

**ALLGEMEINE CHEMIE FÜR MEDIZINER UND
ZAHNMEDIZINER**

DINES CHRISTEN

**DIE MAKROSKOPISCHE BESCHREIBUNG DER
CHEMIE**

**INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE UND THEORETISCHE CHEMIE
DER UNIVERSITÄT TÜBINGEN**

2001

ERSCHEINUNGSFORMEN DER MATERIE

Es gibt unter den auf der Erde herrschenden Druck- und Temperaturverhältnissen drei Erscheinungsformen der Materie: Gasförmig (g), flüssig (liquidus) und fest (solidus). Man nennt sie **Aggregatzustände**. Im Inneren der Sterne müsste man noch einen Aggregatzustand in Betracht ziehen – Plasma (Kerne und Elektronen unter hohem Druck und riesigen Temperaturen – aber dieser Zustand ist auf der Erde nur in den Hochenergielabors erreichbar. Allgemein kann man sagen, dass der Aggregatzustand eines Stoffes von seiner kinetischen Energie und den Bindungskräften abhängt, und man kann feststellen, dass je geringer die kinetische Energie, je größer ist die Ordnung, die im System herrscht.

Das Volumen einer bestimmten Substanzmenge wird somit von äußeren Bedingungen wie Druck, Temperatur und Stoffmenge abhängen.

Eine **Zustandsgleichung** verknüpft das Volumen mit diesen Bedingungen:

$$V = f(p, T, n)$$

Das Volumen ist somit eine Funktion von Druck, Temperatur und Stoffmenge (mol). Für Festkörper und Flüssigkeiten ergeben sich dabei mathematisch recht komplizierte Ausdrücke. Das Volumen hängt jedoch nur verhältnismäßig wenig vom Druck und von der Temperatur ab, so dass es im Allgemeinen genügt, das Volumen in Abhängigkeit von der Stoffmenge anzugeben.

Anders ist es bei Gasen: hier hängt das Volumen einer Substanzmenge sehr stark von den äußeren Bedingungen ab – dafür ist die Zustandsgleichung aber sehr einfach.

Diese Zustandsgleichung wollen wir jetzt herleiten.

Boyle und nach ihm **Mariotte** fanden, dass für die meisten Gase in guter Näherung die folgende Beziehung gilt:

$$p \cdot V = \text{const}$$

dabei ist const eine Temperatur- und Substanzabhängige Konstante. Graphisch dargestellt ergibt das **Boyle-Mariotte'sche Gesetz** eine Hyperbel. Das Gesetz von Boyle und Mariotte wird aber von vielen Gasen nur innerhalb eines bestimmten Druck- und Temperaturbereiches einigermaßen genau befolgt. Bei hohen Drucken und/oder tiefen Temperaturen können große Abweichungen auftreten.

Gase, die sich entsprechend dem Boyle-Mariotte-Gesetz verhalten, werden als **ideale Gase** bezeichnet.

Von **Charles** und später von **Gay-Lussac** wurde die Beziehung zwischen dem Volumen eines Gases und der Temperatur (bei konstantem Druck) untersucht. Es zeigte sich, dass bei (idealen) Gasen das Volumen linear mit der Temperatur wächst.

Verlängert man die Gerade nach links, so schneidet sie die Abszisse ($V = 0$!) bei -273.15 °C, wobei dieser Zahlenwert völlig unabhängig von der Art des Gases oder der Größe des Druckes ist. **Thomson (Lord Kelvin)** bezeichnete die Temperatur von -273.15 °C als **absoluten Nullpunkt** (eine tiefere Temperatur würde einem „negativen“ Volumen entsprechen); die **absolute Temperatur** – in K – entspricht dann $(273.15 + t)$ K, wobei t in °C gemessen wird.

Nach **Charles** und **Gay-Lussac** gilt also:

$$V = \text{const}' \cdot T$$

Wobei die Konstante const' nur von der Masse des Gases und vom Druck abhängt. Das Gay-Lussac'sche Gesetz kann natürlich bei extrem tiefen Temperaturen nicht experimentell

geprüft werden, da sich dann alle Gase verflüssigen und – außer Helium – zum Festkörper erstarren.

Eine weitere, sehr wichtige Erkenntnis stammt von **Avogadro**. Gay-Lussac hatte erkannt, dass die Volumenverhältnisse bei chemischen Reaktionen stets einfach und ganzzahlig sind. Beispielsweise ergeben ein Raumteil Wasserstoff und ein Raumteil Chlor zwei Raumteile Chlorwasserstoff:



Oder verbinden sich zwei Raumteile Wasserstoff mit einem Raumteil Sauerstoff zu zwei Raumteilen Wasserdampf:



Die Erklärung für diese Beobachtung lieferte **Avogadro**:

Gleiche Raumteile von Gasen enthalten bei gleichen Bedingungen gleich viele Teilchen:

$$V = V(n) \approx n$$

Oder mit anderen Worten, das Volumen eines Gases ist proportional der vorhandenen Stoffmenge (Anzahl mol).

Aus n Wasserstoff- und n Chlorteilchen bilden sich somit $2n$ Chlorwasserstoffteilchen, während aus $2n$ Wasserstoff- und n Sauerstoff- insgesamt $2n$ Wasserteilchen entstehen. Mit der daraus gezogenen Folgerung, dass Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor aus (mindestens) zweiatomigen Molekülen bestehen müssten, geriet Avogadro aber in Widerspruch zu Dalton, der die Atome als kleinste Teilchen von Elementen postuliert hatte. Wir wissen heute, dass sowohl Dalton als auch Avogadro recht hatten, weil die Atome zwar die kleinsten Teilchen von Elementen sind, sie sind aber im Allgemeinen unter den hier herrschenden Bedingungen nicht die stabilste Erscheinungsform. Auf Grund dieses Widerspruchs wurde die Hypothese von Avogadro aber während langer Zeit vom chemischen Establishment abgelehnt.

Die Gesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac lassen sich zusammen mit dem Satz von Avogadro zu einer Zustandsgleichung verbinden, die die Beziehungen zwischen Volumen, Temperatur, Druck und Stoffmenge wiedergibt:

$V \approx 1/p$	Boyle-Mariotte
$V \approx T$	Gay-Lussac
$V \approx n$	Avogadro

$$V \approx T n / p$$

oder $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ **das ideale Gasgesetz**

p : Druck, gemessen in Pa = Nm^{-2}

V : Volumen, gemessen in m^3

N : Stoffmenge, gemessen in mol

T : Temperatur, gemessen in K

R , die **universelle oder allgemeine Gaskonstante**, wurde hier als Proportionalitätsfaktor eingeführt.

$$R = 8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol.}$$

Diesen Zahlenwert erhält man dadurch, dass man experimentell bestimmte Größen in die Zustandsgleichung einsetzt. V/n wird als Molvolumen $V(\text{quer})$ bezeichnet. Somit kann man das ideale Gasgesetz auch folgendermaßen schreiben:

$$P \cdot V(\text{quer}) = R \cdot T.$$

Zur Erklärung von empirisch gefundenen Gesetzmäßigkeiten wie z.B. der Zustandsgleichung idealer Gase müssen **Modellvorstellungen** entwickelt werden. Dabei werden schon bekannte Begriffe und Vorstellungen aus anderen Erfahrungsbereichen übernommen, um neuere (bisher unerklärliche) Erfahrungen zu beschreiben. Ein solches Modell kann somit als Versuch zur bildlichen Interpretation von Erscheinungen aufgefasst werden. Unter Umständen kann zugleich mit den Begriffen und Vorstellungen auch eine schon vorliegende mathematische Behandlungsweise aus den anderen Erfahrungsbereichen mit übernommen werden, so dass man in einem solchen Fall zu einem mathematischen Modell gelangt, womit Größen, die experimentell messbar sind, sich vorhersagen lassen.

Die Leistungsfähigkeit des Modells hängt nun von der Verifizierbarkeit der vorhergesagten Größen ab. Unter Umständen wird man dann dazu gezwungen, das Modell zu verfeinern oder zu ergänzen.

Das kinetische Modell des idealen Gases bietet hier ein schönes Beispiel zur Illustration der **Einführung**, der **Überprüfung** und der **Verbesserung** einer Modellvorstellung.

Die von **Brown** 1827 beobachtete ständig zitternde Bewegung kleinster Partikel – die **Brown'sche Bewegungen** führt zur folgendes Modell des idealen Gases:

Die Gasteilchen befinden sich in ständiger, regelloser, geradliniger Bewegung, wobei sie häufig unter sich oder mit der Behälterwand zusammenstoßen. Die Zusammenstöße sind völlig elastisch, d.h. die gesamte kinetische Energie bleibt erhalten, und es tritt höchstens eine Übertragung von kinetischer Energie von einem auf ein anderes Teilchen, jedoch keine Umwandlung von kinetischer in potentieller Energie (z.B. Durch Deformation eines Teilchens) ein.

Die Anzahl der Teilchen in einem gegebenen Gasvolumen ist sehr groß; ihr Eigenvolumen ist aber verglichen mit dem Gesamtvolumen zu vernachlässigen. Zwischen den Teilchen sind keinerlei Kräfte wirksam. Der Druck auf die Behälterwände wird durch die Stöße der Partikel auf die Wand verursacht, weil diese Stöße elastisch sind, wird keine Energie an die Wand abgegeben; die Teilchen fliegen also nach dem Stoß mit der ursprünglichen Geschwindigkeit wieder fort. Da sich dabei aber der Impuls der Teilchen ändert, erfährt die Wand eine Kraft:

$$F = dp/dt$$

F: Kraft, p: Impuls, t: Zeit.

Die Anzahl der auftreffenden Partikel ist natürlich nicht in jedem Augenblick genau gleich groß. Man kann aber einen Mittelwert der Kraft feststellen.

Für unsere Überlegungen nehmen wir an, dass das Gas in einem würfelförmigen Behälter der Kantenlänge a eingeschlossen ist. Die Geschwindigkeit eines Teilchens kann in den Komponenten v_x , v_y und v_z zerlegt werden. Weil alle drei Richtungen gleichwertig sind, nehmen wir an, dass je $1/3$ der Teilchen sich parallel einer Würfelkante bewegen und werden nur diese eine Richtung betrachten. Für ein Teilchen der mittleren Geschwindigkeit v_x ist die Impulsänderung beim Aufprall auf die Wand $2mv_x$ ($p_x^{\text{vor}} = mv_x$, $p_x^{\text{nach}} = -mv_x$). Die mittlere Kraft, die während der Zeit τ wirkt ist somit

$$F = 2 m v_x / \tau$$

Während dieser Zeit legt das Teilchen den Weg $v_x \tau$ zurück. Vernachlässigen wir Stöße mit anderen Teilchen, muss der Weg $2a$ zurückgelegt werden, bis das Teilchen noch einmal auf die gleiche Wand trifft. Die Anzahl der Stöße eines Teilchens auf die gleiche Würfelwand wird somit:

$$Z = v_x \tau / 2a$$

Jede Würfelwand wird im Durchschnitt von $N/3$ Teilchen getroffen, wenn N die Gesamtzahl der Teilchen im Behälter ist, und zwar während der Zeit τ von jedem Teilchen z mal. Damit ist die mittlere Kraft, die die Wand erfährt:

$$F = 2mv_x / \tau \cdot N/3 \cdot v_x \tau / 2a = 2N/3 \cdot mv_x^2 / 2 \cdot 1/a$$

Der Druck p (Kraft pro Fläche) wird dann:

$$p = F / a^2 = 2N/3 \cdot mv_x^2 / 2 \cdot 1/a^3 = 2N/3 \cdot mv_x^2 / 2 \cdot 1/V$$

und somit für alle drei Raumrichtungen:

$$p = 2N/3 \cdot mv^2 / 2 \cdot 1/V \qquad v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$$p \cdot V = 2N/3 \cdot m v^2 / 2$$

Da $mv^2/2$ die mittlere kinetische Energie eines Teilchens ist und pV gemäß der Zustandsgleichung gleich nRT ist, wird

$$P \cdot V = (2/3) \cdot N \cdot E_{\text{kin}} \quad \text{oder} \quad E_{\text{kin}} = (3/2) \cdot (n/N) \cdot R \cdot T$$

Für ein mol ($N = N_A$) ist somit

$$E_{\text{kin}} = (3/2) \cdot RT$$

Die Translationsenergie eines einzelnen Teilchens ist dann

$$E_{\text{kin}} = (3/2) \cdot (R/N_A) \cdot T = (3/2) \cdot k \cdot T$$

Wobei $k = R/N_A$ als **Boltzmann-Konstante** bezeichnet wird.

Wir sind bei dieser Berechnung von der Bewegung eines Teilchens entlang 3 äquivalenten Raumrichtungen ausgegangen. Die **mittlere Energie eines Teilchens pro Freiheitsgrad** ist somit:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} k \cdot T$$

Selbstverständlich besitzen bei einer bestimmten Temperatur niemals alle Teilchen eines Gases dieselbe Geschwindigkeit und damit die selbe kinetische Energie. Es ist aber vollkommen unmöglich, die genaue Geschwindigkeit jedes einzelnen Teilchens zu kennen, denn nur allein zur Niederschrift der 6×10^{23} Beträge, welche zur exakten Beschreibung der Teilchengeschwindigkeiten in 1 mol Gas während eines bestimmten Augenblicks notwendig wären, würde man einen Stapel Papier benötigen, der beträchtlich höher wäre, als die Entfernung der Erde zum Mond.

Mittels der Methode der Statistik ist es jedoch möglich, denjenigen Bruchteil der Teilchen $\Delta N/N$ zu berechnen, dessen Geschwindigkeit zwischen v und $v + \Delta v$ liegt.

Diese **Geschwindigkeitsverteilung**, die wegen $E_{\text{kin}} = mv^2/2$ auch der **Energieverteilung** entspricht, wurde erstmals von **Maxwell und Boltzmann** (um 1860) berechnet.

Maxwell-Boltzmann-Verteilung:

$$dN/N = A \cdot v^2 \cdot e^{-E/kT}$$

Man erkennt daraus, dass die Anzahl an Teilchen mit sehr hoher (Exponentialfunktion) oder sehr geringer Geschwindigkeit (v^2) relativ gering ist, die Mehrzahl der Teilchen bewegen sich mit mittlerer Geschwindigkeit.

Bei höheren Temperaturen wird die Verteilungsfunktion breiter, die Teilchengeschwindigkeiten werden größer und streuen über einen größeren Bereich.

Der Bruchteil der Teilchen (dN/N) mit der Energie $E+dE$ ist proportional zum Boltzmann-Faktor, $e^{-E/kT}$, es existieren somit stets weniger Teilchen mit sehr hoher Energie als solche mit niedriger Energie. Die Verteilung entsteht jedoch durch eine Gewichtung des Boltzmann-Faktors mit dem Quadrat der Geschwindigkeit ($\approx E$).

Trägt man jetzt $p \cdot V$ oder pV/RT in Abhängigkeit des Druckes (bei festgehaltener Temperatur) für reale Gase auf, muß man feststellen, dass pV nicht konstant ist. **Reale Gase** sind keine **idealen Gase**.

Für CO_2 sieht man z.B. dass eine Erhöhung des Druckes zu einer solchen Verringerung des Volumens führt, dass pV zuerst bei steigendem Druck abnimmt. Die Veränderung des **Kompressibilitätsfaktors** in Abhängigkeit vom Druck widerspiegelt die Wirkung der Anziehungskräfte zwischen den Partikeln sowie deren **Eigenvolumen**. So hat beispielsweise eine sehr starke Erhöhung des Druckes nur noch eine kleine Volumenabnahme zur Folge (eine viel kleinere, als es bei idealem Verhalten der Fall wäre), weil die Partikel bereits auf einem sehr engen Raum zusammengedrängt sind und sich ihr Eigenvolumen für eine weitere Kompression hindernd auswirkt. Andererseits bewegen sich bei sehr tiefen Temperaturen die Gasteilchen relativ langsam, so dass sich ein bestimmtes Teilchen längere Zeit in der Nähe eines anderen Teilchens aufhält und die Anziehungskräfte zwischen ihnen wirksam werden. In einer verbesserten Zustandsgleichung, die sich auch auf das Verhalten realer Gase anwenden lässt, müssen also sowohl das Eigenvolumen der Teilchen wie ihre gegenseitigen Anziehungskräfte berücksichtigt werden.

Das **ideale Volumen**, V wird durch die Berücksichtigung des Eigenvolumens der Teilchen auf $(V - nb)$ reduziert. b wird als **Covolumen** bezeichnet und $(V - nb)$ stellt das für die Bewegungen zur Verfügung stehende Volumen dar.

Den Anziehungskräften werden durch Berücksichtigung eines gewissen **Binnendruckes** proportional zu $(n/V)^2$ Rechnung getragen.

Zusammengefasst gilt somit

$$(p + a(n/V)^2) \cdot (V - nb) = n \cdot R \cdot T$$

$$\text{oder} \quad V^3 - n \cdot b \cdot V^2 + a \cdot n^2 \cdot V / p - n \cdot R \cdot T \cdot V^2 / p = a \cdot n^3 \cdot b / p$$

$$\text{Für } n = 1: \quad V^3 - (b + R \cdot T / p) \cdot V^2 + a \cdot V / p - a \cdot b / p = 0$$

Dies ist die **van der Waals Zustandsgleichung realer Gase**.

Bei fast realem Verhalten gehen a und b gegen Null und diese Zustandsgleichung gegen die ideale Gasgleichung.

Ein Vergleich zwischen van der Waals Gleichung und dem Verhalten realer Gase ist der Abbildung zu entnehmen.

Die Abbildung gibt das Druck-Volumen-Diagramm für CO₂ wieder, wobei die verschiedenen Kurven verschiedenen (aber jeweils konstanten) Temperaturen entsprechen (man spricht von **Isothermen**).

Komprimiert man z.B. das Gas bei 21.4 °C, so tritt beim Punkt *x* Verflüssigung ein. Dabei nimmt das Volumen bei konstantem Druck weiter ab, bis der Punkt *y* erreicht wird, und das Gas vollständig kondensiert ist. Vor *x* lag CO₂ nur als Gas vor, nach *y* nur als Flüssigkeit. Zwischen *x* und *y* sind beide Phasen vorhanden.

Für die 30.98 °C Isotherme schrumpft die horizontale Strecke zu einem Punkt, **der kritische Punkt**, zusammen. Die diesem Punkt entsprechenden Größen werden als **kritische Temperatur, kritischer Druck** und **kritisches Volumen** bezeichnet. Komprimiert man das Gas bei höheren Temperaturen als die kritische Temperatur, ist keine Verflüssigung mehr möglich.

An Hand von dieser Kurve können wir sehen, was die ideale und die van der Waals Gleichungen unterscheidet. Die Komprimierung eines idealen Gases führt nie zu Verflüssigung. Gas bleibt Gas. Die van der Waals Gleichung stellt jedoch eine kubische GLEICHUNG DAR MIT 3 Wurzeln, die entweder alle reell sind, oder eine Wurzel ist reell, 2 sind imaginär.

Für den kritischen Punkt gilt:

$$\begin{aligned} P(V, T) &= p_k \\ \frac{\partial P(V, T)}{\partial V} &= 0 \quad \text{horizontale Tangente} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 P(V, T)}{\partial V^2} = 0 \quad \text{Wendepunkt}$$

Aus diesen drei Gleichungen lassen sich V_k , p_k und T_k berechnen:

$$V_k = 3b; \quad T_k = (8/27)a/bR; \quad p_k = (1/27)a/b^2$$

$$\text{und somit: } a = 3 p_k V_k^2; \quad b = V_k / 3.$$

Mit anderen Worten: a und b lassen sich aus den experimentell bestimmten kritischen Daten berechnen, und die Verdichtungskurve lässt sich aus der van der Waals Gleichung berechnen, wenn man die zwischen *x* und *y* entstehende S-Kurve durch eine Gerade ersetzt.

Joule-Thomson-Effekt

Für ein ideales Gas ist die Innere Energie vom Volumen unabhängig. Beim Ausströmen eines idealen Gases in ein Vakuum ändert sich deshalb seine innere Energie nicht, und es tritt keine Temperaturänderung ein. Die Temperatur eines Gases ist ja ein Maß für die mittlere Geschwindigkeit und somit für die innere Energie der Gasteilchen.

Führt man aber einen solchen Versuch mit einem **realen** Gas aus, so lässt sich mit empfindlichen Instrumenten eine Temperaturabnahme beobachten. Der Grund für diesen Effekt besteht darin, dass die Teilchenabstände durch das Ausströmen in ein evakuiertes Gefäß vergrößert werden, wofür Energie aufgewendet werden muss (wegen der gegenseitigen Anziehung der Teilchen). Diese Energie wird der kinetischen Energie der Gasteilchen entzogen, so dass im Endeffekt eine Abkühlung stattfindet.

Der Joule-Thomson-Effekt ist von großer Bedeutung für die technische Verflüssigung von Gasen. Hier lässt man das Gas zwar nicht in ein Vakuum, sondern in ein Gefäß mit konstanten kleinerem Druck ausströmen, wodurch die Temperatur sinkt. Geschieht dies kontinuierlich, so wird sich das Gas schließlich verflüssigen.

Die Temperaturänderung eines van der Waals Gases ist

$$\Delta T = (1/c_p) \cdot (2a/RT - b), \quad T_{\text{inv}} = 2a / Rb$$

c_p ist die Wärmekapazität des Stoffes.

Weil a für Helium (He) und Wasserstoff (H_2) so klein ist, lassen sich diese Gase ausgehend von Zimmertemperatur aber nicht abkühlen (siehe T_{inv}), sie müssen durch Kühlung z.B. mit flüssigem N_2 erst unter die Inversionstemperatur gebracht werden, dann kann die weitere Abkühlung über den Joule-Thomson-Effekt laufen.

Für Kühlzwecke werden am häufigsten die folgenden verflüssigten Gases verwendet:

$$N_2 (77.3 \text{ K bei } 1 \text{ atm}); \quad H_2 (20.3 \text{ K bei } 1 \text{ atm}); \quad He (4.2 \text{ K bei } 1 \text{ atm}).$$

Durch Abpumpen des Gases können noch tiefere Temperaturen erreicht werden, bei He z.B. ca. 1 K.

Der feste Zustand

In einem **Idealkristall** ist die geometrische Ordnung der Partikel (Atome, Ionen oder Moleküle) durch und durch regelmäßig. Diese Gesetzmäßige Ordnung ist das typische Merkmal einer kristallinen Substanz. In einem **amorph**, d.h. Nicht kristallinen Stoff sind die Teilchen genau so stark aneinander gebunden wie im Kristall, aber die Ordnung innerhalb der Substanz ist jedoch nicht regelmäßig.

Eine Folge des Gitteraufbaus ist die Erscheinung der **Anisotropie**. Man versteht darunter die Tatsache, dass gewisse physikalischen Eigenschaften wie z.B. Wärmeleitfähigkeit, Härte, Lichtbrechung, Lichtabsorption usw. **richtungsabhängig** sind, d.h. je nach der untersuchten Richtung im Kristall verschiedene Größe haben. Im Gegensatz zu den kristallinen Festkörpern sind amorphe Stoffe **isotrop**, d.h. die Größe einer bestimmten Eigenschaft hängt hier nicht von der Richtung ab. Stoffe, die wie die Metalle aus zahlreichen, regellos angeordneten, kleinen **Kristalliten** bestehen, sind **statistisch isotrop**, weil sich die Anisotropie der einzelnen Kristallite ausmittelt.

Die Erklärung der Anisotropie liegt darin, dass die Teilchenabstände in einem Kristallgitter in verschiedenen Richtungen verschieden sind und sich dabei sprunghaft – je nach der Richtung – ändern. Es ist einleuchtend, dass das physikalische Verhalten in einer Richtung, in welcher die Teilchen in ganz kurzen Abständen auf einander folgen, ein anderes sein wird als in einer verhältnismäßig locker mit Teilchen besetzten Richtung.

Ihren makroskopischen Ausdruck findet die Kristallanisotropie in der Ausbildung von **Kristallflächen** und in der für viele Kristalle charakteristischen **Spaltbarkeit**. Diese Spaltbarkeit widerspiegelt auch in einem gewissen Maß die innere Struktur eines Kristalls. Die dichtest besetzten Netzebenen besitzen einen größeren Abstand von einander als jede andere Netzebenenschar und zugleich den größtmöglichen inneren Zusammenhalt, so dass beim Spalten besonders leicht eine Trennung parallel zu diesen Netzebenen erfolgt. Tatsächlich entspricht in vielen Fällen die Spaltbarkeit eines Kristalls seinen natürlichen Wachstumsflächen.

Ein Punkt eines Raumgitters kann je nach Art des Kristalls ganz verschiedene Dinge darstellen. Im Falle eines Metalls oder eines festen Edelgases (bei tiefen Temperaturen) beispielsweise, deren Kristalle aus einfachen, in bestimmter Art und Weise angeordneten Kugeln (Atome) bestehen, wird ein Gitterpunkt eben die Lage eines solchen Atoms

wiedergeben; im Falle von Substanzen, die aus Molekülen bestehen, wird jedoch ein Gitterpunkt dem Molekülschwerpunkt entsprechen. Im Falle eines Salzes kann es zweckmäßig sein, die Kristallstruktur als zwei ineinander gestellte Gitter zu beschreiben, von denen das eine die Lage der Kationen, das andere die Lage der Anionen wiedergibt; man kann jedoch auch ein Raumgitter wählen, dessen Gitterpunkte in der Mitte zwischen Kationen und Anionen liegen und somit ein **Ionenpaar** repräsentiert.

Entsprechend seiner Definition muss sich jedes Raumgitter auf verschiedene Weise in **kongruente** Zellen zerlegen lassen, die von drei Paaren paralleler Flächen begrenzt sind und die durch fortgesetzte Parallelverschiebung in drei Richtungen das gesamte Raumgitter ergeben. Durch die genaue Beschreibung einer solchen **Elementarzelle** wird also gleichzeitig das ganze Gitter beschrieben. Größe und Form der Elementarzelle werden durch die drei Kantenlängen a , b , und c sowie durch die Winkel α , β , und γ bestimmt.

Elementarzellen, die nur einen einzigen Gitterpunkt (Wie Abbildung 5.12 mit $8 \times 1/8$) enthalten, heißen **einfach-primitiv**; es gibt von ihnen insgesamt 7 verschiedene Typen, die den bekannten, durch ihre makroskopischen Symmetrieeigenschaften zu unterscheidenden 7 **Kristallsystemen** entsprechen. Es gibt aber auch Elementarzellen mit **flächenzentrierten** und **innenzentrierten** Gitterpunkten. Werden sie mitgerechnet, kommt man auf insgesamt 14 Kombinationsmöglichkeiten, die 14 **Bravais-Gitter**.

Wir wollen jetzt nicht auf die Symmetrieeigenschaften dieser Systeme eingehen, aber es muß hier kurz erwähnt werden, dass jedes Kristallgitter sich aus einem dieser 14 Bravaisgitter aufbauen lässt. Weil aber ein Gitterpunkt mit Molekülen unterschiedlicher Symmetrie besetzt sein kann (wobei diese Symmetrie nicht unabhängig vom Typ des Bravaisgitters sein kann) existieren insgesamt 230 Raumgruppen und makroskopisch können 32 verschiedene Kristallklassen unterschieden werden.

In einem **Idealkristall** ist die geometrische Ordnung der Partikel im gesamten Kristall vollkommen regelmäßig. Selbstverständlich treten solche ideal aufgebauten Kristalle in Wirklichkeit nie auf; jeder **Realkristall** ist mit gewissen **Baufehlern** behaftet. Manche Kristalleigenschaften hängen in hohem Maß von den Baufehlern ab, wie Festigkeitseigenschaften, elektrische Leitfähigkeit und ab und zu Farbe, während andere, wie z.B. die Lichtbrechung oder das Elastizitätsmodul, weitgehend davon unabhängig sind. Neben bereits makroskopisch erkennbaren Baufehlern wie **Sprünge**, **Risse** oder **Einlagerungen**, wie sie bei vielen in der Natur auftretenden kristallinen Substanzen beobachtet werden, sind insbesondere **ultra-** und **amikroskopische Baufehler** von Bedeutung. Die ersteren können z.B. mit dem Elektronenmikroskop oder durch Röntgenbeugung nachgewiesen werden; sie bestehen in der Regel darin, dass der betreffende Kristall aus kleinen ideal aufgebauten Blöcken besteht, die um geringe Winkelbeträge gegeneinander verschoben sind (**Mosaikkristall**).

Die amikroskopischen atomaren Baufehler werden gewöhnlich unter der Bezeichnung **Fehlernungen** zusammengefasst. Im Prinzip lassen sich zwei verschiedene Typen von **struktureller Fehlernung** unterscheiden: Bei **Frenkel-Fehlernungen** befinden sich einzelne Atome (Ionen) auf Zwischengitterplätzen, und im Kristall ist eine entsprechende Anzahl von Leerstellen vorhanden, während bei **Schottky-Fehlernungen** gleichzeitig Kationen- und Anionenleerstellen auftreten.

Einen bei Ionenkristallen ebenfalls recht häufig auftretenden Baufehler bilden die sogenannten **F-Zentren**, Anionenleerstellen, die durch einzelnen Elektronen besetzt sind. Dadurch, dass diese „freien“ Elektronen ähnlich wie in den Metallen relativ leicht angeregt werden können, absorbieren solche Kristalle bestimmte Wellenlängen des sichtbaren Lichtes und erscheinen damit farbig.

Diese Fehlernungen haben alle gemeinsam, dass der Kristall nach Außen hin, elektrisch neutral bleibt.

Für die typische metallische **Verformbarkeit** ist das Auftreten einer bestimmten Art von Fehlordnung, die **Stufen-** oder **Schraubenversetzung** wesentlich. Ihre Bildung und die anschließende Verschiebung bei der plastischen Verformung ist in einer Abbildung dargestellt. Solche Versetzungen liegen an Stellen, an denen zwei Atome der ungestörten Struktur drei Atomen der benachbarten Atomreihe zugeordnet sind. Die ebene Anordnung der Atome in der Abbildung ist im Kristall natürlich nach Vorn und Hinten räumlich fortgesetzt. Bei der Stufenversetzung findet die Verschiebung senkrecht zur Versetzungslinie, bei der Schraubenversetzung in Richtung der Versetzungslinie statt.

Bei der plastischen Verformung bewegen sich die Versetzungen auf den Gleitebenen. Da sich dann nur eine Reihe von Atomen bewegen muss und da zudem die Versetzung selbst eine Störung der regelmäßigen Struktur darstellt, erfolgt die Verformung viel leichter als bei einem vollkommen regelmäßig geordneten, idealen Metallkristall, wo ganze Netzebenen gegeneinander verschoben werden müssten.

Bei den **Halbleitern** sind die ausgeprägten **chemischen Fehlordnungen** von großer Interesse. Die Halbleitereigenschaften werden in diesem Fall von Fehlordnungen und die damit verbundene Änderung der Leitfähigkeit maßgeblich verursacht. Ein interessanter Fall von Fehlordnung (außer bei den Silizium- und Germanium-Kristallen, die mit Bor oder Phosphor „gedopt“ werden) liegt im festen Silberiodid, AgI vor. Oberhalb von 140 °C werden die relativ kleinen Ag^+ -Ionen im Kristall beweglich, während die Anordnung der Anionen erhalten bleibt; der feste Kristall ist somit oberhalb 140 °C ein (Kat-)Ionenleiter.

Von praktischer Bedeutung ist die Tatsache, dass manche Kristalle mit Störstellen eine intensive **Fluoreszenz** zeigen. So besteht die eigentlich Leuchtmasse z.B. von Leuchtziffern meist aus Zinksulfid, das mit Spuren von Kupfersulfid verunreinigt ist (Störstellen) und dem kleine Mengen eines radioaktiven Elements zugesetzt worden sind.

Bei vielen Substanzen, besonders Metallen und Molekülkristallen, sind die Teilchen möglichst dicht geordnet. Solche **dichteste Kugelpackungen** entstehen durch Übereinanderlegen von Ebenen, die möglichst dicht mit Kugeln besetzt sind (jede Kugel ist von 6 Nachbarn umgeben), und zwar so, dass die Kugeln einer höheren Schicht jeweils in die Einsenkungen zwischen den Kugeln der unteren Schicht zu liegen kommen. Bei der **kubisch dichtesten Kugelpackung** kommt jeweils die vierte Kugelschicht in identische Positionen eines Würfels. In der **hexagonal dichtesten Kugelpackung** liegt bereits die dritte Kugelschicht in der gleichen Lage wie die erste.

Nach der Art der vorhandenen Partikel und der zwischen ihnen wirkenden Kräfte kann man folgende Typen von Kristallen unterscheiden:

Ionenkristalle: Ionen als Gitterbausteine (Coulomb) NaCl, CaF_2 , TiO_2

Molekülkristalle: Moleküle als Gitterbausteine (van der Waals) CO_2

Atomkristalle: Atome als Gitterbausteine (Kovalenz) Diamant

Metallkristalle: Ionen als Gitterbausteine (metallische Bindung, delokalisierte Elektronen) Na

Edelgaskristalle: Atome als Gitterbausteine (van der Waals) Ar

Diese Einteilung lässt sich jedoch nicht streng durchziehen.

Wenn nicht in erster Linie die Art der vorhandenen Gitterbausteine, sondern der **räumliche Bau** der verschiedenen Kristalle von Bedeutung ist, so kommt man zu folgenden Strukturtypen:

Koordinationsstrukturen: drei-dimensional-unbegrenzte Gitterverbände in welchen keine kleineren, in sich abgegrenzten Atomverbände erkennbar sind. NaCl- und Perowskitstruktur, metallische Struktur, Diamantstruktur.

Schichtenstrukturen: Gitterbausteine zu Schichten geordnet (in zwei Dimensionen besonders enger Bauzusammenhang). CdI_2 , Graphit.
 Kettenstrukturen: Gitterbausteine zu Ketten geordnet (in einer Dimension besonders enger Bauzusammenhang). CuCl_2 .
 Molekülstrukturen: Moleküle (in sich abgeordneten Atomverbände aus einer bestimmten Anzahl Atome) als Gitterbausteine. CO_2 .

In den **Koordinationsstrukturen** sind die Gitterbausteine dreidimensional durch eigentliche **chemische Bindungen** (metallische Bindung, Ionen- und Kovalenzbindung) miteinander verbunden. Bei **Schichten-** oder **Kettenstrukturen** wirken chemischen Bindungen nur in **zwei** bzw. **einer Richtung** des Raumes; zwischen den Bauelementen wirken häufig van der Waals Kräfte. Substanzen mit Schichten- oder Kettenstrukturen zeigen dementsprechend oft eine ausgeprägt **blättrige** oder **fasrige** Spaltbarkeit.

Im Gegensatz zu den Kristallen sind amorphe Substanzen völlig isotrop, eine Folge der mangelnden Ordnung der Teilchen. Die Vorstellung, dass in amorphen Festkörpern die Partikel völlig regellos angeordnet sind, ist jedoch nicht richtig; meist herrscht im **Nahbereich** noch eine gesetzmäßige Ordnung, wogegen die für einen Kristall charakteristische **Fernordnung** der Struktur fehlt. Nur innerhalb kleiner Bereiche lässt sich also eine geometrische Ordnung noch erkennen.

Typische Beispiele solcher amorpher Festkörper bilden die **Gläser**. In ihnen ist – ebenso wie den kristallinen Silikaten – jedes Silizium-Atom kovalent mit 4 Sauerstoffatomen koordiniert; die tetraedrische SiO_4 -gruppen zeigen jedoch keine gesetzmäßige Ordnung mehr, und es tritt bei Erwärmen kein eigentliches Schmelzen, sondern ein allmähliches **Erweichen** ein. Wegen der einer Flüssigkeit vergleichbaren Struktur der Gläser, werden sie oft als „unterkühlte Flüssigkeiten“ oder Flüssigkeiten von hoher Zähigkeit betrachtet.

Die **Anziehungskräfte** zwischen den Atomen im Metall wirken ebenso räumlich allseitig wie die Anziehungskräfte zwischen den Ionen in einem Salz. In einem Ionenkristall müssen aber die Ionen so angeordnet sein, dass im möglichst kleinen Bereichen Elektronegativität herrscht. Die Ladungen der Kationen und Anionen bestimmen zudem ihr stöchiometrisches Verhältnis, d.h. die „Substanzformel“ des Salzes.

In Metallkristallen ist aber **nur einerlei Art Teilchen** vorhanden; die Zahl der mit einem bestimmten Atom koordinierten Atome wird weder durch bestimmte Bindungsrichtungen (wie im Atomkristall) noch durch die **Elektroneutralitätsbedingung** zahlenmäßig beschränkt. Ein bestimmtes Metallion kann sich daher mit so vielen anderen Atomen umgeben, wie aus rein **geometrischen** Gründen überhaupt möglich ist; in den meisten Metallkristallen treten deshalb hohe **Koordinationszahlen** (8 oder 12) auf. Die weitaus meisten echten Metalle kristallisieren in einer der beiden höchstsymmetrischen dichtesten Kugelpackungen: **Goldstruktur** (Kubisch dichteste), bzw. **Magnesiumstruktur** (hexagonal dichteste Kugelpackung); Koordinationszahl je 12 – oder in einer kubisch innenzentrierten Struktur: **Wolframstruktur**. Hier ist die Koordinationszahl 8. Diese Struktur ist extra locker gebaut und tritt vor allem bei Metallen mit größeren Atomradien auf (z.B. Alkalimetalle).

Kubisch innenzentriertes Gitter, Kubisch Flächenzentriertes Gitter, Hexagonal dichteste Kugelpackung:

Li	Be									
Na	Mg	Al								
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Fe *	Co *	Ni	Cu	Zn
Rb	Sr **	Y	Zr *	Nb	Mo	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Cs	Ba	La *	Hf *	Ta	W	Os	Ir	Pt	Au	

* alternative Packungsformen

Bei polykristallinen Metallen mit kubisch dichtester Kugelpackung ist bei der Verformung die Wahrscheinlichkeit größer, dass Gleitebenen in eine günstige Lage zur Angriffskraft zu liegen kommen als bei Metallen mit hexagonal dichtester Kugelpackung. Metalle, die in der **Goldstruktur** kristallisieren, sind aus diesem Grund **leichter verformbar**, während Metalle mit der **Magnesium-** und auch mit der **Wolframstruktur** eher spröde sind. Die relativ weichen, gut zu bearbeitenden Metalle Kupfer, Silber, Gold, Platin, Nickel, Aluminium, Blei und γ -Eisen kristallisieren alle in der kubisch dichtesten Kugelpackung. Eisen kristallisiert unterhalb von 906 °C in der Wolfram- oberhalb dieser Temperatur in der Goldstruktur; es kann deshalb durch Wärmebehandlung die Eigenschaften der Goldstruktur annehmen und weich und gut schmiedbar werden, oder die größere Härte des Wolframgitters zeigen. Die besondere hohe Härte von Stahl ist im wesentlichen darauf zurückzuführen, dass die Gleitung innerhalb der Eisenkristalle durch zwischen die Eisenatome eingelagerte Kohlenstoffkristalliten erschwert wird.

Zinn tritt in drei verschiedenen Modifikationen auf:

α -Sn grau Diamantstruktur	\Leftrightarrow 13.2 °C	β -Sn weiß tetragonal metallisch	\Leftrightarrow 161 °C	γ -Sn grau-spröde rhombisch metallisch
---	------------------------------	--	-----------------------------	---

Bei 13.2 °C wandelt sich somit Zinn von der weißen in die graue Form um. Dabei zerfällt der ursprüngliche Metallverband in feine Kristalle. Dies kann sich bei Orgelpfeifen oder Zinn-Geschirr sehr unangenehm bemerkbar machen.

Bei dem Wechsel zu Flüssigkeiten, betrachten wir zuerst **Flüssige Kristalle**, gewisse organische Substanzen, die beim Schmelzen trübe Flüssigkeiten ergeben, die anisotrope Eigenschaften besitzen, wie sie für Kristalle typisch sind (Viskosität, Elastizität, Leitfähigkeit). Insbesondere zeigen diese Flüssigkeiten das sonst nur an Kristallen beobachtete Phänomen der Doppelbrechung: Die Brechung für unterschiedliche Einstrahlungsrichtungen ist verschieden. Werden solche Flüssigkeiten über den Schmelzpunkt hinaus erwärmt, so erfolgt bei einer bestimmten Temperatur (dem **Klärpunkt**) die Umwandlung in eine „normale“ klare, isotrope Flüssigkeit.

Solche anisotrope flüssige Phasen bezeichnet man als **mesophasen** oder **flüssige Kristalle**. Ihr Verhalten beruht darauf, dass in der Mesophase als Folge der Molekülsymmetrie und der zwischenmolekularen Kräfte eine gewisse Ordnung erhalten bleibt. Man unterscheidet dabei zwischen **smektischen** und **nematischen** Mesophasen. Im ersten Fall besteht in der Mesophase noch eine zweidimensionale Ordnung, während in der nematischen Mesophase eine eindimensionale Ordnung vorhanden ist.

Mesophasen treten fast ausschließlich bei Substanzen mit relativ langen und dünnen Molekülen von nicht allzu hoher Molekülmasse auf. Ihre Anwendung finden Mesophasen z.B. als **Temperaturindikatoren**. **Cholesterinische** Flüssigkristalle durchlaufen nämlich mit steigender Temperatur die ganze Farbskala von Rot bis Violett in einem Bereich von wenigen Grad Celcius. Solche Mesophasen können somit für einfache Thermometer verwendet werden.

Von besonderem Interesse ist die Anisotropie der **Dielektrizitätskonstanten**. Wird eine 10-100 μm dicke (noch klare) Schicht einer nematischen Mesophase zwischen zwei elektrisch leitende Platten gebracht, so ändert sich beim Auflegen einer Spannung (2-20 V) das Lichtstreuvermögen, wobei gegenüber der Unterlage ein Kontrast erzeugt wird. Wenn dabei die Deckelektrode dem Bild entspricht, erhält man ein helles Bild auf dunklem Untergrund;

lässt man das Schriftbild ausgespart, so entsteht umgekehrt ein dunkles Bild auf hellem Untergrund. Verwendung für digitale Anzeigen von Uhren, Taschenrechnern, Laptop-Monitoren und demnächst wohl auch (sehr flache) TV-Bildschirme.

Der Vorteil solcher Anzeigegeräte besteht darin, dass sie keine eigene Lichtquelle benötigen und mit einem sehr kleinen Energiebedarf arbeiten.

DER FLÜSSIGE ZUSTAND

Flüssigkeiten nehmen ein festes Volumen ein – haben jedoch keine feste Form. Somit ist schon beschrieben, warum Flüssigkeiten schwieriger zu beschreiben sind als Gase und Festkörper.

Bei Gasen gibt es keine Struktur – aber über die Statistik kann man zu einer Beschreibung (Zustandsgleichung) gelangen. Festkörper – Kristalle – zeigen einen regelmäßigen Aufbau, woraus die Eigenschaften zum Teil abgeleitet werden können. Flüssigkeiten dagegen scheinen eine feste Struktur anzustreben – es gelingt jedoch nicht, weil die van der Waals Kräfte, die die Moleküle in der flüssigen Phase zusammenhalten, so schwach sind – Größenordnung 4 kJ/mol – etwa ein Faktor 100 schwächer als die chemischen Bindungen.

Bei den **Elementen** gibt es nur drei, die bei Raumtemperatur flüssig sind: Quecksilber, Brom und (Gallium). Unter den **chemischen Verbindungen** gibt es aber viele, die bei Raumtemperatur flüssig sind. Eine davon ist Wasser. Vergleicht man Wasser, H_2O mit Schwefelwasserstoff, H_2S ein schweres Molekül, muss es wundern, dass Wasser bei Zimmertemperatur flüssig ist, während das schwere H_2S gasförmig ist. Dies hängt mit den **Wasserstoffbrückenbindungen** im Wasser zusammen. Über diese Bindungen, die eine Bindungsenergie von etwa 20 kJ/mol haben, bilden sich ganze Netze von Wassermolekülen im flüssigen Wasser – und diese relativ starken Bindungen müssen erst aufgebrochen werden, wenn man das Wasser verdampfen möchte. Dazu braucht man Energie, sprich Wärme. Beim Wasser wissen wir alle aus Erfahrung, dass es bei verschiedenen Temperaturen in einem anderen Aggregatzustand vorliegt. Dies gilt selbstverständlich nicht nur für Wasser. Wir wollen uns deshalb allgemein über Aggregatzustände und Phasenumwandlungen unterhalten.

Wenn man eine feste, kristalline Substanz langsam erwärmt, so führt man Energie zu, die sich als kinetische Energie der Teilchen äußert. Diese rotieren und schwingen immer rascher um ihre Gleichgewichtslage, bis schließlich bei weiterem Erwärmen die geometrische Ordnung zusammenbricht: der Stoff schmilzt. Dabei bleiben jedoch meistens größere oder kleinere geordnete Bereiche bestehen; zwischen den Flüssigkeitsteilchen sind jetzt Hohlräume vorhanden, deren Form und Größe sich als Folge der thermischen Bewegung der Teilchen ständig ändert, und die ständig neu entstehen oder verschwinden können. Da deshalb der durchschnittliche Abstand zwischen den Teilchen in der Flüssigkeit größer ist als im Kristall des Festkörpers, ist auch ihre potentielle Energie weniger ausgeprägt. Die Anziehungskräfte zwischen den Flüssigkeitsteilchen sind aber noch so stark, dass der Zusammenhalt zwischen ihnen bestehen bleibt. Erst beim Erreichen des Siedepunktes, d.h. beim Verdampfen, führt das Erwärmen dazu, dass sich die Teilchen voneinander völlig lösen, so dass sie sich im Gaszustand völlig frei und unabhängig von einander bewegen können. Die Abstände zwischen ihnen sind dann im Vergleich zur eigenen Größe sehr groß, und die potentielle Energie kaum noch vorhanden.

Es ist, wie schon erwähnt, eine bekannte Erscheinung, dass zum Verdampfen einer Flüssigkeit Wärme benötigt wird, die in der Regel der Umgebung entzogen wird, weil Arbeit aufgewendet werden muss, um die Anziehungskräfte zwischen den Flüssigkeitsteilchen zu überwinden. Die Menge der für eine bestimmte Flüssigkeitsmenge (z.B. für 1 mol) aufzuwendenden **Verdampfungswärme** bildet ein Maß für die Stärke dieser Kräfte; sie entspricht der Abnahme der potentiellen Energie beim Übergang Flüssig → Gasförmig. Aber auch zur Überführung eines Festkörpers in den flüssigen Zustand muss Energie aufgewendet werden, **Schmelzwärme**, denn mit diesem Übergang ist ebenfalls eine Abnahme

der potentiellen Energie verbunden. Der Energiebetrag, den ein System bei einem Vorgang, die unter **konstantem Druck** durchgeführt wird, aufnimmt oder abgibt, wird als **Enthalpieänderung**, ΔH bezeichnet. Die Enthalpie eines Stoffes (sein **Wärmeinhalt**) stellt die Summe der gesamten thermischen und chemischen Energie dar, also die Summe von Bewegungs- Rotations- und Schwingungsenergie der Teilchen sowie der Gitter- und Bindungsenergien und schließlich auch der Energie der Elektronen.

Bei Wärmezufuhr nimmt die Enthalpie zu. ΔH erhält damit ein positives Vorzeichen	ENDOTHERM
Bei Vorgängen, die mit Abgabe von Energie verknüpft sind, ist ΔH negativ	EXOTHERM

Verdampfungsenthalpien sind stets erheblich größer als Schmelzenthalpien, weil zur vollständigen Trennung der Teilchen mehr Energie benötigt wird als zur Zerstörung der Kristallstruktur beim Schmelzen.

Eine Flüssigkeit kann schon unterhalb ihres Siedepunktes merklich verdunsten. Der Grund dafür besteht darin, dass stets einige Teilchen vorhanden sind, die genügend kinetische Energie besitzen, um sich der Wirkung der anziehenden Kräfte zwischen den Teilchen zu entziehen und in den Gasraum überzugehen. Nach Maxwell und Boltzmann ist der Anteil von Teilchen, deren kinetische Energie eine bestimmte minimale Energie, ε (die z.B. zur Überwindung der Anziehungskräfte notwendig ist) überschreitet, dem Faktor $e^{-\varepsilon/kT}$ proportional, und bleibt also konstant, solange die Temperatur unverändert bleibt.. Wenn das Gefäß in offener Verbindung mit der Atmosphäre steht, schreitet das Verdunsten deshalb immer weiter, weil sich die Gasteilchen aus dem Gefäß entfernen können, und die Flüssigkeit verdunstet schließlich vollständig.

Hält man jedoch das Gefäß verschlossen, so werden zwar zunächst ebenfalls immer mehr Teilchen in den Dampfraum übergehen; hingegen geraten Teilchen, die während ihrer Bewegung nahe zur Flüssigkeitsoberfläche gelangen, dort unter die Wirkung der von den Flüssigkeitsteilchen ausgehenden Kräfte und werden von der Flüssigkeit wieder eingefangen. Es stellt sich dann mit der Zeit ein für die betreffende Temperatur charakteristisches Gleichgewicht ein: der Raum über der Flüssigkeit ist mit Dampf **gesättigt**. Dabei handelt es sich nicht um ein **statisches**, sondern um ein **dynamisches Gleichgewicht**, denn die beiden Vorgänge des Verdampfens und Kondensierens gehen weiterhin nebeneinander vor sich und zwar mit gleicher Geschwindigkeit. Im zeitlichen Durchschnitt verlassen ebenso viele Teilchen die Flüssigkeit, wie von ihr wieder eingefangen werden, so dass man äußerlich keine weitere Veränderung, d.h. keine sichtbare Umwandlung der einen in die andere Phase, erkennen kann.

Analoge Gleichgewichte können auch zwischen einem Festkörper und seiner Schmelze, seinem Dampf oder seiner Lösung bestehen. Voraussetzung für die Einstellung eines solchen Gleichgewichtes ist in jedem Fall, dass das System nach Außen **abgeschlossen** ist, dass also nichts entweicht und nichts hinzutritt.

Der Druck, den der Dampf einer Flüssigkeit auf die Gefäßwände ausübt, ist ihr **Dampfdruck**. Wenn der Dampf im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase steht, wird er ausdrücklich als **Gleichgewichts-** oder **Sättigungsdampfdruck** bezeichnet.

Der Sättigungsdampfdruck einer Flüssigkeit ist für eine gegebene Temperatur eine Konstante und ist von der Größe der Oberfläche unabhängig, weil bei einer größeren Oberfläche zwar mehr Teilchen die flüssige Phase verlassen können, aber entsprechend mehr Teilchen in die Flüssigkeit zurückkehren.

Wird die Temperatur einer Flüssigkeit jetzt erhöht, so vermag eine größere Anzahl von Teilchen aus der flüssigen Phase zu entweichen, und es stellt sich ein neues Gleichgewicht mit einem neuen Sättigungsdampfdruck ein. Die **Dampfdruckkurve** gibt die Zunahme des

Sättigungsdampfdruckes mit wachsender Temperatur wieder. Gleichzeitig grenzt sie die Existenzgebiete der Flüssigkeit und des Dampfes voneinander ab: bei höheren Drucken und niederen Temperaturen als dem durch die Kurve angegebenen, ist nur die flüssige Phase, bei niederen Drucken und höheren Temperaturen nur die Dampfphase beständig.

Erwärmt man z.B. Wasser von der Temperatur t_1 bei konstantem Druck (z.B. 0.8 bar), so beginnt es bei der Temperatur t_2 zu sieden, d.h. geht in den Dampfzustand über. Die dabei noch weiter zugeführte Wärme bewirkt, dass ständig mehr Teilchen genügend Energie bekommen, um aus der Flüssigkeit in die Dampfphase überzugehen; die Temperatur des siedenden Wassers ändert sich dabei jedoch nicht. Erst nach völligem Verdampfen kann die Temperatur weiter erhöht werden. Die Siedetemperatur einer Flüssigkeit hängt also vom äußeren Druck ab; die Siedetemperatur bei Atmosphärendruck (1.013 bar), üblicherweise einfach als **Siedepunkt** bezeichnet, entspricht der Temperatur, bei welcher Sättigungsdampfdruck und Atmosphärendruck gleich groß sind.

Ebenso wie bei einer Flüssigkeit können auch bei einem Festkörper Teilchen in den Dampfraum übergehen. Der Gleichgewichtsdampfdruck eines festen Körpers ist jedoch viel geringer als derjenige einer Flüssigkeit, denn die Anziehungskräfte sind im festen Zustand viel stärker wirksam. Es gibt aber immerhin gewisse aus Molekülen bestehende Verbindungen, die bereits im festen Zustand einem ziemlich hohen Gleichgewichtsdampfdruck besitzen (z.B. Jod).

Die gegenseitigen Beziehungen zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen sowie Temperatur und Druck werden durch das **Phasendiagramm** einer Substanz zum Ausdruck gebracht. Schauen wir zunächst das Phasendiagramm für Wasser an: Der Kurvenabschnitt A-P entspricht der Dampfdruckkurve des Festkörpers (Eis), der Abschnitt P-B der Dampfdruckkurve der Flüssigkeit (Wasser). Die Linie P-C trennt die Existenzgebiete des festen und des flüssigen Zustandes voneinander (Schmelzkurve). Im Punkt P treffen alle drei Kurven auf einander, weswegen er **Tripelpunkt** genannt wird. Im Tripelpunkt können die feste, die flüssige und die gasförmige Phase nebeneinander (im Gleichgewicht) bestehen. Der Tripelpunkt liegt gewöhnlich sehr nahe dem Schmelzpunkt (für Wasser beträgt die Temperatur des Tripelpunktes $273.16\text{ K} \equiv 0.01\text{ °C}$). Der Grund dafür, dass die Temperatur des Tripelpunktes und des Schmelzpunktes voneinander abweichen, rührt daher, dass der Schmelzpunkt als die Temperatur des Schmelzens unter einem Druck von 1.01325 bar (1 Atmosphäre) definiert wird, während der Druck am Tripelpunkt aus den Gleichgewichtsbedingungen definiert wird. Beim Wasser ist der Druck (der Dampfdruck) beim Tripelpunkt nur $0.0061\text{ bar} \approx 4.58\text{ torr}$).

Das Phasendiagramm stellt die Bedingungen anschaulich dar, bei welchen die verschiedenen Phasen beständig sind. Unter einem Druck von 0.5 bar, beispielsweise, ist Wasser bei -10 °C fest. Es schmilzt dann bei etwa $+0.005\text{ °C}$ (etwas oberhalb des üblichen Schmelzpunktes (1.013 bar) und siedet bei $+82\text{ °C}$. Bei einem Druck von nur $1.3 \times 10^{-3}\text{ bar}$ (1 torr) hingegen ist Wasser bei -10 °C ebenfalls fest; beim Erwärmen geht das Eis jedoch direkt in den Dampfzustand über – es sublimiert, wenn die gestrichelte Linie c den Kurvenabschnitt A-P schneidet. Man erkennt aus dem Phasendiagramm von Wasser auch, dass der Schmelzpunkt von Eis mit zunehmendem Druck sinkt.

Beim CO_2 liegt der Tripelpunkt (-57 °C ; 5.2 bar) wesentlich höher als der Atmosphärendruck, so dass man normalerweise CO_2 gar nicht flüssig erhalten kann. Festes CO_2 (Trockeneis) sublimiert vielmehr bei -78 °C (der Temperatur, die einem Druck von 1.013 bar entspricht) direkt zu gasförmigem CO_2 .

Das Phasengesetz

Die Anzahl der verschiedenen Phasen, die gleichzeitig miteinander im Gleichgewicht existieren können, wird durch das von **Gibbs** 1878 aufgestellte **Phasengesetz** gegeben. Es gilt:

$$P + F = K + 2$$

Dabei ist: P: die Anzahl der Phasen, F: die Anzahl der Freiheitsgrade und K: die Anzahl der Komponenten des Systems.

Der Freiheitsgrad eines Systems, d.h. die Zahl der unabhängig voneinander veränderlichen intensiven Variablen bei konstanter Zahl der Phasen, kann als Differenz der Gesamtzahl der intensiven Parameter eines Systems und der Zahl der Bedingungen zwischen den intensiven Variablen berechnet werden. Um dieses Verhalten zu erläutern, führen wir das **chemische Potential, μ** ein. Wir werden später mehr über μ erfahren, aber für jetzt sind nur zwei Dinge wichtig:

1. μ ist eine Funktion von p, T und von der chemischen Zusammensetzung der Phasen.
2. das Chemische Potential eines Stoffes ändert sich nicht bei einem Phasenwechsel.

$$\text{Zu 1.: } \mu = \mu(p, T, n_1^1, n_2^1, \dots, n_k^1, n_1^2, n_2^2, \dots, n_k^2, \dots, n_1^P, \dots, n_k^P)$$

Die Molzahlen n_i^ε sind zwar extensive Variable, aber da es bei der Abzählung der Phasen nicht auf die Masse, sondern nur auf ihre Zusammensetzung ankommt, kann man die Molzahlen in jeder Phase durch die Molenbrüche ersetzen: $x_i^\varepsilon = n_i^\varepsilon / \sum n_i^\varepsilon$. Die Molenbrüche sind intensive Variablen und es gilt: $\sum x_i^\varepsilon = 1$.

Somit ist die Zahl der intensiven Parameter:

$$P, T \text{ und } (K - 1) P = 2 + (K - 1) P$$

Die chemischen Potentiale sind, wie vorhin betont, von der Zusammensetzung und nicht von der Gesamtmasse einer Phase abhängig. Eine Bedingung zwischen den chemischen Potentialen einer Komponente in verschiedenen Phasen entspricht daher einer Bedingung zwischen intensiven Zustandsgrößen. Im Gleichgewicht muss gelten:

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^2 = \dots = \mu_1^P \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2 = \dots = \mu_2^P \\ &\vdots \\ \mu_k^1 &= \mu_k^2 = \dots = \mu_k^P \end{aligned} \quad \text{die Zahl der „Beziehungen“ ist } K(P-1)$$

Somit ist der Differenz zwischen Zahl der Parameter und Zahl der Bedingungen (Beziehungen) die Zahl der Freiheitsgrade, F

$$\begin{aligned} \text{oder} \quad F &= 2 + (K - 1) P - K (P - 1) \\ F &= K - P + 2. \end{aligned}$$

Unter **Phase** im Gibbschen Sinn versteht man einen **homogenen** Anteil der Materie, die durch eine Trennungsfläche von einer anderen Phase abgegrenzt ist. Da Gase in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind, kann ein heterogenes (aus mehreren Phasen bestehendes) Gemisch höchstens eine Gasphase aufweisen, dagegen kann es aus verschiedenen (miteinander nicht mischbaren) Flüssigkeiten oder aus beliebig vielen festen Phasen bestehen. F, die Zahl der **Freiheitsgrade** stellt die Zahl der Bestimmungsgrößen, wie Temperatur, Druck oder Zusammensetzung dar, die bei gegebener Zahl der Phasen innerhalb gewisser Grenzen frei variiert werden können. K ist schließlich die Zahl der **stofflichen Komponenten**, die man benötigt, um das betrachtete System aufzubauen.

