₂ SO ₄		HSO ₄ ⁻
			HSO ₄ ⁻		SO ₄ ²⁻
	HPO ₄ ²⁻		H ₂ PO ₄ ⁻		HPO ₄ ²⁻
			HPO ₄ ²⁻		PO ₄ ³⁻



Stärke von Brønsted-Säuren HA



MWG \rightarrow $K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$ \rightarrow $K_{\text{HA}} [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{S}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

$[\text{H}_2\text{O}]$ in verd. Lösung \approx konstant \rightarrow $\text{p}K_{\text{S}} = -\log K_{\text{S}}$
 ($[\text{H}_2\text{O}] \approx 55 \text{ mol l}^{-1}$)

HA	K_{S}	$\text{p}K_{\text{S}}$
HClO ₄	10 ¹⁰	- 10
H ₂ SO ₄	10 ²	- 2
H ₂ CO ₃	4.3 x 10 ⁻⁷	6.37
H ₂ S	9.3 x 10 ⁻⁸	7.04
NH ₄ ⁺	5.6 x 10 ⁻¹⁰	9.25
H ₂ O	10 ⁻¹⁴	14

Potentialreihe: „ **Protochemisches Potential** “
 (später: „ elektrochemisches Potential “ – „ Redox-Potential “)

Klassifizierung von Brønsted-Säuren

Die Stärke von Säuren: Klassifizierung nach dem $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert.

$\text{p}K_{\text{S}}$	Säurestärke	$\text{p}K_{\text{S}}$	Säurestärke
< -3.5	überaus starke Säuren	$3.5 < \text{p}K_{\text{S}} < 10.5$	schwache Säuren
$-3.5 < \text{p}K_{\text{S}} < -1$	sehr starke Säuren	$10.5 < \text{p}K_{\text{S}} < 17.5$	sehr schwache Säuren
$-1 < \text{p}K_{\text{S}} < +1.5$	starke Säuren	$17.5 < \text{p}K_{\text{S}}$	überaus schwache Säuren
$1.5 < \text{p}K_{\text{S}} < 3.5$	mittelstarke Säuren		

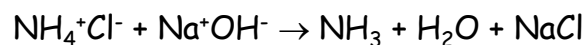
Protochemisches Potential

Säure	pK_s	Säure	pK_s
HClO ₄	-10	HF	+3.2
HCl	-7	HOAc	+4.75
H ₂ SO ₄	-3	[Al(OH ₂) ₆] ³⁺	+5.0
H ₄ PO ₄ ⁺ = P(OH) ₄ ⁺	-3	CO ₂ + H ₂ O	+6.35
HClO ₃	-2.7	[Fe(OH ₂) ₆] ²⁺	+6.7
HNO ₃	-1.4	H ₂ S	+7.0
H ₃ O ⁺	0	HClO	+7.5
H ₂ SO ₃ (= H ₂ O + SO ₂)	+1.9	[Zn(OH ₂) ₆] ²⁺	+9.0
HSO ₄ ⁻	+2.0	H ₂ O	+15.7
H ₃ PO ₄	+2.1	NH ₃	+23
[Fe(OH ₂) ₆] ³⁺	+2.5	H ₂	+39

$$\Delta G = -nRT\Delta\ln(K_s) = 5.23 \cdot \Delta pK_s \text{ [in kJ mol}^{-1}\text{]}$$

Protochemisches Potential

z.B. für die Reaktion von NH₄⁺Cl⁻ mit NaOH:



$$\Delta G = -nRT\Delta\ln(K_s) = 5.23 \cdot \Delta pK_s \text{ [in kJ mol}^{-1}\text{]}$$

$$\Rightarrow \Delta pK_s = 9.25 - 15.7 = -6.25$$

$$\Rightarrow \Delta_r G = 5.23 \cdot (-6.25) = -32.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Bell'sche Regel

Sauerstoffsäuren: $(O=)_mE(-OH)_n$

$$pK_s = 8 - 5m$$

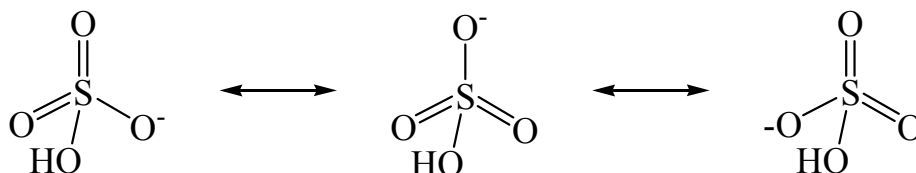
$$\Rightarrow m = 0 \quad pK_s = 8; \quad m = 1 \quad pK_s = 3 \quad m = 2 \quad pK_s = -2$$

m = 0	$pK_s = ?$	m = 1	$pK_s = ?$	m = 2	$pK_s = ?$
ClOH	7.5	HClO ₂	1.9	ClO ₂ (OH)	-2.7
Te(OH) ₆	7.7	IO(OH) ₅	1.6 / 8.3	SO ₂ (OH) ₂	-3.0 / 2.0
As(OH) ₃	9.2	SO(OH) ₂	1.8 / 7.2	SeO ₂ (OH) ₂	-3.0 / 1.7
Si(OH) ₄	9.5	SeO(OH) ₂	2.6 / 8.3	NO ₂ (OH)	-1.4
		TeO(OH) ₂	2.5 / 7.7		
		NO(OH)	3.3		
		PO(OH) ₃	2.2 / 7.2 / 12.3		
		AsO(OH) ₃	2.2 / 6.9 / 11.5		

pK_s-Wert der 2. Stufe etwa 5 und der der 3. Stufe etwa 10 Einheiten kleiner als pK₁

Warum gilt die Bell'sche Regel...?

- Proton immer an O gebunden
- Anzahl der mesomeren Grenzstrukturen für selbes m immer gleich, z.B. H₂SO₄
 $\Rightarrow m = 2$, d.h. drei Grenzformen im Anion [HSO₄]⁻ über die die Ladung delokalisiert ist.



Nomenklatur von Säuren

Säure	pK_s	Säure	pK_s
HClO_4	-10	HF	+3.2
HCl	-7	HOAc	+4.75
H_2SO_4	-3	$[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	+5.0
$\text{H}_4\text{PO}_4^+ = \text{P}(\text{OH})_4^+$	-3	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+6.35
HClO_3	-2.7	$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	+6.7
HNO_3	-1.4	H_2S	+7.0
H_3O^+	0	HClO	+7.5
$\text{H}_2\text{SO}_3 (= \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2)$	+1.9	$[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	+9.0
HSO_4^-	+2.0	H_2O	+15.7
H_3PO_4	+2.1	NH_3	+23
$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	+2.5	H_2	+39

Kationsäuren

Anionsäuren

Neutralsäuren

Frohes Fest und einen Guten
Rutsch ins Neue Jahr...!

Viel Erfolg im EFK...!