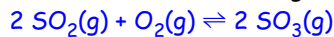


Thermodynamik

1. Bei der Verminderung des Schadstoffausstosses von Heizkraftwerken wird das bei der Verbrennung von verunreinigendem Schwefel gebildete SO_2 mit Hilfe von Luftsauerstoff am Vanadiumoxidkatalysator zu SO_3 umgesetzt.

- a) Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf.



- b) Beurteilen sie nach Berechnung der freien Reaktionsenthalpie bei 298 K und 800 K, ob die Vorgänge freiwillig ablaufen.

$$\Delta_{\text{R}}H^\circ = -198 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; \Delta_{\text{R}}S^\circ = -189 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1};$$

$$\Delta_{\text{R}}G^\circ (298) = -141.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; \Delta_{\text{R}}G^\circ (800) = -46.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1};$$

beide freiwillig da $\Delta_{\text{R}}G^\circ$ beidesmal < 0 .

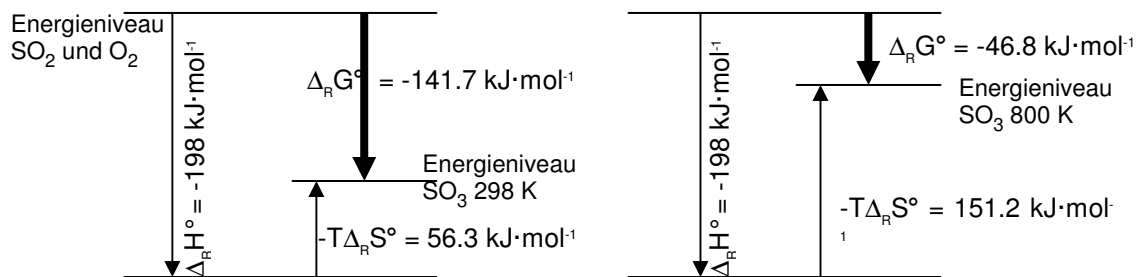
- c) Machen Sie eine Aussage zur Entropie (alle Stoffe gasförmig). Stimmt Ihre logische Überlegung mit der errechneten Zahl überein.

Die Anzahl der Teilchen nimmt von 3 auf 2 ab, die Unordnung nimmt ab. Die Entropie sollte nach Definition kleiner als Null sein. Dies kommt auch bei der Entropieberechnung (b) heraus. Die Logik ist gewahrt.

- d) Zeichnen Sie ein Energiediagramm der Freien Reaktionsenthalpie, das die Anteile der Enthalpie und Entropie zeigt.

$$\Delta_{\text{R}}H^\circ = -198 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; -T\cdot\Delta_{\text{R}}S^\circ = 56.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol} \text{ bei } 298 \text{ K};$$

$$\Delta_{\text{R}}H^\circ = -198 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; -T\cdot\Delta_{\text{R}}S^\circ = 151.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol} \text{ bei } 800 \text{ K};$$

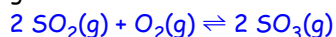


- e) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K bei 298 K. Liegt das Gleichgewicht weit auf der linken Seite, auf der linken Seite, auf der rechten Seite, weit auf der rechten Seite?

Achtung: Einheit von $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$$\Delta_{\text{R}}G^\circ = -R\cdot T\cdot\ln K; -141.7 = -0.008314\cdot 298\cdot\ln K; \ln K = 57.184; K = 6.84\cdot 10^{24} \text{ für } 298 \text{ K d.h. das GG liegt stark auf der rechten Seite, d.h. auf der Seite von } \text{SO}_3.$$

- f) Bei einer bestimmten Temperatur betrug der Umsatz dieser Reaktion 70%. Nehmen Sie an, dass die Reaktion mit 2 mol SO_2 und 1 mol O_2 gestartet wurde. Berechnen Sie den Wert der Gleichgewichtskonstanten für diese Temperatur. Bestimmen Sie, bei welcher Temperatur die Reaktion durchgeführt wurde. Gehen Sie dafür von der Gibbs-Helmholtz-Gleichung in Kombination mit dem Zusammenhang zwischen der freien Reaktionsenthalpie und der Gleichgewichtskonstanten aus. **Beantwortung der Aufgabe wohl nur mit Lösung möglich.**



	SO_2	O_2	SO_3
Anfang	2 mol	1 mol	0 mol
100%iger Umsatz	0 mol	0 mol	2 mol
50%iger Umsatz	1 mol	0.5 mol	1 mol
70%iger Umsatz	0.6 mol	0.3 mol	1.4 mol
99.9%iger Umsatz	0.002 mol	0.001 mol	1.998 mol

nach Massenwirkungsgesetz gilt für 70%igen Umsatz $K = 18.15$.