Für ein Einstoffsystem, wie z.B. Wasser, vereinfacht sich das Phasengesetz zu $P + F = 3$. Liegt nur eine Phase vor, so können Druck und Temperatur über weite Bereiche verändert werden, ohne dass diese Phase verlassen wird. Für das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen ist jedoch der Druck festgelegt, wenn die Temperatur gewählt worden ist, und umgekehrt. Die Gleichgewichtskurve gibt den Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur vor. Drei Phasen existieren nur bei einem einzigen Druck und einer einzigen Temperatur im Gleichgewicht miteinander (im Tripelpunkt).
 Als Beispiel für die Anwendung des Phasengesetzes betrachten wir auch ein System aus zwei Substanzen, wo das Phasengesetz folgendermaßen aussieht:

$$F = K(= 2) + 2 - P$$

Die beiden Substanzen seien im flüssigen Zustand miteinander in jedem Verhältnis mischbar, im festen soll jedoch keinerlei Mischbarkeit vorhanden sein, sodass beim Abkühlen der Schmelze (oder Lösung) entweder die eine oder die andere oder auch beide in reinen festen Phasen auskristallisieren.

Beispiel für ein solches System bietet ein Gemisch aus Kochsalz und Wasser. Die möglichen Phasen sind: Wasserdampf, Salzlösung, Kochsalz und Eis. Insgesamt 4. Sollen alle 4 Phasen im Gleichgewicht vorhanden sein, gibt es keinen Freiheitsgrad, Temperatur und Druck sind festgelegt. Ist ein Parameter festgelegt, z.B. Druck (1 bar), so muss eine Phase verschwinden. Vom Wintersalzstreuen wissen Sie, dass die Phase Eis (bei Temperaturen oberhalb von etwa -20 °C) verschwindet (schmilzt).

Quantitative Beziehungen

Die Massen von Atomen oder Molekülen können grundsätzlich in irgendeiner beliebigen Masseneinheit angegeben werden. Bei der Verwendung des SI-Systems (Masseneinheit kg) würden sich jedoch unhandliche Zahlen ergeben, so dass man eine willkürliche festgesetzte kleinere Einheit verwendet. Diese **Atommasseneinheit, u** (unified mass units) wird als 1/12 der Masse des Nuclids ^{12}C definiert. Die Maßzahlen der Atommassen in u und in kg sind einander natürlich proportional. Allerdings gibt man aus historischen Gründen den Proportionalitätsfaktor zwischen u und g (Gramm) an. Dieser Proportionalitätsfaktor wird als **Loschmidt-Zahl** bezeichnet und beträgt:

$$N_L = 6.0220943 \times 10^{23}$$

Die Molekülmasse („Molekulargewicht“) gibt die Masse eines Moleküls in u an; sie ist gleich der Summe der Atommassenzahlen für das betreffende Molekül.

Das **mol** ist die Einheit der **Stoffmenge**. Nach der Definition enthält 1 mol einer Substanz ebenso viele Teilchen, wie in 12.000 g des Nuclids ^{12}C enthalten sind, nämlich N_L .

Um auch von Salzen oder Festkörperverbindungen Stoffmengen in mol angeben zu können, spricht man besser von **elementaren Einheiten** oder von **Formeleinheiten** der Substanz als von Teilchen. So entspricht 1 mol Natriumchlorid 58.5 g NaCl und enthält N_L elementare Einheiten (aber insgesamt $2 \times N_L$ Teilchen !). Wenn man die Zahl chemischer Einheiten pro mol angeben will, benützt man die **Avogadrokonstante, N_A** , die zahlenmäßig mit der Loschmidt-Zahl identisch ist, jedoch die **Einheit mol^{-1} (pro mol)** besitzt.

Alle Größen, die auf die Stoffmenge 1 mol bezogen sind, heißen **molare Größen**. So ist z.B. die **molare Masse** die Masse einer Substanz pro mol; sie wird in g/mol angegeben.

Zahlenmäßig entspricht sie der Atommasse bzw. der Summe der Atommassen in einer Formel. Die **Molmasse** dagegen ist die Masse von 1 mol in g.

Beispiele:

Natrium: (chemische Einheit: 1 Na-Atom) molare Masse $M = 23\text{g/mol}$

Sauerstoff: (- - : 1 O ₂ -Molekül) - -	M = 32 g/mol
Kohlendioxid: (- - : 1 CO ₂ -Molekül) - -	M = 44 g/mol
Magnesiumchlorid: (Formeleinheit: Mg ²⁺ Cl ₂) - -	M = 95 g/mol

Bestimmung von Atom- und Molekülmassen

Die Atommassenzahlen der Elemente wurden ursprünglich aus den Massenverhältnissen der Elemente in Verbindungen ermittelt (**Dalton, Berzelius**). Voraussetzung dafür war allerdings die Kenntnis der Zahlenverhältnisse der Atome in den betreffenden Verbindungen. Nach Avogadro enthalten gleiche Raumeile verschiedener Gase bei gleichen Bedingungen gleich viele Teilchen; die Anwendung dieses Satzes auf die Volumenverhältnisse bei der Bildung gasförmiger Verbindungen erbrachte eindeutige Klarheit über die Zahlenverhältnisse der Atome wenigstens in solchen Verbindungen. Da sich nämlich bei der Bildung von Chlorwasserstoff aus den Elementen je ein Raumeil Chlor mit einem Raumeil Wasserstoff zu zwei Raumeilen Chlorwasserstoff verbindet, bei der Synthese von Wasser aber zwei Raumeile Wasserdampf aus zwei Raumeilen Wasserstoff und einem Raumeil Sauerstoff entstehen, müssen sich H- und Cl-, bzw. H- und O-Atome im Zahlenverhältnis 1:1 bzw. 2:1 verbinden. In ähnlicher Weise ließen sich die Atomzahlverhältnisse zahlreicher anderer gasförmiger Verbindungen festlegen.

Heute werden Atom- und Molekülmassen mit dem Massenspektrometer ermittelt. Die Genauigkeit ist hier viel höher und Nuclide lassen sich einzeln nachweisen.

Die Molmasse **flüchtiger Stoffe** kann experimentell durch Bestimmung der Masse des **Molvolumens** (bei 273 K (0 °C) und 1.013 bar beträgt 22.4 Liter (ideales Verhalten vorausgesetzt)) ermittelt werden.

Bestimmung der Loschmidt-Zahl bzw. der Avogadro-Konstante.

Im Prinzip lässt sich jede makroskopisch messbare Größe, die auf die Zahl der vorhandenen Teilchen zurückgeführt werden kann, zur Bestimmung der Zahl N_A bzw. N_L verwenden. Hier sollen ein paar konkrete Beispiele gezeigt werden:

Da die elektrische Elementarladung durch den Öltröpfchenversuch von Millikan voraussetzungsfrei direkt gemessen werden kann, ist es möglich, aus der bei einer

Elektrolyse an einer **Elektrode abgeschiedenen Substanzmenge** und der dazu benötigten Ladung N_L zu berechnen. Zur Abscheidung von z.B. 1 mol (63.5 g) Kupfer (Cu) aus einer Lösung von Kupfersulfat (CuSO₄) werden 2×N_L Elektronen (e⁻), also 2 mol Elektronen (2 Faraday = 2×96496 A) benötigt. Da die elektrische Ladung die Dimension Stromstärke×Zeit besitzt, braucht man neben der Masse des abgeschiedenen Kupfers nur die Stromstärke und die Zeit, während der der Strom fließt, zu kennen, um N_L bestimmen zu können.

Eine weitere Bestimmung von N_A bzw. N_L ist aus **kristalchemischen Daten** möglich. Festes Silberchlorid (AgCl) beispielsweise kristallisiert in der NaCl-Struktur mit einer würfelförmigen Elementarzelle (4 Ag⁺ und 4 Cl⁻ Ionen in den Ecken) mit einem Abstand der Ladungsschwerpunkte von 277.3 pm. Die Dichte von festem AgCl beträgt 5.56 g/cm³.

Aus den Atommassenzahlen und der Dichte erhält man für das Volumen von 1 mol AgCl:

$$V_{mol} = \frac{143.323 \text{ g}}{5.56 \text{ g/cm}^3} = 25.78 \text{ cm}^3$$

Ag(107.870), Cl(35.453)

Die Elementarzelle enthält insgesamt 4 Ag⁺ und 4 Cl⁻ Ionen. Jedes Ion gehört aber zu insgesamt 8 Elementarzellen, so dass das Volumen einer Elementarzelle einem „halben Ionenpaar“ Ag⁺Cl⁻, das Volumen von N_L Elementarzellen ½ mol AgCl entspricht. Das Volumen einer einzelnen Elementarzelle beträgt:

$$(277.3)^3 \times 10^{-30} \text{ cm}^3$$

Somit erhält man:

$$N_A = \frac{25.78}{2 \times (277.3)^3 \times 10^{-30}} = 6.04 \times 10^{23}$$

Die heute übliche „Formelsprache“ geht im wesentlichen auf Berzelius zurück, der die Anfangsbuchstaben oder Abkürzungen der lateinischen Namen als Symbole für die Elemente einführte und gleichzeitig diesem Symbol neben der qualitativen Bedeutung auch einen quantitativen Sinn gab: „Cu“ bedeutet nicht nur Kupfer, sondern auch „ein Atom Kupfer“. Es wurde dadurch möglich, in einfacher Weise auch die Zusammensetzung von Verbindungen anzugeben.

Die einfachste Formel einer Verbindung, die **Substanzformel**, bringt das Zahlenverhältnis der Atome in der betreffenden Verbindung zum Ausdruck. Sie wird oft als „empirische Formel“ bezeichnet, weil sie letzten Endes stets das Ergebnis einer quantitativen Analyse darstellt, also experimentell bestimmt werden muss. Beispielsweise enthält das durch Reaktion von Schwefel mit Kupfer leicht herzustellende **Kupfersulfid** 79.8% Cu und 20.2% S. Das Massenverhältnis der Elemente ist somit 79.8:20.2; auf 79.8 u Cu kommen 20.2 u S. Weil die Masse eines Cu-Atoms 63.5 u, die Masse eines S-Atoms 32.0 u beträgt, ist das Zahlenverhältnis der Atome:

$$\frac{79.8}{63.5} : \frac{20.2}{32.0} \quad \Rightarrow \quad 1.26 : 0.63 = 2 : 1$$

Bei Substanzen, die aus Molekülen aufgebaut sind, wird man mit der Formel zweckmäßigerweise die Zusammensetzung des Moleküls wiedergeben. Zusätzlich zur quantitativen Zusammensetzung der Substanz muss daher auch ihre Molekülmasse durch eines der vorher diskutierten Verfahren bestimmt werden. So besitzen

Substanz	Substanzformel	Masse	Molekülformel	Struktur
Formaldehyd	CH ₂ O	30	CH ₂ O	O=CH ₂
Essigsäure	CH ₂ O	60	C ₂ H ₄ O ₂	CH ₃ COOH
Milchsäure	CH ₂ O	90	C ₃ H ₆ O ₃	CH ₃ C(OH)HCOOH
Glukose	CH ₂ O	180	C ₆ H ₁₂ O ₆	CH ₂ OH(CHOH) ₄ C(O)H

Alle die **Substanzformel** CH₂O; die Molekülmassenzahlen der vier Verbindungen sind aber 30 bzw. 60 bzw. 90 bzw. 180. Damit lässt sich ihr Molekularformel jeweils herleiten.

Stöchiometrische Berechnungen

[griech: στοιχείον = Elementarbestandteil; μετρεῖν = Messen]

Da den Symbolen und Formeln auch eine quantitative Bedeutung zukommt, lassen sich mit ihrer Hilfe Massen oder Volumina, mit denen Substanzen an chemischen Reaktionen beteiligt sind, berechnen.

Stellt man die an einem Vorgang beteiligten Substanzen durch ihre Symbole bzw. Formel dar, so erhält man die **Stöchiometrische Gleichung** der betreffenden Reaktion. Bei Reaktionen, an denen Ionen beteiligt sind, benützt man häufig auch **Ionengleichungen**, welche nur an der fraglichen Reaktion teilnehmende Ionen (nicht aber die entgegengesetzt geladenen Begleitonen) enthält. Selbstverständlich müssen bei jeder Gleichung auf beiden Seiten des Gleichheitszeichens oder Pfeils von jedem Element gleich viele Atome vorhanden sein; bei

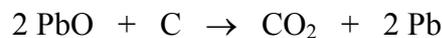
Ionengleichungen muss zudem die algebraische Summe aller Ionenladungen auf beiden Seiten gleich groß sein.

Ebenso wie die Symbole und Formeln bringen die Reaktionsgleichungen die Massen- (und bei Reaktionen, an denen Gase beteiligt sind, auch die Volumen-) Verhältnisse zum Ausdruck. **Stöchiometrische Gleichungen** stellen stets die **Ergebnisse von durchgeführten Experimenten**, von Messungen der quantitativen Zusammensetzung von Verbindungen und den massenmäßigen Abläufen von Reaktionen dar; sie geben keinerlei Aufschluss darüber, auf welche Weise, wie rasch die Umwandlung der Ausgangsstoffe in die Endstoffe geschieht, d.h. sie sagen nichts über den **Mechanismus** der betreffenden Reaktion aus.

Beispiele stöchiometrischer Berechnungen:

1. Wie viele Gramm Kohlenstoff werden zur Reduktion von 20 g Bleioxid benötigt?

Zuerst muss man die stöchiometrische Gleichung formulieren: Experimentell wird festgestellt, dass im vorliegenden Fall neben Blei, CO₂ als Produkt entsteht. Daher lautet die stöchiometrische Gleichung:



Die Gleichung besagt, dass aus 2 mol PbO und 1 mol C 1 mol CO₂ und 2 mol Pb entstehen. Gefragt wurde jedoch nicht nach 2 mol PbO sondern nach 20 g PbO.

$$20 \text{ g PbO sind } (20 \text{ g}) / (223 \text{ g/mol}) = 20/223 \text{ mol} = 0.09 \text{ mol}$$

somit wird aus der stöchiometrischen Gleichung:



Die benötigte Menge Kohlenstoff beträgt daher

$$\frac{1}{2} \times 0.09 \text{ mol C} \approx \frac{1}{2} \times 0.09 \times 12 \text{ g C} = 0.538 \text{ g C}$$

2. Eine Probe KClO₃ ergab bei der Thermolyse 637 ml Sauerstoff (Bei Normbedingungen). Wie schwer war die Probe, und wie viel KCl ist gleichzeitig entstanden ?

Die Reaktionsgleichung lautet: [Normbedingungen: 0°C, 1.013 bar, V=22.4 l]



1 mol Sauerstoff nimmt bei Normbedingungen ein Volumen von 22.4 l ein, somit entspricht 637 ml O₂ (0.637 l)/(22.4 l/mol) = 0.0284 mol.

1 mol O₂ entsteht aus 2/3 mol KClO₃, so dass die Masse des anfänglich vorhandenen KClO₃ sich berechnen lässt:

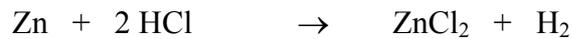
$$\frac{2}{3} \times 0.0284 \text{ mol} \approx \frac{2}{3} \times 0.0284 \times 122.5 \text{ g} = 2.32 \text{ g}$$

Es entsteht genau so viel KCl als sich KClO₃ zersetzt. Somit gilt:

$$\frac{2}{3} \times 0.0284 \text{ mol} \approx \frac{2}{3} \times 0.0284 \times 74.5 \text{ g} = 1.41 \text{ g.}$$

3. Wie viele Liter Wasserstoff entstehen, wenn man 20 g Zink mit Salzsäure reagieren lässt, und wie viel 15 %-ige Salzsäure braucht man dazu ?

Zink und Salzsäure (die Lösung von HCl-Gas in Wasser) ergeben Wasserstoff und Zinkchlorid (das gelöst bleibt):



20 g Zink entsprechen 20/65 mol; es entstehen somit 20/65 mol H₂. Das Volumen dieser Wasserstoffmenge bei **Normbedingungen** ist:

$$20/65 \times 22.4 \text{ Liter} = 6.9 \text{ Liter Wasserstoff.}$$

Zur Reaktion mit 1 mol Zink sind 2 mol HCl nötig; 20/65 mol Zn benötigen deshalb 2 × 20/65 mol HCl, das sind

$$(2 \cdot 20 / 65) \times 36.5 \text{ g} = 22.46 \text{ g HCl}$$

Um die benötigte Menge der 15 %-igen Säure zu erhalten, wird mit 100/15 multipliziert:

$$22.46 \times 100/15 = 149.7 \text{ g Säure.}$$

4. **Bei zwei Flüssigkeiten verwendet man auch den Volumenanteil (x ml der Flüssigkeit A in 100 ml Lösung) die Angabe erfolgt als Volumen-%. 100 ml einer wässrigen Alkohollösung, die 3 ml reines Alkohol enthält, hat einen Volumenanteil von 0.03 bzw. 3 Vol-%. Was wäre der Gehalt, wenn dieselbe Menge an Alkohol in 1 Liter Lösung enthalten wäre ?**

1 Liter entspricht 1000 ml, somit ist die Lösung um einen Faktor 10 gegenüber den früheren Angaben verdünnt, und der Gehalt ist 0.3 Vol-% oder 3 Vol-Promille.

Diese Beispiele zeigen, dass es wichtig ist, die verschiedenen Möglichkeiten zur Angabe von Konzentrationen zu kennen. Folgende **Konzentrationsangaben** sind überhaupt gebräuchlich:

Gewichts-(genauer: Massen-)Prozente: Gramm Substanz in 100 g Lösung.

Molarität (oder molare Konzentration). Die Molarität (Stoffmengenkonzentration) einer Lösung ist die Stoffmenge (Anzahl mol) des gelösten Stoffes in 1 Liter Lösung.

Die Molarität – abgekürzt zu M – ist die am häufigsten verwendete Konzentrationsangabe. Sie ist besonders für Laborarbeiten sehr praktisch, weil wässrige Lösungen einer gewünschten Molarität sehr leicht durch Abwägen der nötigen Substanzmengen und Auffüllen zum nötigen Volumen hergestellt werden können. Da aber das Volumen einer Lösung temperaturabhängig ist, ist die molare Konzentration genau genommen auch temperaturabhängig. Weiter ist zu beachten, dass beispielsweise eine 0.2 M Lösung von Bariumchlorid, BaCl₂ zwar 0.2 mol BaCl₂ (41.6 g) im Liter gelöst enthält, dass jedoch die Konzentration der Cl⁻ Ionen 0.4 M ist, weil die Lösung pro Liter 2×0.2 mol Cl⁻ Ionen enthält, während die Konzentration der Ba²⁺ Ionen 0.2 M beträgt.

In Formeln oder Gleichungen werden molare Konzentrationen sehr häufig dadurch angegeben, dass man die Symbole oder Formeln der betreffenden Substanzen in **eckigen Klammern** schreibt oder sie mit dem Buchstaben C versieht:

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0.2 \text{ mol/l oder } 0.2 \text{ M oder } C(\text{Ba}^{2+}) = 0.2 \text{ mol/l.}$$

Molalität: Dies ist die Stoffmenge in mol, gelöst in 1000 g Lösungsmittel. **Die Molalität wird mit m abgekürzt.**

Normalität: Bei Säure/Base – sowie Redoxvorgängen (was später besprochen werden soll) verwendet man bei Konzentrationsbestimmungen gelegentlich die Normalität als Konzentrationsmaß (abgekürzt N). Man versteht darunter die Anzahl „**Grammäquivalente**“ oder **val** gelöster Substanz in einem Liter Lösung. 1 val Säure oder Base ist so viel Substanz, wie 1 g H⁺ Ionen abzugeben bzw. aufzunehmen imstande ist, also z.B. 36.5 g HCl, 98/2 g H₂SO₄, 40 g NaOH und 171/2 g Ba(OH)₂.

1 val eines Reduktions- bzw. Oxidationsmittels kann 1 mol Elektronen abgeben bzw. aufnehmen. Zur Bestimmung des Gehaltes von verdünnten Säuren, Basen, Reduktions- oder Oxidationsmitteln verfährt man oft so, dass man eine Lösung bekannten Gehaltes (bekannter Normalität), eine „Maßlösung“, mit der zu bestimmenden Substanz reagieren lässt und den Endpunkt des Vorgangs durch eine chemische Reaktion (z.B. den Farbumschlag eines Indikators) oder durch die Veränderung einer physikalischen Eigenschaft (z.B. der elektrischen Leitfähigkeit) feststellt. Dieses als **Maßanalyse** oder **Titration** bezeichnete Verfahren besitzt den Vorteil, wenig Zeit zu beanspruchen; zudem sind die Berechnungen bei Verwendung der Normalität als Konzentrationseinheit sehr einfach.

ppm (parts per million) 1 g auf 10⁶ g oder 1 ml auf 10⁶ ml.

ppb (parts per billion) 1 g auf 10⁹ g oder 1 ml auf 10⁹ ml.

Weitere Rechenbeispiele:

5. **Konzentrierte Salpetersäure enthält 69 Massen-% HNO₃ (ρ = 1.41 g/cm³). Man berechne ihre Molarität und ihre Molalität. Wie viel dieser Säure wird zur Herstellung von 100 ml 1-M HNO₃ benötigt ?**

- a. Berechnung der Molarität: 1 Liter konz. Salpetersäure (ρ = 1.41 g/cm³) wiegt 1410 g und beinhaltet somit 69% von 1410 g = 973 g reine HNO₃; das sind

$$(973 \text{ g}) / (63 \text{ g/mol}) = 15.42 \text{ mol}$$

Die konzentrierte Säure ist somit 15.42 molar.

- b. Berechnung der Molalität: 1410 g konzentrierte Säure enthalten 973 g reine HNO₃ und somit 437 g H₂O (973 + 437 = 1410). Auf 1000 g H₂O kommen dann:

$$(973 \times 1000) / 437 = 2230 \text{ g HNO}_3. \quad \text{Das sind}$$

$$2230 / 63 = 35.4 \text{ mol}$$

Die konzentrierte Säure ist somit 35.4 molal.

- c. Für 100 ml 1-M Lösung benötigt man insgesamt 0.1 mol HNO₃ [1-M : 1 mol in 1 Liter Lösung]. 1000 ml enthalten 15.42 mol, dann enthalten x ml 0.1 mol, dh:

$$x = (0.1 \times 1000 \text{ mol} \times \text{ml}) / (15.42 \text{ mol}) = 6.5 \text{ ml}; \text{ das sind}$$

$$6.5 \text{ (ml)} \times 1.41 \text{ (g/ml)} = 9.7 \text{ g konz. Säure.}$$

6. **Bei der Bestimmung des Gehaltes einer konzentrierten Salzsäure (ρ = 1.19 g/cm₃) wurde diese zuerst 10-fach verdünnt (10 ml wurde mit Wasser auf ein Volumen von 100 ml aufgefüllt). 10 ml dieser verdünnten Säure benötigten bei der Titration 11.74 ml 1-N NaOH. Gesucht wird der Prozentgehalt der Säure.**

Da 1 val Säure gerade mit 1 val Base reagiert (wobei 1 mol H⁺ Ionen übertragen werden), setzen sich gleiche Volumina von Lösungen gleicher Normalität vollständig miteinander um. Sind die Konzentrationen von Säure und Base verschieden, so

braucht es von jeder Lösung ein um so größeres Volumen, je geringer ihre Konzentration ist; folglich gilt:

$$\text{Normalität A} \times \text{Volumen A} = \text{Normalität B} \times \text{Volumen B}$$

In dem Beispiel:

$$1\text{-N} \qquad 11.74 \text{ ml} \qquad x\text{-N} \qquad 10 \text{ ml}$$

$$x = 1 \times 11.74 / 10 = 1.174 \text{ Normal.}$$

Die Normalität der konzentrierten Säure ist dann 11.74 (sie wurde ja 10-fach verdünnt). 1 Liter (1190 g) enthält 11.74 val, das entspricht $11.74 \times 36.5 \text{ g reines HCl} = 428.4 \text{ g}$. Dies entspricht einem Gehalt von 36 Gewicht-% HCl [$428.4 \times 100 / 1190$].

THERMODYNAMIK

Die Thermodynamik befasst sich mit der Übertragung von Energie in Form von Wärme oder Arbeit und insbesondere auch mit verschiedenartigen physikalischen und chemischen Gleichgewichten. In der Thermodynamik werden immer **beobachtbare, makroskopische Größen**, nicht der atomare oder molekulare Aufbau der Stoffe betrachtet. Die Thermodynamik ist somit eine **phänomenologische Thermodynamik**, die keine zeitlichen Änderungen kennt. Sie beschreibt **nur Gleichgewichtszustände**. Sie baut auf wenigen Axiomen, den **Hauptsätzen der Thermodynamik**, auf. Zustandsänderungen müssen durch eine Folge von Gleichgewichtszuständen gebildet werden, man nennt sie **quasi-statische**, also unendlich langsam ablaufende Zustandsänderungen. Es gibt eine Unterscheidung zwischen reversibler und irreversibler Thermodynamik. Wir werden uns hier fast nur mit der **reversiblen Thermodynamik** befassen. Die Begriffsbildung der phänomenologischen Thermodynamik ist ziemlich abstrakt, die Vorgehensweise oft unanschaulich, aber der mathematische Aufwand relativ gering. Eine komplementäre Theorie zur Thermodynamik, die Theorie der **statistischen Thermodynamik** geht von der atomaren oder molekularen Struktur der Materie aus. Makroskopische Eigenschaften, die mit der klassischen Thermodynamik vergleichbar wären, ergeben sich mit Hilfe statistischer Methoden als Mittelwerte oder molekulare Eigenschaften. Zusammenhänge der Thermodynamik werden damit verständlich, die Axiome können **deduktiv** begründet werden. Der mathematische Aufwand ist aber sehr hoch. Mit einer Ausnahme werden wir hier nicht auf die statistische Thermodynamik zu sprechen kommen.

Für den Chemiker ist es von besonderem Interesse, dass es auf Grund thermodynamischer Überlegungen möglich ist, zu entscheiden, ob eine bestimmte Reaktion möglich ist, oder unter welchen äußeren Bedingungen (Temperatur, Druck, Konzentration) sie eventuell realisiert werden kann. Es ist aber sehr wichtig, nicht zu verbergen, dass eine thermodynamische Gleichung keinerlei Aufschluss darüber zu geben vermag, wie rasch eine bestimmte physikalische oder chemische Veränderung eintritt.

Systeme und Zustandsgrößen: Mit dem Ausdruck **System** bezeichnet man in der Thermodynamik einen Teil des Universums, der von unkontrollierbaren Einflüssen von Außen abgeschlossen sein soll und dessen Verhalten oder Veränderungen untersucht werden. Beispiel: 1 mol O₂ in einem verschlossenen Behälter. Wenn bei Veränderungen des Systems ein **Wärmeaustausch** mit der Umgebung möglich ist und seine **Temperatur** dadurch konstant bleibt, nennt man es ein **isothermes System**. Ist ein System aber von der Umgebung **wärmeisoliert**, sodass kein **Wärmeaustausch** möglich ist, nennt man es ein **adiabatisches System**.

Um ein System vollständig beschreiben zu können, benötigt man eine Reihe von Variablen. Die in der Chemie am häufigsten verwendeten variablen Größen sind **Temperatur, Druck, Volumen, Konzentration** oder die **chemische Zusammensetzung**. Man bezeichnet die beschreibenden Funktionen dieser Variablen als **Zustandsfunktionen**, weil sie Eigenschaften des Zustandes sind, in dem sich das System augenblicklich befindet, **und nicht davon abhängen, auf welche Art und Weise der betreffende Zustand erreicht worden ist**. Dazu ein Beispiel aus dem Alltag: Die Höhendifferenz zwischen dem Fuß und dem Gipfel eines Berges ist unabhängig vom Weg, auf dem man den Gipfel erreicht. Die Arbeit und die aufgenommene oder eher abgegebene Wärme ist dagegen sehr wohl vom Weg abhängig. Auf das chemische System übertragen, bedeutet dies: Die bei einer Reaktion umgesetzte Energie hängt nur von Anfangs- und Endprodukten ab, nicht vom Weg der Reaktion.

Die Energie ist eine Zustandsfunktion, Arbeit und Wärme dagegen nicht !

Wärme wird meist als **kinetische Energie** der kleinsten Teilchen definiert. Die thermische Energie eines Systems kann aber nicht nur als Translations- sondern auch als Schwingungs- und Rotationsenergie gespeichert werden.

Die phänomenologische Definition der Wärme ist: Eine Energieform, die zwischen zwei Systemen von verschiedener Temperatur ausgetauscht wird.

Der erste Hauptsatz.

Jedes System besitzt eine gewisse **innere Energie**, die eine Zustandsfunktion ist. Der Energiegehalt eines Systems kann dadurch verändert werden, dass er entweder von der Umgebung Energie (oft als Wärme) aufnimmt, bzw. Energie an die Umgebung abgibt, oder dass man an dem System Arbeit leistet, bzw. dass das System an der Umgebung Arbeit leistet. Der erste Hauptsatz sagt aus, dass die Zunahme der inneren Energie ΔU gleich der Summe von aufgenommener Wärme und Arbeit ist.

$$\Delta U = Q + W \quad \text{oder} \quad dU = \delta Q + \delta W = C_p dT - p dV$$

Ein **positives Vorzeichen** von Q und W bedeutet, dass Wärme (Q) und Arbeit (W) vom System **aufgenommen** wurde. Wenn ein System Arbeit leistet oder Wärme **abgibt** (die innere Energie nimmt ab), werden Q und W **negativ**.

Als Beispiel betrachten wir ein in einem Zylinder mit beweglichem Kolben eingeschlossenes ideales Gas. Wird es erwärmt, so dehnt es sich aus und leistet Arbeit (bewegt den Kolben gegen den äußeren Druck). Diese Arbeit ist gleich:

$$W = F_{\text{ex}} (r_2 - r_1),$$

Wobei F_{ex} die Kraft ist, die von Außen auf das eingeschlossene Gas wirkt. Unter Verwendung der Fläche des Kolbens erhalten wir:

$$W = F_{\text{ex}} \cdot A/A (r_2 - r_1) = p_{\text{ex}} \cdot \Delta V$$

Die Zunahme der inneren Energie ist dann:

$$\Delta U = Q \quad - \quad p_{\text{ex}} \cdot \Delta V$$

aufgenommene geleistete
Wärme Arbeit

Nach Boltzmann gilt für die kinetische Energie eines Gasteilchens die Beziehung:

$E = (3/2)kT$. **Die innere Energie eines Gases ist also nur von der Temperatur, nicht aber vom Volumen oder vom Druck abhängig.**

Führt man die Expansion eines idealen Gases **isotherm** aus, indem man durch Wärmeaustausch mit der Umgebung dafür sorgt, dass die Temperatur unverändert bleibt, so ist $\Delta U = 0$, und die aufgenommene Wärme ist gleich der geleisteten Arbeit. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik stellt somit nichts anderes dar als eine exaktere Formulierung des **Energiesatzes**: Energie kann weder vernichtet werden oder neu entstehen. Dies entspricht auch einer jahrhundertlangen Erfahrung aller Patentämter: es gibt kein Perpetuum Mobile 1. Art, d.h. es gibt keine Maschine, die Arbeit leistet, ohne in ihrer Umgebung Veränderungen herbeizuführen, nämlich ihr die entsprechende Energie zu entziehen.

Wenn die Ausgangsstoffe bei einem chemischen Vorgang vollständig in die Endstoffe umgewandelt werden, so bedeutet dies eine Zustandsänderung, mit welcher eine Änderung der inneren Energie, ΔU verknüpft ist. **Dieses ΔU stellt den Unterschied in der inneren Energie der Edukte und der Produkte dar.** Um ΔU bestimmen zu können, muß man sich bewusst sein, dass unter gewöhnlichen Bedingungen ein **chemischer Vorgang** nur dann **Arbeit leisten kann**, wenn eine Volumenänderung eintritt: $W = p \cdot \Delta V$. Führt man die fragliche Reaktion in einem geschlossenen Gefäß durch (wo das Volumen sich nicht ändern kann), so leistet das System keinerlei Arbeit und die freiwerdende (oder aufgenommene) Wärme entspricht der Änderung der inneren Energie. ΔU stellt also nichts anderes als die **Reaktionswärme bei konstantem Volumen** dar. Um diese zu messen, lässt man die Reaktionen in einem Kalorimeter mit konstantem Volumen (Kalorimeter-Bombe) ablaufen. Weil U eine Funktion von V ist, wird der Ausdruck für ΔU besonders einfach wenn $\Delta V = 0$ ist.

Nun werden die meisten chemischen Reaktionen nicht bei konstantem Volumen, sondern beim konstantem Druck (nämlich dem Atmosphärendruck) durchgeführt; ein Koordinatenwechsel von V zu p führt daher zu einer Vereinfachung bei der Beschreibung von Reaktionen, die bei konstantem Druck durchgeführt werden. Es wird somit eine neue Zustandsfunktion eingeführt, die **Enthalpie, H**:

$$\begin{aligned} H &= U + p \cdot V \\ \Delta H &= \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V + V\Delta p && (*) \\ &= Q - p\Delta V + p\Delta V + V\Delta p && = c_p dT + Vdp \\ &= Q + V\Delta p \quad ; && dH = \delta Q + Vdp \end{aligned}$$

Bei konstantem Druck ($\Delta p = 0$) ist somit die **aufgenommene** (oder abgegebene) **Wärme (Q) gleich der Enthalpieänderung. ΔH wird als Reaktionswärme bei konstantem Druck** bezeichnet. Betrachten wir die Gleichung für ΔH (*) und setzen dort Δp gleich Null, sehen wir, dass wenn einem System bei konstantem Druck Wärme zugeführt wird, so bewirkt ein Teil davon eine Zunahme der inneren Energie (ΔU), während ein anderer Teil die Leistung von Arbeit gegen den äußeren Druck ermöglicht ($p\Delta V$).

Beispiel: Bei der thermischen Zersetzung von CaCO_3 (Calciumkarbonat) in CaO und CO_2 , wird bei 900°C ein CO_2 -Druck von 1 bar erreicht, wobei pro mol 175.7 kJ Wärme absorbiert werden. Unter der Annahme, dass die Volumenänderung der beiden Festkörper zu vernachlässigen ist, lässt sich die Änderung der inneren Energie berechnen:

$$\Delta U = \Delta H - p \cdot \Delta V \quad \text{wobei } \Delta V = V_{\text{Produkte}} - V_{\text{Edukte}} \approx V_{\text{Gas}}$$

Mit der allgemeinen Gaskonstante, $R = 8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ wird

$$p\Delta V = nRT = 1 \times 8.31 \times 1173 \text{ (mol}\cdot\text{J}\cdot\text{K)} / \text{(mol}\cdot\text{K)} = 9.747 \text{ kJ}$$

ideales Gasgesetz mol R K

$$\Delta U = 175.7 \text{ (kJ)} - 9.75 \text{ (kJ)} = 165.95 \text{ kJ.}$$

Von der zugeführten Wärme (175.7 kJ/mol) werden 9.75 kJ/mol zur Leistung von Arbeit gegen den Atmosphärendruck verbraucht. Die innere Energie des Systems nimmt um 165.95 kJ/mol zu.

Bei Reaktionen, an denen ausschließlich **Festkörper** und **Flüssigkeiten** beteiligt sind, ändert sich das Volumen nur ganz wenig. Führt man solche Reaktionen bei einem relativ niedrigem Druck (wie dem Atmosphärendruck) aus, so ist $\Delta(pV)$ klein, so dass ΔH angenähert gleich ΔU wird. Entstehen aber während der Reaktion Gase oder wandeln sich Gase dabei in feste oder flüssige Stoffe um, so sind ΔU und ΔH ziemlich stark verschieden voneinander. Für ideale Gase gilt die Beziehung $pV = nRT$ und damit $\Delta(pV) = \Delta n \cdot RT$ (Δn ist die Änderung der Stoffmenge). In diesem Fall unterscheiden sich ΔH und ΔU um den Betrag ΔnRT .

Erwärmt man jetzt eine Substanz von der Temperatur T_1 auf die Temperatur T_2 , so wachsen innere Energie und Enthalpie. Um die Zunahme der Energie bzw. Enthalpie berechnen zu können, benötigt man die Kenntnis der **Wärmekapazität**. Man versteht darunter die **Wärmemenge**, welche notwendig ist, um 1 mol einer Substanz um 1 K ($^{\circ}\text{C}$) zu erwärmen. Da aber die Wärme keine Zustandsfunktion ist, hängt die für eine bestimmte Temperaturänderung benötigte Wärmemenge von der Art und Weise ab, in welcher die Temperaturänderung durchgeführt wird. Mit anderen Worten, man muss unterscheiden zwischen **Wärmekapazität bei konstantem Druck (C_p)** und **Wärmekapazität bei konstantem Volumen (C_v)**.

Es gilt:

$$\begin{aligned} dQ_p &= dH = C_p dT & \text{oder} & & (dH/dT) &= C_p & \text{ sowie} \\ dQ_v &= dU = C_v dT & \text{oder} & & (dU/dT) &= C_v. \end{aligned}$$

Wenn man annimmt, dass C_p und C_v **temperaturunabhängig** sind (was für nicht allzu große Temperaturunterschiede näherungsweise gilt), so wird die mit dem Erwärmen von T_1 auf T_2 verbundene Enthalpiezunahme

$$Q_p = \Delta H = n \int C_p dT = nC_p \int dT = nC_p (T_2 - T_1) = nC_p \Delta T$$

und die Energiezunahme wird:

$$Q_v = \Delta U = n \int C_v dT = nC_v \Delta T.$$

Der zahlenmäßige Unterschied zwischen C_p und C_v geht aus folgender Beziehung hervor:

$$H = U + pV \Rightarrow (dH/dT) = (dU/dT) + (d(pV)/dT) \text{ oder}$$

$$C_p = C_v + (d(pV)/dT).$$

Für feste und flüssige Substanzen ist $(d(pV)/dT)$ im allgemeinen klein, so dass C_p und C_v annähernd gleich groß sind. Bei idealen ist $pV = RT$, also $(d(pV)/dT) = (d(RT)/dT) = R$ und somit ist $C_p = C_v + R$. Bei idealen Gasen unterscheiden sich C_p und C_v um den Betrag R .

Beispiel: Die mit der Überführung von 100 g Wasser von -10°C auf $+15^{\circ}\text{C}$ verbundene Enthalpiezunahme soll berechnet werden:

Die molare Schmelzenthalpie beträgt 6.02 kJ/mol. Für Eis setzen wir den für -2.2 °C gültigen Wert von C_p ein; für C_p des flüssigen Wassers nehmen wir den für 0 °C geltenden Wert. 100 g Wasser entspricht $100/18 = 5.55\text{ mol}$ Wasser.

Der Vorgang lässt sich in drei Schritte zerlegen:

- a Erwärmen des Eises von -10 °C auf 0 °C
 $\Delta H = 5.55 \times 37.8 (0 + 10) (\text{J} \times \text{mol} \times \text{K} / (\text{mol} \times \text{K})) = 2.10\text{ kJ}$
- b Schmelzen des Eises bei 0 °C
 $\Delta H = 5.55 \times 6.02 (\text{kJ} \times \text{mol} / \text{mol}) = 33.44\text{ kJ}$
- c Erwärmen des Wassers von 0 °C auf 15 °C
 $\Delta H = 5.55 \times 75.9 (\text{mol} \times \text{J} \times \text{K} / (\text{mol} \times \text{K})) = 6.32\text{ kJ}$

Gesamtenthalpiezunahme: $= 41.86\text{ kJ}$.

Erwärmt man ein einatomiges Gas, so äußert sich die zugeführte Wärme nur in einer Erhöhung der Translationsenergie, die pro mol $3/2 \cdot RT$ beträgt.

Somit gilt für 1 mol eines solchen Gases:

$$\Delta U = C_V \Delta T = 3/2 R \Delta T \quad \text{und} \quad C_V = 3/2 R$$

Bestehen die Gaspartikel jedoch aus **mehreren** Atomen, so verteilt sich die beim Erwärmen aufgenommene Energie auf mehrere Freiheitsgrade (Translation, Rotation, Schwingung). Ein zweiatomiges Molekül beispielsweise besitzt neben den drei Freiheitsgraden der Translation noch zwei Freiheitsgrade der Rotation. Unter der Annahme, dass die aufgenommene Energie sich gleichmäßig auf alle Freiheitsgrade verteilt, müsste in diesem Fall (mit $1/2 RT$ pro Freiheitsgrad) $C_V = 5/2 R$ betragen.

Die experimentelle Bestimmung der Wärmekapazitäten (bzw. von $\kappa = C_p/C_V$) gäbe in diesem Fall eine einfache Möglichkeit zwischen ein- und mehratomigen Gasen zu unterscheiden.

Für einatomige Gase wird $\kappa = (C_V + R) / C_V = (5/2 R) / (3/2 R) = 5/3 = 1.67$

Für zweiatomige Gase wird $\kappa = (7/2 R) / (5/2 R) = 7/5 = 1.40$

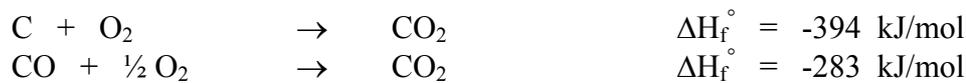
Da jedoch durch die Erwärmung auch Schwingungen angeregt werden können, stimmt die Beziehung $C_V = 5/2 R$ für zweiatomige Gase bei höheren Temperaturen nicht mehr exakt.

Da die Enthalpie einer Substanz von der Temperatur (und auch vom Druck) abhängig ist, bezieht man Enthalpieangaben auf einen definierten Zustand, den sogenannten **Standardzustand** des betreffenden Stoffes, für welche eine Temperatur von 298 K (25 °C) und ein Druck von 1.013 bar (1 Atmosphäre) festgelegt ist. Absolute Enthalpien sind gar nicht messbar, so dass man **willkürlich** die Enthalpie der **Elemente** im Standardzustand (d.h. in dem bei 298 K und 1 bar stabilsten Zustand) gleich Null setzt.

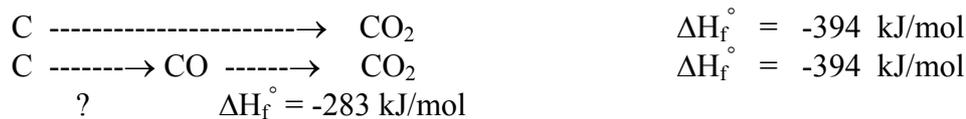
Die **Bildungsenthalpie** einer Verbindung ist dann gleich der bei der Bildung von 1 mol der Verbindung im Standardzustand aus den Elementen im Standardzustand unter konstantem Druck freigesetzten (oder aufgenommenen) Wärme. Sie wird mit ΔH_f° abgekürzt, wobei das f für formation (Bildung) und $^\circ$ für Standardzustand steht.

Wegen experimenteller Schwierigkeiten ist es aber oft nicht möglich, bestimmte Bildungsenthalpien direkt zu messen. Man kann aber in solchen Fällen den Endzustand über einen Umweg aus den Ausgangsstoffen erreichen, der für die experimentelle Arbeit geeigneter ist. Nach dem Satz von **Heß** (dem Gesetz der konstanten Wärmesummen) hängt nämlich die Reaktionsenthalpie eines bestimmten Vorganges nicht vom Weg ab, d.h. sie ist immer gleich groß, ob man den Vorgang direkt oder in verschiedenen, voneinander getrennten Schritten durchführt, eben weil die Enthalpie eine Zustandsfunktion ist.

Beispiel: Die Bildungsenthalpie von Kohlenmonoxid lässt sich nur indirekt bestimmen, weil Kohlenstoff bei der Verbrennung stets – wenn auch in gewissen Fällen nur spurenweise – Kohlendioxid bildet. Hingegen lassen sich folgende Reaktionsenthalpien problemlos messen:



Nach dem Satz von Heß erhält man bei der Verbrennung von 1 mol C zu CO₂ gleich viel Wärme, wenn sie direkt oder über CO als Zwischenstufe führt:



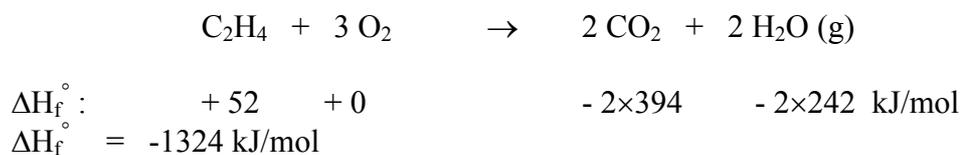
Die Bildungsenthalpie von CO beträgt also (-394 – (-283)) kJ/mol = -111 kJ/mol.

Die Bildungsenthalpien dienen in der Praxis häufig zur **Berechnung von Reaktionswärmen**, da nach dem eben gesagten gilt:

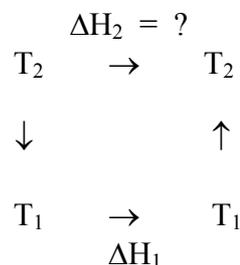
$$\Delta H = \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{Produkte}) - \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{Edukte})$$

Beispiel:

Berechnung der Verbrennungswärme von Ethen:



Zur experimentellen Messung von Bildungsenthalpien oder Reaktionswärmen führt man die fragliche Reaktion in einem Kalorimeter durch, wobei das Reaktionsgefäß in Verbindung mit der Atmosphäre stehen muss, weil der Druck ja konstant bleiben soll. Oft ist es dabei allerdings nicht möglich, die Temperatur von 298 K (Standardzustand) innezuhalten. Nach **Kirchhoff** lassen sich jedoch die gesuchten – für andere Temperaturen als für die Messtemperatur geltenden – Enthalpien über einen **Kreisprozess** berechnen:



Gehen wir davon aus, dass ΔH für die Reaktion bei einer Temperatur T₁ bekannt ist, und wollen ΔH (= ΔH₂) für eine andere Temperatur, T₂ bestimmen. Anstatt die Reaktion bei der Temperatur T₂ auszuführen, könnte man die Edukte zuerst auf T₁ abkühlen, diese dann isotherm miteinander reagieren lassen und die gebildeten Produkte schließlich auf T₂ erwärmen. Wenn die Wärmekapazitäten der Edukte und Produkte bei konstantem Druck

bekannt sind, lassen sich die Enthalpieänderungen für das Abkühlen der Edukte und das Erwärmen der Produkte direkt berechnen.

Als Folge der Energiesatzes gilt nämlich:

$$\Delta H_2 = \int C_p(\text{Edukte}) dT + \Delta H_1 + \int C_p(\text{Produkte}) dT$$

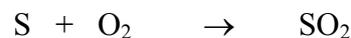
oder
$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int [C_p(\text{Produkte}) - C_p(\text{Edukte})] dT$$

oder (für temperaturunabhängige Wärmekapazitäten)

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + [C_p(\text{Produkte}) - C_p(\text{Edukte})] \cdot (T_2 - T_1)$$

Beispiel:

Gesucht wird die Verbrennungswärme für rhombisches Schwefel bei 95 °C.



$$\Delta H_{25} (= \Delta H_1) = -296.9 \text{ kJ/mol}$$

$$C_p^{\text{S}} = 23.7 \text{ J/mol}\cdot\text{K}; \quad C_p^{\text{O}_2} = 29.2 \text{ J/mol}\cdot\text{K}; \quad C_p^{\text{SO}_2} = 41.8 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta H_{95} = -296.9 + [41.8 - (23.7 + 29.2)] \cdot (95 - 25) = -296.9 - 0.777 = -297.677$$

kJ/mol
J/mol·K
K
kJ/mol

Die Beantwortung der Frage: Können zwei bestimmte Substanzen überhaupt miteinander reagieren? gehört zweifellos zu den Problemen, die den Chemiker am meisten interessieren. Der erste Hauptsatz gibt darauf allerdings keine Antwort. Er sagt zwar aus, dass bei einer Zustandsänderung die Summe der Energien eines Systems und seiner Umgebung konstant bleibt, macht jedoch keine Angabe über die mögliche Richtung einer solchen Änderung. So dehnt sich z.B. ein ideales Gas spontan und ohne Energieänderung in einem Vakuum aus; der gegenteilige Vorgang – der nach dem ersten Hauptsatz durchaus möglich wäre, tritt hingegen nie ein. Bringt man einen heißen und einen kalten Körper miteinander in Berührung, so findet ein Übergang von Wärme statt, bis sich die Temperaturen ausgeglichen haben; der umgekehrte Vorgang – dass von zwei Körpern gleicher Temperatur spontan der eine heiß und der andere kühler wird – tritt wiederum nie ein.

Es muss offensichtlich irgendeine Größe existieren, die Aufschluss über die mögliche Richtung einer Zustandsänderung gibt.

Um zu erkennen, wodurch die Richtung einer Zustandsänderung bestimmt wird, ist es zweckmäßig, zwischen **reversiblen** und **irreversiblen** Zustandsänderungen zu unterscheiden. Dazu betrachten wir zunächst die Expansion eines idealen Gases gegen einen äußeren Druck, p_a . Ist dieser Druck während der Expansion immer nur um einen **infinitesimalen Betrag (dp)** kleiner als der Druck des Gases selber (p_i), so erfolgt die Ausdehnung unendlich langsam „quasi-statisch“, denn auf den beweglichen Kolben wirkt dann immer nur eine infinitesimale kleine Kraft. Ein solcher Prozess kann jederzeit unterbrochen werden oder durch eine infinitesimale Änderung von p_a rückgängig gemacht werden; während der Zustandsänderung befindet sich das System immer in einem genau bestimmten Gleichgewichtszustand. Ein auf diese Weise durchgeführter Prozess heißt **reversibel**. Wesentlich für diese Begriffsdefinition ist die Feststellung, dass sich das System bei einer reversiblen Zustandsänderung dauernd im **Gleichgewichtszustand** befindet.

Ist der Unterschied zwischen p_i und p_a sehr groß (erfolgt also die Volumenänderung weit entfernt vom Gleichgewichtszustand), so kann die Zustandsänderung nicht mehr durch eine

infinitesimale Änderung der Zustandsgrößen rückgängig gemacht werden. Man bezeichnet dann den Prozess als **irreversibel**. Diese Irreversibilität ist ein Merkmal **spontaner Reaktionen**. Obwohl ideal reversible Prozesse eine in der Wirklichkeit nicht realisierbare Abstraktion sind, haben sie für die Thermodynamik eine grundlegende Bedeutung. Die bei einem irreversiblen Prozess geleistete Arbeit ist nämlich **stets kleiner** als die bei einer entsprechenden reversiblen Zustandsänderung geleistete.

Für den Fall der reversiblen Expansion eines idealen Gases gegen den konstanten äußeren Druck gilt:

$$W_{\text{rev}} = -\int p_a dV = -\int (p_i - dp) dV \approx -\int p_i dV$$

Für die irreversible Expansion mit $p_a < p_i$ gilt hingegen:

$$W_{\text{irrev}} = -\int p_a dV < -\int p_i dV = W_{\text{rev}}$$

d.h. $W_{\text{irrev}} < W_{\text{rev}}$

Die Bedeutung reversibler Zustandsänderungen für die Thermodynamik liegt darin, dass sie den Grenzfall darstellen, der mit der Leistung der **maximalen Arbeit** verbunden ist. Als konkrete Illustration dieser Überlegungen betrachten wir die Expansion eines idealen Gases. Wird sie **isotherm** und **reversibel** durchgeführt, so ist $p_i \approx p_a$, so dass wir erhalten:

$$W_{\text{rev}} = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Diese Arbeit entspricht der Fläche unter der pV-Isotherme, die durch die beiden Volumina V_1 und V_2 abgegrenzt wird. [Dies ist die allgemeine Bedeutung eines bestimmten Integrals].

Für die **irreversible** Expansion nehmen wir an, dass der äußere Druck zunächst sehr rasch von p_1 auf p_2 fällt, ohne dass damit eine nennenswerte Volumenänderung verbunden sein soll. Die Expansion erfolgt dann gegen einem konstanten äußeren Druck $p_a = p_2 = nRT/V_2$. Die geleistete Arbeit ist:

$$W_{\text{irrev}} = -\int_{V_1}^{V_2} p_a dV = -p_2 \int_{V_1}^{V_2} dV = -p_2 \cdot (V_2 - V_1)$$

W_{irrev} ist offensichtlich kleiner als W_{rev} .

Von Interesse ist auch die Berechnung der bei der reversiblen **adiabatischen** Expansion geleisteten Arbeit. Hier ist $dW_{\text{rev}} = -dU$ (adiabatisch bedeutet ja $dQ_{\text{rev}} = 0$), so dass gilt:

$$dW_{\text{rev}} = -C_V \cdot dT \quad \text{und} \quad W_{\text{rev}} = -C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = -C_V \cdot (T_2 - T_1)$$

Die bei der adiabatischen Expansion geleistete Arbeit entspricht der **Abnahme** der inneren Energie, sodass bei einem solchen Prozess die Temperatur abnehmen muss.

Obwohl wir die klassische Thermodynamik so behandeln wollen, als gäbe es die statistische Thermodynamik und die mikroskopische Auffassung der Welt gar nicht, dann gibt es einen Punkt, wo wir von diesem Entschluss abweichen werden – bei der Diskussion der **Entropie** weil hier die mikroskopischen Modelle sehr wesentlich zur Vertiefung des Verständnis thermodynamischer Funktionen dienen können.

Bei der Herleitung einer Zustandsfunktion, die es ermöglichen würde, Aussagen über die Richtung einer Zustandsänderung zu machen, wollen wir somit nicht von makroskopischen Größen sondern vom mikroskopischen Teilchenmodell ausgehen.

Betrachten wir zunächst die Diffusion zweier Gasen, die ein spontaner und irreversibler Vorgang ist; in der gezeigten Anordnung enthalten die beiden Behälter am Anfang je eine bestimmte Menge eines Gases A bzw. B. Entfernt man die Trennwand, so tritt Diffusion ein, und nach einiger Zeit haben die beiden Gase sich vollkommen durchmischt. Die Wahrscheinlichkeit dafür, nach der Durchmischung die A-Teilchen in einem Volumenelement dV des linken Behälters zu finden, ist kleiner geworden, oder – mit anderen Worten – der **Ordnungsgrad** ist nach dem Durchmischen geringer, die **Unordnung** größer. Nun ist ein ungeordneter Zustand statistisch gesehen von einer höheren **Wahrscheinlichkeit** als ein geordneter. (Um sich davon zu überzeugen, ordne man ein Kartenspiel nach den vier Farben und weiter nach der Reihenfolge der Karten, und dann mischt man das Spiel mehrmals). **Eine irreversible Zustandsänderung verläuft in der Richtung, in der ein Zustand höherer Wahrscheinlichkeit erreicht wird.**

Eine Zustandsfunktion, die etwas über die Richtung einer möglichen Veränderung aussagen soll, muss daher in einer Beziehung zur **Unordnung** des Systems bzw. zur Wahrscheinlichkeit der Zustände vor und nach der Veränderung stehen.

Dies ist die von **Clausius** eingeführte und später von Boltzmann anschaulich gedeutete **Entropie, S**.

Die Entropie ist wie Energie, U und Enthalpie, H eine Zustandsfunktion (Funktionswert eines Zustandes ist unabhängig davon, auf welchem Weg der Zustand erreicht wurde) und ist eine **extensive Größe** (von der **Substanzmenge** abhängig). Weil S eine Zustandsfunktion ist, müssen die Entropien zweier voneinander unabhängiger Systeme S_1 und S_2 additiv sein:

$$S_{\text{ges}} = S_1 + S_2.$$

Weil Wahrscheinlichkeiten jedoch multiplikative Größen sind, d.h. wenn die Wahrscheinlichkeiten, die beide Systeme in den Zuständen Z_1 und Z_2 zu finden, gleich W_1 bzw. W_2 sind, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, beide Systeme im gleichen Zustand zu finden

$$W = W_1 \cdot W_2,$$

muss die Verknüpfung von Entropie und Wahrscheinlichkeit in folgender Form sein:

$$S \propto \log W.$$

$$S_{\text{ges}} = a \log(W_1 \cdot W_2) = a \log W_1 + a \log W_2 = S_1 + S_2.$$

Bei Verwendung natürlicher Logarithmen liefert die theoretische Durcharbeitung für den Proportionalitätsfaktor a die Boltzmann-Konstante, k ($= R/N_L$), so dass gilt:

$$S = k \ln W \quad \text{bzw.} \quad \Delta S = k \ln (W_2/W_1) = k \ln W_2 - k \ln W_1$$

Gut geordnete Systeme (wie z.B. ideale kristalline Festkörper) zeigen eine sehr kleine, wenig geordnete Systeme (Gase aus relativ komplizierten Molekülen) eine hohe Entropie.

Eine Entropiezunahme während einer Zustandsänderung oder einer chemischen Reaktion bedeutet somit, dass das System aus einem weniger wahrscheinlichen in einen wahrscheinlicheren Zustand übergeht, d.h. dass dabei die Anzahl Möglichkeiten, die thermische Energie auf verschiedene Atome zu verteilen (die Unordnung) zunimmt.

Für jedes **abgeschlossenes System** gilt daher für spontane Zustandsänderungen (und damit auch für spontane chemische Reaktionen):

$$\Delta S_{\text{ges}} > 0$$

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems nimmt bei einem spontanen (irreversiblen) Prozess zu.

Diese Beziehung stellt eine mögliche Formulierung des **zweiten Hauptsatzes** der Thermodynamik dar.

Es ist dabei zu beachten, dass diese Beziehung für ein abgeschlossenes System zutrifft, d.h. für eine Kombination aus einem im konkreten Fall betrachteten System und seiner Umgebung. Es können also durchaus auch Vorgänge ablaufen, bei denen ΔS_{system} negativ ist, aber dann muss die Entropie der Umgebung entsprechend zunehmen. Dies ist z.B. für viele biologisch-chemische Reaktionen wichtig, bei denen ja sehr häufig aus wenig geordneten Systemen neue Systeme von sehr hohen Ordnungsgrad entstehen. **Besteht jetzt die Möglichkeit, die Entropieänderung während eines bestimmten Prozesses zu berechnen, so ist das Ziel im Prinzip erreicht: Es gibt eine Größe, die eine Aussage über die Richtung des Prozesses ermöglicht.** Beleuchten wir nochmals den 2ten Hauptsatz durch die Analyse eines idealen Gases:

Wir nehmen an, dass das Gas aus einem Behälter mit dem Volumen V_1 in einen zweiten, evakuierten mit dem Volumen V_2 ausströmt. Enthielt der Behälter mit dem Volumen V_1 am Anfang n Gasteilchen, so wird die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich das Gas nach dem Ausströmen von selbst wieder in den ersten Behälter zurückzieht gleich $(V_1/(V_1 + V_2))^n$ und die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich das Gas von selbst in den zweiten Behälter konzentriert gleich $(V_2/(V_1 + V_2))^n$ sein. Das Verhältnis von W_2 u W_1 ist:

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{\left(\frac{V_2}{V_1 + V_2}\right)^n}{\left(\frac{V_1}{V_1 + V_2}\right)^n} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^n$$

Oder $\ln(W_2/W_1) = n \ln(V_2/V_1)$

Diese Gleichung wird mit der Boltzmann-Konstante, k verlängert unter Betrachtung von 1 mol des Gases:

$$k \ln(W_2/W_1) = k \cdot N_L \cdot \ln(V_2/V_1) = R \cdot \ln(V_2/V_1)$$

Mit $S = k \ln W$ wird daraus:

$$\Delta S = k \ln W_2 - k \ln W_1 = k \ln(W_2/W_1) = R \ln(V_2/V_1)$$

Die bei der isothermen Expansion eines Gases geleistete maximale Arbeit, W_{rev} ist

$$W_{\text{rev}} = - \int p \cdot dV = - RT \int dV/V = - RT \ln(V_2/V_1)$$

Desweiteren ist

$$\Delta U = Q_{\text{rev}} + W_{\text{rev}} = Q_{\text{rev}} - RT \ln(V_2/V_1)$$

$$\Delta U = 0 \text{ (isotherm geführte Reaktion)} \Rightarrow Q_{\text{rev}} = RT \ln(V_2/V_1) = T \cdot \Delta S$$

und $\Delta S = Q_{\text{rev}} / T$.

