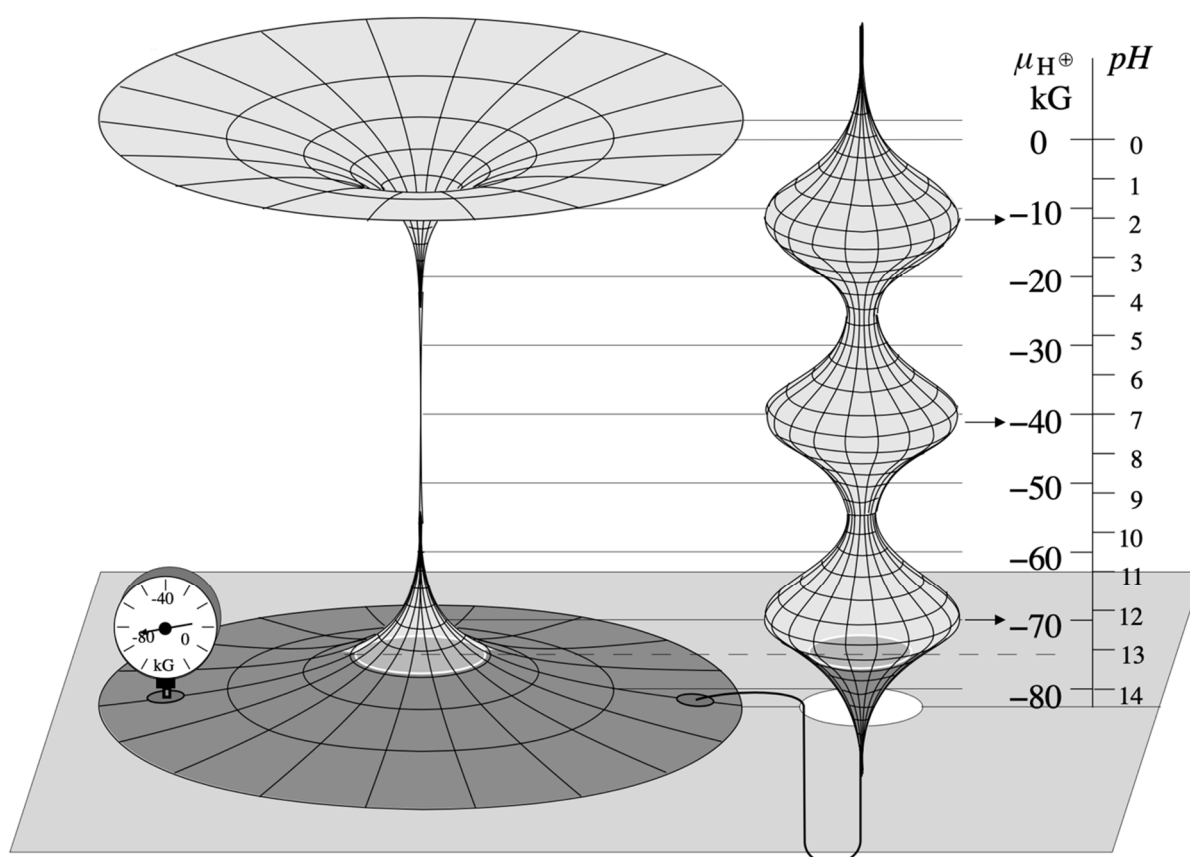


Chemie mit dem chemischen Potential

Materialien für die Sekundarstufe II

Norbert Hauf

herausgegeben von Michele D'Anna und Paolo Lubini





Norbert Hauf, 1952 in Ravensburg geboren, studierte an der Universität Karlsruhe Physik und Chemie für das höhere Lehramt. Danach begann er seine Laufbahn als Lehrer am Max-Planck-Gymnasium in Karlsruhe. Später erwarb er sich noch die Qualifikation als Mathematiklehrer. 1997 wurde er zum Oberstudienrat befördert. Schon früh beklagte er die Unzulänglichkeiten der Lehrbücher für das Gymnasium. Er wollte seinen Schülern das wissenschaftliche Denken nahebringen, nicht das Auswendiglernen von Formeln. Ab 1990 lernte er in Fortbildungsveranstaltungen an der Universität Karlsruhe den Jobschen Zugang zur Thermodynamik und zur Physikalischen Chemie kennen. 1995 begann er das vorliegende Lehrbuch zu schreiben. Bemerkenswert sind auch die zahlreichen von ihm selbst realisierten Grafiken – ein Zeugnis für seine Vielseitigkeit und Kreativität, die ihn auch bei seiner Beschäftigung mit Astronomie und Musik auszeichnete. Leider konnte er das Buch nicht vollenden, da er im Alter von nur 49 Jahren einem Herzinfarkt erlag.

Inhaltsverzeichnis

A: Die Energie	1
1. Energie und Energieträger	1
Energieströme in der BRD 1989	1
Energieverbraucher in der BRD 1989	3
Nahrung als Energieträger	4
Energie und Energieträger in Physik und Chemie	4
2. Energieträger und ihr 'Gefälle'	7
3. Gleichgewichte	9
4. Energieerhaltungssatz	10
B: Chemische Energie und chemisches Potential	11
1. Stoffmenge und chemische Energie	11
2. Das chemische Potential	12
3. Antrieb und Richtung chemischer Reaktionen	13
Brennstoffzelle	14
Der Reaktionsantrieb	15
Beispiele	17
Der Reaktionswiderstand	18
4. Normierung chemischer Potentiale	18
5. Beispiele	19
Einfluß der Umgebung auf den Wert des chemischen Potentials	19
Modifikations-änderungen	20
Edle und unedle Metalle	20
Stoffe mit positivem chemischem Potential	21
Reaktionen mit Produktpalette	21
Kinetische Steuerung	22