Erläuterung: Das Massenwirkungsgesetz ist der Ausgangspunkt für die Berechnung von K .

$$K = \frac{\text{Mathematisches Produkt der Konzentration der Produkte}}{\text{Mathematisches Produkt der Konzentration der Edukte}} = \frac{c^2(\text{SO}_3)}{c^2(\text{SO}_2) \cdot c(\text{O}_2)}$$

$$\text{Eingesetzt ergibt das für den 70%igen Umsatz: } \frac{1.4^2}{0.6^2 \cdot 0.3} = 18.15$$

Die Teilfrage nach der Temperatur lässt sich folgendermassen angehen:

$$\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \cdot \Delta_R S^\circ \text{ und } \Delta_R G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K \text{ also ist } \Delta_R H^\circ - T \cdot \Delta_R S^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K; \text{ umgeformt } R \cdot T \cdot \ln K - T \cdot \Delta_R S^\circ = -\Delta_R H^\circ \text{ umgeformt } T \cdot (R \cdot \ln K - \Delta_R S^\circ) = -\Delta_R H^\circ \text{ umgeformt } T = -\Delta_R H^\circ / (R \cdot \ln K - \Delta_R S^\circ)$$

Die Daten für Enthalpie und Entropie sind ja in der Einheit $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Bei der 70%igen Umsetzung werden im obigen Beispiel aber 1.4 mol gebildet. Daher müssen die Werte für Enthalpie und Entropie mit 1.4 multipliziert werden.

$$\text{eingesetzt } T = -(-198 \cdot 1.4) / (0.008314 \cdot 1.4 \cdot \ln 18.15 - (-0.187 \cdot 1.4)) \rightarrow T = 938.31 \text{ K}$$

(Sehr anspruchsvolle Aufgabe, die nächste geht dafür aber umso besser.)

- g) Welche Temperatur würden Sie für eine 99.9%ige Verbrennung wählen
Für 99.9%igen Umsatz wird $K = 998001000$ und $T = 551.11 \text{ K}$. Hier ist der Lösungsansatz identisch zur Teilaufgabe f): Einsetzen der Konzentrationswerte in die Formel (Massenwirkungsgesetz) für K , K errechnen, dann T errechnen.
- h) Wofür wird der Katalysator benötigt?
Erhöhung der RK Geschwindigkeit, Herabsetzung der Aktivierungsenergie
2. Die Reaktion von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak verläuft exotherm.
- a) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
$$\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$$
- b) Verläuft die Reaktion exergonisch? Berechnen Sie $\Delta_R G^\circ$ bei 298 K.
 $\Delta_R H^\circ = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta_R S^\circ = -201 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;
 $\Delta_R G^\circ = -32.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Sie verläuft exergonisch.
- c) Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K bei 298 K und bei 450 °C. Bei welcher der beiden Temperaturen liegt das GG weiter rechts, auf der Seite der Produkte?
 $\Delta_R G^\circ (298) = -32.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $K(298) = 423467.9$
 $\Delta_R G^\circ (723.15) = 53.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $K(723.15) = 1.4 \cdot 10^{-4}$
Bei 298 K verläuft die Reaktion freiwillig, bei 450 °C verläuft sich nicht freiwillig. Das GG liegt im ersten Fall rechts, im zweiten Fall links.
- d) Die Synthese von Ammoniak wird bei ca. 450 °C durchgeführt. Ist das nach Ihren Daten logisch? Warum wird diese hohe Temperatur gewählt?
Das wäre dann unlogisch. Die Temperatur ist für eine weitere Verschiebung des GG sogar zu senken. Die hohe Temp wurde für die Reaktionsgeschwindigkeit gewählt. Ein GG, was sehr weit rechts liegt, nutzt nichts, wenn die Dauer bis zur Gleichgewichtseinstellung viele Stunden oder Tage dauert.
- e) Welche Rolle spielt der hohe Druck von 300 bar, der bei der Synthese verwendet wird?
Der hohe Druck drängt die Reaktion auf die Seite der Produkte, da dort weniger Gasteilchen vorhanden sind.
3. Betrachtet man in der Tabelle die Entropiewerte eines Stoffes im festen (solid, s) und gasförmigen Zustand (z.B. Fe) so ist der Wert für den gasförmigen Zustand höher. Ist das logisch? Passt die Antwort auch für den Übergang von flüssig (liquid, l) zu gasförmig?
Der Zusammenhang ist logisch und passt auch auf den Übergang von flüssig zu gasförmig. Der Wert der Entropie nimmt zu, wenn die Unordnung zunimmt, was bei den Aggregatzustandsänderungen der Fall ist.
4. Berechnen Sie die Umwandlung von (Z)-But-2-en \rightleftharpoons (E)-But-2-en.
Verläuft die Reaktion freiwillig? Ist der Energieunterschied gross oder klein?
Für die *Freiwilligkeit* muss $\Delta_R G^\circ$ berechnet werden.
 $\Delta_R H^\circ = [-12 - (-7)] = -5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $\Delta_R S^\circ = [0.296 - 0.301] = -0.005 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
 $\Delta_R G^\circ = -5 - [298.15 \cdot (-0.005)] = -3.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Wenn keine Temperaturangabe dann Standardbedingungen 298.15 K.
Man erkennt, dass das (E)-Isomere etwas energieärmer ist (stabiler = thermodynamisch stabiler) als das (Z)-Isomere, aber der Unterschied ist sehr gering. (Das grosse Problem ist die Drehung der Doppelbindung.)