Diese Beziehung stellt die thermodynamische modellunabhängige Definition der Entropie dar.

Man hätte auch formal fragen können, wie man die reversible Wärme (Q_{rev}) in eine Zustandsfunktion umwandeln kann, und man wäre dann aus mathematischen Gründen auf diese Lösung gekommen: Q_{rev} muss durch die absolute Temperatur geteilt werden. [T stellt ein integrierenden Nenner dar].

Carnot'scher Kreisprozess

Auf die mit dem zweiten Hauptsatz zusammenhängenden Gesetzmäßigkeiten stieß man zuerst bei dem Versuch, die Effizienz der Dampfmaschine zu verbessern. Sie wurde Mitte des 18ten Jahrhunderts erfunden und war die erste Wärme-Kraftmaschine, also eine Vorrichtung mit der Wärme in mechanische Arbeit umgesetzt wird. Die ersten Dampfmaschinen dienten zum Abpumpen von Wasser aus Kohleschächten. Heute werden sie vor allem in Kraftwerken eingesetzt.

Jede Wärmekraftmaschine enthält eine sogenannte **Arbeitssubstanz**. Bei der Dampfmaschine ist diese Wasser und beim Otto-Verbrennungsmotor ein Benzindampf-Luft-Gemisch. Die Arbeitssubstanz nimmt bei der Temperatur T_w [warm] die Wärmemenge Q_w auf, verrichtet die Arbeit W und gibt bei einem kälteren Reservoir die Wärmemenge Q_k [kalt] ab. Dann kehrt sie in den Ausgangszustand zurück, so dass insgesamt ein Kreisprozess abläuft. Unter einem Wärmereservoir verstehen wir eine idealisierte Vorrichtung, deren Wärmekapazität so groß ist, dass sie beliebige Wärmemengen aufnehmen oder abgeben kann, ohne dass sich ihre Temperatur dabei merklich ändert. In der Praxis können wir die umgebende Atmosphäre oder auch einen großen See als ein solches Reservoir ansehen.

Entscheidend ist bei der Wärmekraftmaschine, dass Anfangs- und Endzustand des Systems (Maschine und Arbeitssubstanz) gleich sind, dass also ein zyklischer Prozess abläuft. Mit anderen Worten: Die innere Energie des Systems hat zu Beginn und am Ende denselben Wert. Dann ist nach dem 1sten Hauptsatz:

$$\Delta U = Q + W = Q_k + Q_w + W = 0 \text{ oder } |W| = Q_w - |Q_k|$$

Die von der Maschine verrichtete Arbeit ist gleich der dem wärmeren Reservoir kältere Reservoir abgeführte Wärme, Q_k .

Der Wirkungsgrad dieser Wärmekraftmaschine ist definiert als Quotient aus **verrichteter Arbeit** und **zugeführter Wärme**.

$$\eta = \frac{W}{Q_w} = \frac{Q_w - |Q_k|}{Q_w} = 1 - \frac{|Q_k|}{Q_w}$$

Die nötige Wärme wird meist mit Hilfe von Brennstoffen erzeugt; deshalb versucht man, einen möglichst hohen Wirkungsgrad zu erzielen. Bei Dampfmaschinen ist $\eta \approx 0.4$, bei Verbrennungsmotoren kann es Werte von ≈ 0.5 geben. Man sieht, dass ein möglichst geringer Anteil der Wärme an das kältere Reservoir (T_k) abgegeben werden sollte. Ein Wirkungsgrad von 1 wäre nur zu erreichen, wenn $Q_k = 0$ ist (oder $Q_w = \infty$), aber es ist prinzipiell unmöglich, eine Wärmekraftmaschine mit $\eta = 1$ zu entwickeln. Das besagt der zweite Hauptsatz der Thermodynamik in der Formulierung für Wärmekraftmaschinen:

Es ist unmöglich, eine zyklisch arbeitende Wärmekraftmaschine zu konstruieren, die keinen anderen Effekt bewirkt, als Wärme aus einem Reservoir zu entnehmen und eine äquivalente Menge an Arbeit zu verrichten.

Zu dieser Einsicht ist Sadi Carnot 1824 gekommen über seine Überlegungen zu einem Kreisprozess, der jetzt seinen Namen trägt.

Dieser Kreisprozess besteht zunächst aus den folgenden reversibel geführten Schritten:

- 1: Expansion des Gases im Wärmekontakt mit einem Reservoir der Temperatur T_w vom Volumen V_1 auf Volumen V_2
- 2: Adiabatische Expansion von V_2 auf V_3 unter Abkühlung von T_w auf T_k .
- 3: Kompression im Wärmekontakt mit einem Reservoir der Temperatur T_k vom Volumen V_3 auf ein solches Volumen V_4 , so dass bei der nachfolgenden
- 4: adiabatischen Kompression wieder der Zustand T_w und V_1 erreicht wird.

Bei den einzelnen Schritten werden die folgenden Mengen von Wärme und Arbeit umgesetzt:

	Wärme	Arbeit
1:	$\Delta Q_{12} = nRT_w \ln(V_2/V_1)$	$\Delta W_{12} = -\Delta Q_{12}$
2:	$\Delta Q_{23} = 0$	$\Delta W_{23} = C_V(T_k - T_w)$
3:	$\Delta Q_{34} = nRT_k \ln(V_4/V_3)$	$\Delta W_{34} = -\Delta Q_{34}$
4:	$\Delta Q_{41} = 0$	$\Delta W_{41} = C_V(T_w - T_k)$

Man kann zeigen, dass $V_3/V_4 = V_2/V_1$ und somit $\Delta Q_{34} = -nRT_k \ln(V_2/V_1)$.

Bei diesem Prozess wurde die Wärmemenge ΔQ_{12} aus einem Wärmebad der Temperatur T_w dem Gas zugeführt und die Wärmemenge ΔQ_{34} an ein Wärmebad der Temperatur T_k abgeführt. Die Summe von umgesetzter Wärme und Arbeit wird Null, wie es nach dem ersten Hauptsatz für einen Kreisprozess sein muss. Die umgesetzte Wärme allein $\Delta Q_{12} + \Delta Q_{34}$ ist aber nicht Null, weil die Prozesse bei unterschiedlicher Temperatur stattfinden.

Als Wirkungsgrad η dieser Maschine haben wir das Verhältnis der nach Außen geleisteten Arbeit $-(\Delta W_{12} + \Delta W_{23} + \Delta W_{34} + \Delta W_{41})$ zu der aus dem wärmeren Wärmebad bezogenen Wärmeenergie zu betrachten:

$$\eta = \frac{-nRT_w \ln \frac{V_2}{V_1} - C_V(T_w - T_k) + nRT_k \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V(T_w - T_k)}{nRT_w \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$= \frac{-nR \ln \frac{V_2}{V_1} (-T_w + T_k)}{nR \ln \frac{V_2}{V_1} T_w} = \frac{T_w - T_k}{T_w}$$

Man kann jetzt zeigen, dass der Wirkungsgrad einer irreversibel arbeitenden Carnot-Maschine kleiner ist als η_{rev} , weil die vom Kreisprozess umschlossene Fläche gegenüber dem reversiblen Fall kleiner ist. η_{rev} ist demnach der maximale bei einem Carnot-Prozess erreichbare Wirkungsgrad.

Man kann den 2ten Hauptsatz der Thermodynamik aber auch nochmals anders formulieren: Es gibt kein Perpetuum Mobile zweiter Art, d.h. es gibt keine Maschine, die Arbeit leistet, indem sie nichts weiter tut als **einen** Körper abzukühlen.

Der erste Hauptsatz wäre befriedigt, wenn die Wärme, die sich das Perpetuum Mobile aus dem abzukühlenden Körper holt, gleich der Arbeit ist, die geleistet wird. Praktisch wäre ein

Perpetuum Mobile zweiter Art gleichwertig einem erster Art, denn als abzukühlenden Körper könnte man ja die Erde oder das Meer nehmen, zumal ihnen diese Wärme sehr bald wieder zurückerstattet wird, nämlich nachdem die mechanische Energie durch Reibung aufgezehrt ist.

Dieser typisch kapitalistische Wunschtraum – jemand leiht sich eine an sich wertlose Sache, verschafft sich damit alles, was er will, und gibt sie trotzdem vollständig zurück – kann nach dem zweiten Hauptsatz nicht funktionieren.

Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik.

Bei der Enthalpie, deren Absolutwert nicht messbar ist, wird willkürlich ein Wert für einen festgelegten Zustand (Standardzustand) festgelegt, damit Reaktionsenthalpien berechnet werden können. Da nun aber die Entropie ein Maß für die Unordnung darstellt, wird sie dann Null sein, wenn die größtmögliche Ordnung verwirklicht ist, was für einen vollkommen regelmäßig gebauten Kristall am absoluten Nullpunkt zutrifft. Da dann nur ein Zustand möglich ist, wird die Wahrscheinlichkeit dafür, das System in diesem Zustand zu finden $W = 1$ und damit ist $S = k \ln W = 0$.

Der dritte Hauptsatz der Thermodynamik lautet daher:

Die Entropie von Idealkristallen eines Elementes oder einer Verbindung am absoluten Nullpunkt ist Null. Dieser Hauptsatz ermöglicht die Berechnung absoluter Entropiewerte von irgendwelchen Substanzen für beliebige Temperaturen (was für die Enthalpie unmöglich ist).

Beispiel:

Für 1 mol Substanz unter konstantem Druck gilt:

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_0^T C_p \cdot dT \Rightarrow S_T = \int_0^T \frac{C_p dT}{T} = \int_0^T C_p d \ln T$$

Man benötigt also zur Bestimmung der absoluten Entropie einer Substanz bei einer Temperatur, T nur die Kenntnis der Wärmekapazität, C_p (mit deren Temperaturabhängigkeit). Man erhält die Entropie durch die graphische Darstellung von C_p/T gegen T oder von C_p gegen $(\ln T)$ und Ausmessung der jeweiligen Fläche unter der Kurve, wie man es aus den beiden letzten Integralen ablesen kann.

Sollte unterhalb der Temperatur T eine **Phasenumwandlung** stattfinden, müssen auch die damit verbundenen Energieeffekte berücksichtigt werden, z.B. (mit T_S : Schmelztemperatur und ΔH_S : Schmelzenthalpie):

$$S_T = \int_0^{T_S} \frac{C_p(s) dT}{T} + \frac{\Delta H_S}{T} + \int_{T_S}^T \frac{C_p(\ell) dT}{T}$$

Die Berechnung der Entropieänderung einer Substanz beim Übergang von einer Temperatur T_1 zu einer Temperatur T_2 wird besonders einfach, wenn C_p in diesem Temperaturbereich als konstant angenommen werden kann:

$$\Delta S = \frac{dQ_{rev}}{T} = C_p \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Die Entropieänderung bei chemischen Reaktionen (im Standardzustand) ist

$$\Delta S^0 = \sum n S^0(\text{Produkte}) - \sum n S^0(\text{Edukte})$$

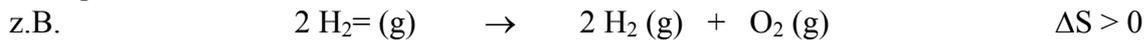
wobei n die Stoffmenge angibt.

Die Standardbildungsentropie einer Verbindung ist

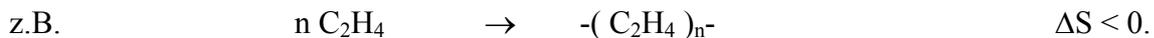
$$\Delta S_f^0 = S^0(\text{Verbindung}) - \sum S^0(\text{Elemente})$$

Eine Betrachtung der Graphik zeigt, dass die Entropie einer bestimmten Substanz beim Übergang fest/flüssig und wiederum beim Übergang flüssig/gasförmig zunimmt, normalerweise aber stärker bei der Verdampfung als beim Schmelzen (Verlust der Ordnung). Bei Plasmatemperaturen ($> 100\,000\text{ K}$) wo keine Atome sondern nur noch Elementarteilchen existieren, herrscht selbstverständlich eine besonders hohe Entropie.

Bei Reaktionen, bei denen aus komplex aufgebauten einfachere Teile entstehen, nimmt die Entropie zu:



Umgekehrt nimmt die Entropie bei Assoziations- und Polymerisationsreaktionen ab:



Wir sollten jetzt zufrieden sein. Durch die Bedingung

$$\Delta S_{\text{ges}} > 0$$

ist es uns gelungen, ein Instrument zu finden, womit sich die Richtung einer Reaktion voraussagen lässt, ist es, beziehungsweise möglich vorauszusagen, ob bestimmte Stoffe mit einander reagieren können: **Wenn die Entropie des Gesamtsystems dabei zunimmt, kann eine Reaktion eintreten.** Für praktische Zwecke ist diese Beziehung allerdings nicht sehr brauchbar, weil sie sich auf die Entropieänderung des reagierenden Systems **und** seiner Umgebung bezieht, d.h. **weil die Berechnung von ΔS die Kenntnis sowohl der Umgebung wie des reagierenden Systems (das normalerweise allein von Interesse ist) erfordert.** Es wäre deshalb sehr schön – und auch nützlich – eine Größe als Maß für die „Triebkraft“ einer Zustandsänderung zur Verfügung zu haben, die nur durch die Eigenschaften des sich veränderten Systems **allein** bestimmt wird.

Nun vermag eine spontane Zustandsänderung **Arbeit** zu leisten. Umgekehrt können nicht-spontane Zustandsänderungen durch Aufwand von Arbeit erzwungen werden. Es liegt daher nahe, die maximale geleistete Arbeit, die sogenannte **Nutzarbeit** als Maß für die Triebkraft einer chemischen Reaktion zu verwenden.

Es ist nun aber nicht möglich, die gesamte Enthalpieänderung bei einer chemischen Reaktion – die Reaktionsenthalpie, ΔH - als Arbeit nutzbar zu machen. Mit anderen Worten, die Nutzarbeit kann nicht einfach der Reaktionswärme gleichgesetzt werden, denn das würde bedeuten, dass nur exotherme Vorgänge ($\Delta H < 0$) spontan ablaufen. In Wirklichkeit gibt es aber auch zahlreiche endotherme Reaktionen, die spontan eintreten. Wie der folgende Vergleich zwischen dem irreversiblen und dem reversiblen Ablauf einer Reaktion zeigt, ist die **Nutzarbeit** kleiner als die Enthalpieänderung. Es gilt nämlich:

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(p \cdot V) &= dW_{\text{rev}} + Q_{\text{rev}} + d(p \cdot V) \\ & &= dW_{\text{rev}} + Q_{\text{rev}} + p dV + V dp \end{aligned}$$

Wenn der äußere Druck konstant ist (wie in der Regel bei chemischen Reaktionen) und

$$dH = dW_{\text{rev}} + dQ_{\text{rev}} + p dV$$

dann ist die Nutzarbeit (maximale Arbeit), die vom System geleistet werden kann, gleich

$$W_{\max} = W_{\text{rev}} + p\Delta V \quad \text{oder} \quad W_{\text{rev}} = W_{\max} - p\Delta V$$

Somit erhalten wir die wichtige Beziehung:

$$dH = dW_{\max} - pdV + dQ_{\text{rev}} + pdV$$

oder
$$dH = dW_{\max} + dQ_{\text{rev}}$$

Wie schon gesehen, ist $Q_{\text{rev}} = T \cdot dS$ [$\Delta S = Q_{\text{rev}} / T$], so dass

$$\Delta H = W_{\max} + T\Delta S.$$

Da sowohl H und S Zustandsfunktionen sind, ist auch die Nutzarbeit eine Zustandsfunktion. Sie wird gewöhnlich mit der Abkürzung ΔG bezeichnet und **Gibbsche freie Enthalpie** genannt. W_{\max} wird durch ΔG ersetzt, und somit erhalten wir die **Gleichung von Gibbs-Helmholtz**:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Gibbs-Helmholtz}$$

Da, wie erwähnt, eine spontan verlaufende Reaktion Arbeit leisten kann (was durch das negative Vorzeichen von ΔG zum Ausdruck gebracht wird), lässt sich die Bedingung für eine spontan eintretende Reaktion folgendermaßen formulieren: **Eine Reaktion verläuft spontan, wenn dabei die Änderung der freien Enthalpie (ΔG) negativ ist.**

Die Gleichung von Gibbs-Helmholtz zeigt, dass bei relativ niedrigen Temperaturen der Einfluss des Gliedes $T\Delta S$ klein ist, sodaß in erster Linie die Reaktionsenthalpie die Abnahme der freien Enthalpie bestimmt: **exotherme** Reaktionen ($\Delta H < 0$) sind dann auch **exergonisch** ($\Delta G < 0$). Nur wenn die Entropiezunahme ganz besonders groß ist (wie z.B. beim Schmelzen oder Verdampfen), kann ein **endothermer** Vorgang schon bei nicht allzu hoher Temperatur **exergonisch** sein, weil dann das positive ΔH_{sys} durch den Faktor $T\Delta S$ überkompensiert wird. Bei sehr hohen Temperaturen überwiegt aber der Einfluß des Termes $T\Delta S$ in jedem Fall, und nur noch Reaktionen mit $\Delta S_{\text{sys}} > 0$ verlaufen freiwillig.

Die Tatsache, dass bei einem exergonischen Vorgang ($\Delta G < 0$) Arbeit geleistet werden kann, zieht einen Vergleich mit einem mechanischen System mit sich, das nur dann Arbeit leistet, wenn es von einem Zustand mit höherer in einen Zustand mit niedriger potentieller Energie wechselt. Auch ein chemischer Vorgang kann nur dann Arbeit leisten, wenn ein **Potentialunterschied** zwischen Reaktanten und Produkten vorhanden ist, d.h. wenn dadurch die freie Enthalpie abnimmt ($\Delta G < 0$). Man bezeichnet deshalb die freie Enthalpie eines Systems oder eines Stoffes oft geradezu als sein **chemisches Potential**. Bei exergonischen Vorgängen ist dann das chemische Potential der Reaktanten (Edukten) höher als das chemische Potential der Produkte, während umgekehrt bei einer **endergonischen** ($\Delta G > 0$) Vorgang die Produkte das höhere Potential besitzen. **Endergonische Reaktionen** sind deshalb nur dann möglich, **wenn von Außen am System Arbeit geleistet wird.**

In einem Gleichgewichtszustand (wie etwa im Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase einer Substanz an ihrem Schmelzpunkt) kann das System keinerlei Arbeit leisten ($\Delta G = 0$); im erwähnten Gleichgewicht ist das chemische Potential der beiden Phasen gleich groß. Es ist jedoch nicht zweckmäßig das chemische Potential einer Substanz mit ihrer freien Enthalpie schlechthin gleichzusetzen, da diese von der Substanzmenge abhängt (also eine sogenannte extensive Größe ist), im Gegensatz etwa zur Temperatur oder zur Dichte, oder zu den Molenbrüchen, die intensive (von der Substanzmenge unabhängige) Größen sind.

Hingegen ist die **molare freie Enthalpie** eine intensive Größe, so dass wir im Folgenden die molare freie Enthalpie einer Substanz als ihr **chemisches Potential** bezeichnen wollen. Die exakte Definition des chemischen Potentials lautet:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_1, \dots, n_k}$$

aber für unsere Zwecke genügt es, die freie Enthalpie von 1 mol der betreffenden Substanz als ihr chemisches Potential zu bezeichnen.
Bei einer Reaktion



(wobei a, b, c, und d die stöchiometrischen Faktoren bedeuten) ist die bei 298 K (25 °C) und 1 bar geltende Änderung der freien Enthalpie für eine Reaktionseinheit, d.h. für einen Umsatz von soviel mol wie den Faktoren entsprechen, gleich folgenden Ausdruck:

$$\Delta G_r^\circ = cG_C^\circ + dG_D^\circ + \dots - aG_A^\circ - bG_B^\circ - \dots$$

wobei G_A° die freie Enthalpie von 1 mol A im Standardzustand ist. ΔG_r° bezieht sich ausdrücklich auf die Bildung der Produkte im Standardzustand aus den Edukten ebenfalls im Standardzustand und auf einer Reaktionseinheit.

Um die Änderung der freien Enthalpie für Vorgänge angeben zu können, bei denen die Reaktionsteilnehmer in beliebigen Konzentrationen oder mit beliebigen Partialdrücken auftreten, muß die Abhängigkeit der freien Enthalpie von der Konzentration und dem Druck bekannt sein.

Wir betrachten zunächst ein ideales Gas. Es gilt:

$$G = H - T \cdot S = U + p \cdot V - T \cdot S$$

$$\text{Und } dG = dU + d(p \cdot V) - d(T \cdot S) = dU + p dV + V dp - T dS - S dT$$

Wenn nur Arbeit gegen den äußeren Druck geleistet wird, ist $dU = dQ - p dV$, also

$$\begin{aligned} dG &= dQ - p dV + p dV + V dp - T dS - S dT \\ &= dQ + V dp - T dS - S dT \end{aligned}$$

weil aber $T dS = dQ$, wird $dG = V dp - S dT$ und bei konstanter Temperatur ($dT = 0$) ist dann

$$dG = V dp \quad \text{oder} \quad (dG/dp) = V,$$

und bei $dp = 0$ (z.B. Phasenübergang) $dG = 0$.

Für 1 mol eines idealen Gases ist das Molvolumen $V = RT/p$ und somit ist das chemische Potential: $\mu = G/n$ oder

$$(d\mu/dp) = RT / p.$$

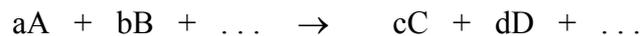
Durch Integration unter Verwendung von $p^\circ = 1 \text{ bar}$ erhält man:

$$\int_{\mu_0}^{\mu} d\mu = \int_{p_0}^p \frac{RT}{p} dp \quad \Rightarrow \quad \mu - \mu_0 = RT \ln p$$

μ bedeutet das chemische Potential (molare freie Enthalpie) bei einem beliebigen Druck und bei 25 °C. Für n mol gilt dann:

$$n \cdot \mu = n \cdot \mu^\circ + nRT \cdot \ln(p)$$

Für eine Reaktion:



die in (idealer) Lösung stattfinden soll, wird dann

$$\Delta\mu_r = c\mu_C + d\mu_D + \dots - a\mu_A - b\mu_B - \dots$$

also
$$\Delta\mu_r = c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ + \dots - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ +$$

$$cRT \ln[C] + dRT \ln[D] + \dots - aRT \ln[A] - bRT \ln[B] -$$

$$\Delta\mu_r = \Delta\mu_r^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Dies bedeutet, dass die Änderung der freien Enthalpie (des chemischen Potentials) während einer chemischen Reaktion durch zwei Teilbeträge bestimmt wird; der eine ($\Delta\mu_r$) ist für die betreffende Reaktion charakteristisch und konstant, während der zweite durch die jeweiligen Konzentrationen oder Partialdrucke gegeben ist, die sich während der Umsetzung rasch ändern können.

Das chemische Gleichgewicht

Die Einstellung eines Gleichgewichtszustandes ist die Folge zweier entgegengesetzt gerichteter chemischer Reaktionen. Zu Beginn zersetzt sich zum Beispiel HI in die Elemente H_2 und I_2 ; in dem Maß, wie die Konzentration des vorhandenen HI abnimmt, sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit (die proportional zur vorhandenen Menge ist). Umgekehrt vereinigen sich die Elemente H_2 und I_2 wieder zu HI, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt, weil die Konzentrationen von H_2 und I_2 wachsen. Schließlich wird ein Zustand erreicht, wo die Reaktionsgeschwindigkeit beider Vorgänge gleich groß wird (pro Zeiteinheit zerfallen gleich viele Moleküle HI, wie wiederum neue entstehen) und das Gleichgewicht erreicht worden ist. Beide Vorgänge gehen zwar dauernd weiter, aber mit **gleicher Geschwindigkeit**, wobei die Zusammensetzung des Gemisches sich nicht mehr ändert.

Wie bei den Grenzflächen bei mehreren Phasen liegt auch hier ein echtes dynamisches Gleichgewicht vor. Man erkennt, dass sich im Prinzip bei jedem **umkehrbaren Vorgang** in einem **abgeschlossenen System** ein solches Gleichgewicht einstellen muss.



Dabei ist es natürlich gleichgültig, von welcher Seite der Gleichung man am Anfang ausgeht.

Ein exergonischer Vorgang kann Arbeit leisten; ΔG_r , die Nutzarbeit, ist negativ. Nun stellt sich aber bei einer umkehrbaren Reaktion der Gleichgewichtszustand in jedem Fall ein, unabhängig davon, ob man von den Stoffen der linken oder der rechten Seite der Reaktionsgleichung ausgeht. ΔG_r muss deshalb in jedem Fall zunächst negativ sein.

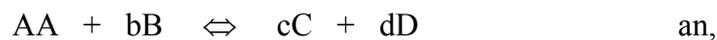
Im Gleichgewichtszustand ist das System äußerlich in Ruhe, vermag also keine Arbeit mehr zu leisten, so dass die Änderung der freien Enthalpie, ΔG im Gleichgewicht gleich Null sein muss und die freie Enthalpie selbst ein Minimum erreicht.

Dies wird sehr deutlich, wenn man zur Beschreibung des zeitlichen Ablaufs der Reaktion die **Reaktionslaufzahl** λ als Variable einführt. Zu **Beginn** der Reaktion ist $\lambda = 0$. Es hat noch kein Stoffumsatz stattgefunden. Haben sich die Reaktanten vollständig zu den Produkten umgesetzt, so ist $\lambda = 1$: Der stoffliche Umsatz ist vollständig.

Trägt man die freie Enthalpie des Systems als Funktion der Reaktionslaufzahl auf, so erhält man Darstellungen wie in dieser Abbildung: (a) entspricht einer nicht umkehrbaren Reaktion, sie verläuft vollständig von links nach rechts, und die freie Enthalpie der Produkte ist kleiner als die freie Enthalpie der Reaktanten ($\Delta G < 0$). Im Fall von umkehrbaren Reaktionen ergibt sich für die freie Enthalpie ein Minimum (wie in (b) und (c)), d.h. für den

Gleichgewichtszustand wird der Differentialquotient ($dG/d\lambda$) = 0.

Um eine Aussage über die Konzentration (bzw. den Partialdruck) der Reaktionsteilnehmer im **Gleichgewicht** zu machen, schauen wir uns wieder die Reaktion



wofür gilt:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + R \cdot T \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Wenn nun $[C]$, $[D]$, $[A]$ und $[B]$ die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer **im Gleichgewicht** bedeuten, so wird

$$\Delta G_r = \sum \Delta n \cdot \mu = 0. \quad \text{also}$$

$$0 = \Delta G_r^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Der in der Klammer stehende Ausdruck muss **im Gleichgewicht** (bei konstanter Temperatur) einen konstanten Wert besitzen, da ΔG_r^0 eine Konstante ist, deren Zahlenwert nur von der Art der Reaktionsteilnehmer bestimmt ist. Man kann deshalb schreiben:

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K \quad \text{Massenwirkungsgesetz (MWG)}$$

$$\text{und} \quad \Delta G_r^0 = -R \cdot T \ln K$$

Die erste Gleichung gibt das Verhältnis der Konzentrationen bzw. bei Gasen der Partialdrucke im Gleichgewichtszustand wieder. Man bezeichnet sie als das **Massenwirkungsgesetz**.

Die Konstante K heißt **Massenwirkungs-** oder **Gleichgewichtskonstante** und hängt bei einer bestimmten Reaktion nur von der Temperatur ab.

Diese zwei Gleichungen gehören zu den für die gesamte Chemie wichtigsten Ergebnissen der Thermodynamik. Das Massenwirkungsgesetz ermöglicht es, die Verschiebung von Gleichgewichten durch Ändern der Konzentration zu verstehen und erlaubt die rechnerische Ermittlung der Konzentration der Reaktionsteilnehmer im Gleichgewicht. Die zweite Gleichung bildet die Verbindung zwischen Eigenschaften der einzelnen Substanzen und dem Ausmaß, in dem die Reaktion zwischen ihnen fortschreitet. ΔG_r^0

kann aus den freien Bildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer berechnet werden, und diese wiederum sind aus den gemessenen ΔH_f° -Werten und den nach dem dritten Hauptsatz berechneten absoluten Entropien erhältlich.

Mit dieser Gleichung ist es möglich zu berechnen, ob und in welchem Ausmaß eine bestimmte Reaktion möglich ist, ohne sie im Experiment durchführen zu müssen.

Delogarithmiert lautet die Gleichung:

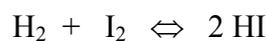
$$K = e^{-\Delta G_r^\circ/RT} \quad \text{oder} \quad K = 10^{-\Delta G_r^\circ/2.3 \cdot RT}$$

Wenn $\Delta G_r^\circ < 0$, ist der Exponent positiv und **K ist größer als 1**. Im Gleichgewicht **überwiegen die Produkte**. Reaktionen mit sehr großen negativen ΔG_r° laufen praktisch vollständig ab. Ist $\Delta G_r^\circ > 0$, so ist **K < 1**, die Reaktion verläuft **unvollständig**. Im Gleichgewicht wird eine gewisse Menge der Produkte vorhanden sein; die Konzentrationen der Edukte überwiegen jedoch.

Beispiel 1:

Bei 490 °C werden 1 mol H_2 und 1 mol I_2 in einem Kolben von 1 Liter Inhalt eingeschlossen. Man berechne die Gleichgewichtskonzentration aller Stoffe. **K** hat bei der angegebenen Temperatur den Wert **45.9**.

Gemäß Reaktionsgleichung



werden zur Bildung von 2n mol HI je n mol H_2 und n mol I_2 benötigt. Im Gleichgewicht sind 2n mol HI, (1-n) mol H_2 und (1-n) mol I_2 vorhanden; da das Kolbenvolumen 1 Liter beträgt, ist die molare Konzentration jedes Reaktionspartners gleich der im Kolben enthaltenen Stoffmenge (in mol)

Es ist somit (aus dem MWG):

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 45.9 \quad \text{also} \quad \frac{[2n]^2}{[1-n][1-n]} = 45.9$$

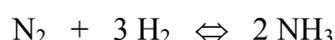
$$\left[\frac{4n^2}{1+n^2-2n} = 45.9 \Rightarrow 41.9n^2 - 91.8n + 45.9 = 0 \Rightarrow n = 0.772 \right]$$

$$[H_2] = [I_2] = 1 - 0.772 = 0.228 \text{ mol/l}$$

$$[HI] = 2 \times 0.772 = 1.544 \text{ mol/l}$$

Beispiel 2:

Bestimme die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bei 25 °C:



$$\ln K = \frac{\Delta G_r^0}{RT} \quad [\Delta G_r^0 \text{ in kJ}]$$

$$\Delta G_r^0 = [\Sigma \Delta H_f^0 (\text{Produkte}) - \Sigma \Delta H_f^0 (\text{Edukte})] - T \cdot [\Sigma S^0 (\text{Produkte}) - \Sigma S^0 (\text{Edukte})]$$

$$\begin{array}{ll} \Delta H_f^0 (\text{NH}_3) = -45.6 \text{ kJ/mol} & S^0 (\text{NH}_3) = 192.6 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \\ \Delta H_f^0 (\text{N}_2) = 0 & S^0 (\text{N}_2) = 191.2 \text{ -} \\ \Delta H_f^0 (\text{H}_2) = 0 & S^0 (\text{H}_2) = 130.6 \text{ -} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \Delta H_f^0 (\text{Produkte}) = 2(-45.6) = -91.2 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_f^0 (\text{Edukte}) = 0 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} S^0 (\text{Produkte}) = 2(192.6) = 0.386 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K} \\ S^0 (\text{Edukte}) = 191.2 + 3(130.6) = 0.583 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K} \end{array}$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = -91.2 - 298 \cdot (-0.2) = -31.6 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned} K &= \exp\left(\frac{31.6}{298 \times 8.314 \times 10^{-3}}\right) = e^{12.754} = 346079 \quad (\text{bei } 25^\circ\text{C}) \\ &\approx 3.5 \times 10^5 \end{aligned}$$

Beispiel 3:

Für die Reaktion:



ist die Gleichgewichtskonstante bei 25 °C: $K = 1.6 \times 10^{12}$

Die freie Bildungsenthalpie von NO im Standardzustand ist 86.7 kJ/mol.

Berechne $\Delta G_r^0 (\text{NO}_2)$

$$\begin{aligned} \Delta G_r^0 &= -RT \cdot \ln K \\ &= -(8.31 \times 298 \times \ln(1.6 \times 10^{12})) \\ &= 69.589 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

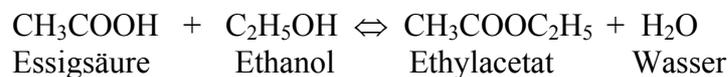
$$\begin{aligned} \Delta G_r^0 &= 2 \times \Delta G_f^0 (\text{NO}_2) - 2 \times \Delta G_f^0 (\text{NO}) - \Delta G_f^0 (\text{O}_2) \\ 69.589 &= 2 \times 86.7 \quad 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_f^\circ(\text{NO}_2) &= 1/2[-69.589 + 2 \times 86.7 + 0] \text{ kJ/mol} \\ &= 51.91 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Das Massenwirkungsgesetz lässt die Verschiebung eines Gleichgewichtes durch Änderung der Konzentration verstehen.

Führt man z.B. einem System, das sich im Gleichgewicht befindet, zusätzlich eine bestimmte Menge eines Ausgangsstoffes zu, so wird dadurch dessen Konzentration erhöht. Um die Gleichgewichtsbedingung zu erfüllen (K bleibt bei unveränderter Temperatur konstant), muss sich ein Teil des zugesetzten Stoffes mit einer gewissen Menge der (oder des) anderen Ausgangsstoffe(s) in Endstoffe verwandeln. Die Folge davon ist, dass nachher im Gleichgewicht die Konzentrationen der Endstoffe größer sind als vorher. **Durch Erhöhen der Konzentration eines Ausgangsstoffes lässt sich also das Gleichgewicht zugunsten der Endstoffe verschieben.**

Beispiel: Die Veresterung von Ethanol mit Essigsäure verläuft nach folgender Gleichung:



Die Gleichgewichtskonstante hat bei 25 °C den Wert 4. Man berechne die Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer, wenn man 1 mol Ethanol mit 1 mol Essigsäure bzw. 2 mol Ethanol mit 1 mol Essigsäure reagieren lässt.

Die Konzentration des Esters im Gleichgewicht wird mit x bezeichnet. Da gleich viele Ester- und Wassermoleküle entstehen, ist $[\text{H}_2\text{O}]$ auch x .

Für den ersten Fall (1:1) sind die anfänglichen Konzentrationen von Säure und Alkohol 1, im Gleichgewicht aber nur $(1 - x)$. Deshalb lautet das MWG:

$$\frac{x^2}{(1-x)(1-x)} = 4$$

$$[x^2 = 4(1 + x^2 - 2x); 3x^2 - 8x + 4 = 0] \Rightarrow x = 0.667$$

Es haben sich somit je 2/3 mol Ester und Wasser gebildet; je 1/3 mol Alkohol und Säure sind übriggeblieben.

Für den zweiten Fall (2:1) wird ihre Konzentration im Gleichgewicht $(2-x)$ bzw. $(1-x)$ sein. Das MWG lautet

$$\frac{x^2}{(2-x)(1-x)} = 4$$

$$[x^2 = 4(2 + x^2 - 3x); 3x^2 - 12x + 8 = 0] \Rightarrow x = 0.845$$

Es sind im zweiten Fall 0.845 mol Ester und Wasser entstanden.

Im Gleichgewicht sind nur noch 1.155 mol Alkohol und 0.155 mol Säure übrig.

Der Vergleich beider Ergebnisse zeigt, wie die Erhöhung der Konzentration eines Ausgangsstoffes tatsächlich das Gleichgewicht zugunsten der Endstoffe verschiebt. Statt durch Zufügen eines Ausgangsstoffes kann man das Gleichgewicht auch durch Entfernen eines Endstoffes stören. Durch dieses Entfernen wird der Zähler des MWG kleiner. Daher werden aus den noch vorhandenen Ausgangsstoffen wieder Endstoffe gebildet, bis der Quotient aus den Massenwirkungsprodukten wieder der Gleichgewichtskonstante entspricht. Führt man dieses Entfernen fortlaufend durch, so **kommt es zu keinem Gleichgewicht**, und die Ausgangsstoffe werden praktisch ganz in die Endstoffe verwandelt. Der Vorgang läuft dann vollständig ab. **Entziehen eines Produktes verschiebt also das Gleichgewicht ebenfalls zugunsten der Produkte.** Ein solcher Entzug eines Produktes kann z.B. dadurch geschehen, dass ein **Endstoff als Gas aus dem System entweicht oder als unlöslicher Stoff aus einer Lösung ausscheidet.**

Um die Temperaturabhängigkeit von der Gleichgewichtskonstante K zu erhalten, werden die beiden Gleichungen für ΔG_r° miteinander kombiniert:

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$$\Delta G_r^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$$

Es ist dann

$$-R \cdot T \cdot \ln K = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

In kleinen Temperaturintervallen sind ΔH° und ΔS° praktisch temperaturunabhängig. Differentiation nach $d(1/T)$ ergibt dann:

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{\partial(1/T)}{\partial(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R}$$

oder (weil $d(1/T) \equiv -dT/T^2$)

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad \text{van't Hoff'sche Reaktionsisobare}$$

Das Gleichgewicht einer exothermen Reaktion ($\Delta H^\circ < 0$) verschiebt sich somit mit steigender Temperatur in Richtung der Edukte.

Das Löslichkeitsprodukt

Die Vorgänge an der Oberfläche eines Salzes, das mit seiner gesättigten Lösung in Berührung steht, bilden ein Beispiel für ein **heterogenes Gleichgewicht**. Aus dem Gitter treten ständig

Ionen in die Lösung über, und aus der Lösung werden Ionen vom festen Salz eingefangen und ins Gitter eingebaut:



Für dieses Gleichgewicht lässt sich das Massenwirkungsgesetz aufstellen:

$$\frac{[A^+(aq)][B^-(aq)]}{[AB]} = K$$

Solange aber festes Salz als Bodensatz vorhanden ist, bleibt seine **Aktivität** („Konzentration“ falls $n < 0.1$ mol) konstant, und wir können vereinfachend schreiben:

$$[A^+][B^-] = L_p$$

Im Gleichgewichtszustand – in der gesättigten, mit festem Salz in Berührung stehenden Lösung – ist also das Produkt der Konzentrationen (genauer: der Aktivitäten) der Ionen konstant. Die Konstante wird als **Löslichkeitsprodukt, L_p** des betreffenden Salzes bezeichnet. Weil das Löslichkeitsprodukt aus dem MWG entstanden ist, gilt auch für L_p :

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln(L_p)$$

Bei Kenntnis von ΔG_r° lässt sich somit L_p berechnen.

Je kleiner das Löslichkeitsprodukt, desto schwerer löslich ist das betreffende Salz.

Das Löslichkeitsprodukt hängt sehr stark von der Temperatur ab.

Man beachte, dass bei Salzen von der Formel AB_2 das Löslichkeitsprodukt die Form:

$$L_p = [A^{2+}][B^-]^2 \quad \text{annimmt.}$$

Die Kenntnis des Löslichkeitsproduktes ist von Bedeutung für die Betrachtung der **Vorgänge beim Auflösen und Ausfällen von Salzen**. Hat man z.B. eine Lösung, die Ba^{2+} -Ionen enthält, und setzt eine SO_4^{2-} -haltige Lösung zu, so beginnt sich festes $BaSO_4$ auszuscheiden, wenn das Produkt der Konzentrationen von Ba^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen größer wird als das Löslichkeitsprodukt, d.h. wenn das **Löslichkeitsprodukt überschritten** wird. Um die vorhandenen Ba^{2+} -Ionen möglichst vollständig auszufällen, verwendet man möglichst hohe Konzentrationen von SO_4^{2-} -Ionen, weil dann – gemäß dem $L_p = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ – nur sehr kleine Mengen Ba^{2+} -Ionen in der Lösung zurückbleiben.

Die Ausfällung eines schwerlöslichen Salzes soll daher mit einem Überschuss des Fällungsmittels geschehen.

Aus dem Löslichkeitsprodukt lässt sich die **Löslichkeit** eines Salzes berechnen. Die molare Löslichkeit (in mol/Liter) eines Salzes entspricht der Konzentration an A^+ - oder B^- -Ionen; bei einem Salz AB_2 ist die molare Löslichkeit gleich $[A^{2+}]$ oder gleich $\frac{1}{2}[B^-]$, denn die Konzentration an B^- -Ionen ist doppelt so hoch wie die A^{2+} -Ionenkonzentrationen.

Beispiel:

Wie groß ist die Löslichkeit von $BaSO_4$ in g/l? $L_p = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$

$$L_p = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] \quad \text{somit ist } [Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Die molare Löslichkeit von $BaSO_4$ beträgt 10^{-5} mol/l .

1 mol BaSO₄ wiegt 233.3 g
Im Liter lösen sich $233.3 \times 10^{-5} = 2.333 \text{ mg BaSO}_4$

Ba: 137.3 u; S: 32 u; O: 16 u.

Beispiel:

Die Löslichkeit von AgCl beträgt bei 20 °C $1.435 \times 10^{-3} \text{ g/l}$.
Gesucht ist das Löslichkeitsprodukt des Salzes und seine Löslichkeit in einer 0.1-M NaCl-Lösung.

1 mol AgCl wiegt 143.5 g. Cl: 35.5 u; Ag: 108 u.

Die molare Löslichkeit ist somit

$$\frac{1.435 \times 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{l}}}{143.5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Dann ist das Löslichkeitsprodukt: $L_p = (1 \times 10^{-5})^2 = 1 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$

In einer 0.1-M NaCl-Lösung setzen wir die Konzentration der Cl⁻-Ionen = 0.1 mol/l (vernachlässigen also dabei die wenige Cl⁻-Ionen, die aus dem AgCl selbst stammen). Somit wird

$$[\text{Ag}^+] = \frac{10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{l}^2}{0.1 \text{ mol/l}} = 10^{-9} \text{ mol/l} = 1.435 \times 10^{-7} \text{ g/l}$$

Die Löslichkeit von AgCl in dieser 0.1-M NaCl-Lösung ist also 10^4 (10000) mal kleiner als im reinen Wasser. Diese sehr geringe Löslichkeit wird durch den Überschuss an Cl⁻-Ionen bewirkt. Denselben Effekt hätte natürlich ein Überschuss an Ag⁺-Ionen. Andere Ionen, wie ClO₃⁻, SO₄²⁻, usw. haben dagegen keinen wesentlichen Einfluss auf die Löslichkeit von AgCl. Es muss betont werden, dass das Massenwirkungsgesetz (und natürlich auch das Löslichkeitsprodukt) in seiner hier verwendeten Form **nur für genügend verdünnte Lösungen streng gilt**. Schon bei mäßig konzentrierten Lösungen (konzentrierter als 0.1 mol/l) müssen für genauere Berechnungen die **Aktivitäten** der Ionen statt ihren Konzentrationen verwendet werden.

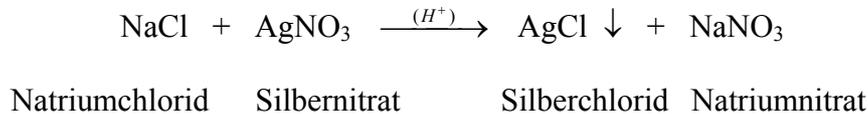
Für rein qualitative Betrachtungen genügen allerdings auch dann noch die einfacher zu ermittelnden Konzentrationen.

Fällungsreaktionen

Bei einer Fällungsreaktion bilden sich im Verlauf der Reaktion schwerlösliche Niederschläge. Andere Salze sind in demselben Lösungsmittel sehr gut löslich. Gerade diese unterschiedliche Löslichkeit von Salzen wird in der **analytischen Chemie** ausgenutzt, um aus dem Ionengemisch einer Salzlösung durch Zugabe geeigneter Fremdionen, die mit einer bestimmten Ionensorte ein schwerlösliches Salz bilden, diese Ionensorte **selektiv** auszufällen. Der auftretende Niederschlag dient als **qualitativer** Nachweis einer Ionensorte und kann durch Auswägen häufig sogar zur **quantitativen** Bestimmung des Ionenanteils herangezogen

werden. Das Ausfällen einer Ionensorte gelingt nahezu vollständig, wenn man mit einem Überschuss an **Fällungsmittel** arbeitet.

Ein Beispiel, wo das schwerlösliche AgCl wieder ins Auge gefaßt wird:

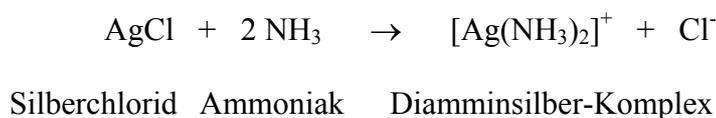


Aus dieser Gleichung geht nicht hervor, daß hydratisierte Ionen in der Lösung vorliegen und das lediglich Ag⁺- und Cl⁻-Ionen den Niederschlag bilden. Man kann daher wahlweise die nicht-beteiligten Ionen weglassen und sich auf die Grundreaktion konzentrieren:



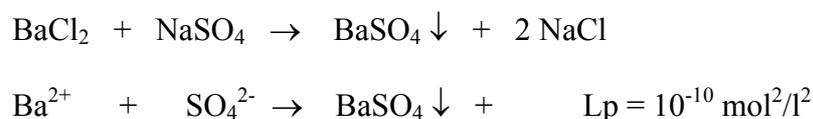
Die Fällung von schwerlöslichen Silberchlorid kann wahlweise zum qualitativen Nachweis von Ag⁺- oder Cl⁻-Ionen in unbekanntem Salzlösungen verwendet werden. Das Gewicht der Niederschläge gibt Auskunft darüber, wie viel Ag⁺ oder Cl⁻ in einer unbekanntem Salzlösung enthalten ist (quantitative Bestimmung).

Der gebildete Niederschlag gibt sich zweifelsfrei als AgCl zu erkennen, wenn er sich in verdünnter **Ammoniaklösung** wieder löst:



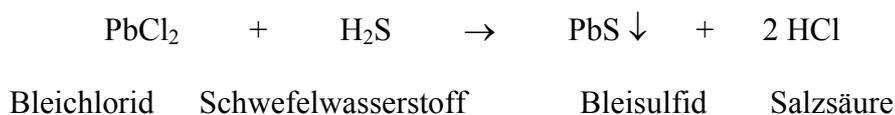
Beispiel:

Ba²⁺-Ionen lassen sich durch Zugabe einer Natriumsulfatlösung, SO₄²⁻ Ionen durch Zugabe einer Bariumchloridlösung nachweisen: In beiden Fällen entsteht schwerlösliches Bariumsulfat als farbloser Niederschlag:



Beispiel:

Schwefelwasserstoff bildet mit vielen Schwermetall-Ionen (z.B. Ag⁺, Pb²⁺, Cu²⁺) schwerlösliche, farbige Sulfide.



Phasengleichgewicht:

Die Gleichung von Clausius-Clapeyron.

Betrachtet man eine reine Substanz, die in zwei Phasen existiert, wobei beide miteinander in Gleichgewicht stehen sollen, dann gilt:

$$\mu_1 = \mu_2$$

Wir nehmen nun an, dass sich durch eine infinitesimale Änderung des Druckes und der Temperatur ein neues Gleichgewicht einstellt. Dann wird

$$\mu_1 + d\mu_1 = \mu_2 + d\mu_2$$

und somit

$$d\mu_1 = d\mu_2$$

Um eine Beziehung zwischen Druck- und Temperaturänderung herzustellen, benötigen wir den Ausdruck:

$$dG = V dp - S dT,$$

der sich aus der Definition von $G = U + pV - ST$ ableiten lässt:

$$dG = dU + p dV + V dp - S dT - T dS = T dS - p dV + p dV + V dp - S dT - T dS$$

$$dG = V dp - S dT.$$

Mit $\mu = \frac{\partial G}{\partial n}$ erhält man

$$\bar{V}_1 dp - \bar{S}_1 dT = \bar{V}_2 dp - \bar{S}_2 dT \quad \text{oder} \quad (\bar{S}_2 - \bar{S}_1) dT = (\bar{V}_2 - \bar{V}_1) dp$$

und somit

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} = \frac{\Delta \bar{H}}{T \Delta \bar{V}}$$

Für Verdampfungs- und Sublimationsgleichgewichte lässt sich die Clapeyronsche Gleichung in eine praktische Näherung umformen. Das Molvolumen der festen bzw. flüssigen Phase wird gegenüber das Molvolumen des Gases vernachlässigt. Dies wiederum wird als für ein ideales Gas berechnet ($\bar{V} = RT/p$):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p \cdot \Delta \bar{H}}{RT^2} \quad \text{oder} \quad \frac{dp}{p} = \frac{\Delta \bar{H} \cdot dT}{RT^2}$$

oder

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{RT^2} \quad \text{Clausius-Clapeyron}$$

oder integriert:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta \bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Die Gleichung von Clausius-Clapeyron gibt die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes an, wobei $\Delta \bar{H}$ gleich der molaren Verdampfungswärme ist.

Trägt man $\ln p$ gegen $1/T$ auf, so sollte sich eine Gerade ergeben, deren Neigung den Faktor $-\Delta \bar{H}/R$ entspricht. Damit lassen sich aus Dampfdruckmessungen in einfacher Weise Verdampfungswärmen bestimmen.

Es fällt auf, dass die Schnittpunkte der Geraden mit der Ordinate benachbart liegen. Dies bedeutet, dass für alle Substanzen $\Delta H/RT_s$ nahezu gleich ist. Dies ist der Inhalt der Regel von Trouton: Die Verdampfungsentropie der meisten **unpolaren** Stoffe liegt beim Siedepunkt in der Nähe von 89 J/mol·K.

Die gebräuchlichen Zustandsfunktionen der Thermodynamik.

U	Energie	Es wird nur Volumenarbeit geleistet
		$dU = \delta Q - p dV$
H	Enthalpie	$dH = dU + d(pV)$
F	Freie Energie	$dF = dU - d(ST)$
G	Freie Enthalpie	$dG = dU + d(pV) - d(ST)$
S	Entropie	$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$

$$dU = T dS - p dV \qquad = T dS - p dV$$

$$dH = T dS - p dV + p dV + V dp \qquad = T dS + V dp$$

$$dF = T dS - p dV - T dS - S dT \qquad = -S dT - p dV$$

$$dG = T dS - p dV + p dV + V dp - S dT - T dS \qquad = -S dT + V dp$$

Isotherm und isobar: $dG = 0$!

Gleichgewichte in Lösungen

Unter « Lösung » im weitesten Sinne versteht man eine homogene (einphasige) Mischung. Wir wollen uns hier nur auf die wichtigsten, flüssigen Lösungen, **die** Lösungen im engeren

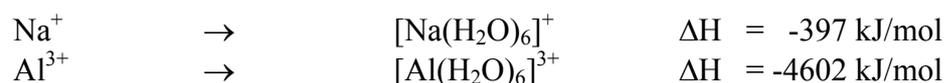
Sinn beschränken. Es gibt jedoch auch feste Lösungen, wie z.B. eine Lösung aus Quecksilber in Zink – oder eine Lösung von Wasserstoff in Palladium. Typische feste Lösungen sind z.B. Metallkristalle.

Wenn man davon absieht, dass sich viele Substanzen durch eine chemische Umsetzung mit einem Lösungsmittel „lösen“, wobei völlig neue Substanzen entstehen, wie z.B. beim Auflösen von Metallen in einer Säure, sind für das Lösen zwei Erscheinungen von besonderer Bedeutung: die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittelteilchen und gelösten Teilchen (die **Solvation**) und die durch die thermische Bewegung der Teilchen bedingte **Dispersion**. Wenn man z.B. ein Stück Zucker mit Wasser übergießt, so verschwindet es allmählich und löst sich. Die einzelnen Zuckermoleküle verteilen sich dabei gleichmäßig in der Lösung. Damit dies aber überhaupt möglich ist, müssen zuerst einzelne Moleküle den Kristall verlassen können; es muss also Arbeit gegen die Gitterkräfte geleistet werden, und es müssen im Wasser „Hohlräume“ entstehen, in welchen Zuckermoleküle Platz finden können, wobei ebenfalls Arbeit (gegen die starken zwischenmolekularen Kräfte des Wassers) geleistet werden muss. Die für die beiden Schritte notwendige Energie wird durch die **Solvation** aufgebracht, indem zwischen den beiden verschiedenen Teilchenarten Anziehungskräfte wirksam werden. Die Zuckermoleküle enthalten nämlich zahlreiche Hydroxylgruppen, die mit den Wassermolekülen Wasserstoffbrücken bilden, sodass sich ein solches Molekül mit Wassermolekülen umhüllen kann und als Folge dieser gegenseitigen Anziehung Energie frei wird.

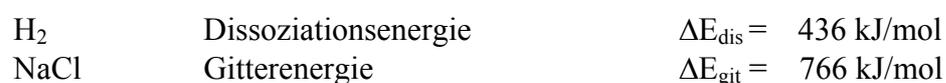
Besonders stark sind diese Wechselwirkungen beim Auflösen von **Ionenkristallen**. Bringt man einen solchen Kristall ins Wasser, so lagern sich an der Kristalloberfläche Wasserdipole an. Die dabei frei werdende Energie ermöglicht den Übergang einzelner Ionen in die wässrige Phase, wo diese sogleich weitere Wassermoleküle binden und dadurch von ihnen ebenfalls umhüllt werden. Sofern die Gitterenergie des Salzes nicht allzu groß ist, bewirkt die dabei frei werdende **Hydrationsenergie** (Hydratation gleich Solvation in Wasser) – oder genauer **Hydrationsenthalpie** – dass sich weitere Ionen aus dem Kristall herauslösen, bis dieser schließlich ganz aufgelöst ist. Der Wassermantel um die Ionen schwächt die zwischen ihnen wirkenden Anziehungskräfte so stark ab, dass die hydratisierten Ionen sich einzeln in der Lösung bewegen können. Nur in stärker konzentrierten Lösungen bilden sich Schwärme oder Gruppen („Cluster“) von Ionen.

So wie bei der Bildung von Ionenkristallen die freiwerdende Gitterenergie das feste Salz stabilisiert, so dass sich dieses in mehr oder weniger stark exothermischen Reaktionen aus den Elementen bilden kann, so stabilisiert nun die Hydrationsenergie die gelösten Ionen und ermöglicht damit das Auflösen eines Salzes. Alle Salze sind in wässriger Lösung hydratisiert. Man bezeichnet sie als **Aqua-Komplexe**.

Wie die Gitterenergie hängt auch die Hydrationsenthalpie vom Radius und der Ladung der Ionen ab. Kleine und hochgeladene Ionen sind besonders stark hydratisiert, und die freiwerdende Hydrationsenthalpie kann recht hoch sein:



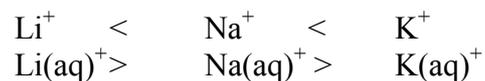
Im Falle des Na^+ -Ions werden also pro gebundenen Wassermolekül 66 kJ/mol frei, während im Falle des Al^{3+} -Ions sogar 767 kJ/mol frei werden. Im Vergleich dazu:



Das Al^{3+} -Ion bindet somit die H_2O Moleküle außerordentlich fest. Besonders stark hydratisiert sind viele Ionen der Übergangsmetalle, weil sich hier die freien Elektronen der

H₂O Moleküle mit dem Elektronensystem des Ion (das ja noch unbesetzte d-Orbitale enthält) überlagern können. Eine solche Bindung bedeutet aber eine Änderung im Zustand der Elektronen im Ion; sie macht sich häufig durch eine Farbveränderung sichtbar. So sind beispielsweise Salze mit wasserfreiem Cu²⁺-Ionen farblos, mit hydratisiertem Cu²⁺-Ionen dagegen blau. Beispiel: CuSO₄ · 5 H₂O [Vitriol].

Durch die Ausbildung einer Hydrathülle vergrößert sich der nach Außen wirksame Radius der Teilchen. Während der Ionenradius bei den nackten Alkaliionen mit steigender Ordnungszahl zunimmt, zeigen die hydratisierten Ionen ein gegenläufiges Verhalten:



Die Größe der Teilchen beeinflusst ihre Beweglichkeit im intra- und extrazellulären Raum, was insbesondere für die Diffusion oder beim Transport durch die Poren einer Membran Bedeutung hat. Z.B. sind hydratisierte Na(aq)⁺-Ionen größer als K(aq)⁺-Ionen, was zur Folge hat, dass K(aq)⁺ bestimmte Membranporen noch passieren kann, während Na(aq)⁺ für diese Poren zu groß ist.

Beim Lösen von Substanzen, die aus Molekülen – und nicht aus Ionen – bestehen, sind die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Teilchenarten naturgemäß geringer. Um eine merkliche Solvation zu ermöglichen, müssen Anziehungskräfte zwischen den gelösten und den Lösungsmolekülen auftreten. Dies ist dann der Fall, wenn zwischen ihnen Dipolkräfte oder Wasserstoffbrücken wirksam sind, also z.B. beim Lösen von Substanzen mit polaren Molekülen, wie Zucker und Alkohol, in Wasser. Bei unpolaren Molekülen, wie Hexan, Benzen, CCl₄ usw., sind zwar die zwischenmolekularen Kräfte klein; die Wechselwirkungen mit stark polaren Molekülen (wie z.B. H₂O) sind jedoch so gering, dass sie nicht ausreichen, um die Bildung von „Löchern“ im Lösungsmittel zu bewirken.

Bringt man nun eine völlig unpolare Substanz, wie z.B. CCl₄ mit Wasser zusammen, so würde man meinen, dass sich die beiden Stoffen überhaupt nicht miteinander mischen. Sorgfältige Untersuchungen zeigen aber, dass trotzdem eine, allerdings sehr geringe, Mischbarkeit vorhanden ist: Bei 20 °C lösen sich 0.08 g CCl₄ in 100 ml Wasser. Der Grund für diese geringe, jedoch messbare Löslichkeit besteht darin, dass die Lösung einen Zustand geringerer Ordnung darstellt, dass also die Entropie beim Lösen zunimmt und dass daher als Folge der thermischen Bewegung eine gewisse Durchmischung stattfindet. Viel stärker wird dieser Effekt, wenn wir statt Wasser ein Lösungsmittel mit kleineren zwischenmolekularen Kräften verwenden. So mischt sich z.B. Benzen (C₆H₆, ganz unpolar) in jedem beliebigen Verhältnis mit CCl₄. Die Löslichkeit ist dann weniger auf gegenseitige Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Teilchenarten zurückzuführen, sondern vor allem darauf, dass sich die Substanzen als Folge der Wärmebewegung in einem bestimmten Raum möglichst weit ausbreiten und somit einen entropiereicheren Zustand erreichen; das Lösen ist, ähnlich wie die Diffusion, eine Folge der Dispersion.