6. Messung chemischer Potentiale	22
$H_2/H^+ // Ag/Ag^+$ – Zelle	23
$H_2/H^+ // Zn/Zn^{2+}$ – Zelle	24
7. Das Redoxpotential	25
8. Die Redoxreihe	27
Beispiele	27
Redoxreihe bzw. Spannungsreihe	28
C: Entropie und Enthalpie	29
1. Chemische Energie	29
2. Die Entropie	30
Entropie und Stoffmenge	31
Entropie und Temperatur	31
Molare Standardentropie	34
Entropieerzeugung	34
Freie Expansion eines Gases	36
Entropie als Energieträger	37
Energie- und Entropiestrom	38
Wärme­kraftwerk	38
Entropieerzeugung durch Entropieströme	40
Wärmepumpen	41

3. Entropiebilanzen chemischer Reaktionen	41
4. Die Enthalpie	43
5. Messung von Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie	45
D: Chemisches Potential Teil 2	49
1. Das Ausbreitungsbestreben der Stoffe	49
2. Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials	49
3. Druckabhängigkeit des chemischen Potentials von Gasen	51
Abweichung vom idealen Verhalten	53
4. Druckabhängigkeit des chemischen Potentials bei Flüssigkeiten und Festkörpern	54
5. Gemische und Lösungen	55
Gasgemische und Partialdruck	55
Lösungen	56
Verdünnte Lösungen	56
6. Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials	57
E: Chemisches Gleichgewicht	59
1. Lösungsgleichgewichte	59
2. Dampfdruck von Flüssigkeiten und Festkörpern	60
Atmosphärischer Wasserdampf	62
3. Verteilungsgleichgewicht	62
Beispiel	63
4. Löslichkeit von Gasen	64
Sauerstoffgehalt in Wasser	64
Verteilungs-Chromatographie	64
5. Phasengleichgewichte	67
Schmelzen und Sieden bei Normaldruck	67
Temperaturbedingte Phasenumwandlungen	69
Druckbedingte Phasenumwandlungen	69
Dampfdruckkurven	71
Phasendiagramme	73
Zustandsdiagramme	74
6. Lösungen	76
Osmose	76
Osmotischer Druck	77
Gefrierpunkt und Siedepunkt von Lösungen	77
Dampfdruck von Lösungen	79
Lösungen flüchtiger Flüssigkeiten	80
Siedediagramme	80
Destillation	81
Fraktionierte Destillation	81
Azeotrope Gemische	83
7. Das Massenwirkungsgesetz	84
Energiebilanz	86
Gleichgewichtskonstante	86
Gleichgewicht mit gelösten und gasförmigen Stoffen	87
8. Löslichkeit von Salzen	89
9. Störung chemischer Gleichgewichte	90