5. Es wurde behauptet, dass isolierte Doppelbindungen und konjugierte Doppelbindungen energetisch unterschiedlich seien. Prüfen Sie mit thermodynamischen Berechnungen am Beispiel von Penta-1,3-dien und Penta-1,4-dien.

Der Lösungsansatz entspricht dem der vorigen Aufgabe. Mit der Annahme, dass isolierte Doppelbindungen (1,4) energiereicher sind als konjugierte (1,3) müsste bei einer Reaktion Penta-1,4-dien \rightarrow Penta-1,3-dien ein exergonisches Ergebnis zu erwarten sein.

$$\Delta_{\text{R}}H^{\circ} = [78 - 105] = -27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{R}}S^{\circ} = [0.319 - 0.333] = -0.014 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{R}}G^{\circ} = -27 - [298.15 \cdot (-0.014)] = -22.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Gegenüber einem E-Z-Isomeren ist ein konjugiertes System energetisch viel interessanter.

6. Berechnen Sie die Reaktionsenthalpie für die Reaktion von Cyclohexen zu Cyclohexan durch Anlagerung von Wasserstoff (Hydrierung von Doppelbindungen mit H_2).

(Die Reaktionsentropie ist relativ gering, zusätzlich für alle Betrachtungen relativ ähnlich und wird hier der Einfachheit halber ignoriert.)

Berechnen Sie auch: Cyclohexa-1,3-dien plus Wasserstoff zu Cyclohexan, Cyclohexa-1,3,5-trien (hypothetisches Teilchen) plus Wasserstoff zu Cyclohexan (keine Daten, Schätzung machen!), Benzen plus Wasserstoff zu Cyclohexan.

Auswertung: Vergleichen Sie die Werte miteinander.

Ist der Verlauf

Cyclohexen \rightarrow Cyclohexa-1,3-dien \rightarrow Cyclohexa-1,3,5-trien gleichmässig? Entspricht das Ergebnis Ihren Erwartungen?

Warum will sich das Benzen dort gar nicht einordnen?

Cyclohexen + $\text{H}_2 \rightarrow$ Cyclohexan; $\Delta_{\text{R}}H^{\circ} = [-123 - (-5 + 0)] = -118 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (grob -120)

Cyclohexa-1,3-dien + $\text{H}_2 \rightarrow$ Cyclohexan; $\Delta_{\text{R}}H^{\circ} = [-123 - (108 + 0)] = -231 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (grob -240)

Cyclohexa-1,3,5-trien + $\text{H}_2 \rightarrow$ Cyclohexan; $\Delta_{\text{R}}H^{\circ} =$ grob $-360 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Da bei den Edukten immer eine Doppelbindung hinzukommt, ist die Annahme nicht unwahrscheinlich, dass der Anstieg der Reaktionsenthalpien zum Produkt Cyclohexan gleichmässig vor sich geht. Hier ca. $120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Benzen + $\text{H}_2 \rightarrow$ Cyclohexan; $\Delta_{\text{R}}H^{\circ} = [-123 - (83 + 0)] = -206 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (grob -210)

Benzen ist ja nichts anders als Cyclohexa-1,3,5-trien. Es ist aber nicht vergleichbar mit Benzen. Die Reaktionsenthalpie von Benzen liegt viel tiefer bei ca. $-210 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Vergleich zu $-360 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Differenz (ca. $-150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) kann nur die Mesomerieenergie sein. Im Vergleich zu den beiden vorhergehenden Aufgaben ist der energetische Vorteil durch die Mesomerie enorm gross. Benzen ist *thermodynamisch stabiler* als das hypothetische Cyclohexa-1,3,5-trien.

Anmerkung: Um Benzen mit Wasserstoff zur Reaktion zu bringen, also zu hydrieren, braucht es einen Katalysator. Bei dieser Reaktion ist das Benzen *kinetisch stabil* und im Vergleich zum Cyclohexan thermodynamisch instabil, ein typisch *metastabiler* Zustand.