Fügt man zu einem Lösungsmittel immer mehr von einer darin löslichen Substanz, so löst sie sich zunächst, bis schließlich eine bestimmte Konzentration erreicht wird, die sich beim weiteren Zufügen nicht mehr ändert. Weiter hinzugegebene Substanz bleibt als feste (oder flüssige) Phase ungelöst zurück. **Die Lösung ist gesättigt.** Die Menge eines Stoffes, die sich in einer bestimmten Menge eines Lösungsmittels gerade noch lösen lässt (seine Löslichkeit), ist eine charakteristische Eigenschaft des betreffenden Stoffes; sie wird allerdings stark durch die Temperatur beeinflusst.

Bei 20 °C löst sich 358 g Kochsalz (NaCl) in einem Liter Wasser.

Die Löslichkeit einer Substanz hängt jedoch nicht nur von der Temperatur ab, sondern auch von der Natur der fraglichen Substanz und von dem betreffenden Lösungsmittel. Eine hohe Löslichkeit ist gewöhnlich dann zu erwarten, wenn die Teilchen von gelöstem Stoff und

Lösungsmittel von ähnlichen Charakter sind. Wie bereits erwähnt, zeigen Dipolmoleküle untereinander relativ starke Anziehungskräfte, sodass polare Substanzen in der Regel gute Lösungsmittel sind für polare Stoffe, unpolare Stoffe hingegen schlecht oder gar nicht lösen.

Gleiches löst sich in Gleichem.

Gase können ebenfalls von Flüssigkeiten gelöst werden. Sättigung ist erreicht, wenn beim Einleiten eines Gases dies vollständig durch das Lösungsmittel perlt, also nicht zurückgehalten wird. Es stellt sich an der Phasengrenzfläche ein Gleichgewicht ein. Die Löslichkeit ist hier außer von der Temperatur auch vom Druck des Gases über dem Lösungsmittel abhängig. In 1 Liter Wasser lösen sich bei 1 bar und 20 °C 27 ml (43.4 mg) O₂ oder 860 ml (1690 mg) CO₂.

Alle Gewässer enthalten in den oberen Schichten im Wasser gelösten Sauerstoff. Wird dieser von Tieren und Pflanzen verbraucht, muss er von der Oberfläche her nachgeliefert werden. Am Besten geht das, wenn das Wasser z.B. durch Wind und Wellen aufgewirbelt wird, weil dann die Oberfläche vergrößert wird.

Statt den Ausdruck **polar/unpolar** in Zusammenhang mit der Löslichkeit verwendet man häufig auch – besonders in der Biologie und Biochemie – **hydrophil/hydrophob**, abgeleitet vom Wasser (hydor) für **wasserliebende** Lösungsmittel bzw. **wassermeidende** Lösungsmittel. Ein **hydrophobes** Lösungsmittel wird dann oft ein **lipophiles** Lösungsmittel sein (lipos: Fett) und ein **hydrophiles** Lösungsmittel wird dann oft ein **lipophobes** Lösungsmittel sein.

So lange eine Lösung noch nicht gesättigt ist, wird sich weitere Substanz lösen, wenn man der Lösung noch mehr Substanz zusetzt. Steht aber eine gesättigte Lösung in Berührung mit ungelöstem Bodenkörper, so stellt sich an der Phasengrenzfläche wiederum ein echtes dynamisches Gleichgewicht ein: Einerseits vermögen dauernd einige Teilchen die feste (oder flüssige) ungelöste Phase zu verlassen und in die Lösung überzugehen, andererseits werden gelöste Teilchen, die durch ihre regellose Bewegung in die Nähe des Bodenkörpers gelangen, von diesem angezogen und in den Kristall (oder die Flüssigkeit) eingebaut. Erwärmt man eine solche gesättigte Lösung, so wird in der Regel noch mehr Bodenkörper gelöst. Die **Löslichkeit wächst** mit zunehmender Temperatur. Bei manchen Stoffen nimmt die Löslichkeit jedoch mit zunehmender Temperatur ab, so z.B. bei **Gasen** in Flüssigkeiten. In Wasser sind Gase im allgemeinen nur wenig löslich; in gewissen Fällen verursachen chemische Reaktionen mit dem Wasser (Bildung von Ionen) oder Solvationseffekte allerdings eine sehr große Löslichkeit.

Ist in einem Lösungsmittel ein nichtflüchtiger Stoff gelöst (der selber **nicht** zum Dampfdruck beiträgt), so ist das Entweichen von Teilchen des Lösungsmittels in den Dampfraum erschwert, weil sich nicht nur Lösungsmittelteilchen (die verdunsten können) sondern auch gelöste (nicht-flüchtige) Teilchen an der Oberfläche der flüssigen Phase befinden. Der Dampfdruck einer solchen Lösung ist darum bei gegebener Temperatur **kleiner** als der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels.

Experimentell findet man, dass die Erniedrigung des Dampfdruckes annähernd der in einem bestimmten Flüssigkeitsvolumen gelösten Stoffmenge proportional ist:

$$\Delta p = E \cdot n \quad (\text{Raoult'sches Gesetz})$$

Wie ein Blick auf das Phasendiagramm zeigt, hängt eine Erniedrigung des Dampfdruckes, eine Erhöhung des Siedepunktes und eine Erniedrigung des Schmelzpunktes gegenüber dem reinen Lösungsmittel zusammen. Man redet hier gemeinsam von **kolligativen Eigenschaften** (wozu auch die **Osmose** gezählt wird).

Das Raoult'sche Gesetz lässt sich auch in einer anderen Form ausdrücken, wenn man den Stoffmengenanteil Molenbruch verwendet. Dieser Ausdruck lässt sich aus den Gleichgewichtsbedingungen herleiten:

Im Gleichgewicht muss das chemische Potential jeder Komponente in der Gasphase und in der Lösung (in diesem Fall gilt das nur für das Lösungsmittel, weil der gelöste Stoff nichtflüchtig ist) gleich sein. In der Lösung gilt für das chemische Potential des Lösungsmittels:

$$\begin{aligned} \mu_{LM}(L) &= \mu_{LM}^{\circ} + RT \cdot \ln(a_{LM}) \\ \text{und im Dampf} \\ \mu_{LM}(D) &= \mu_{LM}^{\circ} + RT \cdot \ln(p_{LM} / p_{LM}^{\circ}) \end{aligned}$$

Setzen wir a_{LM} (die Aktivität des Lösungsmittels) gleich x_{LM} (der Molenbruch des Lösungsmittels) führt eine Gleichsetzung der chemischen Potentiale zu:

$$p_{LM} = x_{LM} \cdot p_{LM}^{\circ}$$

Der Dampfdruck über einer idealen Lösung gegenüber dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels ist um den Molenbruch des Lösungsmittels verkleinert worden. Häufig kann man den Dampf noch als ideales Gas betrachten, während für die Lösung die Abweichung von der Idealität berücksichtigt werden muss. In der Abbildung ist der Dampfdruck über einer Lösung von Chloroform und Azeton als Funktion des Molenbruches aufgetragen. In der Nähe von $x_i = 1$ einer Komponente i liegt die Aktivität, a_i sehr nahe an eins, weil jedes Molekül der Komponente i fast ausschließlich von gleichen Molekülen umgeben ist. In diesem Gebiet folgt der Partialdruck p_i noch weitgehend dem Raoult'schen Gesetz. Bei sehr kleinen x_i ist dagegen jedes Molekül der Komponente i fast ausschließlich von Molekülen der anderen Komponente umgeben. Die Aktivität ist daher in diesem Bereich sehr verschieden von eins. Solange die Konzentration aber so niedrig ist, dass die Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekülen keine Rolle spielt – weil sie alle nur von Lösungsmittelmolekülen umgeben sind – kann die Aktivität als proportional zum Molenbruch angesehen werden, nur mit einer anderen Proportionalitätskonstante als beim Raoult'schen Gesetz:

$$p_i = p_i^{\circ} \cdot \gamma \cdot x_i = k \cdot x_i \quad (x_i \ll 1)$$

Dies ist das Henry'sche Gesetz.

Greifen wir aber das Raoult'sche Gesetz nochmals auf:

Das Raoult'sche Gesetz:
$$p_1 = p_1^{\circ} \cdot x_1 = p_1^{\circ} \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

Dabei ist p_1 der Dampfdruck der Lösung, p_1° der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels und $x_1 = n_1 / (n_1 + n_2)$ der Stoffmengenanteil (Molenbruch) des Lösungsmittels.

Wird die **Dampfdruckerniedrigung**, $\Delta p = p_1^{\circ} - p_1$ eingeführt, so erhält man:

$$\Delta p = p_1^{\circ} - p_1 = p_1^{\circ} - p_1^{\circ} \cdot x_1 = (1 - x_1) \cdot p_1^{\circ}$$

Die Summe der Stoffmengenanteile eines Gemisches ist gleich 1; wenn eine Lösung so wie hier aus nur 2 Komponenten besteht, ist somit $x_2 = 1 - x_1$, und damit

$$\Delta p = x_2 \cdot p_1^{\circ}$$

Die Dampfdruckerniedrigung ist dem Stoffmengenanteil (Molenbruch) der gelösten (nicht flüchtigen) Komponente proportional.

Bei einer Lösung (einem Gemisch) aus flüchtigen Komponenten gilt für jede Komponente das Raoult'sche Gesetz:

$$p_1 = x_1 \cdot p_1^\circ; \quad p_2 = x_2 \cdot p_2^\circ.$$

Der Gesamtdruck der Lösung ist dann die Summe der Partialdrücke:

$$p_{\text{tot}} = p_1 + p_2 = x_1 \cdot p_1^\circ + x_2 \cdot p_2^\circ$$

Dabei ist aber zu beachten, dass das Mengenverhältnis der Komponenten im Dampf (ausgedrückt in Molenbrüchen) nicht mit dem Mengenverhältnis in der Lösung identisch ist.

Für ein Gemisch aus 1 mol Benzen und 2 mol Toluol ($x_1 = 0.33$ und $x_2 = 0.67$) gilt z.B. für 20 °C:

$$p_1^\circ = 9.987 \times 10^{-2} \text{ bar} = 75 \text{ torr}$$

$$p_2^\circ = 2.929 \times 10^{-2} \text{ bar} = 22 \text{ torr}$$

somit ist $p_1 = 0.33 \times 75 \text{ torr} = 25 \text{ torr}$
und $p_2 = 0.67 \times 22 \text{ torr} = 14 \text{ torr}$

$$p_{\text{tot}} = p_1 + p_2 = 39 \text{ torr}$$

Das Mengenverhältnis der Komponenten im Dampfzustand ist dann:

$$x_1 = p_1/p_{\text{tot}} = 25/39 = 0.64$$

$$x_2 = p_2/p_{\text{tot}} = 14/39 = 0.36$$

Der Dampf enthält also beinahe doppelt so viel Benzen wie die flüssige Phase; die flüchtigere Komponente ist im Dampf eines solchen Gemisches stark angereichert.

Wird jetzt der Dampf des diskutierten Gemisches kondensiert, so sind die Stoffmengenanteile der flüssigen Phase $x_1 = 0.64$ und $x_2 = 0.36$. Die Drucke p_1° und p_2° sind noch dieselben; die Partialdampfdrucke der Komponenten sind also

$$p_1 = 0.64 \times 75 = 48 \text{ torr} = 6.392 \times 10^{-2} \text{ bar}$$
$$p_2 = 0.36 \times 22 = 7.9 \text{ torr} = 1.052 \times 10^{-2} \text{ bar}$$

Da der Gesamtdampfdruck jetzt 55.9 torr beträgt, sind die Anteile der Komponenten im Dampf:

$$x_1 = p_1/p_{\text{tot}} = 48/55.9 = 0.86 \text{ und } x_2 = p_2/p_{\text{tot}} = 7.9/55.9 = 0.14$$

Nach zweimaligem Verdampfen haben wir somit einen Dampf erhalten, in dem der Anteil von Benzen viel größer geworden ist. Durch mehrfache Wiederholung des Verfahrens lässt sich schließlich praktisch reines Benzen erhalten. **Dies ist das Prinzip der sogenannten isothermen, fraktionierten Destillation.**

In der Praxis ist es allerdings einfacher, die Temperatur zu verändern und den Druck konstant zu halten. **Fraktionierte Destillation** wird daher meistens unter **konstantem Druck** ausgeführt. Bei einem bestimmten äußeren Druck wird eine Lösung einer gewissen Zusammensetzung dann sieden, wenn der Gesamtdampfdruck dem äußeren Druck gleich geworden ist. Nach dem Raoult'schen Gesetz besitzen aber Lösungen verschiedener Zusammensetzung auch verschiedene Dampfdrucke und sieden damit bei verschiedenen Temperaturen. Lösungen, deren Komponenten niedrigere Dampfdrucke haben, sieden höher als Gemische von Komponenten mit höherem Dampfdruck.

Bestimmt man für eine binäre Lösung die Siedepunkte für alle möglichen Mengenverhältnisse der flüssigen Phase und gleichzeitig auch die Zusammensetzung des mit ihr im Gleichgewicht stehenden Dampfes, so erhält man das **Siedediagramm**. Im angenommenen Beispiel hat die Komponente 2 den niederen Dampfdruck.

Wird ein Gemisch der Zusammensetzung x^S (x_1 ist der Molenbruch der flüchtigeren Komponente 1) erhitzt, so steigt der Dampfdruck, bis er den äußeren Druck erreicht und das Gemisch siedet. Die Temperatur entspricht damit der Siedetemperatur eines Dampfes der Zusammensetzung x_1^o . Die Lösung enthält bei dieser Temperatur die leichtflüchtige Komponente mit dem Molenbruch $x_1(L)$; die leichtflüchtige Komponente ist also im Dampf gegenüber der flüssigen Phase angereichert. Bei weiterem Erwärmen bis zu einer zwischen Siede- und Kondensationskurve gelegenen Temperatur verändern Dampf und Lösung ihre Molenbrüche, bleiben aber koexistent. Dies kann sich bei einem innerhalb eines gewissen Bereiches beliebigen konstanten Druckes abspielen. Bei einem Zweikomponentensystem hat das Zweiphasengebiet somit zwei Freiheitsgrade, wie auch die Gibbsche Phasenregel vorhersagt:

$$P + F = K + 2$$

2 2

Fängt man also den Dampf bei einer bestimmten Siedetemperatur auf, kondensiert ihn und bringt ihn – bei höherer Temperatur – erneut zum Sieden und wiederholt dieses Vorgehen immer wieder, so wird die Trennung der beiden Komponenten immer vollständiger. Statt viele solcher Destillationen nacheinander auszuführen, verwendet man für die fraktionierte Destillation **Fraktionierkolonnen**, in denen die Kondensation und erneute Verdampfung immer wieder aufeinander folgen. Bei technischen Fraktionieranlagen, wie hier abgebildet, wiederholt sich die Destillation auf jedem Kolonnenboden.

Bei nicht-idealen Lösungen (Lösungen, die das Raoult'sche Gesetz nicht befolgen) gibt es oft einen Punkt, wo Dampf und Lösung den gleichen Molenbruch haben. Wird dieser durch Destillation erreicht, so erfolgt keine weitere Trennung mehr. Bei Vorliegen eines solchen **azeotropen Punktes** wie in der Abbildung gezeigt, lässt sich keine weitere Trennung der Komponenten durch Destillation erreichen.

Es stehen aber noch 3 kolligativen Eigenschaften aus:

- 1: Die Erhöhung der Siedetemperatur durch Zufügen von nicht-flüchtigen Stoffen
- 2: Die Gefrierpunktniedrigung bei Systemen, in denen das reine Lösungsmittel auskristallisiert.
- 3: Der osmotische Druck.

Siedepunktserhöhung

Wählt man als unabhängige Variable der Mischphase Druck und Konzentration, so ist wegen der Divarianz des Gleichgewichtes ($F = 2$) die Temperatur eindeutig festgelegt. Die Dampfdruckerniedrigung des Lösungsmittels durch den gelösten Stoff entspricht einer Siedepunktserhöhung, wie anschaulich daraus hervorgeht, dass die p_s - T -Kurve der Lösung stets unterhalb der p_s - T -Kurve des reinen Lösungsmittels verläuft und deshalb den gewählten Druck (z.B. 1. atm.) erst bei höherer Temperatur erreicht. Setzen wir wieder voraus, dass der gelöste Stoff keinen messbaren Dampfdruck besitzt, so lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$\mu_1^D = \mu_1^L \quad \text{oder} \quad \mu_1^D/T = \mu_1^L/T \quad (1 \text{ ist Lösungsmittel})$$

Die Bedingung für währendes Gleichgewicht bei Änderung der unabhängigen Variablen p und x lautet dann:

$$d\left(\frac{\mu^D}{T}\right) = d\left(\frac{\mu^L}{T}\right) = d\left(\frac{\mu^{oL}}{T}\right) + R d(\ln a_1)$$

Halten wir den Druck konstant und variieren nur die Konzentration (bzw. Aktivität) des Lösungsmittels, so müssen wir lediglich die Temperaturabhängigkeit der Standardpotentiale berücksichtigen und erhalten:

$$-\frac{H_D^o}{T^2} dT = -\frac{H_L^o}{T^2} dT + R d(\ln a_1)_p$$

$$\text{oder} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \ln a_1}\right) = \frac{RT^2}{H_L^o - H_D^o} = -\frac{RT^2}{\Delta H_V^o}$$

Die Gleichung gibt den Siedepunkt der Lösung in Abhängigkeit von der Aktivität des Lösungsmittels an. $H_L^o - H_D^o$ ist die Differenz der molaren Enthalpie der reinen flüssigen bzw. dampfförmigen Komponente 1 und damit gleich der negativen molaren äußeren Verdampfungswärme ΔH_V^o .

Betrachtet man zunächst ΔH_V^o und a_1 als praktisch temperaturunabhängig, so ergibt die Integration zwischen den Grenzen T_s und T (Siedepunkt des reinen Lösungsmittels und Siedepunkt der Lösung) bzw. den Grenzen $a_1 = 1$ und a_1 :

$$-\int_{T_s}^T \frac{\Delta H_V^o}{RT^2} dT = \int_1^{a_1} d \ln a_1$$

$$\text{oder} \quad -\frac{\Delta H_V^o}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T}\right) = -\frac{\Delta H_V^o}{R} \left(\frac{T - T_s}{TT_s}\right) = \ln a_1$$

Man sieht, dass die Differenz $\Delta T = T - T_s$ positiv sein muss, dass es sich also tatsächlich um eine Siedepunktserhöhung handelt, denn ΔH_V^o ist positiv und $a_1 < 1$, so dass $\ln(a_1)$ negativ wird. Für **ideal verdünnte binäre Lösungen** ist $a_1 = x_1 = 1 - x_2$. Ferner kann man näherungsweise (durch Abbruch der Reihenentwicklung nach dem ersten Glied) ansetzen: $\ln(1 - x_2) \approx -x_2$ und $T \cdot T_s \approx T_s^2$:

$$\Delta T = x_2 \frac{RT_s^2}{\Delta H_V^o} \quad \text{oder} \quad \frac{\Delta T}{T_s} = x_2 \frac{RT_s}{\Delta H_V^o}$$

Das ist das von van't Hoff abgeleitete Gesetz der Siedepunktserhöhung ideal verdünnter Lösungen: **Die relative Siedepunktserhöhung ist dem Molenbruch des gelösten Stoffes proportional und von dessen Natur unabhängig.**

Gefrierpunktserniedrigung

Der Gefrierpunkt T_G eines reinen Stoffes ist durch den Schnittpunkt von Sublimations- und Dampfdruckkurven gegeben. Da nun die Dampfdruckkurve einer Lösung unterhalb der Dampfdruckkurve des Lösungsmittels verläuft, schneidet sie die Sublimationskurve bei der tieferen Temperatur T und dem um Δp kleineren Sättigungsdruck; der Gefrierpunkt der Lösung ist also gegenüber dem des reinen Lösungsmittels erniedrigt.

Da es sich hier um ein dreiphasiges Gleichgewicht eines Zweikomponentensystems handelt (feste Phase der Komponente 1, Lösung und Dampf), ist das Gleichgewicht **univariant** ($F = 1$), d.h. durch die Wahl der Konzentration der Lösung ist sowohl Temperatur wie Druck eindeutig festgelegt. Arbeitet man im offenen Gefäß, so ändert sich an dieser Überlegung nichts, da wir dann ein Dreikomponentensystem vor uns haben (Luft als dritte Komponente), und deshalb über zwei Freiheitsgrade (Druck und Konzentration der Lösung) verfügen können. Die Bedingung des währenden Gleichgewichts lautet:

$$d\left(\frac{\mu_1^F}{T}\right) = d\left(\frac{\mu_1^L}{T}\right) = d\left(\frac{\mu^{L^\circ}}{T}\right) + R d(\ln a_1)$$

Halten wir den Druck konstant, so brauchen wir bei der Variation der Konzentration bzw. Aktivität des Lösungsmittels in der Mischphase nur die Temperaturabhängigkeit der Standardpotentiale zu berücksichtigen – und die Überlegungen verlaufen exakt parallel zur Dampfdruckerhöhung. Man erhält:

$$\frac{\Delta H_s^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_G} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta H_s}{R} \left(\frac{T - T_G}{TT_G} \right) = \ln a_1$$

wobei ΔH_s° wieder als temperaturunabhängig betrachtet wurde.

Daraus geht hervor, dass $T - T_G$ negativ sein muss, dass es sich tatsächlich um eine Erniedrigung des Gefrierpunktes der Komponente 1 durch den gelösten Stoff 2 handelt. Dieselben Vereinfachungen wie bei der Siedepunktserhöhung führen zu dem van't Hoff'schen Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung für ideal verdünnte Lösungen (mit $\Delta T = T_G - T$):

$$\frac{\Delta T}{T_G} = x_2 \frac{RT_G}{\Delta H_s^\circ} \quad \text{bzw.} \quad \Delta T = m_2 \frac{RT_G^2}{1000 \cdot \Delta h} = E_G \cdot m_2$$

E_G ist die **molare Gefrierpunktserniedrigung** des betreffenden Lösungsmittels. Δh ist die **spezifische Schmelzwärme** je Gramm des Lösungsmittels. m_2 ist die Konzentration des gelösten Stoffes (pro Kilogramm Lösungsmittel (molal)).

Sowohl die Siedepunktserhöhung als auch die Gefrierpunktserniedrigung kann verwendet werden, um Molekulargewichte zu bestimmen. In der Praxis ist die Gefrierpunktserniedrigung jedoch die bevorzugte Methode, weil sie experimentell viel einfacher ist.

Hierzu ein Beispiel: Welches Molekulargewicht besitzt Rohrzucker, wenn 3.554 g in 50 g Wasser gelöst, eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.386 °C ergeben? (E_G hat beim Wasser den Wert 1.859 [K·Kg/mol])

$$\Delta T = E_G \cdot m_2 = E_G \frac{1000 \cdot c_2 / M}{c_1}$$

$$M = E_G \frac{1000 \cdot c_2}{c_1 \cdot \Delta T} = 1.859 \frac{1000 \cdot 3.554}{50 \cdot 0.386} = 342.5$$

K·Kg/mol g/Kg·g / g·K g/mol

Mit den kolligativen Eigenschaften kann selbstverständlich auch die Reinheit des Lösungsmittels überprüft werden: Wenn z.B. der Schmelzpunkt einer Substanz mit den tabellierten Wert übereinstimmt, ist die Substanz rein.

Osmose

Zwei aneinandergrenzende Lösungen von verschiedener Konzentration vermischen im Laufe der Zeit durch Diffusion. Dieser Konzentrationsausgleich erfolgt wechselseitig; wenn also z.B. eine konzentrierte Salzlösung mit Wasser überschichtet wird, so wandert nicht nur Salz in das Wasser, sondern auch Wasser – dem Konzentrationsgefälle folgend – in die Salzlösung. Die Konzentration auf beiden Seiten der Phasengrenze gleichen sich aus. Die Diffusionsgeschwindigkeit eines Moleküls hängt u.a. von seiner Größe, von der Viskosität des Lösungsmittels und von der Temperatur ab. Wird der Vermischungsprozess durch eine Membran beeinflusst, wird dieser besonders von der Porengröße der Membran abhängen. Verwendet man eine Membran mit Porengröße um 10 nm, so wird diese als semipermeabel bezeichnet, weil kleine Moleküle oder Ionen einschließlich des Lösungsmittels Wasser durch sie hindurch diffundieren können, während große Moleküle wie Proteine, Enzyme usw. das jedoch nicht können. Solche Membranen, die für Wasser oder anderen Substanzen mit kleineren Molekülen durchlässig, für Substanzen mit größeren Molekülen oder u.U. auch für Salze (hydratisierte Ionen) undurchlässig sind, spielen in tierischen und pflanzlichen Zellen eine große Rolle; sie können auch technisch in allen Abstufungen hergestellt werden. Bekannte Beispiele bilden Schweinsblase oder dünne Schichten von Kupferhexacyanoferrat II $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Dieser Tatbestand wird bei der **Dialyse verwendet**.

Wird die Membran jedoch so gewählt, dass sie nur das Lösungsmittel Wasser den Durchtritt gestattet, so erfolgt der Stoffdurchtritt nur in einer Richtung. Das einseitige Hindurchdiffundieren eines Lösungsmittels durch eine solche Membran bezeichnet man als **Osmose**.

Ist nun die Lösung, in die durch eine semipermeable Membran Wasser hineindiffundiert, in ein vorgegebenes Volumen eingesperrt, so hört die Osmose auf, wenn der in diesem Raum entstehende hydrostatische Überdruck durch die Membran ebenso viel Wasser herauspresst, wie die dem Konzentrationsgefälle folgende Diffusion hineindrückt. Dieser Überdruck ist der **Osmotische Druck, Π** , der Lösung.

Wenn Osmotischer Druck und Konzentrationsgefälle sich gegenseitig kompensieren, herrscht Gleichgewicht des Lösungsmittels auf beiden Seiten der Membran:

$$\mu_1^{\text{LM}}(p) = \mu_1^{\text{L}}(p+\Pi) = \mu_1^{\text{L}^\circ} + RT \cdot \ln a_1(p+\Pi)$$

Die Druckabhängigkeit des Chemischen Potentials ist gegeben durch:

$$\frac{d\mu}{dp} = \bar{V}$$

wenn die Temperatur konstant ist. Da der osmotische Druck gleich dem Überdruck auf die Lösung (verglichen mit dem Druck auf das reine Lösungsmittel) ist, wird die Zunahme des Chemischen Potentials gleich:

$$\Delta\mu = \bar{V} \cdot \int_0^{\Pi} dp = \bar{V} \cdot \Pi$$

Dabei haben wir angenommen, dass das Lösungsmittel inkompressibel ist (was ja für Flüssigkeiten in sehr guter Näherung zutrifft), so daß das Molvolumen, \bar{V} vom Druck unabhängig ist.

Die Wirkung von äußerem Druck und Verdünnung auf das Chemische Potential des Lösungsmittel ergeben zusammen:

$$\text{LM:} \quad \mu_1(p) = \mu_1^\circ + RT \cdot \ln a_1 + \Pi \cdot \bar{V}$$

Steht das Lösungsmittel in der Zelle mit dem reinen Lösungsmittel im Gleichgewicht, so sind die beiden Chemischen Potentiale gleich groß. Damit wird:

$$\Pi \cdot \bar{V} = -RT \cdot \ln a_1$$

oder
$$\Pi \cdot \bar{V} = -RT \cdot \ln x_1$$

x_1 - der Stoffmengenanteil des Lösungsmittel kann durch den Stoffmengenanteil des gelösten Stoffes ersetzt werden:

$$x_1 = 1 - x_2$$

und weil bei verdünnten Lösungen $\ln(1 - x_2) \approx -x_2$ gibt es eine weitere Vereinfachung zu:

$$\Pi \cdot \bar{V} = RT \cdot x_2$$

oder
$$\Pi = \frac{R \cdot T}{\bar{V}} x_2$$

Der Osmotische Druck ist somit dem Stoffmengenanteil der gelösten Substanz proportional.

Sind n_1 und n_2 die Stoffmengen von Lösungsmittel bzw. gelöster Substanz, so ist $V = \bar{V} \cdot n_1$ und $x_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$, sodass man folgenden Ausdruck erhält:

$$\Pi = RTn_2/V \quad \text{oder} \quad \Pi = RTm_2 = RTc_2/M_2$$

das van't Hoffsche Gesetz des osmotischen Drucks ideal verdünnter Lösungen.

Die Bestimmung des osmotischen Druckes wird in der Praxis vielfach zur Bestimmung von Molmassen, insbesondere von hochmolekularen Substanzen benutzt

Warum die Bestimmung des Osmotischen Druckes gerade für Molmassenbestimmungen hochmolekulare Verbindungen verwendet wird, lässt sich leicht an Hand der Auswirkung am Lösungsmittel Wasser erklären:

$$\Pi = RTx_2/\bar{V}$$

Für Wasser von 25 °C wird (mit $\bar{V} = 18.07 \text{ ml}$):

$$RT/\bar{V} = \frac{83.14 \times 298.15}{18.07} \text{ bar} = 1372 \text{ bar}$$

Bei $x_2 = 1/(55.5 + 1)$ oder $m_2 = 1$ ergibt sich

$$\Pi \approx 24 \text{ bar}$$

1 bar entspricht eine Wassersäule von ung. 10 m Torricelli
 24 bar entsprechen eine Wassersäule von ung. 240 m
 $m_2 = 10^{-5}$ - eine Wassersäule von ung. 2.4 mm

Eine 1 molale Lösung besitzt also schon einen sehr beträchtlichen osmotischen Druck. Vergleicht man diesen Wert mit der molaren Siedepunktserhöhung (0.8×10^{-4}) bzw. Gefrierpunktserniedrigung (1.859) für Wasser, so sieht man, dass osmotische Messungen sich speziell zur Bestimmung großer Molekulargewichte eignen, denn in Lösungen hochmolekularer Stoffe ist die experimentell erreichbare Konzentration, d.h. die für die Messeffekte maßgebende Zahl der Teilchen so klein, dass nur die osmotische Methode genügend genaue Werte liefert. Sie hat deshalb für die Molekulargewichtsbestimmung hochpolymerer Stoffe in den letzten Jahren ständig an Bedeutung gewonnen.

Beispiel:

Da die Beziehungen nur für ideal verdünnte Lösungen gelten, muss der osmotische Druck auf die Konzentration $c_2 = 0$ extrapoliert werden. Zu diesem Zweck trägt man Π/c_2 gegen c_2 auf. Der Abschnitt der extrapolierten Kurve auf der Ordinate ist dann gleich RT/M_2 . Die Abbildung gibt ein solches Diagramm für Lösungen von Polyisobutan in Benzen und Cyclohexan. Die graphische Extrapolation ergibt für unendliche Verdünnung für Π/c_2 den Wert 0.097. Die Molmasse des Polymers beträgt somit:

$$M_2 = \frac{RT}{\Pi} c_2 = \frac{82.06 \cdot 298.15}{0.097} = 250000$$

Für die Gaskonstante wird der Wert 82.06 ml·bar/K·mol verwendet.

Die Messungen betreffen Konzentrationen im Bereich von 10^{-5} M. Konzentrationen, die zur Messung der Siedepunktserhöhung oder der Gefrierpunktserniedrigung viel zu klein wären.

Weil die Flüssigkeiten im menschlichen Körper voller Salze sind, darf ein Flüssigkeitsverlust nicht einfach durch reines Wasser ausgeglichen werden. Die osmotischen Effekte an den Zellmembranen könnten sich sonst verheerend auswirken.

Nernstscher Verteilungssatz. Trennverfahren.

Ist eine Substanz in zwei miteinander nicht bzw. nur sehr wenig mischbaren Flüssigkeiten (z.B. Wasser und Benzen) löslich, so verteilt sie sich zwischen den beiden Lösungsmittel, und es bildet sich ein **Verteilungsgleichgewicht**, das dem Phasengleichgewicht vergleichbar ist. Im Gleichgewichtszustand ist dann das Verhältnis der Stoffmengenanteile (Molenbrüche) der gelösten Substanz in den beiden flüssigen Phasen bei konstanter Temperatur konstant.

$$\frac{x_2(\text{in Benzen})}{x_2(\text{in Wasser})} = K \quad \text{oder} \quad \frac{c_2(\text{in Benzen})}{c_2(\text{in Wasser})} = K$$

Nernstsches Verteilungsgesetz.

Das Verteilungsgesetz bildet die Grundlage wichtiger **Trennverfahren**. Liegen beispielsweise zwei Stoffe A und B in einem Lösungsmittel gelöst vor, so lassen sie sich dadurch trennen, dass man die Lösung in einem **Scheidetrichter** mit einem weiteren Lösungsmittel durchschüttelt, das sich mit dem ersten nicht (oder nur sehr beschränkt) mischt, in dem aber

die eine Substanz (z.B. A) besser löslich ist. A verteilt sich dann in den beiden flüssigen Phasen gemäß dem Verteilungsgesetz. Da das Verhältnis der beiden Stoffmengenanteile des Stoffes A in den beiden Lösungsmitteln konstant ist, erhält man einen höheren Trenneffekt, wenn man die Lösung mit beiden Stoffen A und B mehrmals nacheinander jeweils mit kleinen Mengen des zweiten Lösungsmittels durchschüttelt (wobei die Phasen nach Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes voneinander getrennt werden müssen).

Flüssig-flüssig-Verteilung.

Bei gegebener Temperatur ist das Verhältnis der Konzentrationen des Stoffes, der sich zwischen zwei Phasen verteilt nach dem Nernstschen Verteilungsgesetz konstant.

Hat ein Stoff A bei der Verteilung zwischen Diethylether und Wasser z.B. den Wert $K = 3$, so bedeutet dies bei gleichen Volumina der Phasen, dass sich 3 Teile (= 75%) des Stoffes in der einen Phase (Oberphase, Ether) und 1 Teil (= 25%) des Stoffes in der anderen Phase (Unterphase, Wasser) befinden, der Stoff ist also mehr lipophil, weil Ether ein lipophiles (weniger polares) Lösungsmittel ist als Wasser.

Gilt für einen anderen Stoff B $K = 0.33$, so kehrt sich die Verteilung um.

Liegt der Stoff A in Wasser gelöst vor, so kann man A vollständig aus der Wasserphase herausholen (extrahieren), indem man die Wasserphase mehrfach mit frischem Ether ausschüttelt. Am Schluss ist der Stoff A nur noch in Ether gelöst. Wir können uns vorstellen, dass bei einer chemischen Reaktion sowohl A als auch B entsteht, wir haben aber Interesse an nur einem von diesen Produkten. Nach der Extraktion liegt A dann in Ether vor und B im Wasser – und durch Eindampfen lassen sich die Stoffe dann relativ rein gewinnen.

Besonders wichtig für die Praxis des Chemikers sind die **chromatographischen Trennverfahren**. Papier- und Gaschromatographie beruhen dabei auf der Verteilung der zu trennenden Substanzen entsprechend dem Nernstschen Verteilungsgesetz. Bei der **Papierchromatographie** verwendet man mit Wasserdampf gesättigtes Filterpapier (bzw. eine mit Wasserdampf gesättigte Celluloseschicht auf einer Trägerfolie) als stationäre Phase, während ein mit Wasser gesättigtes (mit ihm nur wenig mischbares) Lösungsmittel wie Butanol oder Phenol u.A. als bewegliche Phase dient. Die einzelnen Komponenten des zu trennenden Gemisches verteilen sich beim Aufsteigen der beweglichen Phase zwischen dieser und den wasserhaltigen Fasern des Papiers (der Cellulose), entsprechend dem Nernstschen Verteilungsgesetz, wobei die Wanderungsgeschwindigkeiten von den Verteilungskoeffizienten abhängen. Der Trennungsvorgang ist damit einer großen Zahl aufeinanderfolgender Ausschüttelvorgänge zu vergleichen.

Analog erfolgt die Trennung bei der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (Gaschromatographie, GC) unter Verwendung einer flüssigen stationären Phase, die entweder auf einem festen Trägermaterial aufgebracht ist, oder als dünne Schicht eine Glaskapillare auskleidet. Die Trennwirkung beruht wiederum auf den unterschiedlichen Löslichkeiten der verschiedenen gasförmigen Komponenten in der stationären flüssigen Phase.

Säulen- und Dünnschichtchromatographie beruhen dagegen darauf, dass die zu trennenden Substanzen von der stationären Phase (Kieselgel, Aluminiumoxid, Puderzucker) verschieden stark **adsorbiert** werden und dadurch nacheinander aus der Säule abtropfen (**eluiert** werden) bzw. mit verschiedener Geschwindigkeit auf einer Dünnschichtplatte aufsteigen (**Adsorptionschromatographie**).

Ein weiteres sehr wichtig gewordenen Verfahren der Chromatographie ist die **Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC)**. Die stationäre Phase kann dabei eine fest, adsorbierende Substanz oder ein poröses, mit einer Flüssigkeit getränktes Material sein, während die mobile Phase eine Flüssigkeit ist, die unter Überdruck durch die stationäre Phase hindurchgepresst wird. Diese Trennmethode vereinigt die Vorteile der Gaschromatographie (sehr hohe **Trennschärfe**; **quantitative Bestimmung** der einzelnen **Komponenten** durch Ausmessung der Fläche der Detektorsignale) mit der konventionellen Säulenchromatographie (**Trennung größerer Substanzmengen** und somit **Trennungen zu präparativen Zwecken**).

Im Gegensatz zur Gaschromatographie ist die Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie auch zur Trennung von Substanzen geeignet, die sich nicht unzerstört verdampfen lassen. Das chromatographische Verhalten einer Substanz kann als **Reinheitskriterium** oder zur **Identifizierung** dienen.

Der Name Chromatographie deutet daraufhin, dass man damit zuerst **farbige** Substanzen getrennt hat. Die Trennung von farblosen Substanzen mit dem Auge ist jedoch nicht ganz unproblematisch, weshalb zur Detektion oft eine UV-Lampe dient, die zu Fluoreszenz anregt. Ein Stoff, der im direkten Vergleich mit einem bekannten Stoff unter verschiedenen Bedingungen in der Wanderungsgeschwindigkeit übereinstimmt, ist wahrscheinlich mit dem bekannten Stoff identisch. Auf diesem Grundprinzip basieren analytische und diagnostische Verfahren. Es ist jedoch unbefriedigend, nur bekannte Substanzen zweifelsfrei nachweisen zu können. Deshalb wird zunehmend Spektroskopie (IR, UV) oder Massenspektrometrie als Detektionsmethode eingesetzt, um den einzelnen Komponenten zweifelsfrei identifizieren zu können.

Weil die chromatographischen Trennverfahren so wichtig sind, soll hier die Gaschromatographie exemplarisch näher beschrieben werden:

Gaschromatographie.

Wie schon erwähnt, ist der Verteilungskoeffizient, K für verschiedene Stoffe für das gleiche Lösemittelpaar im allgemeinen verschieden. Verschiedene Stoffe werden auf dieser Weise in einer der beiden Phasen verschieden stark angereichert. Beim Gaschromatographen erfolgt die Anreicherung kontinuierlich, indem man das zu trennende Gasgemisch in einem Trägergasstrom fortbewegt und mit einer stationären flüssigen Phase in Kontakt bringt. Wir wollen hier das Prinzip des Verfahrens an Hand der Abbildung näher betrachten.

Wir gehen davon aus, dass kontinuierlich ein Strom des Trägergases durch die flüssige Phase in der Mischzelle geleitet wird. Nach dem Austritt aus der Mischzelle strömt das Gas durch eine Messzelle, in der seine Wärmeleitfähigkeit gemessen wird. Weil die üblichen Trägergase (He oder H_2) höhere Wärmeleitfähigkeiten ausweisen als alle anderen Stoffe, ändert sich die Leitfähigkeit des Trägergases, wenn in dem Trägergas eine Probe der zu untersuchenden Substanz gelöst ist. Die Messzelle ist mit einem Anzeigegerät (Schreiber, Rechner) verbunden, dessen Ausschlag proportional zur Konzentration der zu untersuchenden Stoffe in dem Trägergas ist.

Wir gehen jetzt davon aus, dass in der Flüssigkeit in der Mischzelle ein Substanzgemisch (Komponenten A und B) gelöst ist. Beide Komponenten lösen sich etwas in dem Trägergas und werden dadurch nach und nach aus der Flüssigkeit herausgespült. Nehmen wir an, dass sich die Komponente B in der flüssigen Phase besser löst als die Komponente A, dann reichert sich die Komponente A in der Gasphase über der Flüssigkeit an. Im zuerst austretenden Gas ist demnach die Komponente A angereichert. Im nachströmenden reinen Trägergas löst sich aus der Flüssigkeit bevorzugt die Komponente A, aber auch die Komponente B. Nach einiger Zeit ist die Komponente praktisch ganz herausgelöst, so dass schließlich nur noch Anteile der reinen Komponente B in die Gasphase übergehen.

Schematisch ist dies in der Abbildung so dargestellt, dass ein Gasstrom, der vorne aus der reinen Substanz A, an Ende aus der reinen Substanz B und in der Mitte (aber in geringen Mengen) aus einer Mischung beider Substanzen besteht, die Mischzelle verlässt.

Beim Durchströmen der Messzelle erhält man einen Ausschlag des Messinstrumentes, der von Null auf ein Maximum (reine Komponente A) steigt, dann etwas abfällt (verdünnte Mischung von A und B) und schließlich ein zweites Maximum (reine Komponente B) erreicht. Schaltet man eine große Anzahl von Mischzellen hintereinander, kann die Auftrennung des Gemisches so weit gehen, dass nach Durchströmen der letzten Mischzelle die Komponenten A und B völlig getrennt in die Messzelle strömen.

Den gleichen Effekt erzielt man, wenn man den Trägergasstrom durch eine lange Säule schickt, die mit der stationären flüssigen Phase angefüllt ist; damit die Flüssigkeit nicht

zusammen mit dem Gas wandert, wird sie von einer porösen festen Substanz festgehalten. Das Gaschromatogramm für diesen Fall ist in der Abbildung dargestellt. Die Zeiten t_A und t_B bis zum Auftreten der Bandenmaxima sind bei konstanter Geschwindigkeit charakteristische Größen für die betrachteten Substanzen, so dass mit Hilfe der Gaschromatographie qualitative Analysen von Substanzgemischen möglich sind. Weil die Fläche unter den Banden proportional zu den eingegebenen Mengen A und B in dem Gemisch sind, sind auch quantitative Analysen möglich.

In der nächsten Abbildung ist ein Gaschromatogramm dargestellt (Ausschlag des Anzeigeinstruments in Abhängigkeit von der Zeit). Im allgemeinen gibt man zusammen mit der zu untersuchenden Mischung etwas Luft in die Trennsäule. Die Luft wird in der flüssigen Phase praktisch nicht gelöst und gelangt deshalb genau so schnell zur Messzelle wie das Trägergas. Die Bande, die der Luft zuzuordnen ist, erscheint zur Zeit t_0 – ab dieser Zeit läuft somit die Verzögerung des Gases – und t_0 wird als **Totzeit** bezeichnet. Die Zeit t_1 nach der das Maximum der „Stoff-Bande“ erscheint, bezeichnet man als **Gesamtretentionszeit**. Die Größe $t_1 - t_0$ ist dann die **Retentionszeit**.

Das Modell zur Beschreibung der Gaschromatographie basiert selbstverständlich auf dem Nernstschen Verteilungsgesetz. Das heißt: Bei zwei Lösungsmitteln: Trägergas/flüssige Phase, muss ein Molekül immer überlegen, wo es hinget – es gibt immer zwei Möglichkeiten – aber eben nur diese zwei. Die Gaschromatographie ist somit – genau wie das Erzeugen eines Kindes – ein **Bernoulli-Experiment** – Entweder-Oder-Experiment und die Verteilung auf die Phasen ist eine **Binomialverteilung**, die bei sehr vielen Schritten (Zahl der theoretischen Böden) in eine **Poisson-Verteilung** übergeht. Aber lassen wir einmal die mathematischen Modelle und schauen uns den Prozess Schritt für Schritt an:

Um die Vorgänge bei der Gaschromatographie besser verstehen zu können, nehmen wir vereinfachend an, dass sich das Trägergas nicht kontinuierlich sondern ruckweise bewegt. Nach jeder Weiterbewegung um die Strecke $\Delta x = u \cdot \Delta t$ (u ist die Strömungsgeschwindigkeit) soll sich das Gleichgewicht zwischen Gasphase und flüssiger Phase einstellen. Δt muss so groß sein, dass der im Gas gelöste Stoff durch Diffusion in die Flüssigphase (Dicke d) eindringen kann. Es muss also gelten:

$$d^2 \leq 2D \cdot \Delta t \quad [\text{Einstein-Smoluchowski-Gleichung}],$$

wobei D der Diffusionskoeffizient des gelösten Stoffes in der Flüssigphase ist. Nach der Abbildung teilen wir den Bereich, in dem das Gas mit der Flüssigkeit in Kontakt kommt, in Intervallen der Breite Δx ein („Kontaktzellen“). Am Anfang denken wir uns die Substanz in der 1. Kontaktzelle in der Flüssigphase (a). Nach der Zeit Δt hat sich das Gleichgewicht mit

$$\frac{\Delta n_G}{\Delta n_F} = K$$

der Gasphase eingestellt. Dann gilt nach dem Nernstschen Verteilungsgesetz:

wobei Δn_G bzw. Δn_F die Stoffmengen des Gelösten in der betrachteten Kontaktzelle in der Gasphase (G) bzw. in der Flüssigphase (F) sind; K ist der Verteilungskoeffizient; die Volumina der Gas- bzw. Flüssigkontaktzellen werden als gleich groß vorausgesetzt.

Für die weitere Betrachtung ist es einfacher, mit den Verhältnissen

$$\frac{\Delta n_G}{\Delta n} = \beta \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Delta n_F}{\Delta n} = (1 - \beta)$$

zu rechnen, wobei Δn die Stoffmenge ist, die in den beiden im Gleichgewicht stehenden Kontaktzellen insgesamt enthalten ist. Die Konstante β hängt über

$$\beta = \frac{K}{k+1}$$

mit den Verteilungskoeffizienten K zusammen.

Zu Beginn des Prozesses ist alle Substanz in der ersten Kontaktzelle enthalten, es gilt also für diese Kontaktzelle: $\Delta n_F = n$ [n : Gesamtstoffmenge der gelösten Substanz]; alle anderen Kontaktzellen sind leer.

Nach dem ersten Verteilungsschritt (Zeit: Δt) befindet sich die Stoffmenge $\Delta n_G = \beta \cdot n$ in der Gasphase und die Stoffmenge $\Delta n_F = (1 - \beta) \cdot n$ in der Flüssigphase (b).

Sodann wird die Gasphase um 1 Kontaktzelle nach rechts verschoben, und es stellt sich das Gleichgewicht erneut ein. Nach der Zeit $2\Delta t$ ist $\Delta n_G = \beta(1 - \beta) \cdot n$ die Stoffmenge in der ersten Kontaktzelle in der Gasphase [von $(1 - \beta) \cdot n$ geht ein Teil β in die Gasphase], $\Delta n_G = \beta \cdot \beta \cdot n$ ist die Stoffmenge in der zweiten [von $\beta \cdot n$ bleibt ein Teil β in der Gasphase, $(1 - \beta)$ geht in die Flüssigphase].

Entsprechend gilt für die Flüssigphase: Δn_F ist $(1 - \beta)^2 \cdot n$ in der ersten Kontaktzelle [von $(1 - \beta) \cdot n$ bleibt $(1 - \beta)$ in der Flüssigphase].

Allgemein gilt für eine beliebige Kontaktzelle nach der Einstellung des neuen Gleichgewichtes:

$$\Delta n_G(\text{neu}) = \beta \cdot \{\Delta n_G(\text{alt}) + \Delta n_F(\text{alt})\}$$

und in der Flüssigphase:

$$\Delta n_F(\text{neu}) = (1 - \beta) \cdot \{\Delta n_G(\text{alt}) + \Delta n_F(\text{alt})\}$$

Auf diese Art wird die gelöste Substanz allmählich sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase nach rechts verschoben. Dies ist für die Gasphase im Fall $K = 1$, bzw. $\beta = 1/2$ in der nächsten Abbildung für die ersten 4 Verteilungsschritte dargestellt. Mit Hilfe eines Computers – oder durch Anwendung von Tabellen zu Poisson-Verteilungen – lässt sich dieses Verfahren leicht auf eine große Zahl von Verteilungsschritten übertragen. In der Abbildung ist das Ergebnis einer solchen Rechnung mit $K = 1$ für 100 bzw. 200 Verteilungsschritte dargestellt. Vergleicht man beide Kurven miteinander, dann sieht man, dass sie mit steigender Zahl der Verteilungsschritte niedriger und breiter wird. Eine quantitative Auswertung (Poisson-Verteilung) zeigt, dass die Halbwertsbreite ΔN der Kurven mit $N^{1/2}$ zunimmt, wenn N die Anzahl der durchlaufenden Kontaktzellen ist. Weiter sieht man, dass im Fall $K = 1$ die Zahl N der durchlaufenden Kontaktzellen gerade halb so groß ist wie die Zahl der Verteilungsschritte; die gelöste Substanz wandert also halb so schnell wie das Trägergas. In der Abbildung sind auch die entsprechenden Kurven für $K = 1/2$ bzw. $\beta = 1/3$ gezeichnet. In diesem Fall löst sich die Substanz viel besser in der Flüssigkeit als in der Gasphase, und sie wandert entsprechend langsamer.

Denken wir uns am Ende der Gaschromatographiesäule einen Detektor angebracht, dessen Signal zur Stoffmenge Δn_G proportional ist, dann erscheint das Signal einer Substanz um so später, je kleiner der Verteilungskoeffizient K ist (Gesamtretentionszeit !). Da die Halbwertsbreite ΔN mit $(N)^{1/2}$ zunimmt und N bei vorgegebener Säule eine Apparatekonstante ist, muss ΔN unabhängig von K gleich groß sein; jede Substanz ist also am Säulenende über gleich viele Kontaktzellen verteilt. Je langsamer die Substanz durch die Säule wandert (je größer also die Gesamtretentionszeit t_1 ist), um so langsamer durchläuft die Substanz den Detektor; für die im Experiment gemessene Halbwertsbreite $b_{1/2}$ muss also gelten:

$$\frac{b_{1/2}}{t_1} = \frac{\Delta N}{N} = \frac{\text{const} \cdot (N)^{1/2}}{N} = \frac{\text{const}}{(N)^{1/2}}$$

In der Abbildung ist $b_{1/2}$ in Abhängigkeit von t_1 für verschiedene Werte für K (für $N = 100$ berechnet) aufgetragen. Die Punkte lassen sich für $K < 1$ tatsächlich gut durch eine Gerade mit der Steigung $b_{1/2}t_1 = 0.24$ verbinden. Damit ergibt sich für die const in der obigen Gleichung:

$$\text{Const} = (N)^{1/2} \cdot b_{1/2}t_1 = \sqrt{100} \cdot 0.24 = 2.4$$

Und man kann für N schreiben:

$$N = 5.7 \cdot (t_1 / b_{1/2})^2 \quad [= 100] \text{ aber gilt allgemein so.}$$

N wird in Analogie zur **Rektifikation** als theoretische Bodenzahl der Trennsäule bezeichnet; N ist für eine gegebene Trennsäule eine Konstante, falls die Säulentemperatur und Trägergasgeschwindigkeit konstant gehalten werden.

Im Gegensatz zur Rektifikation, bei der die Auftrennung eines Substanzgemisches allein durch die Anzahl der theoretischen Böden gegeben ist, besteht bei der Gaschromatographie die Möglichkeit, durch Variieren der Säulentemperatur und der Art der stationären flüssigen Phase (z.B. mehr oder weniger polar) den Verteilungskoeffizienten und damit den Trennvorgang zu beeinflussen.

Gemische, die sich durch Destillation grundsätzlich nicht trennen lassen (z.B. azeotrope Gemische), können gaschromatographisch durchaus trennbar sein.

Adsorptionsphänomene.

Ganz allgemein ist an jeder Grenzfläche zwischen zwei Phasen – also z.B. auch zwischen zwei (nicht mischbaren) flüssigen Phasen oder zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase – Adsorption möglich.

Beispiele für die Adsorption an Grenzflächen flüssig/gasförmig bieten die Anionen von Tensiden, die sich bevorzugt an der Oberfläche einer wässrigen Lösung ansammeln (dort also gewissermaßen „adsorbiert“ werden und dadurch die Oberflächenspannung des Wassers herabsetzen (Oberflächenaktivität). Von Bedeutung ist diese Erscheinung für die reinigende Wirkung der Tenside.

Bei der Adsorption an Festkörpern kann man je nach Art der Bindung der adsorbierten Teilchen zwischen **physikalischer** und **chemischer** Adsorption unterscheiden (obwohl die Grenze natürlich ziemlich fließend ist). Bei **physikalischer Adsorption (Physisorption)** wirken zwischen dem Festkörper und den adsorbierten Teilchen hauptsächlich **van der Waals Kräfte**, während bei der **Chemisorption** eigentliche **chemische Bindungen** ausgebildet werden. Die Physisorption ist insbesondere für Gasmoleküle ist damit ein Vorgang, welcher der Kondensation eines Gases zur Flüssigkeit vergleichbar ist; dementsprechend ist auch die Adsorptionswärme vergleichsweise klein (unter 40 kJ/mol) in der gleichen Größenordnung wie die Verdampfungswärme.

Die Chemisorption ist hingegen stets von einer stärkeren Enthalpieänderung begleitet (über 80 kJ/mol); sie erfordert auch – im Gegensatz zur Physisorption – eine gewisse freie Aktivierungsenthalpie (siehe später).

Die Adsorptionswärmen sind stets **negativ**. Dies ergibt sich allein aus der Tatsache, dass die **Adsorptionsentropie** negativ ist (Verlust an Translationsfreiheitsgrade der adsorbierenden Moleküle [Gibbs-Helmholtz: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$]), so dass ΔG nur dann negativ sein kann, wenn ΔH stärker negativ ist als $T\Delta S$. Im Fall von chemischer Adsorption hängt die Adsorptionswärme naturgemäß nicht nur von der Natur der adsorbierten Teilchen, sondern

auch vom adsorbierenden Festkörper ab. Da dabei, wie erwähnt, eigentliche chemische Bindungen entstehen können, ist Chemisorption nur so lange möglich, als die Oberfläche der festen Substanz noch nicht vollständig mit adsorbierten Teilchen bedeckt ist. In vielen Fällen beginnt die Adsorption an Störstellen der Kristalloberfläche (aktive Zentren), und nur bei genügend großer Konzentration der zu adsorbierenden Teilchen wird schließlich die ganze Oberfläche mehr oder weniger lückenlos bedeckt.

Der Zusammenhang zwischen der adsorbierten Menge und der Konzentration (bzw. dem Partialdruck) des Stoffes in der Nachbarphase (Lösung, Gas) wird durch die **Adsorptionsisotherme** wiedergegeben. Wenn man die Bildung einer monomolekularen Schicht durch Chemisorption als umkehrbare Reaktion auffasst, so bildet sich schließlich ein **Gleichgewichtszustand** aus, in dem **Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit** gleich groß sind. Die letztere ist der Zahl der adsorbierten Moleküle (d.h. dem Bedeckungsgrad c der Oberfläche) proportional, während die erstere sowohl dem Gasdruck p wie dem Bruchteil $(1 - c)$ der Oberfläche, d.h. der **unbedeckten** Oberfläche proportional ist.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit steigt mit wachsender Stoßzahl der auf die unbedeckte Oberfläche auftretenden Moleküle. Es gilt somit:

$$\begin{array}{ll} \text{Desorptionsgeschwindigkeit:} & R_{GD} = k_1 \cdot c \\ \text{Adsorptionsgeschwindigkeit:} & R_{GA} = k_2 \cdot (1 - c) \cdot p \end{array}$$

Im Gleichgewicht ist: $k_1 \cdot c = k_2 \cdot (1 - c) \cdot p$

oder umgekehrt: $c = \frac{k_2 \cdot p}{k_1 + k_2 \cdot p}$

Durch Ersetzen des Verhältnisses (k_2/k_1) mit der Konstante A , ergibt sich:

$$c = \frac{A \cdot p}{1 + A \cdot p}$$

Bei kleinen Drucken p kann man $A \cdot p$ im Nenner gegenüber 1 vernachlässigen, so dass dann c direkt proportional dem Druck wird. (Henrysche Adsorptionsisotherme).

Ist der Druck hingegen groß, so überwiegt $A \cdot p$ im Nenner, und c – der Bedeckungsgrad – bleibt konstant, d.h. die gesamte Oberfläche ist mit adsorbierten Teilchen bedeckt – es hat eine **Sättigung** eingesetzt. Eine weitere Adsorption ist dann nur noch durch Physisorption möglich.

Durch Bestimmung der Druck- (bzw. Konzentrations-)Abhängigkeit der adsorbierten Substanzmenge lässt sich damit in vielen Fällen entscheiden, ob ein bestimmter Stoff aus der Fremdphase in einem festen Stoff homogen gelöst (chemisorbiert) oder nur überflächenfixiert wird (z.B. ein Farbstoff auf der Faser). Der eigentliche Reaktionsmechanismus der Chemisorption ist damit allerdings nicht geklärt.

Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen.

Lösungen, die freibewegliche Ionen enthalten, leiten den elektrischen Strom, wobei sich (wenigstens im Fall von Gleichstrom oder von sehr niederfrequentem Wechselstrom) an den Elektroden chemische Vorgänge abspielen.

Zu diesen **Elektrolyten** gehören neben geschmolzenen Salzen Lösungen von Salzen, **Säuren**, und **Basen**.

Auch für Elektrolytlösungen gilt das Ohmsche Gesetz:

$$U = I \cdot R$$

Der Widerstand, R wächst bei gegebener Spannung, U mit zunehmendem Abstand der Elektroden und abnehmender Elektrodenfläche.

$$R = \frac{\rho \cdot d}{F}$$

Der **spezifische Widerstand**, ρ - oder sein reziproker Wert, **die spezifische Leitfähigkeit**, κ - hängt von der Natur des Elektrolyten und außerdem von seiner Konzentration ab. Um die Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte vergleichen zu können, verwendet man die **molare Leitfähigkeit**, d.h. das Tausendfache der Größe κ/m , wobei m die **Molarität** der Lösung darstellt:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{m} 1000$$

Die molare Leitfähigkeit nimmt mit steigender Konzentration stets ab (obwohl man zunächst meinen sollte, dass bei der Normierung der Leitfähigkeit auf 1 mol/l der Substanz, die Konzentrationsabhängigkeit „ausgeschaltet“ sein sollte).

Bei **starken Elektrolyten** beträgt diese Abnahme nur wenige Prozente, bei **schwachen Elektrolyten** hingegen ist diese Abnahme viel größer.

Lösungen schwacher Elektrolyte enthalten nämlich neben freien Ionen auch undissoziierte Moleküle, wobei Ionen und Moleküle in einem echten chemischen Gleichgewicht stehen. Da mit zunehmender Verdünnung der Dissoziationsgrad zunimmt, muss die molare Leitfähigkeit ebenfalls zunehmen; sie strebt bei unendlicher Verdünnung einem Grenzwert Λ_0 zu. In dieser Weise verhalten sich z.B. Lösungen schwacher Säuren oder Basen, wie etwa verdünnte Essigsäure CH_3COOH oder Ammoniaklösung NH_3 .