Störung durch Konzentrationsänderung eines Reaktionspartners	90
Störung durch Volumenänderung	92
Störung durch Druckänderung	93
Verschiebung des Gleichgewichts durch Temperaturänderung	93
Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten	94
Einfrieren von Gleichgewichten	95
Offene Systeme	95
10. Technische Anwendungen	96
Boudouard-Gleichgewicht	97
Ammoniaksynthese	99
F: Protolysen	103
1. Einführung	103
2. Protolysen des Wassers	105
3. Die Säurestärke	106
Tabelle der Säurestärken	107
4. Säure-Base-Paare als Protonenspeicher	108
5. Wasser als Protonenspeicher	110
6. Das Modell	111
7. Gleichgewicht in verdünnten Säurelösungen	113
Einfache Näherungen	113
Verdünnung von Säurelösungen	114
Eine verbesserte Näherung zur Berechnung von Protolysegleichgewichten	116
Mehrprotonige Säuren	118
Schwefelsäure Modell	120
8. Gleichgewicht in basischen Lösungen	120
Einfache Näherungen	121
9. Allgemeine Protolysegleichgewichte	122
Bsp. 1: Ammoniak + Essigsäure	123
Bsp. 2: Ammoniak + Schwefelwasserstoff	124
10. Titration von Säuren und Basen	125
Bsp. 1: Titration von Natronlauge	125
Bsp. 2: Titration von Natriumacetatlösung	126
Bsp. 3: Titration von Natriumcarbonatlösung	127
Indikatoren	128
11. Leitfähigkeitstiteration	128
Bsp. 1 Titration von Natronlauge	129
Bsp. 2 Titration von Natriumacetatlösung	130
Bsp. 3 Titration von Natriumcarbonatlösung	130
G: Elektrochemie (in Vorbereitung)	
1. Metallelektroden in Elektrolyten	
2. Teilchen unter dem Einfluß zweier Antriebe (elektrochemisches Potential)	
3. Membranpotentiale (Nervenzelle, Diaphragmen, Stromschlüssel)	
4. Galvanische Zellen und Batterien	
5. Elektrolyse	
6. Korrosion	
? Grenzflächenspannung	
? Kinetik chemischer Reaktionen	

H: Entropie und Statistik	133
1. Räumliche Verteilungen	133
Freie Expansion von Gasen	133
Statistische Verteilung auf zwei gleiche Zellen	134
Statistische Verteilung auf drei gleiche Zelle	137
2. Energieverteilungen	139
Verschiedene Sorten von Wasserstoff	140
Druck und Teilchendichte in der Atmosphäre	141
Boltzmannverteilung	142
3. Modellsystem mit 3 Energieniveaus	142
3.1 Verteilungen mit scharfer Energie	142
1.Bsp.: Die wahrscheinlichste Verteilung	142
2.Bsp.: Vervierfachung der Teilchenzahl	144
3.Bsp.: Halbierung der Energie	144
Temperatur und Entropie	145
4.Bsp.: Welche Temperatur hat das System?	146
3.2 Verteilungen mit scharfer Temperatur	146
5. Bsp.: $n = 21$; $\alpha = 0,5$	148
Entropie des Systems	149
6.Bsp.: $n = 7$; $\bar{E} = 4\epsilon$	149
Temperatur und Energie des Modellsystems	151
Temperaturausgleich	152
Übersicht über die Eigenschaften des Modellsystems	152
Kopfstehende Verteilungen	153
4. Modellsystem mit unendlich vielen Energieniveaus (in Bearbeitung)	
I: Tabellen der chemischen Potentiale und Entropien	

A: Die Energie

1. Energie und Energieträger

Energieströme in der BRD 1989

Dem Menschen stehen in der Natur verschiedenste Energieträger zur Verfügung, die er zur Deckung seines Energiebedarfs nutzt. Diese bezeichnet man als Primär-Energieträger. Beispiele dafür sind:

Die fossilen Energieträger Erdöl, Erdgas, Stein- und Braunkohle und Brennholz, sowie die besonders die zur Gewinnung von elektrischer Energie verwendeten Energieträger Wasser, Kernbrennstoffe, Müll und in geringem Umfang Sonnenlicht und Wind.