Lösungen starker Elektrolyte enthalten aber ausschließlich Ionen und keine undissoziierten Moleküle (Salze, sehr starke Säuren). Die Abnahme der molaren Leitfähigkeit mit wachsender Konzentration rührt davon her, dass der Beitrag eines einzelnen Ions zum Leitvermögen der Lösung nicht unabhängig davon ist, ob sich andere Ionen in seiner Nähe befinden oder nicht, da die Ionen – besonders in stärker konzentrierten Lösungen – aufeinander Kräfte ausüben und sich bei der Wanderung gegenseitig behindern. Diese elektrischen Anziehungskräfte bewirken, dass sich um ein bestimmtes Ion herum Ionen entgegengesetzter Ladung durchschnittlich länger aufhalten als gleich geladene Ionen; im Durchschnitt ist also jedes Ion von einer „Raumladung“ entgegengesetzten Vorzeichens umgeben, die um so dichter zusammengeballt ist, je konzentrierter die betreffende Lösung ist. Die Behinderung eines Ions bei seiner Wanderung im elektrischen Feld äußert sich in doppelter Weise: Einmal lässt es beim Weiterwandern seine Raumladungswolke immer etwas hinter sich zurück (und wird dadurch von dieser etwas zurückgehalten), und dann erzeugt die Raumladung, deren Bestandteile (die Ionen entgegengesetzter Ladung) sich im elektrischen Feld in der entgegengesetzten Richtung bewegen wie das „Zentralion“, im Lösungsmittel eine Strömung, so dass das Zentralion gewissermaßen „gegen den Strom“ schwimmen muss. Beide Einflüsse sind um so stärker wirksam, je dichter die Raumladung zusammengeballt ist, d.h. je höher die Konzentration der Lösung ist.

Schon um 1880 wurde empirisch festgestellt, dass molare Leitfähigkeit und Konzentration bei starken Elektrolyten in folgender Beziehung stehen:

$$\Lambda = \Lambda_0 - k \cdot \sqrt{c}$$

Dabei ist Λ_0 die molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (die durch graphische Extrapolation ermittelt werden kann); c ist die molare Konzentration und k ein von der Natur des betreffenden Elektrolyten abhängiger Proportionalitätsfaktor.

Für schwache Elektrolyte hingegen gilt:

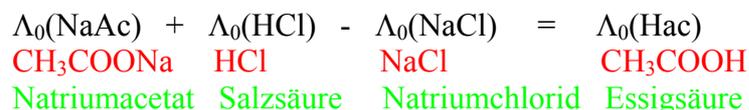
$$\Lambda = \alpha \cdot \Lambda_0$$

Das Verhalten schwacher Elektrolyte kann durch die Annahme eines Gleichgewichtes zwischen Ionen und undissoziierten Molekülen befriedigend erklärt werden; der Koeffizient α entspricht dann dem **Dissoziationsgrad** des Elektrolyten. Da man unter dem Einfluss der Arrhenius'schen Ionentheorie lange Zeit der Meinung war, dass auch in starken Elektrolyten ein solches Gleichgewicht bestehe, stand hier das experimentell festgestellte Verhalten im Widerspruch zu der Theorie. Erst die **Theorie der Elektrolyte** (Debye, Hückel, Onsager, Falkenhagen) - die insbesondere eine vollständige Dissoziation der starken Elektrolyten postulierte - vermochte diese Widersprüche zu beseitigen und insbesondere die Beziehung $\Lambda = \Lambda_0 - k \sqrt{c}$ aus den eben diskutierten Modellvorstellungen abzuleiten.

Ein Vergleich von Λ_0 verschiedener Salze mit gemeinsamen Ionen ergibt, dass die Λ_0 -Differenzen beinahe konstant sind (bei Salzen mit mehrfach geladenen Ionen verwendet man hier zweckmäßigerweise ihre **Äquivalentleitfähigkeit** statt der molaren Leitfähigkeit, wobei dabei die Normalität, die Konzentration in Grammäquivalente pro Liter, Val die Molarität ersetzt). Dieses Ergebnis zeigt, dass offenbar jede Ionenart einen bestimmten Beitrag zur Leitfähigkeit liefert, unabhängig von der Art der vorhandenen Begleitonen:

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$$

Diese Beziehung, das **Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung** erlaubt es, molare und Äquivalenzleitfähigkeiten schwacher Elektrolyte zu berechnen (die graphische Extrapolation ist hier ja nur sehr ungenügend möglich). Die molare Leitfähigkeit der Essigsäure erhält man beispielsweise aus der folgenden Beziehung zu starken Elektrolyten:



Ein Übersicht über die Äquivalentleitfähigkeiten verschiedener Ionen ergibt die Tabelle. Es ist offenbar, dass die Äquivalentleitfähigkeit der meisten Ionen mit Ausnahme von H_3O^+ und OH^- von der selben Größenordnung ist. Innerhalb einer Gruppe des Periodensystems nimmt die Äquivalentfähigkeit von Oben nach Unten zu. Darin spiegelt sich der Einfluss der Hydratation der verschiedenen Ionen wider: das kleinere, stark hydratisierte Li^+ -Ion schleppt beispielsweise eine viel größere und voluminösere Hydrathülle mit sich und wandert entsprechend langsamer als die schwächer hydratisierten Rb^+ - und Cs^+ Ionen. Die bei H_3O^+ - und OH^- Ionen beobachteten auffallend hohen Äquivalentleitfähigkeiten beruhen darauf, dass hier im elektrischen Feld nicht die ganzen hydratisierten Ionen wandern, sondern dass jeweils nur ein Proton (H^+ -Ion) von einem H_2O -Molekül auf ein anders überspringt (oder umschwenkt) so dass der Leitfähigkeitsmechanismus hier weitgehend den bereits von Grothius (1806) entwickelten Vorstellungen entspricht.

Aktivität und Konzentration

Die in stärker konzentrierten Lösungen wirkenden Anziehungskräfte zwischen den gelösten Ionen (und in geringerem Maß auch zwischen anderen gelösten Teilchen) haben zur Folge, dass sich auch in der Lösung die gelösten Teilchen nicht mehr völlig unabhängig voneinander

bewegen, wie es sonst in einer idealen Lösung der Fall sein sollte und es für stark verdünnte Lösungen tatsächlich gilt.

Dadurch sind aber weniger gelöste Teilchen frei verschiebbar, als tatsächlich vorhanden sind, und die „**wirksame**“ **Konzentration** oder **Aktivität** der Lösung ist kleiner als die wirkliche Konzentration:

$$\begin{array}{ccc} & \text{Aktivitätskoeffizient} & \\ a & = f \cdot c & \\ \text{Aktivität} & & \text{Konzentration} \end{array}$$

Diese Tatsache zeigt sich z.B. darin, dass nur sehr verdünnte Salzlösungen die erwarteten mehrfachen Werte der molalen Schmelzpunktniedrigung bzw. Siedepunkterhöhung ergeben; eine 1-molale NaCl-Lösung zeigt also eine ΔE_G -Wert, der deutlich kleiner ist als $2 \times 1.86 \text{ } ^\circ\text{C}$. In vielen Fällen müssen die Aktivitätskoeffizienten empirisch bestimmt werden (z.B. durch elektrochemische Verfahren). Die Aktivitätskoeffizienten sind Funktionen der sogenannten **Ionenstärke** der Lösung. Man erhält diese Größe, wenn man die Konzentration jeder in der Lösung vorhandenen Ionenart (c_i) mit dem Quadrat der betreffenden Ladungszahl multipliziert und die dadurch erhaltenen Werte zunächst summiert und dann durch 2 teilt:

$$I = \frac{1}{2} \sum n_i^2 \cdot c_i$$

Beispiele:

$$\begin{array}{llll} 0.01\text{-M KCl} & I = & 1/2(0.01 + 0.01) & = 0.01 \\ 0.01\text{-M CaCl} & I = & 1/2(0.01 \times 2^2 + 0.02) & = 0.03 \\ 0.01\text{-M MgSO}_4 & I = & 1/2(0.01 \times 2^2 + 0.01 \times 2^2) & = 0.04 \end{array}$$

In einer Lösung, die im Liter 0.01 mol KCl und 0.01 mol MgSO_4 enthält, wäre die Ionenstärke:

$$I = 0.01 + 0.04 = 0.05$$

Bei sehr niedriger Ionenstärke ($I < 0.01$) gehorchen nun die Aktivitätskoeffizienten einer von Debye und Hückel abgeleiteten Beziehung:

$$-\log(f_i) = 0.05 \cdot n_i^2 \sqrt{I}$$

wobei der Faktor 0.05 sich auf Wasser von $20 \text{ } ^\circ\text{C}$ als Lösungsmittel bezieht.

Bei so kleinen Ionenstärken ist also der Aktivitätskoeffizient nur eine Funktion der Ladung eines Ions und der Ionenstärke der Lösung.

f_i wird kleiner, je größer n_i und I werden; mit anderen Worten, der Aktivitätskoeffizient weicht um so stärker von 1 ab, je höher die Ladung des Ions und die Ionenstärke der Lösung ist (größere gegenseitige Behinderung der Ionen bei höheren Konzentrationen und im Fall höher geladener Ionen). Sind die Ionenstärken größer als 0.01, so treten Abweichungen von der Debye-Hückel-Beziehung auf, die für jede Ionenart individuell verschieden sind und in der Regel mit zunehmender Ionenstärke rasch größer werden. In nicht sehr stark verdünnten Lösungen von Salzen mit hochgeladenen Ionen können die Aktivitätskoeffizienten sogar **größer** als 1 werden, weil dann die Solvationshülle eines Ions kleiner ist. In derartigen Fällen lassen sich die Aktivitätskoeffizienten nicht mehr nach einem theoretischen Ansatz berechnen.

Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K (aus dem Massenwirkungsgesetz, MWG) Aktivitäten statt Konzentrationen benutzt werden müssten, die von der Ionenstärke der Lösung abhängen. Unter Umständen kann deshalb auch

ein Zusatz von Fremdionen – die an der betreffenden Reaktion gar nicht beteiligt sind und somit gar nicht im MWG auftauchen – aber die die Ionenstärke der Lösung verändern, einen Einfluss auf die Gleichgewichtskonstante ausüben und damit die Lage des betreffenden Gleichgewichtes beeinflussen.

Das Flüssigkeitsgrenzflächenpotential

Zwei Elektrolyten mit unterschiedlicher qualitativer oder quantitativer Zusammensetzung stellen zwei verschiedenen Phasen dar. Berühren sich diese Lösungen, und zwar entweder direkt oder mittels einer geeigneten Trennwand, so ist die Differenz der Phasenpotentiale dieser Lösungen ungleich Null.

Man unterscheidet zwei Arten von Flüssigkeitsgrenzflächenpotentialen:

1. Das Diffusionspotential
2. Das Donnan-Potential

zu 1.

Betrachten wir zwei Lösungen, die durch eine für alle Komponenten durchlässige Membran miteinander in Kontakt stehen.

Die Konzentration der Lösungsbestandteile ist im gesamten Volumen der jeweiligen Lösung überall gleich, nur an der Berührungsfläche diffundieren die Komponenten von einer Lösung in die andere, und dort ändert sich die Konzentration. Die Diffusion ist zwar ein Vorgang, der nicht reversibel durchführbar ist, aber sie geht so langsam vonstatten, dass sich die Struktur der Grenzfläche und der Wert der Potentialdifferenz innerhalb der Versuchsdauer praktisch nicht ändern. Eine thermodynamische Beschreibung ist somit möglich.

Die Diffusion verschiedener Ionen erfolgt mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Aus diesem Grund bildet sich auf derjenigen Seite der Grenzfläche, wo die Konzentration des schneller diffundierenden Ions niedriger war, ein Ladungsüberschuß dieses Ions. Dies führt zu einer Differenz der Phasenpotentiale, und der dadurch bewirkte Potentialsprung $\Delta\phi_L$ wird **Flüssigkeits-** oder **Diffusionspotential** genannt.

Die Grenzfläche kann man sich als eine dünne Schicht der Dicke d denken, in der folgende Diffusion stattfindet:



Hierbei ist $d = q - p$ entlang x . Für das Flüssigkeitspotential gilt:

$$\Delta\phi_L = \phi_2 - \phi_1 = \int_1^2 \frac{\partial\phi}{\partial x} dx$$

Das Symbol der partiellen Differentiation wird hier benutzt, weil konstanter Druck, konstante Temperatur und stromloser Zustand vorausgesetzt – also ein Gleichgewichtszustand herrschen muss.

Der in der Phasengrenzschicht entstandene Potentialabfall beeinflusst natürlich die Wanderungsgeschwindigkeit der geladenen Teilchen durch die Phasengrenze, so dass ein Ausdruck für die Stoffflussdichte aus einem Diffusions- und einem Migrationsterm besteht:

$$J_i = -\mu_i \cdot RT \frac{\partial c_i}{\partial x} - z_i \cdot F \cdot u_i \cdot c_i \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

Stofffluss der i'ten Komp. Diffusion Migration
 u_i^* : Ionenbeweglichkeit; z_i : Ladungszahl; F: Faradaykonstante

Nach dem Faradayschen Gesetz, wonach der Fluss elektrisch geladener Teilchen dem elektrischen Strom äquivalent ist, gilt für die Teilstromdichte:

$$j_i = z_i F J_i = -z_i F u_i^* R T \frac{\partial c_i}{\partial x} - z_i^2 F^2 u_i^* c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

und - weil kein Strom fließt: $\sum j_i = 0$

$$\text{dh.} \quad -F R T \cdot \sum z_i u_i^* \frac{\partial c_i}{\partial x} - F^2 \cdot \sum z_i^2 u_i^* c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0$$

Führt man jetzt die Überföhrungszahl als $t_i = \frac{z_i^2 u_i \cdot c_i}{\sum z_j^2 c_j u_j}$ ein, erhält man:

$$\Delta \varphi_L = -\frac{R T}{F} \int_1^2 \sum_i \frac{t_i}{z_i} d(\ln c_i)$$

$$\text{oder nach Integration} \quad \Delta \varphi_L = -\frac{R T}{F} \left(\frac{t_+}{z_+} - \frac{t_-}{z_-} \right) \ln \frac{c_2}{c_1}$$

Wird (nach Henderson) angenommen, dass sich die Konzentration zwischen den Punkten p und q linear ändert: $c_{i,x} = c_{i,p} + (c_{i,q} - c_{i,p}) \frac{x-p}{q-p}$

erhält man die Henderson'sche Gleichung:

$$\Delta \varphi_L = -\frac{R T}{F} \frac{\sum u_i (c_{i,q} - c_{i,p})}{\sum z_j u_j (c_{j,q} - c_{j,p})} \ln \frac{\sum z_i c_{i,q} u_i}{\sum z_j c_{j,p} u_j}$$

Zu 2.

Hier wollen wir nun den entgegengesetzten Fall betrachten:

Die Membran, die beide Lösungen trennt, ist semipermeabel, d.h. sie ist für einige der Ionen völlig undurchlässig.

Betrachten wir zwei Lösungen mit gemeinsamem Lösungsmittel, die Elektrolyte und Nichtelektrolyte verschiedener Konzentration enthalten. Sobald die Lösungen durch die Membran in Berührung gebracht werden, beginnt die Diffusion derjenigen Teilchen, die durch die Membran hindurchtreten können.

Aber in dem sich einstellenden Gleichgewicht werden die Konzentrationen der Ionen (diffusionsfähige und diffusionsunfähige) auf beiden Seiten der Membran verschieden sein, und die Phasengrenze wird zum Sitz einer bestimmten Potentialdifferenz, die als **Donnan-Potential**, $\Delta \varphi_D$ bezeichnet wird. Die Drucke in beiden Lösungen sind im Gleichgewichtszustand allgemein verschieden (Osmose).

Wir wollen den diffusionsfähigen Nichtelektrolyten mit dem Index n, das diffusionsfähige Ion mit dem Index i und das Lösungsmittel mit dem Index 0 bezeichnen. Die Lösungen auf beiden Seiten der Membran werden durch die Zahlen 1 und 2 gekennzeichnet. Die Gleichgewichtsbedingungen lauten dann:

$$\mu_n^1 = \mu_n^2; \quad \mu_i^1 = \mu_i^2; \quad \mu_0^1 = \mu_0^2.$$

Für die diffusionsunfähigen Ionen können keine Gleichgewichtsbedingungen formuliert werden, weil sich kein Gleichgewicht einstellen kann.

Betrachten wir die Gleichgewichtsbedingungen für verdünnte Lösungen, erhalten wir:

Für den Nichtelektrolyten: $RT \cdot \ln \frac{a_n^2}{a_n^1} = 0 \rightarrow a_n^2 = a_n^1.$

Für das Lösungsmittel: $a_0^2 = a_0^1.$

Für das diffusionsfähige Ion: $RT \cdot \ln \frac{a_i^2}{a_i^1} + z_i F \cdot (\varphi_2 - \varphi_1) = 0$

$$\Delta\varphi_D = - \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^2}{a_i^1}$$

Aus den letzten Gleichungen erhalten wir durch Eliminieren des Terms mit den elektrischen Potentialen die Bedingung:

$$\left(\frac{a_i^2}{a_i^1} \right)^{1/z_i} = \lambda \quad \text{Donnan - Verteilungskoeffizient, } \lambda$$

Bei dieser Behandlung wurde das Auftreten eines osmotischen Druckes nicht explizit berücksichtigt.

Betrachten wir als konkretes Beispiel ein biologisches System. Lösung I enthält K⁺- und Cl⁻-Ionen, während Lösung II K⁺- und Protein-Anionen enthält. Die beiden Lösungen werden zusammengebracht, nur durch eine Membran getrennt, die für Lösungsmittel, K⁺- und Cl⁻-Ionen permeabel ist, für die Protein-Ionen jedoch eine Barriere darstellt.

Cl⁻-Ionen werden zum Konzentrationsausgleich aus Lösung I durch die semipermeable Membran diffundieren und in Lösung II einwandern. Sie nehmen K⁺-Ionen zur Erhaltung der Elektroneutralität mit. (Zunächst mit dem Konzentrationsgradienten, später gegen ihn).

Die Diffusion erfolgt so lange, bis das Produkt der Ionenkonzentration der wanderungsfähigen Ionen auf beiden Seiten gleich ist.

$$\Pi \left(\frac{a_i^2}{a_i^1} \right)^{1/z_i} = \lambda$$

Für $\lambda = 1$; $a_i = c_i$ (verdünnt):

$$\frac{[K^+] \cdot [Cl^-]^n}{[K^+] \cdot [Cl^-]^l} = 1$$

Zu Beginn befinden sich mehr Teilchen in der Lösung I als in Lösung II. Es herrscht somit ein Osmotischer Druck auf Lösung II.

Im Gleichgewicht ist die KCl-Konzentration in Lösung II niedriger als in Lösung I, die Gesamtteilchenzahl aber höher. Dadurch übt jetzt Lösung II einen Osmotischer Druck auf Lösung I aus.

Die hier dargestellte Situation gilt für lebende Zellen. Lösung II entspricht dem Intrazellulären Raum, Lösung I dem extrazellulären Raum. Das osmotische Ungleichgewicht bleibt bestehen, solange die negativ geladenen Proteine die Membran nicht passieren können und die K⁺-Ionen zum Ladungsausgleich benötigt werden. Die K⁺-Ionen versuchen zwar, aus der Zelle herauszudiffundieren, so dass sich links von der Membran (außen) überschüssige positive Ladung und rechts (innen) durch die zurückbleibenden Proteine eine überschüssige negative Ladung aufbaut. Es entsteht ein Membranpotential - das Donnan-Potential - das von der Konzentration der K⁺-Ionen innen und außen abhängt.

$$\Delta\varphi_D = - \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^2}{a_i^1}$$

$$\Delta\varphi_D \propto \log \frac{[K^+]^u}{[K^+]^l}$$

Das sogenannte Ruhepotential an der Membran von Nervenzellen beträgt 70-80 mV. In der Zelle ist [K⁺] > [Na⁺], außerhalb ist es umgekehrt. Bei der Nervenerregung wird unter dem Einfluss von Neurotransmittern die Permeabilität der Membran für Na⁺-Ionen durch Öffnung von Na⁺-Kanälen plötzlich erhöht, das Potential bricht zusammen und kann sich sogar umkehren (positiv Innen, negativ Außen). Der elektrische Impuls wird weitergeleitet. Das Ruhepotential kann sich nach Schließung der Na⁺-Kanäle durch Öffnen von K⁺-Kanälen wieder aufbauen.

Reaktionswege

Die Größe der Gleichgewichtskonstante (aus dem Massenwirkungsgesetz) oder die Differenz der freien Enthalpien zwischen Produkten und Edukten gibt nur eine Aussage über das Verhältnis der Konzentrationen im Gleichgewichtszustand an (d.h. bildet ein Maß der Triebkräfte der betreffenden Reaktion), sie sagen aber nichts darüber aus, wie rasch der Gleichgewichtszustand erreicht wird (wie schnell die Reaktion abläuft).

So vereinigen sich Wasserstoff und Sauerstoff bei Zimmertemperatur nicht zu Wasser, obwohl das Gleichgewicht der Wasserbildung praktisch völlig rechts liegt, K also sehr groß und ΔG_r° stark negativ ist. Die Geschwindigkeit der Reaktion:



ist eben bei Zimmertemperatur äußerst klein, eine Folge der benötigten hohen freien Aktivierungsenthalpie.

Eine Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff scheint also sehr beständig zu sein, obwohl die Gleichgewichtsbedingung nicht erfüllt ist. Ein solches System nennt man **metastabil**; es ist **kinetisch inert**. Zum Unterschied von einem **stabilen** System (das sich in Gleichgewicht befindet), kann ein metastabiles System durch Aktivierung zur Reaktion gebracht und in den stabilen Zustand überführt werden.

Instabile Systeme befinden sich ebenfalls nicht im Gleichgewicht; bei ihnen ist jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit von endlicher Größe, und die Stoffe reagieren miteinander, bis wiederum der stabile Zustand erreicht ist.

Es gibt aber eine sehr große Zahl von Verbindungen, die bei gewöhnlicher Temperatur metastabil sind. Ein Beispiel dafür ist das Radikal Stickoxid, NO, das mit Stickstoff und Sauerstoff im Gleichgewicht steht:



Das Gleichgewicht liegt bei Zimmertemperatur stark rechts, so daß sich NO spontan in die Elemente zersetzen und nicht beständig sein sollte. Da aber die Zerfallsgeschwindigkeit sehr klein ist (die Aktivierungsenthalpie sehr hoch), bleibt NO als metastabiler Stoff unzersetzt und beständig. Auch die große Mehrzahl der Organischen Stoffe ist bei Zimmertemperatur metastabil.

Wir werden später über Reaktionsmechanismen zu sprechen kommen, aber es soll schon hier erwähnt werden, dass die Wirkungsweise eines Katalysators darin besteht, die freie Aktivierungsenthalpie einer Reaktion herabzusetzen. Die Gleichgewichtskonstante K kann aber durch Anwendung eines Katalysators **nicht** verändert werden. **Katalysatoren vermögen daher niemals ein Gleichgewicht zu verschieben, sie bewirken nur eine raschere Einstellung des Gleichgewichtes** und beeinflussen stets die Geschwindigkeiten **beider Richtungen** eines umkehrbaren Vorganges.

Zusammenfassend kann man somit feststellen:

Thermodynamisch stabile Systeme befinden sich in einem Gleichgewicht d.h. ΔG ist Null; es besteht keinerlei Triebkraft zur Veränderung des Systems.

Stabile Substanzen besitzen eine hohe negative freie Bildungsenthalpie, ΔG_f^0 bzw. ein

tiefes Chemisches Potential $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)$.

Die Reaktivität eines Systems oder eines Stoffes anderen Stoffen gegenüber wird aber durch die betreffende freie Aktivierungsenthalpie bestimmt.

Metastabile Systeme oder Stoffe können an sich eine exergonische Reaktion ($\Delta G < 0$) eingehen; da die freie Aktivierungsenthalpie dafür aber ziemlich hoch ist, wird die betreffende Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein.

Das System ändert sich erst durch entsprechender Aktivierung durch Energiezufuhr oder durch Verwendung eines Katalysators.

Kinetik

Warum gehen manche Reaktionen schnell, andere dagegen nur langsam vor sich? Man könnte vielleicht argumentieren, dass stark exergonische Vorgänge ($\Delta G \ll 0$) besonders rasch ablaufen würden, weil der freie Enthalpiegewinn dann besonders groß wäre, aber in Wirklichkeit trifft dies keineswegs zu. Viele Systeme, die zweifellos eine starke „Triebkraft“ zu einer chemischen Umsetzung in sich tragen, wie etwa ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff [das nach Zündung explosionsartig reagiert, ΔG_f^0 (H₂O Dampf) = -229 kJ/mol !], bleiben während beliebig langen Zeiten unverändert, während manche Reaktionen mit nur schwach negativem ΔG_r^0 , wie z.B. die Oxidation von NO zu NO₂ sehr rasch ablaufen [$\Delta G_3^0 \approx -35$ kJ/mol].

Die freie Enthalpie ΔG_r^0 eines Vorganges gibt nur an, ob die betreffende Reaktion überhaupt möglich ist, sagt aber nichts aus über die tatsächliche Reaktionsgeschwindigkeit. Anders gesagt: **Es besteht im allgemeinen keine Beziehung zwischen der Triebkraft einer Reaktion und ihrer Geschwindigkeit bzw. zwischen der Stabilität eines Systems und seiner Reaktivität (Reaktionsfähigkeit).**

Man muss deshalb ganz klar zwischen den Begriffen **stabil** und **reaktionsträge** bzw. **instabil** und **reaktionsfähig** unterscheiden. In thermodynamischem Sinne ist eine Substanz um so stabiler, je negativer ihre freie Bildungsenthalpie ΔG_f^0 , d.h. je niedriger ihr chemisches Potential ist. Die thermodynamische Stabilität einer Substanz wird durch ΔG_f^0 bzw. ΔG_r^0 ausgedrückt, während die Aktivität einer Substanz durch die betreffende Reaktions-

geschwindigkeit bestimmt wird - wobei noch nicht klar ist, was eine große (oder kleine) Reaktionsgeschwindigkeit **verursacht**.

Neben der Thermodynamik, die aussagt, ob eine bestimmte Reaktion durchführbar ist oder nicht - ist deshalb die **Reaktionskinetik**, die sich mit dem **zeitlichen Ablauf** und dem **Mechanismus chemischer Reaktionen** befasst, auch für den praktisch arbeitenden Chemiker von großer Bedeutung.

Bei jeder chemischen Reaktion nehmen innerhalb einer Zeitspanne (Δt) die Konzentrationen der beteiligten Stoffe (Δc) ab bzw. zu. Die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit (RG) wird somit durch den folgenden Ausdruck gegeben:

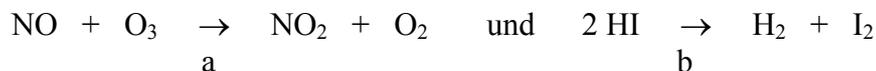
$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit: } \quad RG = \frac{\Delta c_{\text{Produkte}}}{\Delta t} \quad \text{bzw.} \quad RG = - \frac{\Delta c_{\text{Edukte}}}{\Delta t}$$

Die momentane Reaktionsgeschwindigkeit zur Zeit t ist gleich dem entsprechenden Differentialquotienten:

$$RG = \frac{dc_{\text{Produkte}}}{dt} \quad \text{bzw.} \quad RG = - \frac{dc_{\text{Edukte}}}{dt}$$

Bei umkehrbaren Vorgängen ist die Gesamtgeschwindigkeit (bis zur Einstellung des Gleichgewichtes) gleich der Differenz der Geschwindigkeit der **Hinreaktion** und der Geschwindigkeit der **Rückreaktion**. Um unsere Betrachtungen zu vereinfachen, beschränken wir uns auf Reaktionen, die entweder einseitig verlaufen oder noch weit von der Erreichung des Gleichgewichtszustandes entfernt sind, also auf Reaktionen, bei denen nur die Hinreaktion von Bedeutung ist.

Zur Verdeutlichung sollen die Reaktionen



dienen.

Aus den stöchiometrischen Gleichungen der beiden Vorgänge ist ersichtlich, dass bei der Reaktion a die molaren Konzentrationen von NO und O₃ mit der gleichen Geschwindigkeit abnehmen müssen, denn gleichzeitig mit einem NO-Molekül muss auch ein O₃-Molekül aus dem Reaktionsgemisch verschwinden.

Bei der Reaktion b werden zur Bildung eines H₂- und eines I₂-Moleküls zwei HI-Moleküle benötigt; die Abnahme der HI-Konzentration erfolgt also doppelt so rasch wie die Zunahme

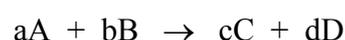
$$- \frac{d[\text{NO}]}{dt} = - \frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \quad \text{a}$$

$$- \frac{d[\text{HI}]}{dt} = 2 \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = 2 \frac{d[\text{I}_2]}{dt} \quad \text{b}$$

der H₂- und der I₂-Konzentration. Es gilt somit:

Diese Überlegungen zeigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit für die an einer Reaktion beteiligten Substanzen verschieden sein kann und dass man deshalb genau angeben muss, auf welche Substanz sich eine bestimmte Geschwindigkeitsangabe bezieht.

Zur **formalen** Definition der Reaktionsgeschwindigkeit ist es am einfachsten, die Ableitung der Konzentration irgendeines Reaktionsteilnehmers nach der Zeit zu bilden und durch den entsprechenden stöchiometrischen Faktor zu teilen:



$$\text{RG} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Die Einheiten der Reaktionsgeschwindigkeiten sind mol/l·s; bei Gasreaktionen werden zweckmäßigerweise die Partialdrucke an Stelle der Konzentrationen verwendet, und man gibt die Geschwindigkeit in bar/s an.

Viele Experimente zeigen, dass die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer abhängt: Konzentrierte Salzsäure greift Metalle schneller an als verdünnte; brennbare Stoffe verbrennen in reinem Sauerstoff viel rascher als in der Luft; usw., usw.

Da ein chemischer Vorgang zwischen zwei verschiedenen Substanzen nur dann eintreten kann, wenn zwei reagierende Teilchen zusammenstoßen, muss die Reaktionsgeschwindigkeit von den molaren Konzentrationen abhängen. Die experimentell bestimmte Abhängigkeit findet ihren Ausdruck im sogenannten **Zeitgesetz** der Reaktion.

Für einen Vorgang



könnte man dabei z.B. finden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nur der Konzentration von A proportional ist:

$$(a) \quad -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Der Faktor k wird als **Geschwindigkeitskonstante** der betreffenden Reaktion bezeichnet; er hängt natürlich von der Temperatur ab. Da die **Konzentration von A** in diesem Zeitgesetz in der **ersten Potenz** erscheint, nennt man einen solchen Vorgang eine **Reaktion erster Ordnung**.

Es ist jedoch möglich, dass man für einen Vorgang, der nach derselben Gleichung verläuft, andere Zeitgesetze findet, z.B.

$$(b) \quad -\frac{d[A]}{dt} = k' [A]^2 [B] \quad \text{oder}$$

$$(c) \quad -\frac{d[A]}{dt} = k'' [A]^3 [B]^2$$

Im Falle (b) wäre die Reaktion **zweiter Ordnung bezüglich A** und **erster Ordnung bezüglich B**; als Ganzes würde man einen solchen Vorgang als eine **Reaktion dritter Ordnung** (Summe der Potenzen = 3) bezeichnen. Das Zeitgesetz (c) stellt schließlich eine Reaktion dritter Ordnung bezüglich A, zweiter Ordnung bezüglich B und fünfter Ordnung insgesamt dar.

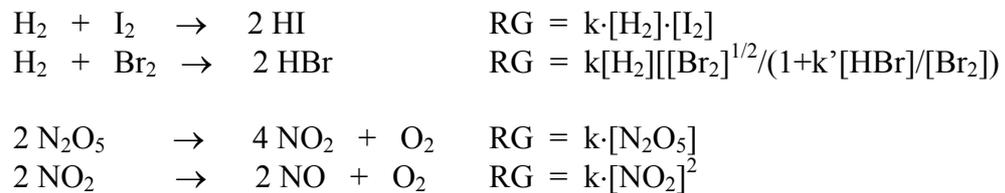
Die Tabelle zeigt einige Beispiele von experimentell bestimmten Zeitgesetzen für Reaktionen in der Gasphase.

Die allgemeine Formulierung des Zeitgesetzes für eine Reaktion zwischen zwei Substanzen lautet also:

$$\text{RG} = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$

Dabei sind die Exponenten m und n meist kleine ganze Zahlen. In manchen Fällen treten jedoch auch gebrochene Exponenten auf. Es muss bereits hier betont werden, dass die Exponenten im allgemeinen mit den stöchiometrischen Koeffizienten der betreffenden Stoffe in der Reaktionsgleichung **nicht** identisch sind. Mit anderen Worten: **Jede Übereinstimmung der Exponente mit den stöchiometrischen Koeffizienten ist rein zufällig.**

Sehr deutlich zeigt sich dies beim Vergleich einiger Reaktionen, die nach ähnlichen Reaktionsgleichungen verlaufen:

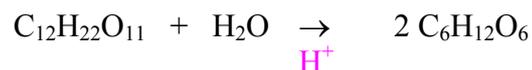


Diese Hinweise zeigen, dass die stöchiometrische Gleichung einer Reaktion nichts über deren Geschwindigkeit (und auch nichts über den tatsächlichen Ablauf) des betreffenden Vorganges aussagt; sie ist lediglich der Ausdruck der Massenverhältnisse der an der Gesamtreaktion beteiligten Substanzen.

In gewissen Fällen bleibt die Geschwindigkeit während der ganzen Reaktion konstant, d.h. sie hängt nicht von der Konzentration der beteiligten Stoffe ab. Die Konzentrationsänderung ist also direkt proportional zur Zeit. Beispiele solcher **Reaktionen Nullter Ordnung** sind manche photochemischen Reaktionen oder heterogenen Reaktionen, bei welchen die Reaktionsgeschwindigkeit durch die **Diffusionsgeschwindigkeit begrenzt wird.**

Ist bei einer Reaktion zweiter Ordnung der eine Reaktionspartner in **sehr großem Überschuss** vorhanden, so verändert sich dessen Konzentration im Laufe der Zeit – verglichen mit der Konzentration des anderen Reaktionspartners – nur wenig. Diese Konzentrationsänderung muss dann nicht berücksichtigt werden, und man nennt solche Reaktionen **pseudo-erster Ordnung**, da man unter diesen Voraussetzungen **experimentell** ein Zeitgesetz der ersten Ordnung erhält.

Als Beispiel sei die säurekatalysierte Hydrolyse von Rohrzucker erwähnt:



Führt man die Hydrolyse mit einem Überschuss an verdünnter Säure durch, so verläuft sie nach der ersten Ordnung:

$$\text{RG} = k \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$$

Nur wenn die eingesetzten Konzentrationen von verdünnter Säure (Wasser) und Rohrzucker von vergleichbarer Größenordnung sind, ergeben die experimentellen Messungen das Zeitgesetz zweiter Ordnung.

Man muss sich klar bewusst sein, dass man aus der Reaktionsordnung – eine experimentell bestimmte Größe – nicht ohne weiteres auf den tatsächlichen **molekularen Ablauf der Reaktion** (auf den **Reaktionsmechanismus**) schließen kann. Es steht nämlich keineswegs fest, dass z.B. eine Reaktion, deren Geschwindigkeit dem Produkt zweier Konzentrationen proportional ist (eine Reaktion zweiter Ordnung) auch tatsächlich in Form einfacher Zweierstöße zwischen den beiden Teilchenarten abläuft, wie es mit dem Zeitgesetz jedenfalls **vereinbar** wäre. Sie könnte auch in mehreren Reaktionsschritten ablaufen, an denen eventuell sogar Stoffe beteiligt sind, die im Zeitgesetz gar nicht auftreten. Man hat deshalb zu unterscheiden zwischen der **Reaktionsordnung** und der **Reaktionsmolekularität**. Die erstere gibt die **experimentell ermittelte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den**

Konzentrationen an, während sich die letztere auf den **molekularen Ablauf eines bestimmten Reaktionsschrittes** bezieht. So nennt man einen Vorgang oder einen Reaktionsschritt, der als Folge eines Zusammenstoßes **zweier Teilchen** auftritt, einen **bimolekularen Vorgang**. Die (selten beobachteten) Reaktionen, die einen gleichzeitigen Zusammenstoß dreier Teilchen erfordern, heißen **trimolekular**. **Unimolekulare** Reaktionen, zu denen gewisse Zerfalls- und Umlagerungsreaktionen gehören, bedürfen keiner Zusammenstöße mit anderen Molekülen.

Sehr viele Reaktionen verlaufen über eine oder sogar mehrere **Zwischenstufen** hinweg, d.h. bestehen aus einer Folge mehrerer Elementarreaktionen. Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion wird dann durch die Geschwindigkeit der langsamsten Teilreaktion (des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes) bestimmt. **Für eine Elementarreaktion sind Reaktionsordnung und –Molekularität identisch**; eine Reaktion, die experimentell als Reaktion zweiter Ordnung erkannt worden ist, muss aber als Ganzes nicht unbedingt ein bimolekularer Vorgang sein. Sie kann vielmehr aus verschiedenen Reaktionsschritten bestehen, von denen der langsamste eine bimolekulare Elementarreaktion ist.

Läuft eine Reaktion in endlicher, nicht allzu kurzer Zeit vollständig ab, und kann ihr Endpunkt durch eine Messung (z.B. ein Farbumschlag) einwandfrei erkannt werden, so kann man die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration eines Reaktanten (also die Reaktionsordnung bezüglich dieser Substanz) dadurch bestimmen, dass man die Konzentration dieser einen Ausgangssubstanz variiert, die Konzentrationen der übrigen Reaktanten aber konstant hält und jeweils die Zeit bis zum vollständigen Ablauf der Reaktion misst. Meistens ist jedoch dieses Verfahren nicht anwendbar, sei es, dass der Endpunkt der Reaktion nicht ohne weiteres erkannt werden kann oder sei es, dass die Reaktion umkehrbar ist und zu einem Gleichgewicht führt. In diesen Fällen verfolgt man auf irgend eine Weise die Abnahme der Konzentration der Reaktanten. Man misst zu diesem Zweck kontinuierlich eine physikalische Größe, die sich im Laufe der Reaktion ändert und die von der Konzentration einer an der Reaktion beteiligten Substanzen abhängt: Absorption in einem bestimmten Wellenlängenbereich des Lichtes, elektrische Leitfähigkeit, optische Drehung, Druck (bei konstantem Volumen), Volumen (bei konstantem Druck), Zähigkeit, usw.

Um dann aus der empirisch bestimmten Veränderung der Konzentration während der Reaktion auf die Reaktionsordnung schließen zu können, müssen die Zeitgesetze in ihrer integrierten Form bekannt sein.

Reaktionen erster Ordnung

Eine Reaktion erster Ordnung kann durch den Ausdruck



dargestellt werden. Für ihre Geschwindigkeit gilt:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$$

Setzen wir die Konzentration zur Zeit $t = 0$ (also der Anfangskonzentration) $= [A]_0$, die Konzentration zur Zeit t aber $= [A]$, so erhalten wir:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

und integriert:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k \cdot t \quad \text{oder} \quad [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

[dekadisch logarithmiert: $\log[A] = -k \cdot t / 2.3 + \log[A]_0$]

Bei vielen zur experimentellen Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit geeigneten Methoden misst man die Menge von A, die zur Zeit t bereits reagiert hat, und bezeichnet sie als x. Mit anderen Worten, als abhängige Variable dient nicht die Konzentration selbst, sondern die Abnahme der Anfangskonzentration.

Es ist also:

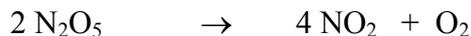
$$x = [A]_0 - [A], \quad \text{und man erhält}$$

$$-\frac{d([A]_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x), \quad ([A]_0 - x) = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

Hier ist (dx/dt) positiv, weil die **verbrauchte** Menge von A mit der Zeit zunimmt. Trägt man $\ln[A]$ (oder $\log[A]$ oder $\log([A]_0 - x)$) als Funktion der Zeit auf, so wird der Reaktionsverlauf durch eine Gerade dargestellt. Ihre Neigung entspricht dem Ausdruck $-k$ (bzw. $-k/2.3$), ihr Schnittpunkt mit der Ordinate stellt die Ausgangskonzentration dar.

Beispiel:

Eine gut untersuchte Reaktion erster Ordnung ist der Zerfall von N_2O_5 :



Um die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration zu ermitteln, wurde N_2O_5 in CCl_4 bei $30^\circ C$ gelöst und der durch den Zerfall entstandene Sauerstoff gasvolumetrisch bestimmt. (NO_2 bleibt in CCl_4 gelöst).

Das Volumen eines Gases ist proportional der vorhandene Stoffmenge (Anzahl mol). Damit ist V_t (das zur Zeit t gemessene Sauerstoffvolumen) der bis zur Zeit t gebildeten Anzahl mol O_2 und also auch der Größe x von vorhin proportional. V_e - das Volumen des nach vollständigem Ablauf der Reaktion gebildeten Sauerstoffes - ist der am Anfang vorhanden gewesen Zahl mol N_2O_5 proportional, ($[A]_0 - x$), die zur Zeit t vorhandene N_2O_5 Konzentration ist dann proportional zu $(V_t - V_e)$.

Man erhält:

$$k = \frac{2.3}{t} \log \frac{V_e}{V_e - V_t}$$

Die Tabelle gibt die gemessenen Werte und die Abbildung zeigt die graphische Auswertung. Die gute Konstanz der Geschwindigkeitskonstante (letzte Spalte) zeigt, dass die Reaktion tatsächlich erster Ordnung ist.

Reaktionen zweiter Ordnung

Wir betrachten eine Reaktion folgender Art:



wobei

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B]$$

sein soll.

Wenn die Mengen A oder B, die bis zur Zeit t bereits reagiert haben, wiederum mit x bezeichnet werden, lässt sich das Zeitgesetz folgendermaßen formulieren:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k \cdot ([A]_0 - x) \cdot ([B]_0 - x) \quad (*)$$

Sind beide Ausgangskonzentrationen $[A]_0$ und $[B]_0$ gleich groß ($[A]_0$) so vereinfacht sich dieser Ausdruck zu:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k \cdot ([A]_0 - x)^2$$

Die Integration der Gleichung (*) führt nach Trennung der Variablen und Partialbruchzerlegung zu einem bereits ziemlich komplizierten Ausdruck:

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \frac{[B]_0 ([A]_0 - x)}{[A]_0 ([B]_0 - x)} = k \cdot t$$

sind beide Ausgangskonzentrationen gleich groß, so erhält man:

$$\frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t$$

Diese Gleichung gilt z.B. für Reaktionen von der Art des HI-Zerfalles



Bei einer solchen Reaktion erhält man eine Gerade, wenn man $([A]_0 - x)^{-1}$ als Funktion der Zeit aufträgt. Ihre Neigung entspricht der Geschwindigkeitskonstante k, der Schnittpunkt mit der Ordinate ist gleich $1/[A]_0$. Sind bei einer Reaktion zweiter Ordnung die Ausgangskonzentrationen der beiden Reaktionspartner nicht gleich groß, so zeigt die

$$\log \frac{[B]_0 ([A]_0 - x)}{[A]_0 ([B]_0 - x)} \text{ eine Gerade mit der Neigung } \frac{k \cdot ([A]_0 - [B]_0)}{2.3} \text{ ergibt.}$$

Gleichung (*), dass in Abhängigkeit von der Zeit

Beispiel:

Die Hydrolyse eines Esters unter der Wirkung einer starken Base ist eine Reaktion zweiter Ordnung:



Zur Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit mischt man bekannte Mengen von Ester und Natriumhydroxid, entnimmt dem Reaktionsgemisch von Zeit zu Zeit eine kleine Probe und stoppt die Reaktion durch Verdünnen mit Eiswasser. Die Menge des zur Zeit t vorhandenen Natriumhydroxids wird titrimetrisch bestimmt. Die Abnahme der OH⁻Konzentration ist gleich der Größe x. Die Tabelle gibt die Daten einer solchen Untersuchung. Die gute Konstanz von k zeigt, dass die Reaktion wirklich dem Zeitgesetz zweiter Ordnung folgt.

Zur experimentellen Ermittlung der Reaktionsordnung muss man die Änderung einzelner Konzentrationen von Reaktionsteilnehmern im Laufe der Zeit bestimmen und kann dann durch Auftragen der verschiedenen, den Reaktionsordnungen entsprechenden Größen gegen die Zeit oder durch Berechnen der Geschwindigkeitskonstanten entscheiden, welches Zeitgesetz für die fragliche Reaktion gilt. Um die Konzentrationsabnahme zu verfolgen, muss man wie im Beispiel der Esterhydrolyse dem Reaktionsgemisch in bestimmten Zeitabständen eine Probe entnehmen, die Reaktion stoppen und eine Konzentration mittels irgendeiner analytischen Methode bestimmen. Man kann aber auch die Veränderung einer konzentrationsabhängigen Eigenschaft, wie Lichtabsorption, Leitfähigkeit oder optische Drehung, im Verlauf der Zeit messen und dann z.B. die Halbwertszeit für den betreffenden Vorgang ermitteln.

Halbwertszeit.

Bei einer Reaktion **erster Ordnung** ist die Halbwertszeit (die Zeit, in der gerade die Hälfte der am Anfang vorhanden gewesenen Mengen der Ausgangsstoffe reagiert haben) von der Anfangskonzentration unabhängig:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - [A]_0 / 2} = \ln 2 = k \cdot t_{1/2} \quad \text{also} \quad t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

Für eine Reaktion **zweiter Ordnung** (mit **gleichen** Konzentrationen der Ausgangsstoffe) ist die Halbwertszeit jedoch umgekehrt proportional der Ausgangskonzentration:

$$\frac{1}{[A]_0 - [A]_0 / 2} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t_{1/2} \quad \text{oder} \quad t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0} \frac{1}{k}$$

Natürlich lassen sich durch Messung der Halbwertszeiten und den Anfangskonzentrationen auch umgekehrt die Geschwindigkeitskonstanten bestimmen.

Umkehrreaktionen.

Die Gesamtgeschwindigkeit einer Umkehrreaktion ist gleich der Differenz zwischen der Geschwindigkeit der Hin- und der Rückreaktion. Für der Zerfall von HI (Iodwasserstoff-Gleichgewicht) ist also:



$$\frac{d[I_2]}{dt} = k' \cdot [HI]^2 - k'' \cdot [H_2] \cdot [I_2]$$

Während die Lage des Gleichgewichtes – d.h. das Verhältnis der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer im Gleichgewicht – durch ΔG_r° , die Differenz zwischen den freien Enthalpien der Produkte und der Edukte, bestimmt wird, hängt die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung von der Differenz der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion ab.

Wenn der Gleichgewichtszustand erreicht ist, wird die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion Null:

$$k' \cdot [HI]^2 - k'' \cdot [H_2] \cdot [I_2] = 0$$

oder

$$\frac{k'}{k''} = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = K = e^{-\Delta G_r^0 / RT}$$

d.h. der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten gleicht dem Quotient der Gleichgewichtskonzentrationen, ist also gleich K (MWG), womit auch der Bezug zu ΔG_r^0 gegeben ist.

Diese Beziehung verknüpft die Gleichgewichtskonstante mit den Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktionen. Sie gilt – wie hier am Beispiel des HI-Zerfalls abgeleitet wurde – für **Elementarprozesse**. Für Vorgänge, die über Zwischenstufen verlaufen, kann leicht gezeigt werden, dass die Gleichgewichtskonstanten gleich den Quotienten aus den Produkten der Geschwindigkeiten der einzelnen Schritte sind.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten.

Es ist eine Tatsache, dass die Geschwindigkeit eines chemischen Vorgangs im allgemeinen mit zunehmender Temperatur stark wächst. Eine von van't Hoff aufgestellt Regel besagt, dass eine Temperaturerhöhung um 10 °C eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um das 2-fache zur Folge hat. Diese Regel hat allerdings zahlreiche Ausnahmen, ist aber trotzdem sehr nützlich.

Die Arrhenius-Gleichung.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit muss in der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zum Ausdruck kommen. Diese nimmt mit steigender Temperatur exponentiell zu. In vielen Fällen wird die folgende Beziehung angenähert erfüllt:

$$\text{Log}(k) = \log(A') - b/T$$

A' und b sind empirisch bestimmte Konstanten.

In der exponentiellen Form lautet der Zusammenhang:

$$k = A \cdot e^{-b/T} \quad (*)$$

Um diese Ergebnisse zu deuten, nahm Arrhenius (1889) an, dass nur solche Teilchen bei einem Zusammenstoß reagieren können, deren Energie einen gewissen Schwellenbetrag E_a überschreitet. In einem idealen Gas ist nach Boltzmann die Zahl n_{E_a} solcher Teilchen

$$n_{E_a} = n_{\text{tot}} \cdot e^{-E_a/RT}$$

wenn n_{tot} die Gesamtzahl der Teilchen angibt.

Die Reaktion einer bimolekularen Reaktion soll nun der Konzentration der „aktivierten“ Teilchen proportional sein; sie wächst ferner mit zunehmender Zahl der Teilchenzusammenstöße (Z), wobei die Stoßzahl selbst wiederum proportional zur Gesamtkonzentration ist. Wir haben somit

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = a \cdot n_{E_a} \cdot Z = a \cdot e^{-E_a/RT} \cdot n_{\text{tot}} \cdot Z = a \cdot e^{-E_a/RT} \cdot n_{\text{tot}} \cdot b \cdot n_{\text{tot}}$$

Die beiden Proportionalitätsfaktoren a und b lassen sich zu einem einzigen Faktor A zusammenfassen. Da n_{tot} die Gesamtkonzentration aller Teilchen ist, wird dann:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

Diese Arrheniusgleichung entspricht formal vollkommen der empirisch gefundenen Beziehung (*). Die Konstante b entspricht somit dem Faktor E_a/R ; die Energie E_a wurde von Arrhenius als **Aktivierungsenergie** bezeichnet. Je größer die Aktivierungsenergie, um so kleiner wird k , um so langsamer verläuft also die Reaktion. Nur diejenigen Teilchen, deren Energie die Aktivierungsenergie übersteigt, vermögen bei einem Zusammenstoß zu reagieren; die hauptsächliche **Wirkung einer Temperaturerhöhung** besteht also darin, dass dadurch der **Anteil der Teilchen, die genug Energie besitzen**, um bei einem Zusammenstoß eine Reaktion eingehen zu können, **stark wächst**. Logarithmiert man die Gleichung (*), so erhält man:

$$\ln(k) = \ln(A) - E_a/RT \quad \text{oder} \quad \ln(k) = -E_a/RT + \text{const}$$

(A ist tatsächlich von der Temperatur praktisch unabhängig.)

Wenn man $\ln(k)$ als Funktion von $1/T$ aufträgt, muss man somit eine Gerade erhalten, deren Neigung dem Wert $-E_a/RT$ entspricht. Auf diese Weise können die Aktivierungsenergien aus dem Experiment bestimmt werden.

Kennt man die Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion bei zwei verschiedenen Temperaturen, so lässt sich die Aktivierungsenergie auch berechnen:

$$\begin{array}{ll} \text{Es gilt:} & \text{bei } T_1: \quad \ln(k_1) = \ln(A) - E_a/RT_1 \\ \text{und} & \text{bei } T_2: \quad \ln(k_2) = \ln(A) - E_a/RT_2 \end{array}$$

$$\text{Subtraktion ergibt:} \quad \ln(k_1) - \ln(k_2) = \ln(k_1/k_2) = (E_a/RT)(1/T_2 - 1/T_1)$$

Durch Umformung erhält man:

$$E_a = [(RT_1T_2)/(T_1-T_2)] \cdot \ln(k_1/k_2) \quad \text{oder} \quad = [(2.3 \cdot RT_1T_2)/(T_1 - T_2)] \cdot \log(k_1/k_2)$$

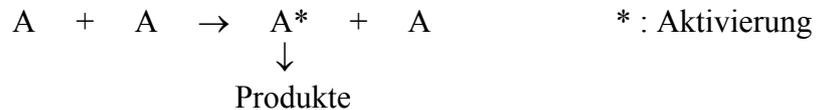
Nun ist selbstverständlich die Reaktionsgeschwindigkeit auch von der Anzahl der Zusammenstöße von aktivierten Teilchen pro Sekunde (der Stoßzahl) abhängig. Die Stoßzahl lässt sich aus der kinetischen Gastheorie berechnen; sie ist aber bei Zimmertemperatur viel höher, als den im allgemeinen beobachteten tatsächlichen Reaktionsgeschwindigkeiten entspricht. Offenbar müssen die aktivierten Teilchen nicht einfach zusammenstoßen, sondern müssen **mit der richtigen gegenseitigen Orientierung aufeinandertreffen**. Man kann dieser Tatsache dadurch Rechnung tragen, dass man den Faktor A der Gleichung – der „Präexponentielle“ Faktor – als Produkt zweier Größen darstellt: der berechneten Stoßzahl Z und einem **sterischen** Faktor P . Unbefriedigend ist allerdings, dass der sterische Faktor nicht berechnet werden kann, sondern im allgemeinen so gewählt werden muss, dass eine möglichst gute Übereinstimmung mit der experimentell festgestellten Temperaturabhängigkeit von k erreicht wird.

Eine weitere Schwäche dieser Theorie liegt darin, dass jeder Vorgang, weil er beim Zusammenstoß zweier Teilchen eintritt, zwangsläufig eine Reaktion zweiter Ordnung sein sollte; einfache Zerfallsvorgänge (wie etwa der Zerfall von N_2O_5) können deshalb durch diese Theorie nicht erklärt werden.

Lindemann (1925) vermochte diese Schwierigkeit zu beseitigen mit der Vorstellung, dass zwischen Aktivierung eines Teilchens durch Energieaufnahme infolge eines Zusammenstoßes und seinem Zerfall eine gewisse Zeit verstreiche. Man kann dabei annehmen, dass die aufgenommene Energie zunächst auf die verschiedenen Schwingungsmöglichkeiten des Teilchens verteilt wird, bis dann etwas später dabei eine bestimmte Bindung so stark gedehnt wird, dass sich die Atome trennen und ein Zerfall eintritt oder aber das aktivierte Teilchen

seine zusätzliche Energie durch einen Zusammenstoß verliert, bevor eine Bindung getrennt worden ist.

Bei relativ niedrigen Drucken (wo Teilchenzusammenstöße weniger häufig sind) wird ein aktiviertes Teilchen mit größter Wahrscheinlichkeit zerfallen, bevor es seine Energie wieder verlieren kann, und die Zerfallsreaktion geht folgendermaßen vor sich:



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann proportional $[A]^2$; die Reaktion ist zweiter Ordnung. Bei höheren Drucken kann sich aber ein Gleichgewicht einstellen, in welchem die aktivierten Moleküle ebenso rasch ihre Energie durch einen Zusammenstoß verlieren, wie sie aktiviert worden sind, und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist der Zerfall:



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann proportional der Konzentration der aktivierten Moleküle $[A^*]$ und damit proportional zu $[A]$ selbst; sie verläuft nach der ersten Ordnung. Eine solche Reaktion, die zwar durch einen bimolekularen Prozess eingeleitet wird, kann also sowohl nach der ersten wie nach der zweiten Ordnung verlaufen. Für den Zerfall von N_2O_5 wurde bei niedrigen Drucken tatsächlich ein Zeitgesetz zweiter Ordnung ermittelt.

Die von Lindemann verbesserte Stoßtheorie lässt sich streng genommen nur auf Reaktionen zwischen Gasen anwenden. Eine allgemeinere Theorie der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten stammt von **Eyring** (1935) und ist unter dem Namen **Theorie des Übergangszustandes (transition state theory)** bekannt. Sie lässt sich auch auf Reaktionen in Lösungen anwenden und ermöglicht zudem – allerdings mit einem ziemlich großen mathematischen Aufwand – die exakte Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten. Wenn zwei Teilchen zusammenstoßen, die zusammengenommen weniger Energie als die benötigte Aktivierungsenergie besitzen, werden sie einen „Komplex“ bilden, der zwar etwas aktiviert ist und in dem die Teilchen enger zusammengedrängt sind, der aber nicht zu Ende reagieren kann, weil seine Energie dazu nicht ausreicht. Ein solcher Komplex wird also wieder zerfallen und die Ausgangsteilchen zurückbilden. Wenn dies fortlaufend geschieht, kann man von einem echten Gleichgewicht zwischen Ausgangsteilchen und solchen Komplexen sprechen. Besitzen die aufeinandertreffenden Teilchen aber die nötige Aktivierungsenergie, so bildet sich der für die betreffende Elementarreaktion typisch aktivierte Komplex, in dem sich die Teilchen einander so weitgehend als überhaupt möglich genähert haben, und der den Gipfel des Energieberges des Übergangszustandes darstellt. Ein aktivierter Komplex existiert nur während extrem kurzer Zeit; er wird sich sofort unter Energieabgabe entweder in die Ausgangsteilchen zurückverwandeln oder die Produkte bilden. In einem Reaktionsgemisch werden sich nun zahllose solche Gleichgewichte nebeneinander einstellen; wesentlich für die Behandlung der Reaktionsgeschwindigkeit ist aber das Ergebnis, dass auch der aktivierte Komplex in einem echten Gleichgewicht mit den Ausgangsteilchen steht.

Die Konzentration der aktivierten Komplexe wird durch die betreffende Gleichgewichtskonstante K^\ddagger bestimmt. Für den Fall einer einfachen bimolekularen Reaktion ($A + B \rightarrow C$) gilt:

$$\frac{[AB^*]}{[A] \cdot [B]} = K^\ddagger$$

Ein entscheidendes Ergebnis der transition State theory (das durch die Anwendung der statistischen Mechanik auf das Problem des aktivierten Komplexes begründet werden kann) ist, dass alle aktivierten Komplexe - sofern sie die nötige Aktivierungsenergie wirklich besitzen - sich mit der **gleichen Geschwindigkeit** in die Produkte umwandeln. Diese Geschwindigkeit muss der Konzentration der aktivierten Komplexe proportional sein.

$$\frac{d[c]}{dt} = \frac{k \cdot T}{h} \cdot [AB^*] = \frac{k \cdot T}{h} \cdot K^\ddagger [A][B] = k_1 \cdot [A][B]$$

Der Betrag der Gleichgewichtskonstanten wird aber durch die Differenz der freien Enthalpie zwischen Ausgangsteilchen und aktiviertem Komplex gegeben:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \cdot \ln K^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$$

somit wird

$$k_1 = \frac{k \cdot T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} = \frac{k \cdot T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger / RT}$$

Ein Vergleich mit der Arrheniusgleichung führt zu einer Deutung des präexponentiellen Faktors A:

$$A = \frac{k \cdot T}{h} \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R}$$

Um exakte Werte für A zu erhalten, müssen deshalb die Aktivierungsentropien bekannt sein. Für einfachere Fälle kann man diese mittels der statistischen Mechanik berechnen.

Insgesamt wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die freie Aktivierungsenthalpie, ΔG^\ddagger bestimmt.