Im Jahre 1989 wurden in der BRD $1,12 \cdot 10^{13}$ MJ Primär-Energie umgesetzt. Die Abb. A.1 zeigt die Energieströme des Jahres 1989, die in der BRD geflossen sind. Die Breite der Pfeile im Diagramm ist ein Maß für die umgesetzten Energiemengen.

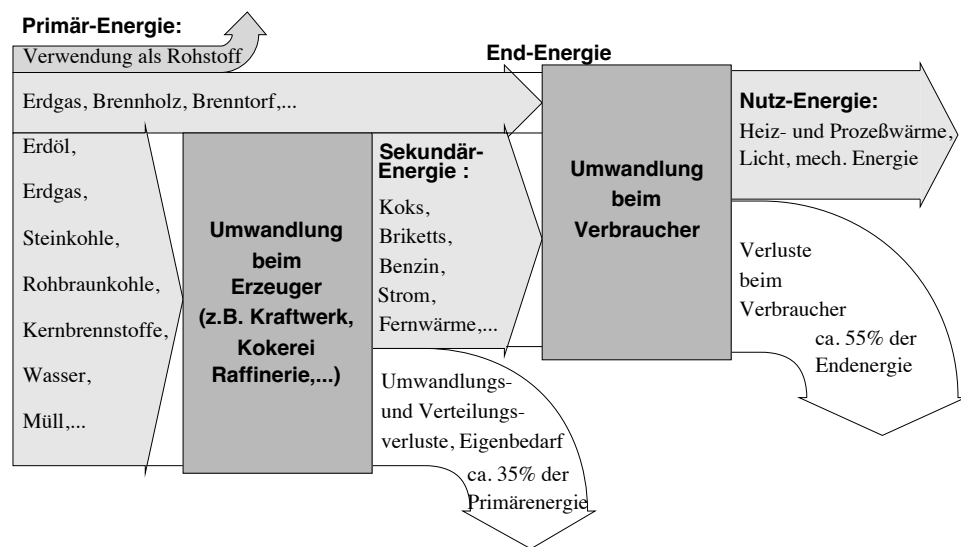


Abb. A1

Ein großer Teil der natürlich vorkommenden Primärenergieträger wird nicht direkt eingesetzt, sondern wird zuerst umgewandelt. Die Bereitstellung von elektrischer Energie im Wasser- oder Kernkraftwerk stellt z.B. eine solche Umwandlung dar.

Rohöl muß erst in einer Raffinerie in die Produkte wie Dieselkraftstoffe, diverse Benzinsorten, Kerosin, Flüssiggas, Raffineriegas sowie die verschiedenen Heizöle umgewandelt werden. Rohöl als solches könnte man in Motoren überhaupt nicht nutzen. Außerdem muß ein Teil dieser Produkte aus Gründen des Umweltschutzes und der technischen Anforderungen von modernen Motoren entschwefelt werden. Gleichzeitig werden in der Raffinerie wichtige Rohstoffe für die Chemische Industrie sowie für den Straßenbau (Bitumen) abgezweigt. Diese Stoffe werden zwar den Primär-Energieträgern zugerechnet, aber nicht als Energieträger verwendet.

Ein weiteres Beispiel ist die Kokerei, in der Kohle den gewünschten Anwendungszwecken besser angepaßt wird, wobei Steinkohlekoks, Stein- und Braunkohlebriketts, Kokereigas und diverse Grundstoffe für die chemische Industrie entstehen.

Die aus dieser Umwandlung hervorgehenden Energieträger werden in der Energiewirtschaft als Sekundär-Energieträger bezeichnet. Diese Auftrennung und Veredelung sowie der Transport der Energieträger bis zum

Verbraucher verschlingen 35% der Primär-Energie! Der größte Teil davon geht in Wärmekraftwerken bei der Umwandlung in elektrische Energie als Abwärme verloren.