Bei einer bestimmten Temperatur verläuft eine Reaktion um so rascher, je negativer die Aktivierungsenthalpie und je positiver die Aktivierungsentropie ist.

Ein Vorgang wird also durch eine stark negative Aktivierungsentropie ebenso verlangsamt, wie durch eine hohe Aktivierungsenthalpie. Mit anderen Worten, es genügt nicht, dass die reagierenden Teilchen die nötige Aktivierungsenthalpie besitzen, sondern sie müssen zusätzlich eine **günstige Orientierung** zueinander haben.

Wenn sich zwei Teilchen einander nähern und miteinander reagieren, verändert sich die **potentielle Energie** des Systems. Diese hängt vom Abstand der reagierenden Teilchen und von den Atomabständen (Bindungslängen), die als Folge der Molekülschwingungen nicht genau konstant sind, ab. Für einfache Reaktionen von Typus



erhält man für die potentielle Energie des Gesamtsystems Bilder von der Art der Abbildungen, letztere, wenn man annimmt, dass die Reaktion entlang der Reaktionskoordinate beschrieben wird.

Somit: Topologische Karte (Höhenkurven des Potentials) und eine räumliche Darstellung. Auf dieser Karte sind auf der einen Koordinatenachse die Abstände $X \cdots YZ$ (d_1) auf der anderen Koordinatenachse die Abstände $XY \cdots Z$ (d_2) aufgetragen; die potentielle Energie bildet die dritte Koordinate. In den beiden Punkten A und D - die den Zuständen tiefster potentieller Energie der beiden Moleküle entsprechen - befinden sich Minima der potentiellen Energie. Ein Querschnitt F.....G liefert das bekannte Bild für die Energie eines zweiatomigen

Moleküls als Funktion des Kernabstandes. Der Übergangszustand $X \cdots Y \cdots Z$ entspricht dem Punkt C; er stellt eine Art „Passübergang“ (Sattelpunkt) zwischen A und D dar. Die gestrichelte Linie $A \cdots C \cdots D$ gibt die Reaktionskoordinate entlang des Weges der minimalen Energien („von Tal zu Tal über den Pass“).

Die Topographie der Energieoberfläche lässt sich für solche einfachen Fälle leicht berechnen. Bei auch nur wenig komplizierteren Reaktionen, wo die Moleküle mehratomig sind, werden die entsprechenden Darstellungen jedoch sehr viel schwieriger darzustellen, da dann für jedes reagierende Teilchen sämtliche Schwingungsmöglichkeiten (von denen seine potentielle Energie ja abhängt) zu berücksichtigen wären. Man spricht hier von einer **Energiehyperfläche**, und die Dimension des Raumes in dem der Reaktionsweg dargestellt werden soll, ist die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade $(3N - 6) + 1$ (Energie). Also $3N - 5$ (wobei N die Zahl der vorhandenen Atome bei den Teilchen darstellt). Manchmal kann man sich jedoch die (wenigen) Schwingungen herausuchen, die den möglichen Reaktionsweg darstellen, und so in einem vereinfachten Diagramm zum qualitativen Verständnis des energetischen Verlaufes einer Reaktion kommen, insbesondere dann, wenn man den Verlauf der potentiellen Energie entlang des Reaktionsweges darstellt. Die Passhöhe stellt dann die Aktivierungsenergie eines einzelnen Teilchens dar.

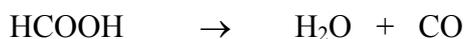
Katalyse.

Manche Reaktionen können dadurch beschleunigt werden, dass man den Ausgangsstoffen weitere Substanzen beifügt, die zwar am Vorgang teilnehmen, am Ende aber wieder unverändert vorhanden sind. Solche Stoffe wirken als **Katalysatoren**; die Erscheinung, dass bestimmte Substanzen scheinbar durch ihre bloße Anwesenheit die Geschwindigkeit von Vorgängen beeinflussen, heißt **Katalyse**.

Die Wirkungsweise eines Katalysators besteht darin, dass er mit einem der Ausgangsstoffe eine **reaktionsfähige Zwischenverbindung** bildet, die mit einem Reaktionspartner so weiter reagiert, dass der Katalysator im Laufe der Reaktion wieder freigesetzt wird. Die Reaktion folgt also beim Vorhandensein eines Katalysators einem anderen Mechanismus (einem anderen molekularen Ablauf), dessen freien Aktivierungsenthalpie geringer ist als die des direkten Verlaufes. **Katalysatoren setzen also die benötigte freie Aktivierungsenthalpie herab.**

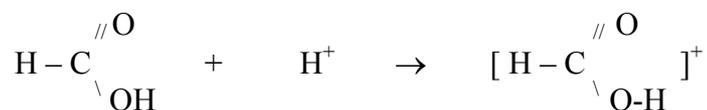
Ein gut untersuchtes Beispiel einer Katalyse ist die Wirkung einer starken Säure auf den Zerfall von Ameisensäure.

Ameisensäure (HCOOH) kann nach folgender Gleichung zerfallen:



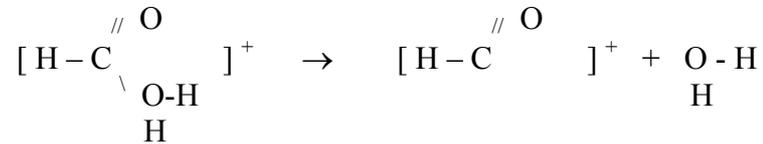
Dabei muss aber das an C gebundene H-Atom zum O-Atom wandern, was eine ziemlich hohe freie Aktivierungsenthalpie (in der Größenordnung von 200 kJ/mol) erfordert. Bei Zimmertemperatur zerfällt deshalb Ameisensäure **nicht**. Tropft man aber Schwefelsäure oder eine andere starke Säure in verdünnte Ameisensäure, so entwickelt sich rasch CO. Weil es das gemeinsame Merkmal der Säuren ist, H^+ -Ionen (Protonen) abspalten zu können, muss die H^+ -Konzentration eine Bedeutung für den Reaktionsverlauf haben, weil aber auch sorgfältige Untersuchungen gezeigt haben, dass die H^+ -Konzentration während des Zerfalls der Ameisensäure unverändert bleibt, dass also die H^+ -Ionen nicht verbraucht werden, müssen diese offensichtlich als Katalysator wirken.

Dies geschieht dadurch, dass zunächst ein H^+ -Ion von einem HCOOH -Molekül gebunden wird:



H

Durch die Wirkung dieser H^+ -Ionen wird aber die C-O-Bindung noch stärker polar, so dass sie jetzt unter verhältnismäßig geringerem Energieaufwand getrennt werden kann (wobei das bindende Elektronenpaar dem O-Atom verbleibt) und ein H_2O somit frei wird:



Das gleichzeitig entstehende HCO^+ -Teilchen spaltet ein H^+ -Ion ab und wird damit zu einem CO-Molekül. Der Katalysator ist wieder frei geworden.

Bei Gegenwart des Katalysators läuft also die Reaktion nach einem anderen Mechanismus ab: Die Wanderung des H-Atoms von C- zum O-Atom findet mit Katalysator gar nicht statt. Jeder Schritt der katalysierten Reaktion besitzt seine eigene freie Aktivierungsenthalpie. Das Energiediagramm der Gesamtreaktion setzt sich aus den Diagrammen der Einzelschritte zusammen; die Gesamtaktivierungsenthalpie ist jedoch viel geringer als für die nicht katalysierte Reaktion (etwa 80 kJ/mol verglichen mit etwa 200 kJ/mol) und die Zerfallsgeschwindigkeit entsprechend höher:

$$k_1(\text{nicht kat.}) \approx e^{-200/RT} = 1 \times 10^{-36}; \quad k_1(\text{kat.}) \approx e^{-80/RT} = 4 \times 10^{-15}$$

der Vorfaktor $(kT/h) = 6.2 \times 10^{35}$.

Die katalytische Zersetzung der Ameisensäure ist ein Beispiel einer **homogenen Katalyse**: Der Katalysator und die reagierenden Substanzen bilden **eine einzige Phase**.

In sehr vielen Fällen ist die katalytische Wirksamkeit aber auf der Oberfläche des (festen) Katalysators beschränkt (**heterogene Katalyse**). Dabei muss mindestens ein Reaktionspartner an die Katalysatoroberfläche **adsorbiert** werden. Aus diesem Grund ist das Studium der Adsorptionserscheinungen (das wir schon hinter uns gebracht haben) sehr wichtig für das Verständnis der katalytischen Wirksamkeit heterogener Katalysatoren.

Ein Beispiel einer heterogenen Katalyse ist die durch ein angewärmtes Platinblech ausgelöste Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff, die dann explosionsartig eintritt. An der Oberfläche des Metalls werden H_2 -Moleküle adsorbiert, wobei die H-H-Bindungen so stark gelockert werden, dass beim Zusammenstoß mit einem O_2 -Molekül eine Reaktion eintritt. Sehr wichtige Beispiele heterogener Katalyse sind auch die **enzymatisch beeinflussten Reaktionen im Stoffwechsel** lebender Organismen; auch hier spielen sich die Umsetzungen an der Oberfläche der Katalysatoren (der Enzyme) ab.

Mechanismen chemischer Reaktionen.

Unter dem **Mechanismus** einer Reaktion versteht man die **vollständige Beschreibung des molekularen Ablaufs**, d.h. der Art und Weise, in der die reagierenden Teilchen in die Produkte verwandelt werden. Die Kenntnis des Mechanismus einer Reaktion kann für ihre praktische Durchführung, z.B. für die Wahl geeigneter Bedingungen, von ganz entscheidender Bedeutung sein, und es ist verständlich, dass die Untersuchung von Reaktionsmechanismen anorganischer und organischer Reaktionen heute zu den aktuellen Forschungsgebieten gehört. Zu den wichtigsten experimentellen Methoden gehören kinetische Untersuchungen (die Reaktionsordnung stimmt mit der Molekularität des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes überein), stereochemische Untersuchungen, die Verwendung radioaktiver oder schwerer Isotope usw.

Die Variation der bei einer bestimmten Reaktion herrschenden Bedingungen und die Identifikation der dabei jeweils entstehenden Produkte ermöglicht unter Umständen einen Entscheid darüber, welche Bindungen bei einer Reaktion gelöst bzw. gebildet werden. Auch „kinetische Isotopeneffekte“ (d.h. die Feststellung, dass sich die Geschwindigkeit einer Reaktion verändert, wenn man bestimmte Atome durch ihre schweren Atome ersetzt) vermögen Hinweise auf die bei der betreffenden Reaktion getrennten Bindungen zu geben. Durch Markierung bestimmter Atome als radioaktive oder schwere Isotope können reaktive Gruppen eines Teilchens oder Zwischenstoffe einer Reaktion erkannt werden; häufig können (instabile) Zwischenstoffe auch durch spektroskopische Methoden nachgewiesen werden. Ganz spezielle Methoden werden schließlich für die Untersuchung des Ablaufes sehr schneller Reaktionen benötigt, wobei Puls-Laser spektroskopische Methoden im Pico- oder Femtosekunden-Bereich in den letzten Jahren sehr stark zugenommen haben. In allen Fällen können Reaktionsmechanismen jedoch nur **indirekt** aus den experimentellen Daten ermittelt werden, da es nicht möglich ist, die reagierenden Teilchen während der Reaktion direkt zu verfolgen. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass auch heute noch bei sehr zahlreichen Reaktionen keine Klarheit über den Reaktionsverlauf besteht, sei es, dass die Beobachtungsergebnisse mit mehreren, verschiedenen Mechanismen zu vereinbaren sind, zwischen denen keine eindeutige Entscheidung gefällt werden kann, oder sei es, dass die betreffenden Reaktionen besonders schwierig experimentell zu untersuchen sind. Je nach der Art und Weise der Bindungstrennung bzw. –Neubildung bzw. der Art der Zwischenstoffe hat man zu unterscheiden zwischen **ionischen (polaren) Reaktionen und Radikalreaktionen**. Im ersteren Fall werden Bindungen **heterolytisch** getrennt, d.h. das vorher zwei Atomen gemeinsame Elektronenpaar verbleibt dem stärker elektronegativen Atom, bzw. der eine Reaktionspartner stellt für eine Bindung ein ganzes Elektronenpaar zur Verfügung:



Ein Teilchen, das wie hier das $:B^-$ Ion einen positiv geladenen (oder positiv polarisierten) Partner sucht und für die Bindung ein Elektronenpaar zur Verfügung stellen kann, wird als **nucleophil** bezeichnet. Das A^+ -Ion in obigem Beispiel hingegen lagert sich an ein Elektronenpaar eines anderen Teilchens an; es verhält sich **elektrophil**.

Die als Folge einer solchen Bindungstrennung entstehenden Ionen sind häufig nicht sehr stabil und reagieren weiter; sie besitzen also den Charakter von Zwischenstoffen, und die betreffende Reaktion verläuft über mehrere Schritte, stellt also eine Folge mehrerer Elementarprozesse dar.

Es ist jedoch auch möglich, dass polare Reaktionen in einem einzigen Schritt verlaufen. Im Übergangszustand sind dann die alten Bindungen noch nicht ganz gelöst und die neuen Bindungen noch nicht fertig ausgebildet; die Bindungstrennung ist wiederum eine Heterolyse. Ionische Reaktionen treten auf, wenn die reagierenden Bindungen mehr oder weniger stark polarisiert sind. Besonders häufig werden solche Reaktionen in Lösungen oder an Oberflächen polarer Festkörper beobachtet; Lösungsmittel vermögen unter Umständen den aktivierten Komplex zu stabilisieren (Solvationseffekt), so dass dadurch die freie Aktivierungsenthalpie erniedrigt wird und die Reaktion rascher ablaufen kann.

Bei Radikalreaktionen werden hingegen Bindungen **homolytisch** getrennt, d.h. es verbleibt jedem der beiden Atome ein einzelnes Elektron aus dem Bindungspaar. Als Zwischenstoffe treten dann **Radikale** auf – Teilchen mit einzelnen, ungepaarten Elektronen:

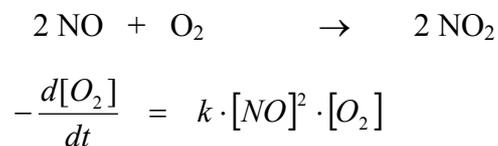


Radikalreaktionen treten oft dann ein, wenn die reagierenden Bindungen wenig oder gar nicht polar sind. Insbesondere sind viele im Gaszustand verlaufende Vorgänge Radikalreaktionen, weil als Folge von Zusammenstößen aktivierter Gasteilchen meist Radikale entstehen. Beispiele dafür bilden viele Verbrennungen kovalenter Bindungen (Wasserstoff, Methan, usw.). Manche Radikalreaktionen können durch Licht oder durch Substanzen, die wie z.B. gewisse Peroxide leicht in Radikale zerfallen, ausgelöst werden. Auch Sauerstoff-Moleküle (O_2 ist ein Diradikal) können gewisse Radikalreaktionen auslösen.

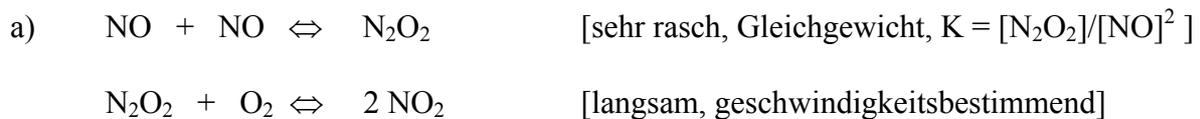
Beispiele einfacher Reaktionsmechanismen.

Die Diskussion des Ablaufes einiger ausgewählter, einfacher Reaktionen, soll die hier formulierten Aussagen etwas verdeutlichen:

1. Als erstes Beispiel betrachten wir die Oxidation von NO zu NO_2 , die trotz relativ geringer Triebkraft sehr rasch verläuft. Die Reaktion ist zweiter Ordnung bezüglich NO und erster Ordnung bezüglich Sauerstoff:



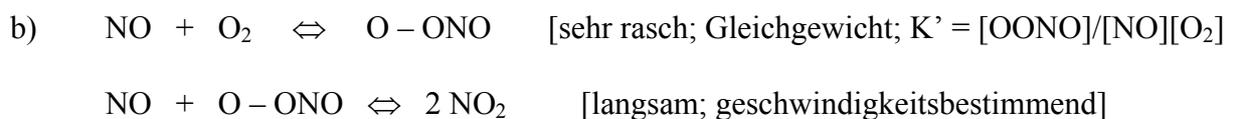
Mit diesem Zeitgesetz können zwei verschiedene Mechanismen (Reaktionswege) vorgeschlagen werden:



Die Reaktionsgeschwindigkeit wäre danach:

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k \cdot [\text{N}_2\text{O}_2] \cdot [\text{O}_2] = k \cdot K \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

oder



Hier wäre die Reaktionsgeschwindigkeit:

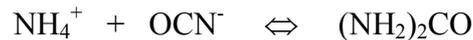
$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k' \cdot [\text{O}-\text{ONO}] \cdot [\text{NO}] = k' \cdot K' \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

In beiden Fällen hätte der aktivierte Komplex des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes die Zusammensetzung N_2O_4 . Ein Entscheid zwischen den beiden Möglichkeiten ist auf Grund der Kinetik allein nicht möglich. Hingegen gelang es, im Reaktionsgemisch das Peroxid NO_3 spektroskopisch nachzuweisen, wodurch bewiesen werden konnte, dass der Mechanismus b) tatsächlich auftritt. Ob daneben der Ablauf a) auch eine gewisse Bedeutung hat, kann hingegen nicht entschieden werden.

Diese Reaktion ist in einer anderen Hinsicht von besonderem Interesse: Bei ihr **nimmt die Gesamtgeschwindigkeit mit wachsender Temperatur ab**. Dies erklärt sich dadurch, dass K' (die Gleichgewichtskonstante des vorgelagerten Gleichgewichtes) mit wachsender Temperatur kleiner wird (das Gleichgewicht verschiebt sich mit wachsender Temperatur nach

links), so dass die Konzentration von NO_3 entsprechend sinkt. Die Geschwindigkeit des langsameren zweiten Reaktionsschrittes wächst zwar mit zunehmender Temperatur (wie bei jeder Elementarreaktion), jedoch nicht genügend, um die Abnahme von $[\text{NO}_3]$ wettzumachen, so dass die Gesamtgeschwindigkeit mit wachsender Temperatur tatsächlich fällt.

2. Die Umwandlung von Ammoniumcyanat (NH_4OCN) in Harnstoff war von großer historischer Bedeutung, wurde doch auf diese Weise der erste organische Stoff aus einer anorganischen Substanz hergestellt (Wöhler, 1828).
Die Reaktionsgleichung für diese Reaktion lautet:

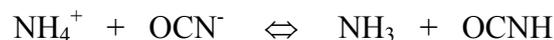


Es handelt sich dabei insgesamt um eine Reaktion zweiter Ordnung:

$$\frac{d[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]}{dt} = k \cdot [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OCN}^-]$$

Es wäre also denkbar, dass sich beim Zusammenstoß eines NH_4^+ -Ions mit einem OCN^- Ion ein Molekül Harnstoff bildet. Die Struktur des Harnstoffmoleküls macht dies allerdings sehr unwahrscheinlich; es wäre eher möglich, dass der Harnstoff aus einem Molekül Ammoniak NH_3 und einem Molekül Isocyansäure (HNCO) entsteht:

In der Tat stehen die NH_4^+ -Ionen mit den OCN^- Ionen in einem Säure/Base-Gleichgewicht:



Da sich dieses Gleichgewicht sehr rasch einstellt, ist die Bildung von Harnstoff aus Ammoniak und Isocyansäure geschwindigkeitsbestimmend, so dass die Reaktion als Ganzes einem Zeitgesetz zweiter Ordnung folgt.

3. Für die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Iodid in saurer Lösung:



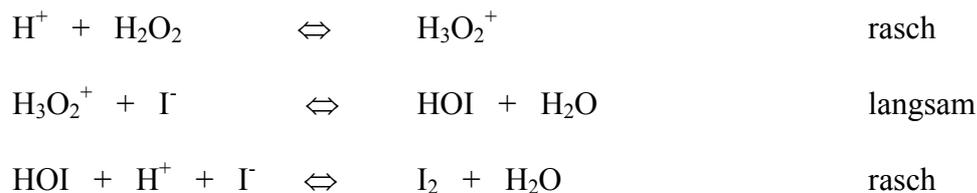
findet man experimentell folgendes Zeitgesetz:

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{I}^-]$$

Am gleichgewichtsbestimmenden Schritt der Reaktion sind somit die drei Teilchenarten H^+ , I^- und H_2O_2 gleichmäßig beteiligt. Eine trimolekulare Reaktion ist aber höchst unwahrscheinlich, weil dann je ein Teilchen der unterschiedlichen Reaktionspartner gleichzeitig zusammenstoßen müssten. Um zu entscheiden, was wirklich geschieht, müssen Überlegungen betreffs der Eigenschaften der Ausgangsstoffe und der Struktur der möglichen Zwischenprodukte herangezogen werden. Chemische Intuition und Erfahrung sind deshalb zur Formulierung von Reaktionsmechanismen in besonders hohem Maß notwendig. Als möglicher Zwischenstoff käme z.B. die zwar bekannte, jedoch nicht besonders stabile Verbindung HOI in Frage. Unter der Voraussetzung, dass H_2O_2 zuerst ein H^+ -Ion addiert (H_2O_2 ist tatsächlich eine Brönsted-Base), könnte man den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt folgendermaßen formulieren:

Der Zwischenstoff müsste dann rasch in I₂ und H₂O übergehen können. In der Tat kann man aus neutralen oder schwach alkalischen Lösungen, die I⁻ Ionen und HOI nebeneinander enthalten, durch ansäuern eine sofortige Ausscheidung von Iod erhalten

Die Gesamtreaktion von H₂O₂ mit Iodid entspricht also wahrscheinlich nachstehender Reaktionsfolge:



Gleichgewicht:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}_2^+]}{[\text{H}^+]\cdot[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

Das Zeitgesetz für den langsamen (geschwindigkeitsbestimmenden) Schritt lautet:

$$\frac{d[\text{HOI}]}{dt} = k \cdot [\text{H}_3\text{O}_2^+] \cdot [\text{I}^-] = k \cdot K \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{I}^-]$$

4. Ein sowohl bei anorganischen wie organischen Verbindungen häufiger Reaktionstyp ist die **Substitution**, d.h. der Ersatz eines Atoms oder einer Atomgruppe durch ein anderes Atom bzw. eine andere Atomgruppe. Dazu gehören beispielsweise die zur Bildung von Metallkomplexen in wässriger Lösung vielfach verwendeten **Verdrängungsreaktionen**, wie z.B.



Hier wirkt das NH₃-Molekül substituierend; es stellt dabei für die neuen Bindungen beide Elektronen zur Verfügung und wirkt als Nucleophil. Man bezeichnet deshalb solche Reaktionen als **nucleophilen Substitutionen (S_N-Reaktionen)**. Substitutionsreaktionen an Metallkomplexen gehen gewöhnlich stufenweise vor sich, und es lassen sich durch genaue Untersuchungen die verschiedenen Gleichgewichtskonstanten einzeln bestimmen.

Nucleophile Substitutionen an Metallkomplexen können auf zwei Arten vor sich gehen. In einem Fall trennt sich im ersten Reaktionsschritt ein Ligand ab und es entsteht (bei einem oktaedrisch koordinierten Komplex) ein Komplex mit nur 5 Liganden. Dieser addiert dann im zweiten Reaktionsschritt den neuen Liganden, das Nucleophil.

Im anderen Fall wird der neue Ligand zuerst gebunden; es bildet sich (wiederum bei einem oktaedrisch koordinierten Komplex) ein Komplex mit insgesamt 7 Liganden, der dann im anschließenden zweiten Reaktionsschritt einen Liganden abspaltet.

Schema:

In beiden Fällen verläuft der **erste** Reaktionsschritt **langsamer**; er bestimmt also die Gesamtgeschwindigkeit.

Wird im ersten Schritt eine Bindung gelöst (Reaktionstyp a)), so hängt die Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration der Ausgangskomplexe ab (der Zerfall kann beim Zusammenstoß mit irgendeinem Teilchen stattfinden); die Reaktion verläuft nach einem Zeitgesetz **erster Ordnung** und wird deshalb als **S_N1-Reaktion** bezeichnet.

Zur Bildung eines z.B. siebenfach koordinierten Komplexes (Reaktionstyp b)) ist aber ein Zusammenstoß des ursprünglichen Komplexes mit dem Nucleophil nötig; die Reaktion ist bimolekular und **zweiter Ordnung, S_N2-Reaktion**.

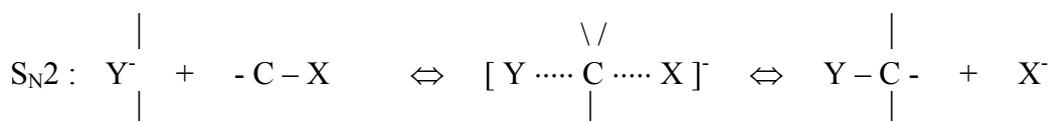
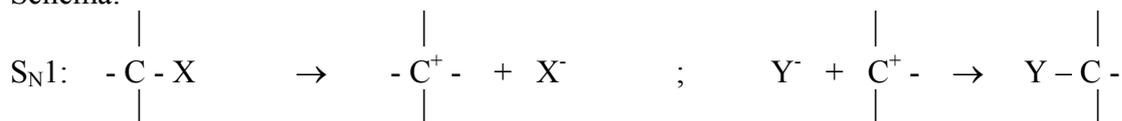
Die kinetische Untersuchung von Substitution an oktaedrischen Komplexen hat gezeigt, dass in den weitaus meisten Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit von der Art des substituierenden Teilchens unabhängig ist. Die Bestimmung der Reaktionsordnung ist nicht ganz einfach; eine Reihe von experimentellen Befunden weist jedoch darauf hin, dass Substitutionsreaktionen an hydratisierten Metallionen oder an entsprechenden Amminokomplexen oktaedrisch koordinierter Metallionen nach dem S_N1-Typ erfolgen. Der Austausch eines Cl⁻ Ions gegen ein H₂O-Molekül verläuft z.B. beim trans-[Co(NH₃)₄Cl₂]⁺-Komplex rund 10³ mal schneller als beim [Co(NH₃)₅Cl]²⁺-Komplex.

Die höhere Ladung des zweiten Komplexes verstärkt zweifellos die Bindung zwischen Zentralatom und Liganden und wird zudem neu eintretende Liganden anziehen, eine Verdrängung (nach S_N2) somit begünstigen. Die Tatsache, dass trotzdem die Substitutionsgeschwindigkeit am Dichloro-Komplex viel größer ist, weist darauf hin, dass die Substitution nach dem S_N1-Typ erfolgt und dass die Bindungstrennung die Gesamtgeschwindigkeit bestimmt.

Substitutionen an vierfach koordinierten planaren Komplexen scheinen hingegen meistens nach dem S_N2-Typ abzulaufen, da die ebene Anordnung der Liganden eine relativ leichte Bildung des fünffach koordinierten Zwischenstoffes (bzw. Übergangszustandes) ermöglicht. Kinetische Untersuchungen von Substitutionen an Pt-Komplexen bestätigen tatsächlich das Vorliegen eines S_N2-Mechanismus. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hier – im Gegensatz zu den S_N1-Substitutionen – auch von der Nucleophilie des verdrängenden Liganden abhängig.

Auch nucleophile Substitutionen an **gesättigten C-Atomen**, wie sie bei organischen Verbindungen häufig sind, können entweder als S_N1- oder als S_N2-Reaktionen ablaufen. Im ersteren Fall trennt sich im geschwindigkeitsbestimmenden ersten Reaktionsschritt die C – X-Bindung, und es bildet sich ein sogenanntes **Carbenium-Ion** mit positiv geladenem C-Atom. Im zweiten Reaktionsschritt wird dann das Nucleophil durch das Carbeniumion gebunden. Im Gegensatz zu S_N2-Reaktionen bei Komplexen verläuft die S_N2-Reaktionen an gesättigten C-Atome in einem einzigen Reaktionsschritt (denn ein fünffach koordinierter Zwischenstoff kann nicht gebildet werden): Abtrennung der „Abgangsgruppe“ X und Knüpfung der neuen Bindung C – Y erfolgen synchron, wobei am C-Atom Konfigurationsumkehr eintritt („Regenschirm-Mechanismus“).

Schema:



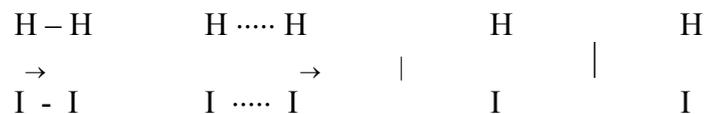
Die beiden Reaktionstypen unterscheiden sich nicht nur in ihrer Kinetik, sondern auch im sterischen Verlauf. Findet die Substitution an einem Chiralitätszentrum statt, d.h. an einem C-Atom, das mit vier verschiedenen Substituenten verbunden ist (die Verbindung ist dann chiral

und demzufolge optisch aktiv), so erhält man im Fall einer S_N2-Reaktion ein ebenfalls optisch aktives Produkt von entgegengesetzter Konfiguration. Das bei einer S_N1-Reaktion als Zwischenstoff gebildete Carbeniumion ist aber eben gebaut und kann vom Nucleophil mit prinzipiell der gleichen Wahrscheinlichkeit von beiden Seiten her angegriffen werden, so dass das Produkt ein **Racemat**, d.h. ein Gemisch der beiden optischen Isomere von entgegengesetzter Konfiguration bildet. Da jedoch die eine Seite des Carbeniumions meist durch das abgetrennte Ion X⁻ gegenüber einem Angriff des Nucleophils abgeschirmt wird, erfolgt die Racemisierung nicht vollständig, und das Produkt mit entgegengesetzter Konfiguration überwiegt.

5. Additionsreaktionen von Alkenen.

Unter Aufbrechung einer Doppelbindung können Alkene Verbindungen über einen π-Komplex z.B. mit einem Proton addieren. Ein π-Komplex zwischen einem Alken und einem Proton, das z.B. aus Chlorwasserstoff (HCl) stammt, ordnet sich leicht so um, dass das Proton kovalent an eines der beiden C-Atome gebunden wird und das andere C-Atom die Elektronenlücke und somit die positive Ladung trägt (Carbeniumion). Das protonierte Alken ist nun seinerseits elektrophil und lagert sich an ein Elektronenpaar des Chlorid-Ions an. Es entsteht ein stabiles Additionsprodukt.

6. Als letztes Beispiel einfacher Reaktionsmechanismen betrachten wir die Bildung der Halogen-Wasserstoff-Verbindungen. Die HI-Synthese folgt dem Zeitgesetz zweiter Ordnung, und man nahm darum seit der klassisch gewordenen Untersuchung von **Bodenstein** (1900 – 1910) an, dass sie nach folgendem Schema verläuft:



Nach neueren Ergebnissen (Sullivan, 1967) ist die Reaktion jedoch in Wirklichkeit **trimolekular**. Führt man sie nämlich bei relativ tiefen Temperaturen aus (so dass die nötige Aktivierungsenergie nicht durch die kinetische Energie der Moleküle aufgebracht werden kann), so gelingt es, sie durch Bestrahlen mit Licht auszulösen, wenn dieses dieselbe Wellenlänge hat (578 nm), wie sie zur Spaltung der I₂-Moleküle erforderlich ist. Der eigentliche H – I-Bildung ist also ein zweites Gleichgewicht vorgelagert:



Da die Konzentration der I-Atome durch das Massenwirkungsgesetz gegeben wird

$$[\text{I}]^2 = K \cdot [\text{I}_2],$$

läßt sich der trimolekularen Ablauf vom bimolekularen Mechanismus kinetisch nicht unterscheiden:

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = k \cdot [\text{I}]^2 \cdot [\text{H}_2] = k \cdot K \cdot [\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2] = k' \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$$

Das Zeitgesetz ist dasselbe, wie es dem bimolekularen Ablauf entspricht oder entsprechen würde.

Ganz anders geht die Bildung von HBr oder HCl vor sich.

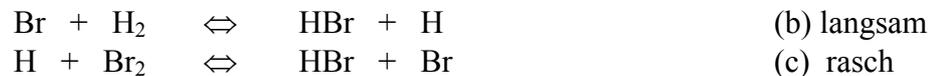
Für die HBr-Synthese fand Bodenstein experimentell das recht komplizierte Zeitgesetz:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k' \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2}}{k'' + [\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

Von besonderem Interesse ist das Auftreten eines gebrochenen Exponenten $[\text{Br}_2]^{1/2}$. Die Untersuchung der HBr- und HCl-Synthese lehrt, dass beide Reaktionen durch Licht ausgelöst werden können; es ist deshalb wahrscheinlich, dass sie – wie die HI-Synthese bei Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge – durch den lichtinduzierten Zerfall der Halogenmoleküle in Atome (Radikale !) gestartet werden; die Atome stehen dann im Gleichgewicht mit Halogenmolekülen:



Als weitere Schritt müssen folgende Reaktionen angenommen werden:



Der Schritt (c) verläuft wegen der relativ kleinen Bildungsenthalpie des Br_2 -Moleküls rascher als der Schritt (b). Die Gesamtreaktion läuft also **kettenartig** ab, indem immer wieder neue Atome durch entsprechende Zusammenstöße entstehen. Geschwindigkeitbestimmend ist der Schritt (b):

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k' \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}]$$

Als Folge des Gleichgewichtes (a), ist

$$\frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]} = K \quad \text{oder} \quad [\text{Br}] = \sqrt{K \cdot [\text{Br}_2]}$$

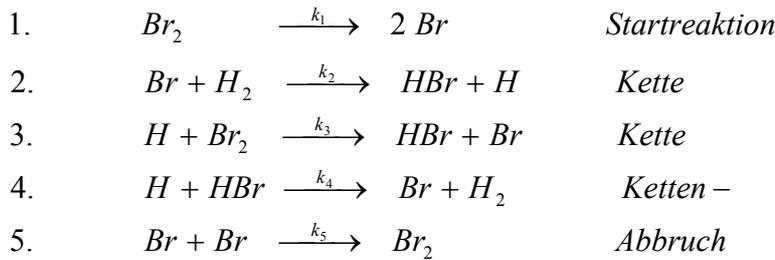
so dass die Gesamtgeschwindigkeit

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k' \cdot K^{1/2} \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{Br}_2]^{1/2} \quad \text{wird.}$$

Das Auftreten des Ausdruckes $[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]$ im Nenner des Zeitgesetzes erklärt sich dadurch, dass neben der eigentlichen Reaktionskette (b und c) auch Vorgänge wie z.B. $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$ vor sich gehen.

Die HBr- und HCl-Synthesen bilden damit Beispiele von sogenannten Kettenreaktionen. Sie werden durch die Bildung von Radikalen ausgelöst; laufen im Reaktionsgemisch gleichzeitig zahlreiche Reaktionsketten nebeneinander, so kann die freiwerdende Energie besonders im Fall der HCl-Bildung einen explosionsartigen Verlauf zur Folge haben: **Chlorknallgas-Reaktion**. Als Kettenabbruchreaktionen kommen die Vereinigung von H-Atomen zu H_2 -Molekülen oder von Br- (bzw. von Cl-) Atomen zu Br_2 - (Cl_2) Molekülen in Frage.

Wenn wir also außer der Startreaktion und die Kettenreaktionen der HBr-Synthese auch die Kettenabbruchreaktionen betrachten, kommen wir zu den folgenden Reaktionsschritte bei der HBr-Synthese:



Die Zeitgesetze lauten:

$$\begin{aligned} \frac{d[Br_2]}{dt} &= -k_1 \cdot [Br_2] - k_3 \cdot [Br_2] \cdot [H] + k_5 \cdot [Br]^2 && \text{Änderung der } [Br_2] \\ \frac{d[H_2]}{dt} &= -k_2 \cdot [H_2] \cdot [Br] + k_4 \cdot [H] \cdot [HBr] && \text{Änderung der } [H_2] \\ \frac{d[HBr]}{dt} &= k_2 \cdot [Br] \cdot [H_2] + k_3 \cdot [H] \cdot [Br_2] - k_4 \cdot [H] \cdot [HBr] && \text{Änderung der } [HBr] \\ \frac{d[Br]}{dt} &= 2 \cdot k_1 \cdot [Br_2] - k_2 \cdot [Br] \cdot [H_2] + k_3 \cdot [H] \cdot [Br_2] + k_4 \cdot [H] \cdot [HBr] - 2k_5 [Br]^2 \\ \frac{d[H]}{dt} &= k_2 \cdot [Br] \cdot [H_2] - k_3 \cdot [H] \cdot [Br_2] - k_4 \cdot [H] \cdot [HBr] && \text{Änderung der } [H] \end{aligned}$$

Wir erwarten, wie vorhin auch, ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht zwischen den Reaktionen 1. und 5.:

$$[Br] = \sqrt{K \cdot [Br_2]}$$

Weil atomarer Wasserstoff sehr kurzlebig ist, erwarten wir, dass die Konzentration sich mit der Zeit nicht ändert:

$$\frac{d[H]}{dt} = 0$$

Man spricht von einem **stationären System**:

Mit dieser Näherung lässt sich das Gleichungssystem lösen:

$$\begin{aligned} \frac{d[H]}{dt} &= k_2 \cdot [Br] \cdot [H_2] - k_3 \cdot [H] \cdot [Br_2] - k_4 \cdot [H] \cdot [HBr] \\ \rightarrow [H] &= \frac{k_2 \cdot [Br] \cdot [H_2]}{k_3 \cdot [Br_2] + k_4 \cdot [HBr]} = \frac{k_2 \cdot \sqrt{K \cdot [Br_2]} [H_2]}{k_3 \cdot [Br_2] + k_4 \cdot [HBr]} \end{aligned}$$

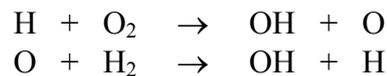
somit erhält man schließlich für das HBr-Zeitgesetz:

$$\begin{aligned} \frac{d[HBr]}{dt} &= k_2 \cdot \sqrt{K \cdot [Br_2]} \cdot [H_2] + k_3 \cdot \frac{k_2 \cdot \sqrt{K \cdot [Br_2]} \cdot [H_2]}{k_3 \cdot [Br_2] + k_4 \cdot [HBr]} [Br_2] - k_4 \cdot \frac{k_2 \cdot \sqrt{K \cdot [Br_2]} [HBr] \cdot [H_2]}{k_3 \cdot [Br_2] + k_4 \cdot [HBr]} \\ &= k_2 \cdot \sqrt{K \cdot [Br_2]} \cdot [H_2] \cdot \frac{(k_3 \cdot [Br_2] + k_4 \cdot [HBr]) + k_3 \cdot [H_2] \cdot [Br_2] - k_4 \cdot [HBr] \cdot [H_2]}{k_3 \cdot [Br_2] + k_4 \cdot [HBr]} \\ &= k_2 \cdot \sqrt{K \cdot [Br_2]} \cdot [H_2] \frac{2 \cdot k_3 \cdot [Br_2]}{k_3 \cdot [Br_2] + k_4 \cdot [HBr]} = 2 \cdot k_2 \cdot \sqrt{K \cdot [Br_2]} \cdot \frac{[H_2]}{1 + \frac{k_4 [HBr]}{k_3 [Br_2]}} \end{aligned}$$

genau die Form, die experimentell festgestellt wurde.

Explosionen.

Exotherme Reaktionen können sich unter Umständen bis zum äußerst raschen Ablauf beschleunigen, so dass eine Explosion eintritt. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn die betreffende Reaktion an sich so rasch abläuft, dass die freiwerdende Wärme nicht mehr abgeleitet werden kann, was dann zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit zu weiterer Temperaturerhöhung führt (Wärmeexplosion). Viele Reaktionen, die explosionsartig ablaufen können, sind Kettenreaktionen; die Ursache für den enorm raschen Ablauf kann dann im Auftreten von Kettenverzweigungen liegen, indem dann gleichzeitig zwei Radikale entstehen. Als Beispiel diene die Knallgasreaktion:



Die an sich zu erwartende einfache Vereinigung zweier Atome oder Radikale, die zum Kettenabbruch führen würde, tritt praktisch kaum ein, weil das entstehende Molekül einen so großen Energieüberschuss besitzen würde, dass es nach ganz kurzer Zeit wieder zerfiel.

Folgereaktionen.

Bis jetzt haben wir uns nur mit „einfachen“ Reaktionstypen befasst. Es gibt aber ein Typ von zusammengesetzten Reaktionen, die wir noch kurz behandeln wollen: Die Folgereaktionen. Um die Beschreibung so einfach wie möglich zu halten, wollen wir nur Teilreaktionen erster Ordnung annehmen.

Die Zeitgesetze lauten:



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]; \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]; \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

Mit den Anfangskonzentrationen $[A]_{t=0} = [A]_0$ und $[B]_{t=0} = [C]_{t=0} = 0$ erhält man folgende Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit der Zeit:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}; \quad [B] = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}); \quad [C] = [A]_0 - [A] - [B]$$

Man erkennt, dass die Konzentration des Zwischenproduktes ein Maximum durchläuft. Die Zeit t_{MAX} für das Erreichen des Maximums ergibt sich aus ($d[B]/dt = 0$) zu

$$t_{MAX} = \frac{\ln(k_1 / k_2)}{k_1 - k_2}$$

Auch enzymatische Reaktionen können als Folgereaktionen aufgefasst werden. **Michaelis und Menten** fanden, dass sich der Ablauf von einfachen Enzymreaktionen oft auf Grund des Reaktionsschemas



Substrat Enzym Enzym-Substrat-Komplex Produkt Enzym

verstehen lässt. Das Substrat S liegt meist zu Anfang in viel größerer Konzentration als das Enzym E vor.

ES stellt das Komplex zwischen Enzym und Substrat dar. Es wird angenommen, dass sich das laufende Gleichgewicht von ES mit S und E in gegenüber k_2^{-1} kurzer Zeit einstellt (k_2 ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt); dann kann man die Zeitgesetze

$$\begin{aligned}\frac{d[S]}{dt} &= -k_1[S] \cdot [E] + k_{-1}[ES] \\ \frac{d[ES]}{dt} &= k_1[S] \cdot [E] - (k_{-1} + k_2)[ES] & \frac{d[ES]}{dt} = 0 &\rightarrow [ES] = \frac{k_1[S] \cdot [E]}{(k_{-1} + k_2)} \\ \frac{d[P]}{dt} &= k_2[ES]\end{aligned}$$

näherungsweise wie folgt behandeln:

Wir interessieren uns für die Produktbildungsgeschwindigkeit zu Zeiten, die groß sind gegenüber der Einstellzeit der laufenden Gleichgewichtskonzentration von ES. Da zu dieser Zeit sich die Konzentration von ES nur noch entsprechend der Geschwindigkeit der langsamen Teilreaktion ändert, kann man für [ES] den Stationaritatsansatz verwenden ($d[ES]/dt \approx 0$) und weil $[S] \gg [E]_0$ und $[E] = [E]_0 - [ES]$ ist, erhält man für [ES]:

$$\begin{aligned}[ES] &= \frac{[S] \cdot [E] \cdot k_1}{k_{-1} + k_2} \\ [E]_0 &= [E] + [ES] = [E] \left(1 + \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2} \right) \rightarrow [E] = \frac{[E]_0(k_{-1} + k_2)}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} \\ [ES] &= \frac{k_1[E]_0 \cdot [S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]} = \frac{[E]_0 \cdot [S]}{[S] + (k_{-1} + k_2)/k_1}\end{aligned}$$

Die Geschwindigkeit der Produktbildung ist dann (wobei auch die Michaelis-Menten-Konstante $K = (k_{-1} + k_2)/k_1$ auch eingeführt wird:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0 \cdot [S]}{[S] + (k_{-1} + k_2)/k_1} = \frac{V_{MAX}}{1 + K/[S]}$$

wobei $V_{MAX} = k_2[E]_0$ die bei sehr großer Substratkonzentration erreichte maximale Geschwindigkeit ist. K (die Michaelis-Menten-Konstante) ist gleich der Substratkonzentration bei welcher bei gegebener Enzymkonzentration die halbe Maximalgeschwindigkeit erreicht wird.

Säure/Base-Gleichgewichte.

Von alters her ist der **saure** Geschmack verschiedener Substanzen, wie Essig, Zitronensaft, saurer Milch usw. bekannt und geradezu ein Charakteristikum der entsprechenden Substanz. Erst Boyle (1663) führte aber eine allgemein brauchbare Definition für **Säuren** ein: Säuren färben gewisse blaue Pflanzenstoffe rot und lösen Marmor.

Lösungen, die nicht sauer, sondern unangenehm scharf oder seifig schmecken und beim Zusammenbringen mit Säuren deren Wirkung aufheben können, nannte man **alkalisch** (al Khali – arabisch für Pflanzenasche). Später fand man, dass beim Zusammengeben von sauren und alkalischen Lösungen Salze erhalten werden können, und bezeichnete die in den alkalischen Lösungen gelöst enthaltenen Substanzen als **Basen** (Basis: Griechisch für Grundlage, nämlich für die Herstellung eines Salzes). **Lavoisier** fand, dass beim Lösen gewisser Oxide von Nicht-Metallen in Wasser saure Lösungen entstehen. Er schloss daraus, dass Sauerstoff allen Säuren gemeinsam sei und dass das Vorhandensein von Sauerstoff die

„sauren Eigenschaften“ bedinge. Sehr bald erkannte man aber, dass es auch Säuren gibt, die keinen Sauerstoff enthalten, und **Liebig** (1838) definierte Säure als eine Substanz, die Wasserstoff enthält, der durch Metalle ersetzbar ist, weil verdünnte Säuren mit vielen Metallen Wasserstoff liefern:



Die von **Arrhenius** 1883 aufgestellte **Ionentheorie**, nach der in Lösungen von Elektrolyten freibewegliche Ionen vorhanden sind, bildet einen Meilenstein in der Entwicklung der modernen Chemie. Sie ermöglichte auch ein tieferes, allerdings noch unvollkommenes Verständnis für das Wesen von Säuren und Basen. Die im Anschluss an die Arbeiten von Arrhenius durchgeführten Untersuchungen von **Ostwald** über Elektrolytgleichgewichte in wässrigen Lösungen haben entscheidend zu diesem Verständnis beigetragen. Viele der heute noch häufig verwendeten, beinahe alltäglichen Begriffe des Chemikers, wie z.B. Säurestärke, Hydrolyse, Neutralisation, Dissoziation, usw. sind im Zusammenhang damit geschaffen und erstmals definiert worden.

Nach der Terminologie von Arrhenius sind alle Wasserstoffverbindungen, die in wässriger Lösung H^+ -Ionen ergeben, als **Säuren** zu bezeichnen. **Basen** sind Hydroxy-Verbindungen, die beim Auflösen in Wasser OH^- Ionen bilden. Die Entstehung dieser Ionen dachte man sich als Zerfall (Dissoziation) von Molekülen, und man formulierte nach Arrhenius und Ostwald Gleichgewichte folgender Art:



Die **Neutralisation** einer Säure bzw. Base ergibt nach Arrhenius ein Salz und Wasser; die eigentliche chemische Reaktion besteht dabei in der Vereinigung von H^+ - und OH^- -Ionen zu Wasser:



Durch diese Beziehung werden Arrhenius-Säuren und –Basen miteinander verknüpft. Mit den Arrhenius-Begriffen ließen sich zahlreiche **Reaktionen in wässrigen Lösungen** verständlich machen; es war zudem zum erstensmal möglich, die Stärke von Säuren und Basen durch eine Stoffkonstante – die Gleichgewichtskonstante des betreffenden Dissoziationsgleichgewichts – zahlenmäßig genau festzulegen. Trotzdem erkannte man die Unvollkommenheit diesen Begriffssystems schon recht früh. Sein Hauptmangel war zweifellos die Beschränkung auf das Lösungsmittel Wasser. Obwohl enorm viele chemische Reaktionen in wässriger Lösung ausgeführt werden, kennt man (und kannte man schon zur Zeit von Ostwald) sehr viele andere, nicht wässrige Lösungsmittel, in denen ebenfalls Säure/Base-Reaktionen möglich sind. Solche Vorgänge (wie z.B. Reaktionen in flüssigem Ammoniak oder in Alkoholen) können durch die Arrhenius-Begriffe nicht korrekt dargestellt werden. Auch Reaktionen im Gaszustand werden durch die Arrhenius-Terminologie nicht erfasst. Eine weitere Schwäche der Arrhenius-Theorie bildet die Beschränkung des Base-Begriffes auf Hydroxyl-haltige Substanzen. Viele organische Stoffe und auch Ammoniak zeigen „basische“ Eigenschaften ebenso wie die Metallhydroxide, ohne Hydroxylgruppen zu enthalten. Man half sich in diesen Fällen zunächst in der Weise, dass man beim Lösen der betreffenden Verbindungen in Wasser die Bildung von „Hydroxiden“ postulierte; diese Hydroxide sollten dann weiter in OH^- Ionen und „Basen-rest“-Ionen dissoziieren:



Wir wissen aber heute mit Bestimmtheit, dass Atomverbände wie Ammoniumhydroxid **nicht existieren**. (Dazu mehr später).

Nach Arrhenius ist die Reaktion beim Lösen von HCl-Gas in Wasser als Dissoziation zu formulieren:



In Wirklichkeit enthält aber verdünnte Salzsäure keine freien H^+ -Ionen (Protonen); die durch die „Dissoziation“ entstandenen H^+ -Ionen werden vielmehr von einem freien Elektronenpaar eines H_2O -Moleküls gebunden, so dass H_3O^+ -Ionen (**Hydroxonium-Ionen, Hydronium-Ionen**) entstehen.

Die Reaktion beim Lösen von HCl-Gas in Wasser muss also folgendermaßen formuliert werden:



Dabei wird ein H^+ -Ion (ein Proton) vom HCl-Molekül auf ein H_2O -Molekül übertragen. Eine ganz analoge Reaktion spielt sich beim Lösen von HCl-Gas in Ethanol ab:



Auch die Salzbildung aus HCl und NH_3 -Gas ist eine Protonenübertragung:



Um alle derartigen Reaktionen analog behandeln zu können, wurden die Säure- und Basen-Begriffe von **Brønsted** und **Lowry** (gleichzeitig und unabhängig von einander) 1923 erweitert. Da aber die Arbeiten von Brønsted beträchtlich umfassender sind und die Erweiterung der Säure/Base-Theorie hauptsächlich Brønsted allein zu verdanken ist, werden die erweiterten Säure/Base-Begriffe gewöhnlich nur mit dem Namen von Brønsted verbunden.

Nach Brønsted werden Stoffe oder Teilchen, die im Stande sind, H^+ -Ionen (Protonen) abzugeben, als Säuren bezeichnet. Umgekehrt sind Stoffe oder Teilchen, die H^+ -Ionen (Protonen) aufnehmen können, Basen.

Es ist offensichtlich, dass die Brønsted-Begriffe gegenüber dem Arrhenius-System einen großen Fortschritt darstellen. **Sie charakterisieren nicht bestimmte Stoffe, sondern eine bestimmte Funktion: die (potentielle) Fähigkeit, Protonen abzugeben bzw. aufzunehmen.**

So ist HCl-Gas eine Brønsted-Säure, weil es imstande ist H^+ -Ionen abzugeben, und nicht weil es in wässriger Lösung in H^+ -Ionen (und Cl^- -Ionen) dissoziiert. Ebenso sind auch H_3O^+ -Ionen und NH_4^+ -Ionen Säuren. Besonders bedeutungsvoll ist die Erweiterung des Basen-Begriffes. Die Metallhydroxide, die klassischen Arrhenius-Basen, stellen im Brønsted-System nur einen Sonderfall dar (ihre wirksame Base ist das OH^- -Ion), und es gibt neben ihnen sehr viele andere Basen, die keine Hydroxylverbindungen sind (Ammoniak, organische Basen, Anionen, usw.). Die Definitionen von Säuren und Basen sind **somit unabhängig von irgendeinem Lösungsmittel** und zeigen insbesondere auch keine Beziehung zum Begriff **Salz**, wie es gemäß der Arrhenius-Charakterisierung der Neutralisation der Fall ist. Als Salze werden vielmehr alle Substanzen, die im festen Zustand Ionenkristalle bilden, bezeichnet.

Da in gewöhnlicher Materie freie Protonen wegen ihrer im Verhältnis zur Größe hohen Ladung nicht existieren können, kann eine Säure ihre Protonen nur dann abgeben,

wenn eine Base zugegen ist. Da sowohl Protonenaufnahme wie -abgabe reversibel sind, stellt sich bei jeder **Säure/Base-Reaktion ein Gleichgewicht** ein:



Bei der Rückreaktion wirkt dann das A^- -Ion als Base; man kann deshalb solche Säure/Base-Gleichgewichte (**Protolysengleichgewichte**) gewissermaßen als eine Konkurrenz zweier Basen (B und A^-) um das Proton auffassen. Die Lage des Gleichgewichtes wird durch die **Stärke** der beiden Basen (bzw. Säuren) bestimmt; ist z.B. B die stärkere Base gegenüber A^- , so wird das Gleichgewicht rechts liegen; wäre hingegen A^- die stärkere Base, so würde das Gleichgewicht links liegen.

Die Base A^- , die durch Protonenabgabe aus der Säure HA entstanden ist, wird als konjugierte Base der Säure HA bezeichnet. Ebenso ist BH^+ die konjugierte Säure der Base B. Säure und konjugierte Base bilden zusammen ein Säure/Base-Paar:

Je leichter eine Säure ihr Proton abgibt (je stärker sie ist), um so schwächer ist ihre konjugierte Base (und umgekehrt).

Es ist natürlich durchaus möglich, dass ein bestimmtes Teilchen, das sich einer starken Base gegenüber als Säure verhält (also H^+ -Ionen an diese abgibt), von einer starken Säure jedoch H^+ -Ionen übernehmen kann, und sich somit als Base verhält. Substanzen, die sich sowohl als Säure wie als Base verhalten können, werden als **Ampholyte** bezeichnet. **Welche Funktion ein Ampholyt in einem bestimmten Fall ausübt, hängt vom Reaktionspartner ab**, d.h. genau genommen von der Säure- (Basen-) Stärke des Reaktionspartners und des Ampholyten selbst. Die saure oder basische Wirkung einer Substanz ist also keine gegebene Stoffeigenschaft, sondern eine Funktion des Reaktionspartners.

Nach Brønsted besteht eine Säure/Base-Reaktion in der Übertragung eines Protons von einer Säure auf eine Base (**Protolyse**). Damit müssen alle **Brønsted-Säuren** notwendigerweise **Wasserstoffverbindungen** sein, während die **Brønsted-Basen** alle ein freies Elektronenpaar besitzen müssen. Der Brønstedsche Säurebegriff lässt sich nur auf wasserstoffhaltige (prototrope) Lösungsmittel oder Substanzen anwenden. Nun gibt es aber zahlreiche Stoffe, wie AlCl_3 , BF_3 , SO_3 u.a., die ebenfalls im Wasser sauer reagieren und Indikatoren in der gleichen Weise wie Brønsted-Säuren verfärben (selbst in wasserfreier Form); also offensichtlich **sauren Charakter** besitzen, ohne Wasserstoffverbindungen zu sein. Zudem treten in nicht-prototropem Lösungsmittel, wie z.B. flüssigem SO_2 oder flüssigem N_2O_4 Vorgänge auf, die sich durchaus mit den Säure/Base-Vorgängen in Wasser oder anderen prototropen Lösungsmitteln vergleichen lassen.

In Erkenntnis dieser Zusammenhänge schuf **Lewis** 1923 ein umfassenderes Säure/Base-System, das alle anderen Begriffe einschließt: Eine Lewis-Säure ist ein Teilchen mit einer unvollständig besetzten äußersten Elektronenschale, das zur Bildung einer Kovalenzbindung ein Elektronenpaar von einem anderen Atom übernehmen kann, also gewissermaßen ein **Elektronenpaar-Akzeptor**. In entsprechender Weise ist jedes Teilchen, das ein Elektronenpaar zur Ausbildung einer Kovalenzbindung zur Verfügung stellen kann (jeder **Elektronenpaar-Donator**) eine Lewis-Base.

Eine Säure/Base-Reaktion besteht damit nach Lewis in der Bildung einer Atombindung aus einer Säure und einer Base, wobei das entstehende Produkt sich unter Umständen durch eine Umlagerung oder eine Dissoziation weiter stabilisieren kann.

Folgende Beispiele sollen das Begriffssystem von Lewis illustrieren:





Die Lewis-Terminologie ist wirklich sehr umfassend. Die üblicherweise als Säuren bezeichneten Verbindungen, wie H_2SO_4 , HNO_3 , H_2S , usw. und ebenso die Brønsted-Säuren NH_4^+ , H_3O^+ , HSO_4^- , usw. sind allerdings keine Säuren im Sinne von Lewis, da sie nicht als Elektronenpaar-Akzeptoren wirken können; eine typische Lewis-Säure ist hingegen das H^+ -Ion (das Proton), das durch eine „Dissoziation“ aus den Brønsted-Säuren hervorgeht. Die Tatsache, dass die durch den Namen „Säure“ gekennzeichneten Wasserstoffverbindungen nach Lewis nicht mehr als Säuren bezeichnet werden dürfen, ist zweifellos ein Nachteil dieser Terminologie. Man begegnet ihm dadurch, dass man Stoffe wie BF_3 oder SO_3 ausdrücklich als **Lewis-Säuren** bezeichnet. Hingegen stimmen der Brønsted'sche und der Lewis-Begriff der Base überein: jede Brønsted-Base ist auch eine Lewis-Base.

Das Protolysegleichgewicht im Wasser – Eigendissoziation; pH-Wert.

Prüft man mit sehr empfindlichen Instrumenten die Leitfähigkeit von Wasser, so beobachtet man, dass auch reinstes, mehrfach in Platingefäßen destilliertes Wasser eine – allerdings sehr minimale – Leitfähigkeit besitzt. Es müssen also auch in reinem Wasser Ionen in geringer Konzentration vorhanden sein. Dies hängt damit zusammen, dass Wasser ein Ampholyt ist, man redet von **Autoprotolyse**:



Die Autoprotolyse von Wasser führt zu einem – allerdings sehr stark links liegenden – Gleichgewicht. Die Gleichgewichtskonstante lässt sich z.B. aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmen. Dieses Gleichgewicht ist nicht nur in reinem Wasser, sondern in allen wässrigen Lösungen vorhanden, d.h. überall, wo ein Protonenübergang von Wassermolekülen auf andere Wassermoleküle möglich ist. In Lösungen kann die Konzentration der H_3O^+ - und der OH^- -Ionen durch Zusatz einer Säure oder Base in ziemlich weitem Maß verändert werden; die Konzentration der H_2O -Moleküle (55.55 mol/l) bleibt jedoch in **verdünnten** Lösungen praktisch konstant. Das Massenwirkungsgesetz vereinfacht sich daher für dieses Gleichgewicht, in dem $[\text{H}_2\text{O}]$, die Konzentration der Wassermoleküle, in die Gleichgewichtskonstante K einbezogen werden kann:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K$$

In verdünnten Lösungen ist die Konzentration des Wassers praktisch konstant und kann somit in die Gleichgewichtskonstante mit einbezogen werden:

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14} \quad (\text{mol}^2/\text{l}^2) \quad \text{bei } 22 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Die Konstante K_w (das Ionenprodukt des Wassers) hängt nur von der Temperatur ab. In verdünnten wässrigen Lösungen ist das Produkt aus H_3O^+ - und OH^- -Ionenkonzentrationen konstant. Kennt man die eine dieser Konzentrationen, so ergibt sich die andere aus der obigen Beziehung.

In einer **neutralen** Lösung sind $[\text{H}_3\text{O}^+]$ und $[\text{OH}^-]$ gleich groß:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = (10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2)^{1/2} = 10^{-7} \text{ mol/l}.$$

In sauren Lösungen überwiegt die Konzentration der H_3O^+ -Ionen, in alkalischen Lösungen die Konzentration der OH^- -Ionen. Durch die Angabe einer dieser Konzentrationen lässt sich der Charakter einer verdünnten wässrigen Lösung eindeutig kennzeichnen. Man hat dazu die **Hydroniumionen-Konzentration** (Arrhenius: Wasserstoffionen-Konzentration) (Aktivität) gewählt und verwendet als Maßzahl dafür den negativen Exponenten ihrer Zehnerpotenz (negativer Logarithmus), der als **pH-Wert** bezeichnet wird:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Wenn man für den negativen Logarithmus der OH^- -Ionen-Konzentration noch den Ausdruck **pOH** einführt, so erhält man die Beziehung:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

In sauren Lösungen mit $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$ mol/l sind die pH-Werte kleiner als 7. In alkalischen Lösungen liegt der pH-Wert über 7. Eine neutrale Lösung hat $\text{pH} = 7$.

Beispiele:

1. In einer 0.1-M Salzsäure ist die Konzentration der H_3O^+ -Ionen praktisch 0.1 mol/l, da Chlorwasserstoff als sehr starke Säure sich mit dem Wasser nahezu vollständig umsetzt. Die durch die Autoprotolyse aus dem Wasser selbst gebildeten H_3O^+ -Ionen können dabei ohne weiteres vernachlässigt werden, weil durch Zugabe der sehr starken Säure HCl zum Wasser das Autoprotolysen-Gleichgewicht nach links verschoben (die Autoprotolyse zurückgedrängt) und damit die Menge der auf diese Weise gebildeten H_3O^+ -Ionen kleiner als 10^{-7} mol/l wird. Das pH einer solchen Salzsäure ist daher 1:

$$\text{pH} (0.1\text{-M HCl}) = -\log 10^{-1} = 1.$$

2. In einer 0.5-M Natronlauge ist die Konzentration der H_3O^+ -Ionen $= 10^{-14}/0.5$ mol/l $= 2 \times 10^{-14}$ mol/l. Die Menge der aus dem Wasser selbst stammenden OH^- -Ionen ist wiederum zu vernachlässigen. Der pH-Wert ist der negative Logarithmus dieser Konzentration:

$$\text{pH} = -\log (2 \times 10^{-14}) = -\log 2 - \log(10^{-14}) = -\log 2 + 14 = 13.7$$

Der pH-Wert bestimmt den Verlauf sehr vieler Reaktionen (aller Reaktionen in wässriger Lösung, an denen Säuren oder Basen im allgemeinen Sinn beteiligt sind), insbesondere auch den Verlauf der meisten biologisch-chemischen Reaktionen. Die einfache und rasche pH-Messung besitzt deshalb für die theoretische und angewandte Chemie sehr große Bedeutung. Die Messung des pH-Wertes geschieht entweder **potentiometrisch** oder mit **Indikatoren**. Indikatoren (oder genauer gesagt: pH-Indikatoren) sind Farbstoffe, die je nach dem pH ihre Farbe ändern können. Beispiele von Indikatoren sind die schon von Boyle verwendeten Pflanzenfarbstoffe, wie Lachmus (der Farbstoff einer Flechte) oder die Farbstoffe von Kornblumen oder Rotkohl. Prüft man eine Lösung mit verschiedenen Indikatoren, deren Umschlaggebiete man kennt, so lässt sich der pH-Wert leicht auf 0.1 bis 0.2 pH genau bestimmen. In der Praxis verwendet man häufig mit Indikatoren getränkte Papierstreifen (Indikatorpapier) oder Mischungen verschiedener Indikatorlösungen, deren Umschlagbereiche so gewählt werden, dass für jedes pH eine andere Farbe auftritt (Universalindikatoren). Vergleicht man die gemessenen mit den berechneten pH-Werten, so findet man oft schon bei Konzentrationen von 0.1 mol/l Abweichungen. Dies rührt davon her, dass die Ionenaktivitäten (wegen den bei diesen Konzentrationen bereits merklich wirksamen Anziehungskräften

zwischen den Ionen) kleiner sind als die effektiven Konzentrationen. Genau genommen müssten deshalb für Konzentrationen $> 0.01\text{-M}$ die Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt werden, d.h. es müsste mit **Aktivitäten** statt Konzentrationen gerechnet werden. Für Lösungen mit Konzentrationen von über 1 mol/l sollte die pH-Skala in der hier gegebenen Umschreibung nicht mehr verwendet werden; auch trifft für solche Lösungen die Annahme, dass die Konzentration der Wassermoleküle als konstant betrachtet werden kann, nicht mehr zu.

Die Bildung von Wassermolekülen durch Protonenübergang von H_3O^+ -Ionen auf OH^- -Ionen ist die eigentliche Reaktion bei der Neutralisation einer verdünnten starken Säure mit der Lösung eines Hydroxids. Die Metall-Kationen und die Säurerest-Anionen bleiben meist gelöst und bilden erst beim Eindampfen der Lösung das Ionengitter des festen Salzes. Nur in besonderen Fällen, wie z.B. bei der Neutralisation von verdünnter Schwefelsäure mit Bariumhydroxid, scheidet ein schwerlösliches Salz aus (hier Bariumsulfat).

Neutralisiert man gleich konzentrierte Hydroxidlösungen mit verschiedenen starken Säuren, so wird immer derselbe Wärmebetrag frei. Diese **Neutralisationswärme** (57.3 kJ/mol) ist die Reaktionswärme der Reaktion:



Die Stärke von Säuren und Basen.

Wie **vollständig** eine Protonenübertragung abläuft (d.h. ob das betreffende Gleichgewicht mehr auf der Seite der Produkte oder mehr auf der Seite der Edukte liegt), hängt davon ab, wie leicht die als Protonenspender wirkende Säure Protonen abgibt und wie leicht die Base (der Protonenfänger) Protonen an sich bindet, also von der **Stärke** der Säure und der Base. Um Aussagen über den Verlauf von Protolysen zu machen, muss deshalb die Stärke von Säuren und Basen einwandfrei charakterisiert werden können.

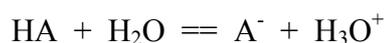
Ein quantitatives Maß der Säure- bzw. Basenstärke wäre die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:



Nun stellt aber diese Gleichung keinen **Vorgang** dar, der tatsächlich stattfindet, denn freie H^+ -Ionen (Protonen) existieren in gewöhnlicher Materie nicht. Um die Leichtigkeit der Protonenabgabe verschiedener Säuren oder Protonenaufnahme durch verschiedene Basen vergleichen zu können, muss man sie stets mit der gleichen Base (bzw. Säure) reagieren lassen. **Dazu wählt man natürlich das Wasser;** wegen seiner Ampholytnatur eignet es sich zu solchen Messungen besonders gut, und außerdem arbeitet man am häufigsten in wässrigen Lösungen.

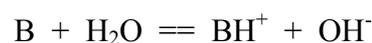
Wendet man das Massenwirkungsgesetz auf die Reaktion einer Säure (HA) oder Base (B) mit Wasser an, so erhält man:

Säure mit Wasser



$$\frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} = K$$

Base mit Wasser



$$\frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]} = K'$$

Die in verdünnten wässrigen Lösungen konstante Konzentration der Wassermoleküle kann wieder in die Konstante einbezogen werden, so dass man folgenden Ausdruck erhält:

Die wichtigste **Anion-Base** ist das OH⁻-Ion; daneben gibt es eine sehr große Zahl weiterer basischer Ionen. Zu den Anionbasen gehören auch die stärksten bekannten anorganischen Basen: H⁻, N³⁻, und O²⁻.

Protonenübertragungsreaktionen (Protolysen) gehören zu den **schnellsten** chemischen Reaktionen überhaupt. Ihre Geschwindigkeiten bewegen sich in Größenordnungen von 10¹¹ mol/l·s, d.h. in Größenordnungen, wie sie zu erwarten sind, wenn jeder Zusammenstoß zweier Teilchen in einer Lösung zu einer Reaktion führt. Es ist darum nicht erstaunlich, dass einfache Protonenübertragungen **ohne Aktivierungsenergie** verlaufen.

An jedem Säure/Base-Gleichgewicht sind **zwei Säure/Base-Paare** beteiligt:



A⁻ ist die konjugierte Base zu HA; BH⁺ ist die konjugierte Säure zu B.

Die Lage eines solchen Gleichgewichtes (die Größe der Gleichgewichtskonstanten) hängt ab von der Stärke der Säure HA und der Base B. **Je stärker die Säure HA und die Base B sind, um so größer wird K (um so stärker liegt das Gleichgewicht auf der Seite von BH⁺ und A⁻);** ist aber BH⁺ die stärkere Säure als HA und A⁻ die stärkere Base als B, so wird K < 1 und das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Ausgangsstoffe:

Stärkere Säure + stärkere Base → schwächere Säure + schwächere Base

Da nun in der Säure/Base-Reihe die Stärke der Säuren nach unten abnimmt, die Stärke der konjugierten Basen dagegen nach unten zunimmt, wird eine Protolyse zwischen einer Säure und einer Base, die in der Säure/Base-Reihe unterhalb ihrer konjugierten Base steht, zu einem Gleichgewicht führen, das rechts liegt, d.h. dessen Gleichgewichtskonstante größer als 1 ist. Reagiert dagegen eine Säure mit einer Base, die schwächer ist als ihre konjugierte Base (d.h. mit einer Base, die in der Säure/Base-Reihe oberhalb ihrer konjugierten Base steht), so stellt sich ein links (auf der Seite der Reaktanten) liegendes Gleichgewicht ein: Die Gleichgewichtskonstante ist dann kleiner als 1.

Selbstverständlich können Protolysen mit K < 1 dadurch zum **vollständigen** Ablauf gebracht werden, dass eine weitere Reaktion (Fällung, Redoxreaktion, u.a.) mit ihr gekoppelt und dadurch ein Produkt (HB⁺ oder A⁻) fortlaufend entfernt wird.

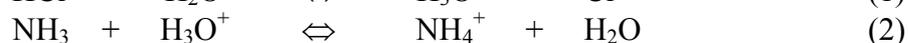
Die Stärke einer Säure oder Base wird durch den pK_s-Wert charakterisiert; man kann deshalb die Gleichgewichtskonstante irgendeiner Protolyse aus den pK_s-Werten der beiden beteiligten Säure/Base-Paare bestimmen.

Beispiel:

Gesucht ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:



Wir zerlegen diese Reaktion in zwei Teilschritten, von denen die Gleichgewichtskonstanten bekannt sind:



Die Gleichgewichtskonstante der Gesamtreaktion erhält man durch Multiplikation der Gleichgewichtskonstanten der Teilreaktionen, wobei die Konstante der Reaktion (2) gleich

dem reziproken Wert von $K_s(\text{NH}_4^+)$ ist [Vorgang (2) ist die Umkehrung der Reaktion der Säure NH_4^+ mit Wasser]:

$$\frac{[\text{NH}_4^+]\cdot[\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]\cdot[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]\cdot[\text{Cl}^-]}{[\text{HCl}]\cdot[\text{H}_2\text{O}]} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]\cdot[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_3]\cdot[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$K = K_s(\text{HCl}) \cdot (1/K_s(\text{NH}_4^+))$ oder (mit negativen Logarithmen):

$$\text{pK} = \text{pK}_s(\text{HCl}) - \text{pK}_s(\text{NH}_4^+)$$

Der pK-Wert der Gesamtreaktion wird also: $-6 - 9.21 = -15.21$.

Die Gleichgewichtskonstante von $10^{15.21}$ zeigt, dass der Vorgang praktisch vollständig von links nach rechts verläuft.

Für den allgemeinen Fall einer Reaktion



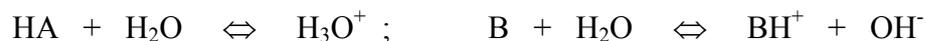
gilt also: $\text{pK} = \text{pK}_s(\text{HA}) - \text{pK}_s(\text{BH}^+)$

Ist diese Differenz negativ, so ist die Gleichgewichtskonstante größer als 1, d.h. die betreffende Reaktion ist **exergonisch** und läuft zu mehr als 50% nach rechts ab. Wenn die Differenz positiv wird, ist $K < 1$, und das entstehende Gleichgewicht liegt auf der Seite der Ausgangsstoffe (links).

Die Gleichgewichtskonstante misst die Differenz der freien Enthalpie im Standardzustand der Säure und ihrer konjugierten Base. Ist diese Differenz **negativ**, so ist $K_s > 1$ und $\text{pK}_s < 0$: Die Protonenabgabe erfolgt exergonisch. Bei allen Säuren mit positiven pK_s -Werten (die große Mehrzahl) ist aber die Abgabe eines Protons **endergonisch**: $\Delta G_r^\circ > 0$.

$$\Delta G_r^\circ = -RT \cdot \ln(K_s) = 2.3 \cdot RT \cdot \text{pK}_s \quad \text{und} \quad \Delta G_r^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Das Wasser als wichtigstes Lösungsmittel ist häufig selbst an Protolysen beteiligt. Gegenüber eine Säure HA wirkt es als Base, gegenüber eine Base als Säure:

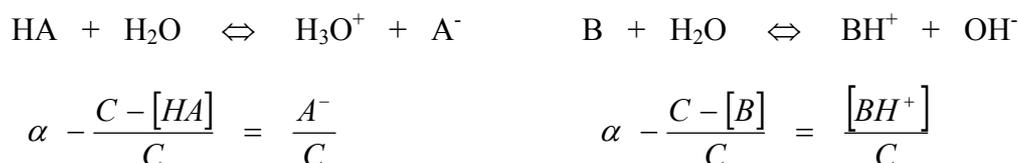


Lösungen von Säuren reagieren deshalb sauer ($\text{pH} < 7$), Lösungen von Basen alkalisch ($\text{pH} > 7$). Säuren, deren pK_s -Wert kleiner als 0 ist ($K_s > 1$), reagieren mit dem Wasser zu mehr als 50%, in ihren Lösungen überwiegen die Konzentration der H_3O^+ - und A^- -Ionen über die Konzentration der noch vorhandenen HA-Moleküle. Sehr starke Säuren ($K_s > 100$) reagieren mit dem Wasser praktisch zu 100%. Wie bereits erwähnt, ist also in allen verdünnten starken Säuren das H_3O^+ -Ion die eigentliche Säure.

Um das Ausmaß der Protolyse einer schwachen Säure oder Base mit Wasser vergleichen zu können, berechnet man den **Protolysegrad α** . Man versteht darunter den Anteil der reagierenden Säure (Base), der bei der betreffenden Reaktion umgesetzt worden ist. Der Protolysegrad gibt also das Verhältnis der Konzentration der protolysierten Säure- (Base-) Teilchen zur Gesamtkonzentration der Säure (Base), d.h. zur Konzentration der Säure (Base) vor dem Protonenübergang an:

$$\alpha = \frac{\text{Konzentration der protolysierten Teilchen}}{\text{Konzentration der gelösten Säure - (Base-) Teilchen vor dem Protolysenübergang}}$$

Wenn wir die Konzentration der vor der Protolyse vorhandenen Säure- bzw. Baseteilchen mit C bezeichnen, gilt also:



Bei der Reaktion einer Säure HA mit Wasser wird die Konzentration der ionisierten Moleküle = $\alpha \cdot C$. Durch die Protonenübertragung entstehen also $\alpha \cdot C$ H_3O^+ - und $\alpha \cdot C$ Anionen. Im Gleichgewicht befinden sich noch $C - [\text{H}_3\text{O}^+] = C - \alpha \cdot C$ unveränderte HA-Moleküle.

Zahlenbeispiel:

Ein 1-M Lösung einer einprotonigen Säure soll den Protolysengrad $\alpha = 0.9$ besitzen. In 1 Liter dieser Lösung sind dann aus 1 mol Säure 0.9 mol H_3O^+ - und 0.9 mol Säure-Anionen entstanden. Die ursprünglich vorhandenen Säuremoleküle sind also zu 90% ionisiert. Die Konzentration der unveränderten Säuremoleküle beträgt $1 - 0.9 = 0.1$ mol/l. Durch Einsetzen ins MWG erhält man:

$$\frac{\alpha \cdot C \cdot \alpha \cdot C}{C - \alpha \cdot C} = K_s \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = K_s$$

Bei schwachen Säuren ist α sehr klein, und man kann deshalb im Nenner ohne wesentlichen Fehler α gegenüber 1 vernachlässigen. Damit wird:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_s}{C}}$$

Den Protolysengrad einer schwachen Base erhält man in derselben Weise, nur muss man an der Stelle von K_s K_b nehmen. Für starke Säuren (Basen) mit $\text{p}K_s$ ($\text{p}K_b$) < -2 wird α praktisch = 1. Der Ausdruck $(\alpha^2 C / (1 - \alpha)) = K_s$ wird als **Ostwaldsches Verdünnungsgesetz** bezeichnet. Mit zunehmender Verdünnung strebt α gegen 1.

Die meisten **Anionen** sind mehr oder weniger stark **basisch**; viele **Kationen** wie NH_4^+ und hydratisierte, mehrfach geladenen Metallionen wirken **sauer**. Beim Lösen von Salzen, die saure oder basische Ionen enthalten, muss deshalb eine Protolyse eintreten, und es entstehen H_3O^+ - oder OH^- -Ionen. Lösungen solcher Salze reagieren deshalb **nicht neutral** ($\text{pH} = 7$).

Besteht ein Salz aus basischen und sauren Ionen zugleich, so kann auch zwischen den Ionen des Salzes ein Protonenübergang vor sich gehen, und das betreffende Salz ist dann entweder in Lösung unbeständig oder überhaupt nicht existenzfähig.

Beispiele:

NaCl reagiert neutral, Natriumacetat (Salz der Essigsäure, abgekürzt NaAc) schwach alkalisch und Na_2CO_3 (Natriumkarbonat) stark alkalisch. Die Cl^- -Ionen sind nur äußerst schwach basisch und können Wassermolekülen keine Protonen entziehen. Acetat-Ionen sind bereits merklich, CO_3^{2-} -Ionen schließlich stark basisch. Deshalb stellen sich in Lösungen von Acetat und Carbonat folgende Gleichgewichte ein:



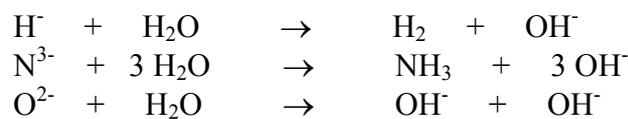
Die hydratisierten Na^+ -Ionen sind so schwache Protonenspender, dass sie dem Wasser gegenüber nicht sauer wirken.

Berechnet man den Protolysengrad der beiden Reaktionen, so findet man, dass in einer 1-M Lösung nur etwa $3 \cdot 10^{-3} \%$ aller Acetat-Ionen mit dem Wasser reagieren. Eine 1-M Lösung von Na_2CO_3 hingegen besitzt den Protolysengrad $1.5 \cdot 10^{-2}$, d.h. 1.5% aller CO_3^{2-} -Ionen haben vom Wasser H^+ -Ionen aufgenommen.

NH_4Cl reagiert schwach, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ jedoch ziemlich stark sauer. Die Ammonium-Ionen reagieren nur in geringem Ausmaß mit Wasser, die stark sauren $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ -Ionen hingegen in einem viel höheren grad:



Salze wie NaH , Mg_3N_2 oder CaO reagieren mit Wasser praktisch vollständig und ergeben stark alkalische Lösungen:



Die Oxide der Erdalkalimetalle sind allerdings nur in geringem Maß löslich; die O^{2-} -Ionen, die in Lösung gehen, setzen sich jedoch mit dem Wasser vollständig zu OH^- -Ionen um.

Die Abhängigkeit der Säure/Base-Gleichgewichte vom pH-Wert.

Bei Protonenübertragung in wässriger Lösung verändert sich stets auch der pH-Wert. Umgekehrt werden die Konzentrationen der vorhandenen Säure- und Baseteilchen durch das pH der Lösung eindeutig festgelegt. Den Zusammenhang zwischen pH und Konzentration einer gelösten Säure und ihre konjugierten Base erhält man durch Umformung des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_s \quad \rightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Oder (mit negativen Logarithmen geschrieben):

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Die Anteile eines Säure/Base-Paares, die bei einem bestimmten pH-Wert als Säure bzw. Base vorliegen, können aus den genannten Beziehungen berechnet werden. Zu diesem Zweck ist es praktisch, den sogenannten **Säure- bzw. Basenbruch** x_S (x_B) einzuführen, der das Verhältnis zwischen der Konzentration der Säure (Base) und der Gesamtkonzentration (der Summe der Konzentrationen von Säure und konjugierter Base) angibt:

$$x_S = \frac{[\text{HA}]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} \quad ; \quad x_B = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]}$$

Die Summe von x_S und x_B ist definitionsgemäß gleich 1, also ist $x_S = 1 - x_B$. Der Vorhin eingeführte **Protolysengrad** α , der den Bruchteil der Säure darstellt, welcher zur konjugierten Base geworden ist, ist gleich dem Basenbruch x_B .

Um die Abhängigkeit des Säure/Base-Gleichgewichtes vom pH-Wert zu erhalten, ersetzen wir $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ durch x_B/x_S :

$$\text{pH} = \text{p}K_s + \log \frac{x_B}{x_S} = \text{p}K_s + \log \frac{x_B}{1 - x_B}$$

Die Darstellung des pH-Wertes als Funktion von x_B muss also für alle Säure/Base-Systeme Kurven gleicher Form ergeben, die nur parallel zur pH-Achse gegeneinander verschoben sind.

Wenn $[A^-] = [HA]$, d.h. $x_S = x_B = 0.5$, wird $[H_3O^+] = K_S$ und $pH = pK_S$. Ist $x_B = 0.1$ bzw. 0.9, so wird $x_B/(1-x_B) = 0.11$ bzw. 9. Dies ergibt angenähert $pH = pK_S - 1$ bzw. $pK_S + 1$. Auf die gleiche Weise erhält man für $x_B = 0.01$ bzw. 0.99 angenähert $pH = pK_S - 2$ bzw. $pK_S + 2$. Innerhalb eines Intervalls von 4 pH-Einheiten verschiebt sich also das Gleichgewicht von 99% Säure zu 99% konjugierter Base.

Man kann also für jeden beliebigen pH-Wert den Basenbruch angeben:

$$[H_3O^+] = K_S \frac{1-x_B}{x_B} \quad \text{oder} \quad x_B = \frac{K_S}{[H_3O^+] + K_S} = \frac{1}{1 + 10^{(pK_S - pH)}}$$

Für eine Säure HA mit dem $pK_S = 6$ hat x_B bei $pH = 4.5$ den Wert:

$$x_B = \frac{1}{1 + 10^{(6-4.5)}} = \frac{1}{1 + 10^{1.5}} = 0.0308$$

Die Säure liegt also zu 3.08% in Form der konjugierten Base A^- vor.

Wir sehen hier die **Pufferungskurven** für einige ausgewählte Säure/Base-Paare und erkennen daraus, dass beispielsweise das System NH_4^+/NH_3 bei $pH = 6$ zu 100% als NH_4^+ existiert. Um die NH_4^+ -Ionen vollständig in NH_3 zu überführen, müsste man das pH durch Zusatz einer starken Base gegen 12 erhöhen. Da NH_3 stark flüchtig ist, werden dann bereits merkliche Mengen in die Luft entweichen. Bei Reaktionen solcher Art sagte man früher, eine starke Base „treibe“ eine schwächere Base aus.

Das umgekehrte gilt für eine Säure, wie etwa die Kohlensäure. Diese liegt bei pH 6 zu etwa 76% als H_2CO_3 (die mit CO_2 und H_2O im Gleichgewicht steht) vor; um HCO_3^- -Ionen vollständig in CO_2 und Wasser umzuwandeln, muss das pH durch Zusatz einer starken Säure gegen 4 gesenkt werden (wiederum „treibt“ die stärkere Säure die schwächere aus).

Im Experiment lässt sich die Pufferungskurve einer Säure (Base) dadurch erhalten, dass man eine bestimmte Menge der Substanz mit der Lösung einer starken Base (NaOH) oder einer starken Säure (verdünnte Salzsäure) titriert und dabei die Veränderung des pH-Wertes verfolgt. Dies geschieht dadurch, dass man jeweils nach Zusatz von z.B. 0.1 ml NaOH (Salzsäure) das pH misst und die gemessenen Werte zu einer Kurve verbindet. Das pH **im Wendepunkt** der Kurve entspricht dem pK_S -Wert; durch Aufnahme der Pufferungskurve kann man deshalb auch die pK_S -Werte experimentell bestimmen.

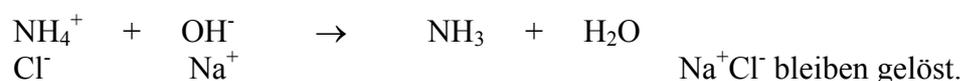
Wenn man die Pufferungskurven verschiedener Säuren zu einer Kurvenschar vereinigt, erhält man dieses wichtige Diagramm. Diese Darstellung zeigt den Existenzbereich von Säuren und Basen in wässriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten und erlaubt damit eine Voraussage von sehr vielen Protolysen in wässriger Lösung.

Eine Lösung von NH_3 in Wasser hat das pH 10 bis 10.5. Größere Konzentrationen von NH_3 -Molekülen existieren in wässriger Lösung nur bei pH-Werten von > 10.5 , also bei Gegenwart von vielen OH^- -Ionen. In Lösungen mit tiefem pH (< 7) gehen die NH_3 -Moleküle praktisch vollständig in NH_4^+ -Ionen über.

Setzt man also eine genügend starke Säure (H_3O^+ , z.B. verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure) zu einer Lösung von Ammoniak, so erhält man NH_4^+ -Ionen, die (zusammen mit den Anionen der starken Säure) als Ammoniumsalz gelöst bleiben:



Umgekehrt kann durch Zusatz einer starken Base zu Ammoniumsalzen Ammoniak hergestellt werden, wenn das pH gegen 12 erhöht wird:



Ein Salz wie NH_4OH kann nicht existieren, weil einerseits NH_4^+ -Ionen nur unterhalb pH 7, OH^- -Ionen jedoch nur oberhalb pH 13 in größeren Konzentrationen existieren können (d.h. weil sich die Existenzbereiche der Kationen und Anionen auf der pH-Skala nicht überschneiden).

Für manche Zwecke, insbesondere um die Abhängigkeit der Größen $[\text{HA}]$ und $[\text{A}^-]$ von pH zu zeigen, sind **logarithmische Diagramme** zweckmäßiger als die Pufferungskurven (linearer Verlauf).

Wenn HA und A^- nicht an anderen Gleichgewichten teilnehmen, bleibt die Totalkonzentration $C = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$ konstant, und man erhält dann aus dem Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+](C - [\text{HA}])}{[\text{HA}]} = K_S \quad \text{und daraus} \quad [\text{HA}] = \frac{C \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_S + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{bzw.} \quad \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{C - [\text{A}^-]} = K_S \quad \text{und daraus} \quad [\text{A}^-] = \frac{C \cdot K_S}{K_S + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Mit Hilfe dieser Ausdrücke kann man $[\text{HA}]$ und $[\text{A}^-]$ als Funktion von $[\text{H}_3\text{O}^+]$ berechnen. Wenn $\log[\text{HA}]$ bzw. $\log[\text{A}^-]$ auf der Ordinate und der pH-Wert auf der Abszisse abgetragen werden (mit gleicher Einteilung für beiden Achsen), erhält man Darstellungen von dieser Art, hier für die Systeme HAc/Ac^- ($C = 0.1$) und $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ($C = 0.01$). Die Kurven, die die Konzentrationen von HAc , Ac^- , NH_4^+ , und NH_3 bei beliebigen pH-Werten angeben, sind so bezeichnet.

Zur Konsultation solcher Diagramme geht man am Besten folgendermaßen vor: Wenn sich das pH erheblich (d.h. um mehr als 2 Einheiten) vom $\text{p}K_S$ unterscheidet, so kann K_S gegen $[\text{H}_3\text{O}^+]$ bzw. $[\text{H}_3\text{O}^+]$ gegen K_S) vernachlässigt werden. Man erhält dann:

$$\begin{array}{ll} \text{Für } \text{pH} < \text{p}K_S : & \log[\text{HA}] = \log C \\ \text{für } \text{pH} > \text{p}K_S : & \log[\text{HA}] = (\log C - \text{pH}) + \text{p}K_S \end{array}$$

In dem gewählten Koordinatensystem erhält man für $\log[\text{HA}]$ zwei Geraden; die eine verläuft parallel der pH-Achse mit der Ordinate $\log C$, während die andere eine Richtungskoeffizienten (Neigung) von -1 besitzt und durch den Punkt $\log[\text{HA}] = \log C$ für $\text{pH} = \text{p}K_S$ geht. Auf die gleiche Weise lässt sich die Beziehung für $[\text{A}^-]$ durch zwei Geraden darstellen. Wenn nämlich $\text{pH} \ll \text{p}K_S$ ist, gilt $[\text{A}^-] = C \cdot K_S / [\text{H}_3\text{O}^+]$, was der Geraden $\log[\text{A}^-] = \text{pH} - \text{p}K_S + \log C$ entspricht. Sie hat die Neigung $+1$ und geht durch den Punkt $\log[\text{A}^-] = \log C$ für $\text{pH} = \text{p}K_S$. Für $\text{pH} \gg \text{p}K_S$ erhält man wieder eine Gerade parallel der pH-Achse mit der Ordinate $\log C$.

Wenn man also durch den Punkt $\text{pH} = \text{p}K_S$, $\log[\text{HA}] = \log[\text{A}^-] = \log C$ eine Parallele zur pH-Achse sowie zwei Geraden mit dem Neigungswinkel $+45^\circ$ und -45° gegen die pH-Achse zieht, erhält man die Geraden, die $\log[\text{HA}]$, bzw. $\log[\text{A}^-]$ als Funktion des pH-Wertes angenähert wiedergeben. Der exakte Kurvenverlauf in der Nähe von $\text{pH} = \text{p}K_S$ lässt sich leicht ermitteln, wenn man berücksichtigt, dass $[\text{HA}] = [\text{A}^-] = C/2$ für $\text{pH} = \text{p}K_S$ wird, also $\log[\text{HA}] = \log[\text{A}^-] = \log C - \log 2$ ist. Die exakten Kurven schneiden sich also im Punkt $\text{pH} = \text{p}K_S$, $\log[\text{HA}] = \log[\text{A}^-] = \log C - 0.30$.

Da jede wässrige Lösung auch H_3O^+ - und OH^- -Ionen enthält, ist es zweckmäßig, auch die Logarithmen dieser Konzentrationen in das Diagramm einzuzichnen. Man erhält für sie die Geraden $\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH}$ und $\log[\text{OH}^-] = -\text{pOH} = \text{pH} - \text{p}K_W$.

Aus einem vollständigen logarithmischen Diagramm kann man die Konzentrationen sämtlicher gelöster Säuren und Basen bei jedem beliebigen pH-Wert ablesen. Beispielsweise kann man mittels der Darstellung die pH-Werte von 0.1-M Lösungen von Essigsäure und Natriumacetat sowie von 0.01-M Lösungen von Ammoniak oder Ammoniumchlorid ermitteln. Als Beispiel betrachten wir die 0.01-M Lösung von Ammoniak in der die Gleichgewichte:

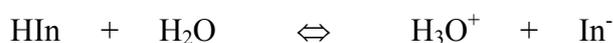


bestehen, so dass $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+]$ sein muss. Man erkennt, dass im alkalischen Gebiet $[\text{H}_3\text{O}^+]$ neben $[\text{NH}_4^+]$ vernachlässigt werden kann. Die Konzentrationen von OH^- und NH_4^+ sind deshalb in einer 0.01-M Lösung praktisch gleich groß. Um das pH zu finden, das dem Zustand $[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+]$ entspricht, muss man lediglich den Schnittpunkt der NH_4^+ - mit der OH^- -Linie suchen und das Lot auf die pH-Achse fallen.

Analog ergibt sich das pH einer 0.1-M Essigsäure aus dem Schnittpunkt der Linien $[\text{Ac}^-]$ und $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Indikatoren und Pufferlösungen.

Indikatoren sind Farbstoffe, die je nach dem pH ihre Farbe ändern können. Es handelt sich bei ihnen stets um Säuren, deren konjugierte Base eine andere Farbe hat als die Säure selbst. In einer wässrigen Lösung herrscht das Gleichgewicht:



(HIn ist das Indikatormolekül, In^- seine zugehörige Base).

Durch Zusatz einer Säure wird dieses Gleichgewicht nach links verschoben; die Konzentration der HIn-Moleküle wird größer, und ihre Farbe wird sichtbar. Umgekehrt verschiebt ein Zusatz einer Base das Gleichgewicht nach rechts; die H_3O^+ -Ionen geben Protonen an sie Base ab und werden dadurch dem Gleichgewicht entzogen, so dass die Farbe der In^- -Ionen sichtbar wird. Im Umschlagpunkt des Indikators müssen die Konzentrationen von HIn und In^- gleich groß sein:

$$K_s(\text{HIn}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Wenn $[\text{In}^-] = [\text{HIn}]$, wird $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_s(\text{HIn})$ und $\text{pH} = \text{p}K_s(\text{HIn})$.

Sind 10 mal so viele HIn-Moleküle wie In^- -Ionen vorhanden ($\text{pH} = \text{p}K_s(\text{HIn}) - 1$), so ist für das Auge praktisch nur die Farbe der HIn-Moleküle wahrnehmbar. Ist umgekehrt die Konzentration der In^- -Ionen 10 mal größer als die Konzentration der HIn-Moleküle, so zeigt die Lösung die Farbe der In^- -Ionen. Der Indikator wechselt also seine Farbe in einem pH-Gebiet von ungefähr zwei Einheiten:

$$\text{Umschlaggebiet: } \text{pH} = \text{p}K_s(\text{HIn}) \pm 1.$$

Indikatoren werden nicht nur zur pH-Messung, sondern sehr häufig auch zur Bestimmung des stöchiometrischen Endpunktes der Titration einer Säure oder Base verwendet. Das Umschlaggebiet des betreffenden Indikators muss dann dem pH im Endpunkt der Titration entsprechen. Dies kommt besonders deutlich zum Ausdruck, wenn man die pH-Änderung bei der Neutralisation einer Säure durch ein Hydroxid berechnet. Neutralisiert man z.B. eine starke Säure durch Zusatz konzentrierter Natronlauge zu 90%, so sind noch 1/10 der ursprünglichen H_3O^+ -Ionen vorhanden, und ihre Konzentration sinkt auf 1/10 des ursprünglichen Wertes (wenn keine nennenswerte Volumenvergrößerung eintritt); das pH wird um 1 höher als am Anfang. Sind 99% der ursprünglichen Säure neutralisiert, so ist das pH um 2 Einheiten gestiegen. Im Äquivalenzpunkt wird das pH genau 7; dieser ist also durch einen sehr steilen Abfall der Kurve, d.h. durch eine **sprunghafte** pH-Änderung gekennzeichnet. Die **Titrationsskurve** einer **schwachen Säure** verläuft etwas anders, weil das

Anfangs-pH höher ist als bei einer gleichkonzentrierten starken Säure; sie entspricht genau der Pufferungskurve der Säure und kann so wie vorhin besprochen, berechnet werden. Im Äquivalenzpunkt wird das $\text{pH} > 7$; die Säure liegt dann praktisch vollkommen in Form ihrer konjugierten Base vor, die nur in einem geringen Ausmaß mit Wasser reagiert und dabei OH^- -Ionen bildet. Eine verdünnte Essigsäure wird z.B. durch Titration mit einer Lösung von NaOH in Natriumacetat-Lösung übergeführt, die ein pH von 8-9 besitzt. Verdünnte Essigsäure ergibt deshalb im Äquivalenzpunkt ein pH von etwas 8.5 .

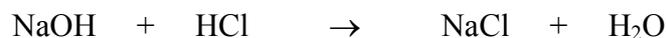
Durch Eintragen der Umschlaggebiete einiger Indikatoren in die Titrationskurve, werden die bei einer bestimmten Titration in Frage kommenden Indikatoren sofort ersichtlich. Zur Titration von Essigsäure beispielsweise eignet sich also Phenolphthalein.

Den pH-Wert kann man als Maß des **protochemischen Potentials** einer Lösung auffassen, denn in einer verdünnten wässrigen Lösung ist das H_3O^+ -Ion die stärkste existenzfähige Säure. Der pH-Wert gibt also die aktuelle (momentane) Acidität an. Diese aktuelle Acidität steht im Gegensatz zur **potentiellen Acidität** (d.h. zur Menge der Protonen, die die betreffende Menge verdünnter Säure überhaupt an eine starke Base abzugeben im Stande ist). Im Fall von Lösungen **starker Säuren** (HCl, H_2SO_4 , u.a.) sind aktuelle und potentielle Acidität identisch: Beim Lösen in Wasser sind alle HCl- bzw. H_2SO_4 -Moleküle praktisch vollständig protolysiert, und es liegen in der Lösung ausschließlich H_3O^+ -Ionen (neben der konjugierten Base der Säure) vor.

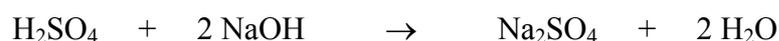
Bei **schwachen Säuren** liegt aber das Protolysengleichgewicht mit Wasser auf der linken Seite, d.h. nur ein kleiner Teil der Säuremoleküle hat Protonen auf Wassermoleküle übertragen, so dass **die aktuelle Acidität kleiner ist als die potentielle**. Letztere wird bei der Titration der verdünnten schwachen Säure mit einer Hydroxid-Lösung bestimmt: An die starke Base OH^- geben sämtliche vorhandenen Säuremoleküle ihre Protonen ab. Dieser Unterschied erklärt, weshalb gleichkonzentrierte Lösungen von verschiedenen schwachen Säuren ganz verschiedene pH-Werte zeigen, dass man aber zur Titration gleicher Volumina gleichkonzentrierter schwacher Säure jeweils dieselbe Menge einer Standard-Hydroxid-Lösung benötigt.

Titriert man eine Säure mit einem bestimmten Volumen Natronlauge bekannter Konzentration (z.B. 0.1-M), dann weiß man, welcher Menge NaOH dies entspricht.

Verbraucht eine vorgelegte Lösung mit unbekanntem Gehalt, z.B. Magensaft, bis zum Äquivalenzpunkt 20 ml 0.1-M NaOH, dann müssen 2 mmol HCl (entsprechend 73 mg HCl, Molmasse = 36.5) vorgelegen haben, denn 20 ml 0.1-M NaOH entsprechen 2 mmol NaOH, und beim Äquivalenzpunkt ist Neutralisation einer äquimolaren Menge HCl erreicht.



Befindet sich in der Vorlage aber nicht HCl sondern H_2SO_4 , dann muss man bei der quantitativen Betrachtung berücksichtigen, dass 1 mol der zweiprotonigen Schwefelsäure insgesamt 2 mol H_3O^+ -Ionen freisetzt. Werden bis zum Äquivalenzpunkt wiederum genau 20 ml 0.1-M NaOH verbraucht, dann müssen 2 mmol H_3O^+ -Ionen vorgelegen haben, entsprechend 1 mmol (= 98 mg) H_2SO_4 :



Um diese Tatsache festzuhalten, verwendet man oft statt **Molarität** (als Konzentrationsangabe) die **Normalität** von Lösungen. Eine 1-N Lösung enthält die **Äquivalentmasse** der Säure bzw. Base in Gramm in einem Liter. Die Äquivalentmasse (val) ist die Molmasse geteilt durch die Anzahl der Protonen oder OH^- -Ionen, die ein Stoff insgesamt bei einer Neutralisation zur Verfügung stellt.

Gleiche Volumina **gleichnormaler** Lösungen einer Säure und einer Base neutralisieren sich somit vollständig.

Fügt man zu destilliertem Wasser eine geringe Menge einer Säure oder Base, so ändert sich das pH sofort sehr stark. Der pH-Wert von Wasser ist gegenüber Verunreinigungen sehr empfindlich und deshalb sehr leicht veränderlich. Im Gegensatz dazu besitzen

Pufferlösungen (Puffergemische) einen **stabilen pH-Wert**, der sich auch bei Zusatz recht erheblicher Mengen von Säure oder Base nicht wesentlich ändert.

Um die Protonen bzw. H_3O^+ -Ionen, die bei Zugabe einer Säure frei werden, abfangen zu können, muss die Pufferlösung eine Base enthalten. Damit der pH-Wert auch gegenüber einer basischen Verunreinigung unverändert bleibt, muss auch eine Säure in der Lösung vorhanden sein. Meist stellt man Pufferlösungen aus einer schwachen Säure und ihrem Alkalisalz, also aus einer Säure und ihrer konjugierten Base, her, je nach der gewählten Säure bzw. Base vermag die Lösung in einem ganz bestimmten pH-Bereich zu puffern.

Mischt man eine schwache Säure HA und ihr Salz (das A^- -Ionen enthält) im Molverhältnis 1:1, so werden die Konzentrationen der HA-Moleküle und der A^- -Ionen einander praktisch gleich, weil durch Zusatz des Salzes das Gleichgewicht



nach links verschoben wird und dann können mehr A^- -Ionen aus der Säure entstehen. Das pH einer solchen Mischung wird = pK_s :

$$pH = pK_s + \log \frac{[A^-]}{[HA]}; \quad \text{da} \quad [A^-] = [HA], \quad \text{wird} \quad pH = pK_s$$

Durch Zusatz einer Säure oder Base werden zwar die Konzentrationen von HA und A^- verändert; die Kurve zeigt jedoch, dass sich der pH-Wert trotz unter Umständen ziemlich starker Veränderung des Verhältnisses der Konzentrationen von HA und A^- nicht wesentlich ändert.

Beispiel:

Zu 500 cm³ einer Pufferlösung die je 1 mol Essigsäure und 1 mol Natriumacetat enthält, gibt man 500 ml 0.2-M Salzsäure (d.h. 0.1 mol). Die H_3O^+ -Ionen der Salzsäure reagieren praktisch vollkommen mit den Acetat-Ionen zu Essigsäuremolekülen:



Die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion ist $1/K_s = 10^{4.76}$.

Die Konzentration der Acetat-Ionen wird damit 1 – 0.1 mol/l;

die Konzentration der Essigsäuremoleküle 1 + 0.1 mol/l:

$$1.8 \times 10^{-5} = K_s = \frac{[H_3O^+] \cdot 0.9}{1.1}$$

$$[H_3O^+] = \frac{1.1}{0.9} \times 1.8 \times 10^{-5} = 2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Nach Zusatz der Salzsäure besitzt also der Puffer ein pH von 4.66 (anfänglicher Wert 4.76: $pH = pK_s$). Die Zugabe von 0.1 mol einer starken Säure vermochte das pH nur um 0.1 zu senken. Würde man aber dieselbe Menge Salzsäure zu einer ungepufferten Lösung von $pH = 4.76$ hinzufügen, so wäre das pH nachher ungefähr 1, da die zugesetzte H_3O^+ -Ionen von keiner Base gebunden werden.

Dieses Zahlenbeispiel zeigt auch, wie die **Pufferkapazität** eines Puffers (d.h. die Menge Säure oder Base, welcher abfangen und puffern kann) von der Konzentration der Säure und der Base in der Pufferlösung abhängt. Hätte man in der betrachteten Acetatpufferlösung nur je 0.2 mol Acetat und Essigsäure im Liter, so würde nach Zusatz von 0.1 mol Salzsäure:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (0.3/0.1) \times 1.8 \times 10^{-5} = 5.4 \times 10^{-5} \text{ mol/l, } \text{pH} = 4.29.$$

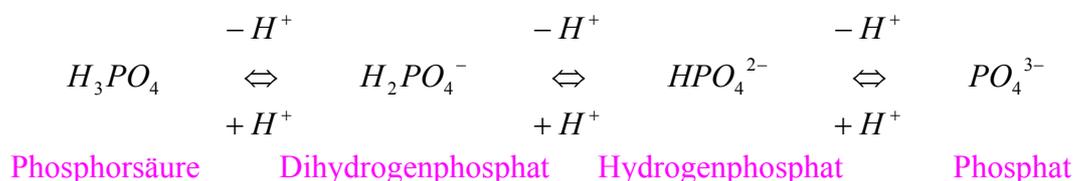
Die gleiche Säuremenge wie vorhin bewirkt jetzt eine pH-Änderung von fast 0.5. Pufferlösungen haben besonders für die angewandte Chemie (und somit auch für die Biochemie und Biologie) eine große Bedeutung, weil viele Vorgänge bei einem bestimmten, konstanten pH ablaufen müssen. Besonders häufig verwendete Pufferlösungen sind der Acetatpuffer (puffert um pH 4.5 bis 5), der Phosphatpuffer (enthält NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4 , puffert um pH 7) sowie der Ammoniakpuffer ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ -Mischung, Pufferbereich pH 9 bis 9.5).

Wie schon erwähnt spielen Pufferlösungen auch in biologischen Systemen eine sehr wichtige Rolle. Wenn z.B. die Körperflüssigkeiten nicht gepuffert wären, würde die mit vielen Lebensvorgängen verknüpfte Bildung von Säuren oder Basen (z.B. von Milchsäure bei der Muskeltätigkeit) zu lebensschädigenden Verschiebungen des pH-Wertes führen. So ist das Blut durch Kohlensäure und NaHCO_3 auf ungefähr pH 7.5 gepuffert. Eine gute Pufferung der Erdböden macht die von den Pflanzenwurzeln bei der Stoffaufnahme ausgeschiedenen Säuren unschädlich und verhindert damit eine Versauerung des Bodens. Ohne diese Pufferung wäre der Zustand des Waldes noch kritischer als es schon jetzt der Fall ist.

Weil der pH-Wert die Aktivität von Enzymen stark beeinflusst – es gibt Enzyme, die nur in saurem Milieu optimal arbeiten, und andere, die dafür basisches Milieu benötigen – schauen wir uns zwei Puffersysteme etwas genauer an:

1. Phosphat-Puffer.

Für die dreiprotonige Phosphorsäure gibt es drei Dissoziationsstufen:



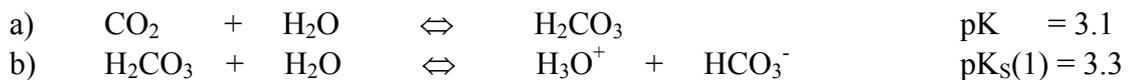
Die Titrationskurve der Phosphorsäure lässt die drei Dissoziationsstufen deutlich erkennen. Für jede Stufe gibt es nach dem Verbrauch der entsprechenden Mol-Äquivalente NaOH einen Äquivalenzpunkt (senkrechter Kurvenast). Bei der dritten Stufe ist dieser jedoch nicht mehr ausgeprägt, weil man in dem pH-Bereich des Titrationsmittels (0.1-M NaOH, pH = 13) hineinkommt. Im Hinblick auf die Pufferbereiche der Phosphorsäure muss man feststellen, dass H_3PO_4 selbst eine **mittelstarke** Säure und PO_4^{3-} eine **starke** Base sind, d.h. die Titrationskurve ist im Anfangs- und Endbereich eher mit der von starken Säuren bzw. Basen vergleichbar. Man findet deshalb nach Zugabe von 0.5 bzw. 2.5 Äquivalenten NaOH keine Wendepunkte, die sonst für einen Pufferbereich typisch sind. Die Beziehungen $\text{pH} = \text{pK}_s(1)$ und $\text{pH} = \text{pK}_s(3)$ sind daher praktisch ohne Bedeutung. Anders liegt der Fall nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten NaOH ($\text{pH} = \text{pK}_s(2)$). Um den pH-Wert von 7.2 befindet sich ein typischer **Pufferbereich**. Aus der Phosphorsäure und ihren Salzen lässt sich damit in der Praxis nur ein Puffersystem aufbauen, z.B. durch die Verwendung von $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ als Puffersubstanzen. Das Anion des ersten Salzes (H_2PO_4^-) stellt die Säure, das des zweiten Salzes (HPO_4^{2-}) die Base. Das pH-Optimum liegt bei $\text{pH} = 7.2$, d.h. dieses Puffersystem ist für alle Zellflüssigkeiten von Bedeutung. Die Puffergleichung hierfür lautet:

$$pH = pK_s + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

Ein 0.1-M Phosphatpuffer (pH = 7.2) enthält in 1 Liter Pufferlösung je 0.05 mol Natriumdihydrogenphosphat (primäres Natriumphosphat) und Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat).

2. Kohlensäure-Puffer.

Das Gas Kohlendioxid (CO₂), das Hauptendprodukt bei der Verbrennung organischer Verbindungen, löst sich recht gut in Wasser, das dann schwach sauer reagiert. In einer ersten Gleichgewichtsreaktion bildet sich die zweiprotonige Kohlensäure (H₂CO₃), die dann in einer zweiten Reaktion dissoziiert:



Der pK-Wert der ersten Reaktion zeigt an, dass das Gleichgewicht weit links liegt, d.h. CO₂ ist hauptsächlich physikalisch gelöst, es existieren nur wenige H₂CO₃-Moleküle. Die erste Reaktion ist mit der zweiten gekoppelt, man darf somit die Teilreaktionen zur Gesamtreaktion zusammenziehen und die pK-Werte addieren. Im Ergebnis erweist sich das CO₂/H₂O-System als schwache Säure.

Aus CO₂ und Natriumhydrogencarbonat (NaHCO₃) lässt sich ein Puffersystem mit einem pH-Optimum bei 6.4 (25 °C) aufbauen. Man spricht hier von **Kohlensäure-Puffer**. Die Puffergleichung lautet:

$$pH = pK_s + \log \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]}$$

6.4

Im Blut hilft der Kohlensäurepuffer mit, den pH-Wert bei 7.4 konstant zu halten. Bei diesem pH beträgt das Konzentrationsverhältnis der Puffersubstanzen:

$$\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]} = \frac{10}{1}$$

pK_s-Werte sind aber **temperaturabhängig**. Bei Körpertemperatur (37 °C) beträgt der pK_s-Wert für dieses System statt 6.4 nur 6.1. Um den Blut-pH-Wert (7.4) zu erreichen beträgt das Konzentrationsverhältnis der Puffersubstanzen:

$$\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]} = \frac{20}{1}$$

Es liegt also ein Überschuss an Hydrogencarbonat vor und der Puffer wirkt bevorzugt gegen H₃O⁺-Ionen, die im Stoffwechsel reichlich entstehen. Da CO₂ ein Gas ist, hängt seine Konzentration vom Partialdruck (p_{CO₂}) ab. Das gebildete CO₂ wird in der Lunge mit der Atemluft abgegeben. Der Partialdruck und damit auch das Puffersystem werden durch die Atmung rasch und wirkungsvoll reguliert. Überschüssiges CO₂ kann abgeatmet werden. Dadurch werden in gleicher Menge H₃O⁺-Ionen beseitigt:



Der Kohlensäurepuffer ist ein **offenes Puffersystem**, weil eine Komponente über die Gasphase entfernt werden kann. Auf der anderen Seite wird CO_2 , ein Stoffwechselprodukt, von den Zellen im Austausch gegen Sauerstoff an das Blut abgegeben, so dass die Konzentration von HCO_3^- und CO_2 im Blut weitgehend konstant bleiben. Anderenfalls liegen Störungen im Säure/Base-Haushalt vor.

Verstärkte Säurebildung im Stoffwechsel muss durch eine verstärkte Atemtätigkeit kompensiert werden, um den pH-Wert des Blutes konstant zu halten. Eine verstärkte Atemtätigkeit (Hyperventilation) ohne Säurebildung lässt den pH-Wert im Blut ansteigen (respiratorische Alkalose). Häufiger, z.B. bei behinderter Atmung, liegt eine verminderte Abgabe von CO_2 vor, was zu einer **respiratorischen Acidose** führt.

Sportler müssen somit nicht nur schnell atmen um genügend Sauerstoff zu kriegen, sondern auch um die Milchsäure abzubauen, und eine verstärkte Atemtätigkeit (Hyperventilation) ist gebärenden Müttern durchaus zu empfehlen.

Redoxvorgänge.

Seit Boyle bildete das Phänomen der **Verbrennung** eines der wichtigsten Probleme der Chemie. Man nahm dabei zunächst an, dass jeder brennbare Stoff einen „Feuerstoff“ (Phlogiston) enthielte, und deutete die Verbrennung als ein Entweichen von Phlogiston. Erst Lavoisier erkannte, dass bei einer Verbrennung **Sauerstoff** verbraucht wird. Er führte dafür die Bezeichnung **Oxidation** ein und übertrug den Namen auf alle Vorgänge, bei denen sich eine Substanz mit Sauerstoff verbindet. Die eigentlichen Verbrennungen sind nichts anderes, als besonders rasch, unter intensiver Wärme- und Lichtentwicklung verlaufende Oxidationen. Die Geschichte der Chemie in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts befasst sich intensiv mit diesem Vorgang und bietet gleichzeitig ein sehr gutes Beispiel dafür, welche enorme Kraft die Tradition bei der Bewahrung überkommener Vorstellungen entfalten kann, auch wenn Experimente ganz offensichtliche Widersprüche deutlich machen.

Erstens war die Entdeckung, wonach die **Luft** ein aus verschiedenen, chemisch aktiven Gasen zusammengesetztes Gemisch ist, eine Tatsache, die auch viele Jahrzehnte später noch ignoriert wurde, weil sehr große philosophische Widerstände gegen diese Einsicht bestanden – „wusste“ man doch schon seit Aristoteles, dass Luft ein Element darstellt.

Ein zweiter schwerer Schlag gegen die philosophische Sicht der Materie, der sie in größerem Maße erschütterte, war allerdings die im Jahre 1783 gemachte Entdeckung, dass Wasser kein einfaches Element ist, wie es auch Aristoteles und viele Naturforscher nach ihm geglaubt hatten, sondern eine Verbindung aus zwei verschiedenen Substanzen.

Und nun die Ablehnung der **Stahl'schen** Phlogiston-Theorie. Hier scheint das Hauptproblem gewesen zu sein, dass Stahl's komplizierte Phlogiston-Theorie drei Ebenen oder Schichten umfasste.

Erstens die Chemische. Nach Stahls Phlogiston-Theorie bestehen alle Substanzen aus einem charakteristischen Element sowie einer mehr oder weniger großen Menge einer entzündbaren Substanz (Phlogiston). Danach basieren geheimnisvolle Vorgänge wie das Rosten von Metallen und die Verbrennung auf ein einziges Prinzip, nämlich die Trennung des entzündbaren Prinzips (Phlogiston) von der metallischen Basis. Diese Schicht wurde von Lavoisier entschlossen bekämpft. Rosten und Verbrennung ist nach Lavoisier eine Verbindung mit Sauerstoff und bewirkt eine **Gewichtzunahme**. Es wurde zwar versucht dem entweichenden Phlogiston ein negatives Gewicht zuzuschreiben, aber auf dieser Ebene war die Schlacht relativ schnell verloren.

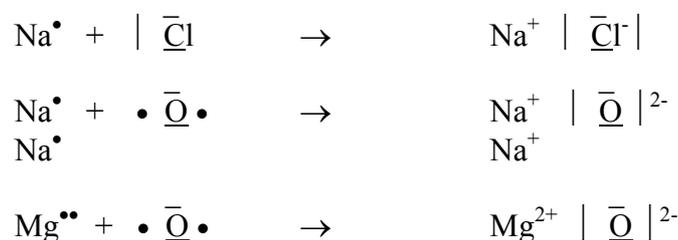
Es gab aber auch eine zweite und eine dritte Ebene. Die zweite Ebene war die medizinische Ebene, womit eine Beschreibung von Krankheiten und deren Verläufen und Heilungen möglich wurde. Hier war eine Reformation viel schwieriger. Die dritte Ebene bot eine philosophisch-religiöse Erklärung für das Geheimnis des Lebens an, und dagegen war es natürlich mit physikalischen Argumenten sehr schwierig zu kämpfen.

Aber zurück zur Chemie unserer Zeit:

Der Ausdruck **Reduktion**, mit dem man ursprünglich nur die „Zurückführung“ eines Metalloxids auf das entsprechende Metall (d.h. die Gewinnung eines Metalls aus dem Oxid) bezeichnet hatte, wurde allmählich für jede Abspaltung von Sauerstoff aus einer Verbindung verwendet und erlangte damit die gegenteilige Bedeutung des Begriffes „Oxidation“.

Nun gibt es aber viele Reaktionen, die sich äußerlich nicht im geringsten von eigentlichen Verbrennungen unterscheiden, an denen aber kein Sauerstoff beteiligt ist. So verbrennt z.B. erhitztes Natrium beim Darüberleiten von Chlor in ganz ähnlicher Weise, wie es in reinem Sauerstoff verbrennt; ebenso verbrennen Wasserstoff, Schwefel, ein Kerze u.a. in Chlor nahezu so gut wie an der Luft. Es hat sich aus diesen Gründen als zweckmäßig erwiesen, die Begriffe Oxidation und Reduktion zu erweitern, damit sie auch auf solche, den „eigentlichen“ Oxidationen ähnlichen Vorgänge angewandt werden können.

Untersucht man die Vorgänge näher, die sich bei der Verbrennung von Natrium oder Magnesium in reinem Sauerstoff oder in Chlor abspielen, so erkennt man, dass beide Male die Metallatome ihre Außenelektronen abgeben und zu positiv geladenen Ionen werden. Diese freigesetzten Elektronen werden von den Nicht-Metall-Atomen aufgenommen:



Das gemeinsame dieser Reaktionen besteht somit darin, dass die Metallatome Elektronen abgeben und die Nicht-Metall-Atome Elektronen aufnehmen.

Bei der Verbrennung von Wasserstoff in Sauerstoff oder Chlor findet nun zwar keine **Abgabe** von Elektronen durch die Wasserstoffatome statt, jedoch tritt insofern ein Entzug von Elektronen auf, als die entstehende H – O- bzw. H – Cl-Bindungen stark polar sind und das O- bzw. Cl-Atom das bindende Elektronenpaar stärker zu sich zieht. Um alle diese Reaktionen in gleicher Weise behandeln zu können, wollen wir den Ausdruck **Oxidation** für jeden Vorgang verwenden, bei dem einem Teilchen (Atom, Ion, Moleküle) **Elektronen (oder Elektronendichte) entzogen werden**.

Oxidation ist Elektronenabgabe.

Die einem Teilchen entzogenen Elektronen werden von anderen Teilchen (hier von den Chlor- bzw. Sauerstoffatomen) aufgenommen. Für diesen Vorgang, das Gegenteil einer Oxidation, verwendet man die Bezeichnung **Reduktion**.

Reduktion ist Elektronenaufnahme.

Da ein Teilchen nur Elektronen abgeben kann, wenn diese gleichzeitig von anderen Teilchen aufgenommen werden, verlaufen Oxidation und Reduktion stets gekoppelt. Solche Reaktionen nennt man **Redoxvorgänge**:

Ein Redoxvorgang ist eine Elektronenübertragung.

Substanzen, die andere oxidieren können und damit Oxidation verursachen, nennt man **Oxidationsmittel** (Oxidatoren). Ursprünglich verstand man darunter nur Stoffe, die leicht Sauerstoff abgeben können, wie z.B. Wasserstoffperoxid (H₂O₂), Kaliumperchlorat (KClO₄)

oder Kaliumpermanganat (KmnO_4). Die Erweiterung der Begriffe Oxidation und Reduktion führt aber dazu, jeden Stoff, der imstande ist, Sauerstoff abzuspalten **oder** Elektronen zu binden, als Oxidationsmittel zu bezeichnen. Umgekehrt wirken Elemente oder Verbindungen, denen leicht Elektronen entzogen werden können, als **Reduktionsmittel** (Reduktoren) z.B. Natrium, Kalium, Kohlenstoff.

Die leichte Zugänglichkeit des elementaren Sauerstoffs in der Atmosphäre und die große Bedeutung, die dieses Element für die gewöhnliche Verbrennung besitzt, haben dazu geführt, dass man die „eigentlichen“ Oxidationen als **erste** genauer untersuchte und sie nach dem beteiligten Element benannte; die Oxidation eines Stoffes mit Chlor oder Fluor unterscheidet sich aber im Prinzip nicht von der Oxidation mit Sauerstoff, und die Sonderstellung, die man den eigentlichen Oxidationen früher einräumte, ist nicht mehr gerechtfertigt.

Beispiele von Redoxvorgängen.

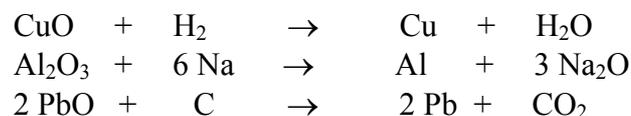
Verbrennung von Metallen oder Wasserstoff in Sauerstoff, Chlor oder Brom; **Bildung von Metallsulfiden** aus Metall und Schwefel:

Die freie Bildungsenthalpie der Produkte ist um so größer (die Verbrennung verläuft um so heftiger), je größer die Gitterenergie der entstehenden salzartigen Stoffe bzw. die Bindungsenthalpien der kovalenten Verbrennungsprodukte sind. Flüssiges Brom oder Schwefelpulver reagieren besonders heftig mit Metallen, weil die Teilchenkonzentrationen im festen und flüssigen Zustand höher sind als im Gaszustand. So verbindet sich metallisches Kalium explosionsartig mit Brom, und ein Gemisch von Aluminium mit Schwefelpulver brennt nach der Entzündung explosionsartig ab. Viele Verbrennungen organischer Stoffe sind ebenso wie die Verbrennung von Wasserstoff in Sauerstoff oder Chlor Radikalkettenreaktionen. Ihre freien Aktivierungsenthalpien können recht hoch sein, so dass bei Zimmertemperatur in den meisten Fällen keine Reaktion eintritt. Ein ungefähres Maß für die Höhe der Aktivierungsenthalpie ist die „Entzündungstemperatur“, d.h. die Temperatur, die erreicht werden muss, bevor die Verbrennung einsetzt. Die Entzündungstemperatur ist ein charakteristisches Merkmal brennbarer Stoffe, sie hängt bei festen und flüssigen Substanzen allerdings stark vom Zerteilungsgrad ab:

Beispiele:

P_{weiss} : 50 °C; CS_2 : 102 °C; Ether: 180 °C; Benzin: 200-300 °C; Leuchtgas: 600 °C.

Reduktion von Metalloxiden mit unedlen Metallen, Wasserstoff oder Kohle (teilweise von technischer Bedeutung zur Gewinnung von Metallen):



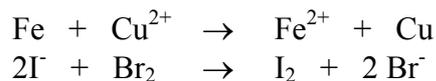
Wenn die Bildungswärme des entstehenden Oxids überwiegt, so verläuft der betreffende Vorgang exotherm. Reduktionen unter Wärmearaufwand können nur dann durchgeführt werden, wenn die benötigte Wärmemenge nicht zu groß ist. Diese Redoxvorgänge sind zugleich ein Beispiel dafür, wie scheinbar einfache Vorgänge in Wirklichkeit komplizierter verlaufen können. Bei der Reduktion des Oxids wirken nämlich nicht die H_2 -Moleküle, sondern wahrscheinlich O^{2-} -Ionen als Elektronenspender (Reduktionsmittel), die dadurch zu Sauerstoffatomen werden und sich dann an der Oberfläche des festen Stoffes mit gasförmigem Wasserstoff zu Wasser verbinden:



Dieser Reaktionsmechanismus ist auch deshalb besonders wahrscheinlich, weil die Schwermetalloxide keine echten Salze sind, sondern zum Teil stark deformierte O^{2-} -Ionen enthalten, deren Ladungswolke bereits stark zum Metall-Ion hinübergezogen ist. Dass O^{2-} -Ionen tatsächlich Elektronen an Metallionen abgeben können, zeigen die Vorgänge bei der Thermolyse von Silber- oder Quecksilberoxid:



Verdrängungsreaktionen in wässrigen Lösungen, wie z.B. die Ausscheidung von metallischem Kupfer aus einer Kupfersalzlösung durch Einwirkung von Eisen oder die Bildung von Iod aus Iodidlösungen durch zufügen von Bromwasser:



Durch einen Vergleich verschiedener solcher Reaktionen läßt sich die Stärke von Oxidations- oder Reduktionsmitteln leicht quantitativ festlegen. So scheidet sich aus einer Silbersalzlösung Silber aus, wenn man ein Eisen- oder Kupferblech in die Lösung hält, und während sowohl Chlor wie Brom Iodid oxidieren können, ist die Oxidation von Bromid nur mit Chlor möglich.

Ähnlich wie die Säure/Basen lassen sich also auch Reduktions- bzw. Oxidationsmittel in eine Reihe (Redoxreihe) ordnen:

Reduzierende Wirkung d.h. Oxidierbarkeit nimmt ab	↓	Fe 2 I ⁻ Cu Ag 2 Br ⁻ 2 Cl ⁻		Fe ²⁺ I ₂ Cu ²⁺ Ag ⁺ Br ₂ Cl ₂	Oxidierende Wirkung d.h. Reduzierbarkeit nimmt zu
---	---	--	--	---	---

Photochemische Zersetzung der Silberhalogenide.

Die Verbindungen AgCl, AgBr, und AgI färben sich bei Einwirkung von Licht allmählich dunkel und schließlich schwarz, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit von AgCl zu AgI zunimmt. Unter dem Einfluss der Lichtenergie wird ein Elektron von einem Halogenid-Ion auf ein Ag⁺-Ion übertragen, so dass metallisches Silber entsteht. Diese Vorgänge bilden die Grundlage der Photographie.

Vergleich der Redoxreaktionen mit Säure/Base-Reaktionen.

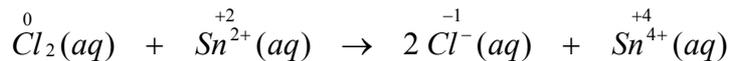
Ebenso wie die Protolyse verlaufen auch die meisten Redoxvorgänge umkehrbar; allerdings liegen hier die Gleichgewichte sehr stark auf der einen Seite. Ein Reduktionsmittel steht deshalb mit dem aus ihm durch Elektronenabgabe entstehendes Oxidationsmittel in einer ähnlichen Beziehung wie eine Säure zu ihrer konjugierten Base.

Ebenso wie eine Säure um so stärker ist, je leichter sie ein Proton abspaltet, wirkt ein Teilchen um so stärker reduzierend, je leichter es Elektronen abgibt, und ebenso wie die einer Säure konjugierten Base um so schwächer ist, je leichter diese Säure Protonen abgibt, wirkt ein Oxidationsmittel um so schwächer oxidierend, je leichter der konjugierte Reduktor Elektronen abspaltet.



Entropien auch ΔG) quantitativ bestimmen. Nun stellt jedoch ein Elektronenübergang zwischen zwei Substanzen einen elektrischen Strom dar, den man nachweisen (und zur Leistung von Arbeit ausnutzen) kann, wenn man die beiden Redoxpaare (die **Halbreaktionen**) voneinander **örtlich trennt** und elektrisch leitend verbindet; man erreicht dadurch lediglich eine **Verlangsamung**, jedoch **keine Änderung des Reaktionsablaufes**. Der besondere Vorteil einer solchen Anordnung besteht darin, dass man aus der elektrischen Arbeit, die das System leisten kann, auf einfache und genaue Weise die Änderung der **freien Enthalpie** (und damit die Gleichgewichtskonstante und – bei bekanntem ΔH – die Reaktionsentropie) bestimmen kann.

Als Beispiel betrachten wir zunächst die Reaktion zwischen Chlor- und Zinn-Ionen:



Im Fall (a) der Abbildung werden beide Lösungen zusammengekippt. Es stellt sich nach relativ kurzer Zeit ein Gleichgewicht ein, in welchem sowohl Sn^{2+} und Cl_2 sowie Sn^{4+} und Cl^- vorhanden sind. Die Geschwindigkeit des Ablaufs wird durch das Mischen der reagierenden Lösungen und die Reaktionsgeschwindigkeit des Vorganges bestimmt. Die kalorimetrisch messbare, freiwerdende Wärme entspricht ΔH .

Bei der Versuchsanordnung (b) sind die beiden Redoxpaare örtlich getrennt. Jede Lösung bildet zusammen mit einem Platinblech, das zur Zu- und Ableitung der Elektronen dient, eine sogenannte **Halbzelle**. Die beiden Pt-Bleche stehen über ein elektrisches Messinstrument in Verbindung miteinander. Werden nun die beiden Halbzellen noch durch eine **Salzbrücke** (z.B. KNO_3 in Agar-Gel) elektrolytisch leitend verbunden, so zeigt das Messinstrument einen elektrischen Strom an. In der Halbzelle rechts wird Sn^{2+} zu Sn^{4+} oxidiert; die freiwerdenden Elektronen werden durch den Draht zur anderen Halbzelle verschoben, wo Cl_2 zu 2Cl^- reduziert wird. Da sich in den Lösungen entsprechend auch die Konzentrationen der Anionen bzw. Kationen ändern müssen, ist die elektrolytisch leitende Verbindung durch die Salzbrücke notwendig.

Voraussetzung für das Fließen eines elektrischen Stromes ist aber das Vorhandensein einer **Potentialdifferenz** (Spannung) zwischen den beiden Pt-Blechen. Diese **Potentialdifferenz** kann exakt nur in möglichst stromlosem Zustand gemessen werden: entweder mit einem Messinstrument von sehr hohem inneren Widerstand (hochohmiges Instrument) oder mittels der Kompensationsmethode. Bei der Methode wird der in den Halbzellen ablaufende Redoxvorgang von Außen gerade im Gleichgewicht gehalten, so dass er nur mit verschwindend geringer Geschwindigkeit, d.h. nahezu reversibel vor sich geht.

Eine Anordnung, wie sie die Abbildung zeigt, also eine Kombination zweier Halbzellen, ist ein **galvanisches Element (eine galvanische Zelle)**. Die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden wird häufig auch als die **elektromotorische Kraft (EMK)** des Elements bezeichnet.

Die Änderung der freien Enthalpie ist ja gleich der **Nutzarbeit** einer chemischen Reaktion:

$$\Delta G_r = W_{\text{MAX}}$$

Führt man eine Redoxreaktion in einer galvanischen Zelle (also die Kombination zweier Halbzellen) aus, so wird neben der Volumenarbeit ($p\Delta V$) nur elektrische Arbeit geleistet. Bei **reversibler** Durchführung wird somit:

$$W_{\text{rev}} = W_{\text{el}} - p\Delta V$$

Denn das System leistet Arbeit, wenn sich das Volumen vergrößert, ΔV also positiv ist.

Nun ist aber $dG = dW_{\text{rev}} + pdV$
 Bzw. $\Delta G_r = W_{\text{rev}} + p\Delta V$

und somit wird $\Delta G_r = W_{\text{el}}$.

Wenn die Zelle reversibel arbeitet, ist also die geleistete elektrische Arbeit gleich der Nutzarbeit, W_{MAX} .

Die elektrische Arbeit, die ein System bei **spontaner** Verschiebung von n mol Elektronen (= n Faraday = $n \times 96500$ C) leistet, ist gleich

$$W_{\text{el}} = -n \cdot \Delta E \cdot f \quad (f = \text{Faradaykonstante})$$

wenn ΔE die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden (die EMK der galvanischen Zelle) bedeutet. Weil wir die Potentialdifferenz stets als eine positive Größe betrachten, wird mit dem Minuszeichen zum Ausdruck gebracht, dass die Zelle Arbeit leistet. Somit ist:

$$\Delta G_r = -n \cdot \Delta E \cdot f \quad \text{bzw.} \quad -\Delta G_r = n \cdot \Delta E \cdot f$$

Man erkennt nun nochmals anschaulich den Unterschied zwischen der **Wärmetönung** (der Reaktionswärme) ΔH und der **Änderung der freien Enthalpie ΔG** . ΔH kann durch Zusammengießen der Reaktionspartner im Kalorimeter gemessen werden, während man ΔG mittels galvanischer Zellen bestimmen kann. Die große Bedeutung von EMK-Messungen liegt gerade darin, dass es auf diese Weise möglich ist, die mit einem Redoxvorgang verbundene Änderung der freien Enthalpie leicht und genau zu ermitteln.

Die Tatsache, dass man zwischen zwei Halbzellen eine elektrische Spannung messen kann, zeigt, dass offenbar jeder Halbzelle – d.h. jedem Redoxpaar – ein **charakteristisches Potential**, das sogenannte **Redoxpotential** zuzuordnen ist. Da es praktisch nicht möglich ist, Einzelpotentiale von Halbzellen zu messen (man kann nur Spannungen, d.h. Potentialdifferenzen einwandfrei bestimmen), muss man für solche Messungen einen **willkürlichen Nullpunkt** festlegen. Man hat dafür die **Normalwasserstoffelektrode** gewählt, d.h. eine Halbzelle mit einer Elektrode aus platinierter (mit elektrolytisch abgeschiedenem, feinverteiltem Platin überzogene) Platin, die von Wasserstoff unter einem Druck von 1.013 bar (1 atm.) umspült wird und in eine Säure der Konzentration (oder besser Aktivität) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1$ mol/l taucht.

Die Potentiale von Halbzellen (Redoxpaare), bei welchem **Elektronen frei werden**, wenn sie mit einer Normalwasserstoffelektrode kombiniert sind, erhalten ein **negatives Vorzeichen**. Sie wirken also gegenüber dem System H/H^+ **reduzierend**. Redoxpaare, deren oxidierte Form stärker oxidierend wirkt als das H_3O^+ -Ion, besitzen **positive** Potentiale. Um einen Vergleich verschiedener Redoxpaare zu ermöglichen, misst man ihre Redoxpotentiale im Standardzustand (bei 25 °C; alle Reaktionspartner in der Konzentration 1 mol/l) und bezeichnet diese als **Normalpotentiale E°** der Redoxpaare. Bei Redoxsystemen wie $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ oder $2 \text{Cl}^-/\text{Cl}_2$ benötigt man zur Messung eine Pt-Elektrode. Um Normalpotentiale von Systemen Metall/Metall-Ion zu bestimmen, kann man das betreffende Metall als Elektrode verwenden und es in eine Lösung seiner Ionen stecken.

Jedem Redoxpaar kann ein bestimmtes, charakteristisches Redoxpotential zugeordnet werden. Als Normalpotential E° bezeichnet man das gegenüber einer Normalwasserstoffelektrode gemessene Potential eines Redoxpaares im Standardzustand (25 °C, 1.013 bar), wobei alle Reaktionspartner in der Konzentration (Aktivität) 1 mol/l vorliegen.

Bei der Kombination zweier Halbzellen aus einem Metall und seinen Ionen, lässt sich das Zustandekommen der Potentialdifferenz besonders anschaulich verstehen, wenn man die Vorgänge an den Grenzflächen Metall/Lösung näher betrachtet. Steckt man z.B. ein Zinkblech in eine Zn^{2+} -Salz-Lösung, so können an der Oberfläche einige Ionen das Metall verlassen. Die Elektronen bleiben an der Metalloberfläche zurück und verhindern durch die elektrische Anziehung, dass sich die Metallionen aus der Nachbarschaft der Oberfläche entfernen können, so dass eine **Helmholtzsche Doppelschicht** aus Ionen und Elektronen entsteht.

Aus einem **edleren** Kupferblech werden aber weit weniger Ionen aus dem Metall in Lösung übergehen, so dass im inneren des Bleches weniger Elektronen zurückbleiben, d.h. ein geringerer **Elektronendruck** herrscht. Verbindet man nun das Zinkblech durch einen elektrisch leitenden Draht mit dem Kupferblech, so werden die Elektronen vom Ort höheren Elektronendruckes (Zink) zum Orte niedrigeren Elektronendruckes verschoben, wobei dann am Kupfer die umgekehrte Reaktion ($Cu^{2+} \rightarrow Cu$) eintritt. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Blechen lässt sich also sehr anschaulich mit der Druckdifferenz zwischen zwei Gasbehältern vergleichen. Starke Reduktionsmittel stehen gewissermaßen unter hohem, Oxidationsmittel (Elektronenfänger) unter tiefem Elektronendruck.

Die Normalpotentiale charakterisieren die Oxidationskraft bzw. das Reduziervermögen, wobei beachtet werden muss, dass dabei sowohl die reduzierte wie die oxidierte Form des Redoxpaares im **Standardzustand** vorliegen müssen. [25 °C, 1.013 bar; je 1-M].

Ordnet man die Redoxpaare nach zunehmender Oxidationskraft der oxidierten Form – E° wird nach unten immer stärker positiv – so erhält man die **Redoxreihe (Spannungsreihe)**.

Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotentials.

Wenn wir eine Halbzelle, die ein Redoxpaar Red/Ox in **beliebigen Konzentrationen** enthält, mit einer Normalwasserstoffhalbzelle kombinieren, so ist:

$$\Delta G_r = -n \cdot \Delta E \cdot f$$

Das Potential der Halbzelle Red/Ox ist damit zur Differenz zwischen der freien Enthalpie des Systems H/H^+ (bei $p = 1$ bar und $[H_3O^+] = 1$ mol/l) und der freien Enthalpie des Systems direkt proportional, weil das Potential der Normalwasserstoffelektrode per definitionem Null ist. Ist das Potential E von Red/Ox positiv, so heißt das, dass die Reaktion



freiwillig abläuft. In der Halbzelle, die das Redoxpaar Red/Ox enthält, tritt also die Reduktion $Ox \rightarrow Red$ ein. Nun ist:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \cdot \ln K = \Delta G_r^0 + RT \cdot \ln \frac{[Red] \cdot [H_3O^+]^2}{[Ox] \cdot [H_2] \cdot [H_2O]^2}$$

$$\text{oder} \quad \Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \cdot \ln \frac{[Red]}{[Ox]} + RT \cdot \ln \frac{[H_3O^+]^2}{[H_2] \cdot [H_2O]^2}$$

Der zweite Summand in dieser Gleichung stellt das Potential einer Wasserstoffelektrode dar, wobei man zweckmäßigerweise nicht die Konzentration, sondern den Partialdruck des Wasserstoffes angibt. Somit bedeutet hier das Symbol $[H_2]$ eigentlich den Partialdruck von Wasserstoff. Da das Redoxsystem Red/Ox voraussetzungsgemäß mit einer

Normalwasserstoffelektrode kombiniert ist, wird p_{H_2} (der Wasserstoffpartialdruck) = 1 bar und $[\text{H}_3\text{O}^+]$ – die Aktivität der H_3O^+ -Ionen = 1 mol/l. Damit wird dieser zweite Summand gleich Null !

Die elektrische Arbeit, die vom System geleistet werden kann, ist gleich $n \cdot E \cdot f$ (bzw. $n \cdot E^\circ \cdot f$, wenn die Reaktionspartner im Standardzustand vorliegen), wobei n die Zahl der verschobenen (übertragenen) Elektronen bedeutet.

Da der gesamte Vorgang exergonisch verläuft, ist ΔG negativ. Es gilt somit:

$$-n \cdot E \cdot f = -n \cdot E^\circ \cdot f + RT \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

oder

$$E = E^\circ + \frac{RT}{n \cdot f} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Diese sogenannte **Nernst'sche Gleichung** gibt die **Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials**. Setzt man für R den Zahlenwert der universellen Gaskonstante (8.314 J/K·mol = 1.98 cal/K·mol = 0.082 Liter·Atm/K·mol), für f 96486 C, für T 298 K (= 25 °C) ein und berücksichtigt den Umwandlungsfaktor von \ln in \log (2.3), so ergibt sich:

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \cdot \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Bei einer **Metall- oder Wasserstoffelektrode** ist die Konzentration des festen Metalls bzw. des Wasserstoffs (wenn er unter konstantem Druck steht) konstant. Dadurch vereinfacht sich die Nernstsche Gleichung:

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \cdot \log [\text{Me}^{n+}] \quad \text{bzw.} \quad E = -0.059 \cdot pH$$

Bei **Nicht-Metallelektroden**, an denen negative Ionen entstehen, ist die Konzentration des Nicht-Metalls (der oxidierte Form des Redoxpaares) konstant, so dass hier gilt:

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log [\text{Ni} - \text{Me}^{n-}]$$

Da man bei Reaktionen in wässriger Lösung die Konzentration des Wassers als konstant ansehen darf, lautet die Nernstsche Gleichung beispielhaft für das Redoxsystem $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$:



$$E = E^\circ + \frac{0.059}{5} \cdot \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

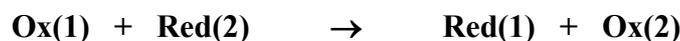
In gleicher Weise wie die pK_S -Werte ein Maß für die Stärke einer Säure sind und die Fähigkeit einer Säure, an Wasser Protonen abzugeben ausdrücken, sind die Normalpotentiale ein Maß der Stärke des Reduktions- bzw. Oxidationsvermögens eines Redox-Paares.

Und ebenso wie das pH (die effektive Konzentration der H_3O^+ -Ionen, d.h. die momentane Acidität) vom Logarithmus des Verhältnisses der Konzentrationen $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ abhängt, hängt auch das in Lösung eines Reduktions- oder Oxidationsmittels tatsächlich vorhandene Potential (also das **effektive** Reduktions- bzw. Oxidationsvermögen) vom Logarithmus des Verhältnisses der Konzentrationen $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$ ab. Es besteht folgende Parallelität:

Säure/Base	Red/Ox
$pH = pK_s + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$	$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \cdot \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$

Bei der Messung von Elektrodenpotentialen müssen einige Punkte besonders beachtet werden. Um Konzentrationsveränderungen möglichst auszuschalten (und um die Elektrodenreaktionen möglichst reversibel durchführen zu können) muss möglichst stromlos gemessen werden. Obschon das Normalpotential eines Redoxsystems auf das Potential der Normalwasserstoffelektrode bezogen wird, misst man die Spannung gewöhnlich gegen eine **Elektrode zweiter Art** (Kalomel- oder Silber-Chlorid-Elektrode), da solche Elektroden ein konstantes, gut reproduzierbares Potential besitzen und einfach zu handhaben sind. Weiter muss bei genauen Messungen berücksichtigt werden, dass auch dort, wo sich zwei Elektrolyte verschiedener Konzentration berühren, Potentialsprünge auftreten (Grenzflächenpotentiale). Die Grenzflächenpotentiale sind allerdings im allgemeinen relativ klein, und ihr Einfluß kann durch Verwendung einer Salzbrücke erheblich verringert werden, da sich dann die beiden Grenzflächenpotentiale fast aufheben.

Bei einem Redoxvorgang

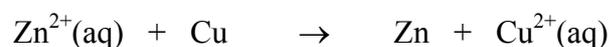


Muss $\Delta E = E_{\text{Oxidationsmittel}} - E_{\text{Reduktionsmittel}}$ (die Differenz der Redoxpotentiale) *positiv* sein.

Beispiele:



$$\Delta E = +0.75 - (-0.76) = 1.51 \text{ V} \quad (\text{Siehe Redoxreihe}).$$



$$\Delta E = -0.76 - 0.35 = -1.11 \quad (\text{Siehe Redoxreihe})$$

Im zweiten Beispiel läuft also die Redoxreaktion effektiv in der **entgegengesetzten Richtung** ab: Metallisches Zink vermag $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ -Ionen zu reduzieren. Umgekehrt geht nicht.

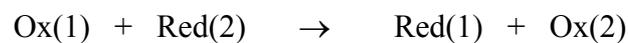
Selbstverständlich lassen die Redoxpotentiale – wie die Thermodynamik überhaupt – nur Voraussagen zu, ob ein bestimmter Vorgang möglich ist oder nicht; sie sagen jedoch nichts darüber aus, ob er auch wirklich eintritt. Gerade Redoxvorgänge besitzen oft ziemlich große **Aktivierungsenthalpien** (eine Folge ihres gewöhnlich recht komplizierten Ablaufes), so dass viele, an sich durchaus mögliche (exergonische) Redoxreaktionen, aus kinetischen Gründen

bei Raumtemperatur oder nur mäßig erhöhter Temperatur nicht oder nur sehr langsam verlaufen.

Besonders groß sind die Aktivierungsenthalpien für die Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser (wie ja auch die Aktivierungsenthalpie der Knallgasreaktion sehr hoch ist). So müssten aus thermodynamischen Gründen alle Reduktionsmittel mit einem Redoxpotential, das negativer ist als -0.41 V (das Potential einer Wasserstoffelektrode bei pH 7: $E = -0.059 \times \text{pH} = -0.41$), aus Wasser Wasserstoff entwickeln. Kinetische Faktoren (d.h. eine hohe Aktivierungsenthalpie) bewirken jedoch rund eine Verdopplung des Potentialbereiches, innerhalb dessen Redoxsysteme im Wasser beständig sind. So reduziert Zn ($E^\circ = -0.76\text{ V}$) z.B. Wasser nicht. Das durch solche Hemmungserscheinungen die Möglichkeiten und die Vielfalt von Reaktionen in wässrigen Systemen ganz gewaltig vergrößert werden, muss wahrscheinlich nicht extra betont werden.

Im Gleichgewicht ist die Potentialdifferenz zwischen zwei Halbzellen Null.

Für eine Reaktion:



Bei welcher n Elektronen verschoben werden, gilt:

$$E_1^0 + \frac{RT}{n \cdot f} \ln \frac{[\text{Ox}(1)]}{[\text{Red}(1)]} - E_2^0 - \frac{RT}{n \cdot f} \ln \frac{[\text{Ox}(2)]}{[\text{Red}(2)]} = 0$$

$$\text{oder} \quad \Delta E = E_1^0 - E_2^0 = \frac{RT}{n \cdot f} \ln \frac{[\text{Ox}(1)][\text{Red}(2)]}{[\text{Red}(1)][\text{Ox}(2)]} = \frac{RT}{n \cdot f} \ln K$$

$$\text{oder} \quad \ln K = \Delta E \cdot \frac{n}{0.059}$$

Somit wird ein Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonstante und Potentialdifferenz etabliert.

Elektrochemische Stromerzeugung.

Das Grundprinzip der elektrochemischen Stromerzeugung ist einfach: Die Kombination zweier Halbzellen ergibt eine **galvanische Zelle** (ein galvanisches Element oder eine Batterie); ihre Potentialdifferenz ist die **Klemmspannung**.

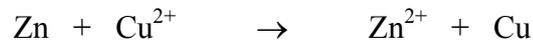
Galvanische Zellen hatten in der Frühzeit der Elektrizitätslehre eine sehr große Bedeutung, da sie bis zur Erfindung der Dynamomaschine (Siemens, 1869) die einzige Möglichkeit boten, größere elektrische Ströme zu erzeugen. Aber auch heute noch spielen Batterien als orts- (Netz-)unabhängige Stromquellen eine wichtige Rolle.

Je nach ihrer Bau- bzw. Wirkungsweise lassen sich im Prinzip verschiedene Arten von galvanischen Zellen unterscheiden. Bei **Primär- und Sekundärbatterien** sind die Elektroden die aktiven (am Redoxvorgang beteiligten) Massen und werden während der Stromentnahme **verbraucht** (bei Sekundärbatterien, den **Akkumulatoren**, können sie beim Wiederaufladen regeneriert werden); bei **Brennstoffzellen** dienen die Elektroden lediglich als Katalysatoren und zur Ableitung (Zuleitung) der Elektronen. Brennstoff und Oxidationsmittel werden in diesem Fall den Elektroden kontinuierlich zugeführt.

Primärbatterien.

Eine besonders einfache, heute allerdings kaum mehr verwendete Form einer galvanischen Zelle ist das „Daniell-Element“, bei dem eine Zink- und eine Kupfer-Halbzelle kombiniert sind (Zink in ZnSO₄-Lösung, Kupfer in CuSO₄-Lösung; beide Lösungen sind durch eine Membran getrennt).

Die elementare Reaktion ist die Redoxreaktion:



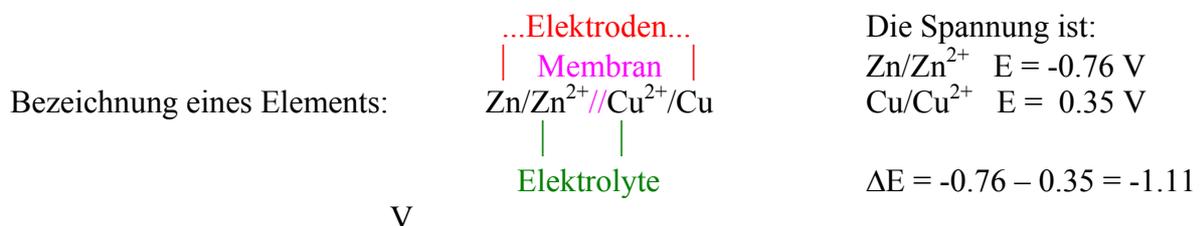
Das Sulfat nimmt an der Reaktion nicht teil, es muss aber durch die Membran wandern können um den Ladungsausgleich zu besorgen:



Die Elektronen fließen vom Zink zu Kupfer-Ionen, Zink wird oxidiert, Kupfer-Ionen reduziert.

Im äußeren Draht läuft ein Strom: es wandern Elektronen von der Zinkelektrode zur Kupferelektrode. Dieser äußere Ladungstransport wird in der Lösung durch Ionenwanderung ausgeglichen (durch das Diaphragma). An der Kupferelektrode scheiden sich Cu²⁺-Ionen unter Aufnahme von Elektronen als Kupfer ab. Der Verlust von Kationen in dieser Halbzelle muss durch Abwanderung von Anionen (SO₄²⁻) oder Zuwanderung von Kationen (Zn²⁺) ausgeglichen werden. In diesem System aus zwei Halbzellen ist die **Zinkelektrode die Anode**, die **Kupferelektrode die Katode**. **Elektronen laufen von Anode zur Katode**.

Die Zinkelektrode wird dabei leichter, weil Zn²⁺ in die Lösung übergeht. Die Kupferelektrode wird schwerer, weil Cu²⁺ sich als Kupfer niederschlägt. Eine solche **elektrochemische Zelle** zeichnet sich dadurch aus, dass der im äußeren Draht fließenden Strom **elektrische Arbeit** leisten kann, z.B. einen Elektromotor antreiben.



Die heute verwendeten Primärbatterien arbeiten alle mit einem **einzigem** Elektrolyten, wobei man zwei verschiedene Elektrodenmetalle nehmen muss, um zwei Redoxpaare kombinieren zu können. Ein einfaches Beispiel einer solchen Batterie erhält man dadurch, dass man ein Zink- und ein Platinblech in verdünnte Schwefelsäure taucht. Da die beiden Metalle gegenüber dem Elektrolyten ein unterschiedliches Potential annehmen, misst man eine Spannung zwischen ihnen; verbindet man sie über einen Draht, so fließt ein Strom, wobei sich das unedlere Metall (Zink) auflöst und Ionen aus der Lösung reduziert werden (H₃O⁺ → H₂). Nach diesem Prinzip ist auch die heute noch meist verwendete Trockenbatterie, die **Leclanché-Zelle** gebaut. Als Elektroden werden ein Zinkblech sowie ein Kohlestab verwendet, während eine mit Sägemehl, Kleister, Stärke oder Gelatine verdickte NH₄Cl-Lösung als Elektrolyt dient. Bei der Stromentnahme löst sich das Zink allmählich auf. Die Kohle ist von Braunstein (MnO₂) umgeben, was die Bildung von Wasserstoffgas verhindert: Braunstein wird an Stelle der H₃O⁺-Ionen reduziert. Bei der Stromentnahme spielen sich also folgende Reaktionen ab:





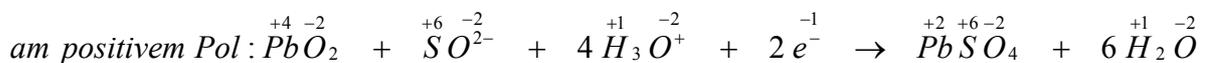
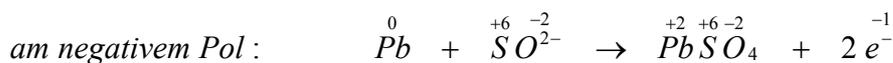
Die zur Reduktion des Braunsteins erforderlichen Protonen stammen aus den NH_4^+ -Ionen im Elektrolyten; das durch die Protonenabgabe gebildete Ammoniak verbindet sich mit den Zn^{2+} -Ionen zum Ammin-Komplex $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Dadurch wird die Konzentration der Zn^{2+} -Ionen verringert, das Potential der Zn-Elektrode erhöht (negativer).

Neuere Abwandlungen der ursprünglichen Leclanché-Zelle enthalten auch Natron- oder Kalilauge als Elektrolyt; die zur Reduktion des Braunsteins notwendigen Protonen stammen aus dem Wasser (**Alkali/Mangan-Batterien**).

Weitere, für besondere Zwecke eingesetzte Batterien sind die Metall/Luft-Zellen und die Zink/KOH/HgO-Zelle. Bei den erstgenannten Batterien dient ein poröser, mit Luft gesättigter Kohle- oder Nickelstab als positive Elektrode (Reduktion von Sauerstoff zu Wasser bzw. OH^- -Ionen), während wiederum Zink die negative Elektrode bildet. Als Elektrolyt wird NH_4Cl oder NaOH benutzt. Zink/Luft-Zellen eignen sich als „Füllzellen“: Sie enthalten die Elektroden und festen NH_4Cl bzw. NaOH und können deshalb beliebig lange gelagert werden. Vor dem Gebrauch werden sie durch Zugabe von Wasser „angesetzt“. Zink/HgO-Zellen (Knopf-Zellen) lassen sich sehr klein bauen (z.B. für Hörgeräte, Uhren usw.); der Elektrolyt ist 40% KOH-Lösung, die in Elektrolytpapier aufgesaugt ist. An der positiven Elektrode wird HgO reduziert; der in der alkalischen Lösung an der negativen Elektrode entstehende Hydroxokomplex $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, wandelt sich in ZnO , H_2O und OH^- um, wenn seine Sättigungskonzentration überschritten wird. Besonders kleine Batterien lassen sich auch durch Verwendung protonenfreier Elektrolyte wie z.B. LiClO_4 oder LiAlH_4 in organischen Lösungsmitteln mit Lithium-Metall als negativer Elektrode herstellen. Der Elektrolyt ist in einem porösen Kunststoff aufgesaugt.

Sekundärbatterien.

Bei ihnen können die chemischen Vorgänge, die sich bei der Stromentnahme abspielen, beim **Laden** wieder **rückgängig** gemacht werden. Wegen gewisser Veränderungen an den Elektroden sind die Elektrodenreaktionen allerdings nicht vollkommen reversibel. Von praktischer Bedeutung sind neben dem Bleiakkumulator (Auto-Batterie) auch Eisen/Nickel- und Cadmium/Nickel-Akkumulatoren. Im Bleiakkumulator wird eine Blei- und eine PbO_2 -Elektrode verwendet; der Elektrolyt ist 20% Schwefelsäure. Die Bleielektrode wird zu schwerlöslichem PbSO_4 oxidiert; das PbO wird zu PbSO_4 reduziert:



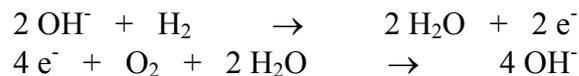
Da bei der Stromentnahme Schwefelsäure zur Bildung von PbSO_4 verbraucht wird, kann die Messung der Dichte der Säure zur Kontrolle des Ladungszustandes dienen.

Cadmium/Nickel-Zellen werden vor allem als Stromquellen für Rechner, Radioapparate, Lampen usw. verwendet. Gegenüber dem herkömmlichen Bleiakkumulator haben sie den Vorteil des geringeren Gewichts und der Möglichkeit, gasdicht gebaut werden zu können; ein Nachteil ist die während der Stromentnahme geringere Spannungskonstanz. Die negative Elektrode besteht aus Cadmium, während mit „Nickel(III)-Hydroxid“ von der ungefähren Zusammensetzung NiO(OH) überzogenes Nickel als positive Elektrode dient. Als Elektrolyt wird Kali- oder Natronlauge verwendet, die in einem mikroporösen „Separator“ kapillar gebunden ist. Auch Zink/Silberoxid-Zellen lassen sich mit sehr kleinen Abmessungen herstellen. Hier wird ebenfalls ein alkalischer Elektrolyt eingesetzt; am negativen Pol wird Zink oxidiert, während Silberoxid am positiven Pol reduziert wird.

Brennstoffzellen.

Während Primär- und Sekundär-Zellen „gespeicherte“ Energie enthalten, die bei der Stromentnahme als elektrische Energie frei wird, sind Brennstoffzellen reine **Energiewandler**, d.h. sie liefern nur so lange Strom, wie man ihnen Brennstoff und Oxidationsmittel zuführt.

Schon seit vielen Jahrzehnten wird die Möglichkeit, Brennstoffe elektrochemisch zu oxidieren und dadurch statt Wärme direkt elektrische Energie zu gewinnen, intensiv untersucht. Zunächst wurden dabei Brennstoffzellen mit **Salzschmelzen** als Elektrolyte entwickelt, die sich aber für den praktischen Gebrauch kaum eignen. Die ersten technisch brauchbaren Brennstoffzellen beruhen auf der Knallgasreaktion:



Als Elektrolyt dient Kalilauge. Dank der Verwendung besonders konstruierter Elektroden aus Metallen, die die Dissoziation von H₂- und O₂-Molekülen **katalysieren** (poröses Platin, Nickel) lassen sich die durch relativ hohe Aktivierungsenthalpien bedingten Schwierigkeiten weitgehend überwinden.

Knallgaszellen dienen z.B. als Stromquellen für Raumschiffe. Dabei wird der Wasserstoff in einem Kreislauf geführt; er sättigt sich in der Batterie mit Wasserdampf, der anschließend in einem Kondensator als Wasser abgeschieden wird (wobei dieses als Trinkwasser Verwendung findet). Für den allgemeinen Gebrauch kommen aber die Versuche, die zur Zeit in der Automobilindustrie laufen, wohl größerer Bedeutung zu. Übersehen werden dürfen die damit verbundenen Probleme aber nicht. Zwar steht Wasser als Rohstoff in unbegrenzten Mengen zur Verfügung; die Energie, die das Knallgas-Element liefern soll, muss jedoch vorher zur Spaltung des Wassers aufgewendet werden. Als Folge der hohen Bindungsenthalpie der H–O-Bindung ist aber diese Energie verhältnismäßig hoch. Aber vielleicht lässt sich diese Energie über Sonnenkollektoren gewinnen.

Es mag auf den ersten Blick scheinen, dass elektrochemische Stromquellen ideale Energiequellen seien, da sie nicht nur eine wertvolle Energieart erzeugen, sondern zugleich einen hohen Wirkungsgrad besitzen (technisch bis 90%; Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen maximal 40%). Ihre Einsatzmöglichkeiten werden jedoch durch die zur Verfügung stehende Leistung und ihre Kapazität sehr stark eingeschränkt. Für Kleinverbraucher genügen Leistungen von einigen Watt, wie sie durch die üblichen Primärbatterien oder durch kleine Sekundärbatterien erreicht werden können; der Antrieb von Fahrzeugen erfordert jedoch wesentlich höhere Leistung (über 40 kW). Die Kapazität der heute verwendeten Batterien liegt zwischen einigen Watt-Stunden (Taucherlampenbatterien) und mehreren hundert kilowatt-Stunden (Brennstoffzellen). Ein wesentliches Merkmal ist aber das „Leistungsgewicht“ der Batterie (angegeben in Kg/kW, bzw. Kg/kWh), das insbesondere beim Bleiakкумуляtor sehr ungünstig ist.

Elektrolyse.

Wir haben jetzt gesehen, dass die Kombination zweier Halbzellen zu einer galvanischen Zelle führt, d.h. zwischen den beiden Elektroden entsteht eine Potentialdifferenz (Spannung) und der Batterie kann elektrische Arbeit entnommen werden.

Jetzt wollen wir uns mit dem umgekehrten Fall befassen: Die Elektrolyse.

Bei einer Elektrolyse treten chemische Vorgänge (Redoxreaktionen) unter der Einwirkung eines elektrischen Stromes ein. Zu diesem Zweck legt man eine Gleichspannung an zwei Elektroden, wodurch die eine zur Kathode (negativ) und die andere zur Anode (positiv) wird. Bei den einfachen Elektrolysen werden an den Elektroden Ionen aus dem Elektrolyten

reduziert bzw. oxidiert. Oft löst sich jedoch auch das Anodenmaterial auf; in gewissen Fällen kann auch ein Nichtelektrolyt (beigemischt) reduziert oder oxidiert werden. Wenn man Salzsäure mit Platin- oder Kohlenelektroden elektrolysiert und dabei die an die Elektroden angelegte Spannung allmählich steigert, so stellt man fest, dass eine sichtbare Stoffausscheidung (Bildung von Wasserstoff an der Kathode und von Chlor an der Anode) erst dann eintritt, wenn die Spannung einen bestimmten Wert erreicht hat und ein messbarer Strom fließt. Nach Erreichen dieser **Zersetzungsspannung** wächst die Stromstärke mit wachsender Spannung linear weiter. Bei Ausschaltung der Spannung geht aber das Voltmeter (mit dem man die zwischen den Elektroden herrschende Spannung misst) nicht sogleich auf Null zurück, und das Ampèremeter zeigt für ganz kurze Zeit einen Strom in der entgegengesetzten Richtung an. Die Erklärung für diese Beobachtungen geben folgende Überlegungen: Eine geringe, von außen an die beiden Elektroden angelegte Spannung bewirkt einen kleinen Stromstoß. Dadurch entstehen sehr kleine Mengen Wasserstoff und Chlor, so dass die Elektrodenbleche zu Wasserstoff- bzw. Chlorelektroden werden und als galvanische Zelle eine der angelegten äußeren Spannung entgegengerichtete Spannung erzeugen. Wenn diese durch die äußere Spannung überwunden wird, d.h. wenn die äußere Spannung etwas größer geworden ist als diese Grenzspannung, fließt ein dauernder Strom. Die **Elektrolyse** ist also nichts anderes als die **zwangsweise Umkehrung von Vorgängen, die in einer galvanischen Zelle freiwillig ablaufen**. Die Zersetzungsspannung entspricht der Potentialdifferenz zwischen den beiden Halbzellen und kann aus den Elektrodenpotentialen berechnet werden. Für eine 1-M Salzsäure erhält man 1.36 V ($E_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0 \text{ V}$; $E_{\text{Cl}^-} = 1.36 \text{ V}$). In manchen Fällen, besonders wenn bei Elektrolyse Gase entstehen, ist die gemessene Zersetzungsspannung wesentlich höher als die aus den Elektrodenpotentialen berechnete. Die Differenz zwischen berechneter und gemessener Zersetzungsspannung bezeichnet man als **Überspannung**. Die Gesamtüberspannung setzt sich in der Regel aus den einzelnen Überspannungen der beiden Elektroden zusammen. Wenn man bei einer Elektrolyse die angelegte Spannung allmählich steigert, die Stromstärke und die Potentiale der beiden Elektroden misst und dann die Stromstärke in Abhängigkeit der Elektrodenpotentiale graphisch darstellt, so erhält man Kurven dieser Art. Man kann daraus entnehmen, dass im vorliegenden Beispiel (Elektrolyse einer 0.1-M CdSO_4 -Lösung) an der Kathode ein Potential von -0.44 V und an der Anode ein Potential von $+1.66 \text{ V}$ erreicht werden muss, damit die Elektrolyse eintritt und die Stromstärke mit wachsender Spannung weiterhin stark (und linear) zunimmt.

Die Zersetzungsspannung ist die Summe von Anoden- und Kathodenpotential (2.10 V). Das Metall Cadmium scheidet sich praktisch beim theoretisch erforderlichen Potential [$E = -0.40 + 0.03 \log(0.1)$], also ohne Überspannung ab, während die Überspannung für den Anodenvorgang ($6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{ H}_3\text{O}^+ + 4 \text{ e}^-$) $1.66 - 0.82 = 0.84 \text{ V}$ beträgt (das theoretische Abscheidungspotential für Sauerstoff aus einer Lösung von pH 7 beträgt $+0.82 \text{ V}$).

Überspannungen sind zurückzuführen auf Hemmungserscheinungen bei Elektrodenvorgängen, d.h. auf die großen Aktivierungsenthalpien; ihre Größe hängt stark vom Elektrodenmaterial und von der Stromdichte (Stromstärke pro cm^2 Elektrodenoberfläche) ab. Am Platin ist besonders die Sauerstoffüberspannung ziemlich groß, während Wasserstoff an Zink, Blei und besonders Quecksilber eine beträchtliche Überspannung zeigt.

Die praktische Bedeutung von Überspannungseffekten ist sehr groß, weil viele Elektrodenprozesse in wässriger Lösung nur dadurch möglich sind, dass die eigentlich zu erwartende Wasserstoff- oder Sauerstoffentwicklung behindert ist.

Elektrodenvorgänge.

An der Kathode werden bei der Elektrolyse Ionen aus dem Elektrolyten entladen (reduziert). Sind mehrere Ionenarten vorhanden, so wird zunächst diejenige mit dem positivsten Potential reduziert, d.h. diejenigen Ionen, die gemäß der Spannungsreihe am leichtesten reduzierbar sind. Wegen der Überspannung wird das Potential des Wasserstoffes (d.h. der H_3O^+ -Ionen) oft negativer als berechnet. Nur an „platinisiertem“ Platin (Platinmetall, das mit feinem, elektrolytisch niedergeschlagenem Platin überzogen ist), wird Wasserstoff bei geringen Stromstärken ohne Überspannung abgeschieden.

An der Anode können Ionen aus dem Elektrolyt oxidiert werden. Ist jedoch das Potential des Anodenmetalls negativer als das Potential der vorhandenen Anionen, so wird das Anodenmetall selbst oxidiert, d.h. es gehen Ionen aus dem Metall in Lösung. Nur Platin und Kohle lösen sich bei Elektrolysen nicht auf (sogenannte „unangreifbare“ Elektroden). In bestimmten Fällen beobachtet man allerdings, dass sich eine Anode trotz ziemlich negativen Potentials nicht auflöst. Man spricht dann von „Passivität“ des Anodenmetalls. Wenn man z.B. ein Eisenstück kurz in konz. Salpetersäure taucht und nachher bei einer Elektrolyse als Anode verwendet, so gehen keine Fe^{2+} - oder Fe^{3+} -Ionen in Lösung: Das Eisen ist „passiviert“. Die Ursachen der Passivität sind noch nicht vollkommen erforscht; wahrscheinlich ist bei manchen Metallen ein dünner Oxidfilm vorhanden, der das Metall schützt und damit edler macht.

Kathode und Anode können also im weiteren Sinn als reduzierende bzw. oxidierende Grenzflächen aufgefasst werden. Unter Umständen können an ihnen nicht nur Ionen aus der Lösung, sondern auch andere, im Elektrolyten vorhandene reduzierbare oder oxidierbare Teilchen reduziert bzw. oxidiert werden. So kann z.B. das im Wasser sogar unlösliche Nitrobenzen kathodisch zu Anilin reduziert werden, wenn man es in einem geeigneten Elektrolyten aufschwemmt. Ebenso werden leicht reduzierbare Anionen (wie z.B. MnO_4^- Ionen) an der Kathode reduziert.

Analytische Anwendungen.

Potentiometrie. Die Konzentrationsabhängigkeit der Redoxpotentiale kann zur Messung von Konzentrationen verwendet werden. Diese Methode eignet sich wegen der logarithmischen Abhängigkeit der Spannung von der Konzentration besonders zur Messung kleiner Konzentrationen. Man benötigt dazu eine Elektrode von bekanntem, konstantem Potential (**Standard- oder Vergleichselektrode**) und eine Elektrode, deren Potential von dem zu bestimmenden Ion abhängt („Messelektrode“). Um Konzentrationsveränderungen an den Elektroden auszuschließen, muss die Spannungsmessung möglichst stromlos geschehen (transistorisiertes Voltmeter, Kompensationsmethode). Als Vergleichselektroden dienen in der Praxis gewöhnlich sogenannte **Elektroden zweiter Art** aus einem Metall und einem schwerlöslichen Salz, deren Potential sehr gut konstant bleibt. Eine **Kalomel-Elektrode** (Kalomel-Halbzelle) beispielsweise besteht aus Quecksilber, das mit festem Quecksilber(I)-Chlorid, (HgCl , Kalomel) bedeckt ist. Dieses steht mit einer KCl -Lösung bestimmter Konzentration in Berührung. Ganz analog dazu dient ein oberflächlich mit festem AgCl überzogener Silberdraht, der in eine KCl -Lösung taucht, als Silberchlorid Halbzelle. Das Potential einer solchen Zelle ist gegeben durch:

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \cdot \log[\text{Me}^{n+}] \quad \text{bei } 25^\circ\text{C}$$

Da die schwerlöslichen Salze als Bodenkörper vorhanden sind, sind die Lösungen an ihren Ionen gesättigt, und es gilt:

$$[Me^+] = \frac{Lp}{[Cl^-]} \quad Lp \equiv \text{Löslichkeitsprodukt.}$$

Weil die Konzentration der Cl^- -Ionen in der KCl-Lösung konstant bleibt, ist auch das Potential der Elektrode konstant. Für eine Kalomelektrode (mit 1-M KCl-Lösung) wird es + 0.283 V.

Eine besonders wichtige Anwendung der Potentiometrie ist die **pH-Messung**. Als Messelektroden dienen hier die Wasserstoffelektrode oder andere, auf die Konzentration der H_3O^+ -Ionen ansprechende Elektroden (Chinhydrone-, Antimon- oder **Glaselektrode**). Die Wirkungsweise der heute für die pH-Messung am meisten verwendeten Glaselektrode beruht darauf, dass zwischen einer Glasfläche und einer wässrigen Lösung eine Potentialdifferenz auftritt, die pH-Abhängig ist.

Eine solche Glaselektrode besteht aus Glas von relativ hoher elektrischer Leitfähigkeit und stellt ein am Ende kugelförmig erweitertes Rohr dar, das eine Pufferlösung enthält. Als eigentliche Messhalbzelle dient ein mit AgCl überzogener Silberdraht, der in die Pufferlösung taucht und dessen Potential indirekt durch die – pH-abhängigen – Potentialsprünge an der Glasoberfläche bestimmt wird. Die genaue Wirkungsweise der Glaselektrode ist allerdings heute noch nicht geklärt, obwohl sie schon längst zu einem häufig verwendeten Instrument der Laboratoriumspraxis geworden ist.

Seit einigen Jahren sind neben der pH-empfindlichen Glaselektrode weitere Elektroden entwickelt worden, deren Potential von der Konzentration (eigentlich: Aktivität) ganz bestimmter Ionen abhängt (z.B. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- u.a.).

Diese **Ionenaktiven** Elektroden besitzen am Ende eine Membran (Glas [wie die Glaselektrode zur pH-Messung], Ionenaustauschharz, Salz-Einkristall u.a.), die jeweils nur für ganz bestimmte Ionen durchlässig ist. An den Grenzflächen kommt es dann ähnlich wie bei der pH-abhängigen Glaselektrode zu Potentialsprüngen, die von der Aktivität des betreffenden Ions abhängen und gemessen werden.

Bei der potentiometrischen Titration lässt man eine Standardlösung von bekanntem Gehalt zu einer Lösung fließen, deren Gehalt bestimmt werden soll, und misst mit einer geeigneten Messelektrode die Potentialveränderung im Laufe der Titration. Wird das Instrument für die Spannungsmessung mit einem Schreibgerät kombiniert und synchronisiert man dieses mit dem Zufluss der Standardlösung, so lässt sich direkt die Titrationskurve des betreffenden Vorgangs aufnehmen.

Den Endpunkt der Reaktion kann man dadurch besonders scharf erkennen, dass man neben der Titrationskurve auch die Differentialkurve (dE/dV , die Spannungsänderung pro 0.1 ml) als Funktion der zugesetzten Menge Standardlösung aufträgt, da diese im stöchiometrischen Endpunkt der Reaktion – im Wendepunkt der Titrationskurve – ein Maximum besitzt. Potentiometrische Titrationsen werden in Laboratorien und zur Betriebskontrolle sehr häufig ausgeführt; Voraussetzungen für ihre Anwendung sind, dass die Standardlösung in einem stöchiometrischen Verhältnis und quantitativ mit der zu bestimmenden Substanz reagiert (d.h. die betreffende Reaktion soll eine große Gleichgewichtskonstante besitzen), dass eine Messelektrode zur Verfügung steht, deren Potential eindeutig von der Konzentration der zu bestimmenden Teilchenart abhängt und schließlich, dass sich das Gleichgewicht sehr rasch einstellt.

Eine sehr wichtige Anwendung der Potentiometrie ist die Bestimmung von **Aktivitätskoeffizienten**. Das gemessene Redoxpotential einer Elektrode (eines Redoxsystems) hängt ja nicht von der Konzentration der Ionen, sondern von ihrer Aktivität ab. Verwendet man eine „Konzentrationskette“ (d.h. eine galvanische Zelle mit zwei gleichen Elektroden, die dann in verschiedenen Elektrolytkonzentrationen stecken), wobei die eine

Ionenkonzentration so klein ist, dass Aktivität und Konzentration einander gleichgesetzt werden können, und die andere mit höherer (bekannter) Konzentration gefüllt ist, so wird das Potential:

$$E = 0.059 \cdot \log \frac{[M_1]}{[\gamma_2 M_2]}$$

Wenn M_1 und M_2 die (bekannten) Molaritäten und γ_2 den Aktivitätskoeffizienten für die Konzentration² bedeuten. Der angegebene Ausdruck gilt für ein Redoxsystem, bei welchem nur ein Elektron übertragen wird. Die Abbildung zeigt den auf diese Weise erhaltenen Zusammenhang zwischen Aktivität und Konzentration für NaCl-Lösungen, wobei hier die Molalität (nicht die Molarität, eine temperaturabhängige Größe !) als Konzentrationsmaß verwendet wird.

Polarographie.

Die Verfolgung der Stromstärke als Funktion der angelegten Spannung (Aufnahme einer I/U-Kurve) erlaubt eine quantitative Bestimmung der in einer Lösung nebeneinander vorhandenen Kationen und Anionen. Bei dem von Heyrovsky (1922) eingeführten, als Polarographie bezeichneten Verfahren wird als Anode eine relative große Quecksilberoberfläche verwendet, an welcher die Stromdichte klein und das Potential unverändert bleibt, während aus einer feinen Kapillare in die Elektrolytlösung austretende reinste Quecksilbertropfen die Kathode bilden.

Das beständige Tropfen bewirkt eine ständige Erneuerung der Quecksilberoberfläche, und zudem ist die Stromdichte an der Kathode verhältnismäßig hoch; aus beiden Gründen ist die Wasserstoff-Überspannung maximal, so dass auch Alkali- und Erdalkali-Ionen reduziert werden können, ohne dass sich gleichzeitig Wasserstoff bildet. Die abgeschiedenen Metalle lösen sich in den Tropfen zu (stark verdünnten) Amalgamen; die Kathodenvorgänge verlaufen auf diese Weise praktisch völlig reversibel. Weil das Anodenpotential während der ganzen Dauer der Analyse konstant bleibt, wird jede Änderung der Stromstärke ausschließlich durch die Potentialänderung an der Kathode bestimmt. Die ständige Erneuerung der Kathodenoberfläche erlaubt eine vollkommene Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und eine solche Konstanz der Versuchsbedingungen, dass die Stromstärke nur vom Potential und nicht von der Elektrolysedauer abhängt. Zur Messung wählt man ein empfindliches Galvanometer (die Menge des zersetzten Elektrolyten ist dann so klein, dass keine nennenswerte Änderung in seiner Zusammensetzung eintritt) und koppelt es mit einem synchronisiertem Registriergerät. Die Stromdichte/Spannungskurven zeigen einen ganz charakteristischen Verlauf: Nach Erreichung des Abscheidungspotentials eines bestimmten Ions steigt die Stromstärke steil an, um bei weiterer Steigerung der Spannung schließlich wieder konstant (von der angelegten Spannung unabhängig) zu werden. Man erhält auf diese Weise eine Reihe von Stufen, von denen jede das Vorhandensein einer reduzierbaren Ionensorte anzeigt. Weil die Stromstärke auch von der Konzentration der vorhandenen Ionen abhängt, lassen sich auch quantitative polarographische Bestimmungen ausführen. Die Polarographie ist durch die weitere Verfeinerung der Meß- und Apparatechnik zu einer außerordentlich leistungsfähigen Analysenmethode geworden, die heute noch oft eingesetzt wird, z.B. für die Reinheitsüberwachung von Trinkwasser.

Coulometrie.

Bei diesem Verfahren misst man die Ladung, die für den Umsatz eines Stoffes an einer Elektrode benötigt wird. Dies erfolgt dadurch, dass man entweder die Stromstärke und die Elektrolysedauer bestimmt, oder dass man ein Coulometer benützt, in dem ein Abscheidungsvorgang abläuft, der streng den Faraday-Gesetzen folgt (wie z.B. die Abscheidung von Silber aus Silbersalzlösungen).

Als Beispiel einer Coulometrischen Analysemethode sei die elektrochemische Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes erwähnt, die für die Praxis der Wasseranalytik von Bedeutung ist. Man verwendet dazu eine Silber- und eine Goldelektrode (zur Einstab-Meßkette vereinigt), die durch eine sauerstoffdurchlässige Membran von der umgebenden Lösung getrennt werden. An die Elektroden wird eine Gleichspannung angelegt, wobei die Gold-Elektrode zur Kathode wird. In sauerstoffhaltigem Wasser führt der Partialdruckunterschied zwischen Membran Außen- und Innenwand zu einer Sauerstoffdiffusion durch die Membran. An der Kathode wird Sauerstoff zu Hydroxid-Ionen reduziert, während an der Anode Silber oxidiert wird. Die Stromstärke ist dem Partialdruck des Sauerstoffs direkt proportional. Die heutigen Geräte arbeiten sehr zuverlässig: sie müssen allerdings vor Inbetriebnahme geeicht werden (mit Wasser, dessen Sauerstoffgehalt messanalytisch bestimmt worden ist).