Beim Endverbraucher werden nun neben diesen Sekundär-Energieträgern auch nicht umgewandelte Primär-Energieträger wie z.B. Erdgas und Brennholz direkt genutzt. Die beim Endverbraucher umgesetzte Energie nennt man in der Energiewirtschaft End-Energie. Aus Abb.A2 kann man die Veränderung in der Zusammensetzung der Energieträger ablesen. Leicht zu erkennen ist, daß zur Umwandlung in elektrische Energie hauptsächlich Kohle, Kernbrennstoffe und Wasserkraft verwendet wird, während die Gase fast unverändert dem Endverbraucher zugeleitet werden. Interessant ist auch, daß inzwischen 43% der End-Energie mit leitungsgebundenen Energieträgern (Strom, Gase, Fernwärme) zum Verbraucher gelangen.

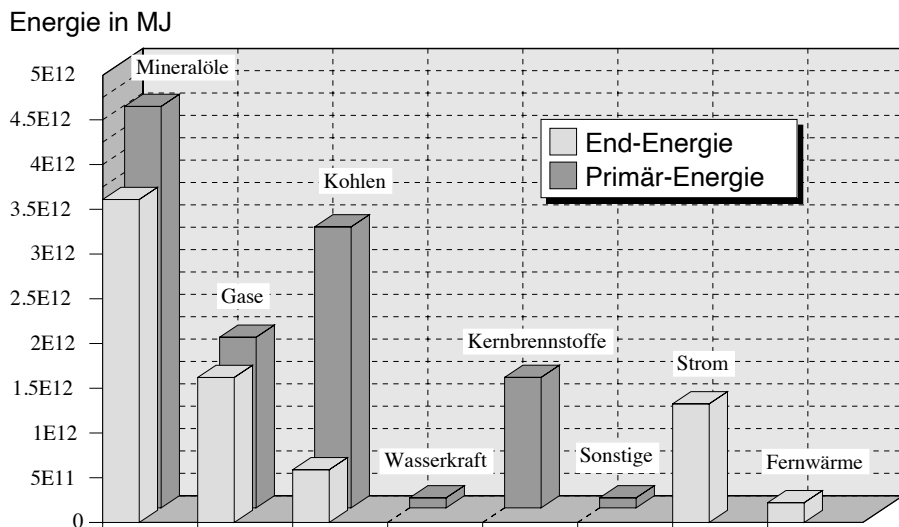


Abb. A2

Der Verbraucher nutzt die End-Energie, indem er sie in Licht, mechanische Energie, Wärmeenergie zum Beheizen von Räumen bzw. als Prozeßwärme z.B. zum Schmelzen von Stahl usw. überführt. Die Energiewirtschaft spricht hier von Nutz-Energie.

Bei der Umwandlung der End-Energie in Nutz-Energie beim Verbraucher gehen 55% als Abwärme verloren. Der Wirkungsgrad der Umwandlung in Nutz-Energie ist immer unter 100%. Bei einer Glühbirne z.B. werden nur 5% der eingesetzten Energie in der gewünschten Form als Licht freigesetzt, der Rest ist ungenutzte Wärme. Beim PKW gehen 85% der Energie des Benzins als Abwärme verloren, d.h. der Wirkungsgrad liegt bei nur 15%. Eine E-Lok hat dagegen einen Wirkungsgrad von über 90%. Allerdings muß die elektrische Energie erst in einem Kraftwerk bereitgestellt werden. Der Wirkungsgrad eines Wasserkraftwerks beträgt etwa 80% während der eines Wärmekraftwerks bei maximal 45% liegt. Bezieht man sich auf Primär-Energie, so ist der Wirkungsgrad einer E-Lok $0,9 \cdot 45\% = 40,5\%$ bei Verwendung eines Wärmekraftwerks zur Gewinnung von elektrischer Energie, also immer noch deutlich besser als bei einem PKW. Nicht berücksichtigt wurden hier Leitungsverluste der Bahn sowie der Energieaufwand zur Herstellung von Benzin aus Rohöl.

Energieverbraucher in der BRD 1989

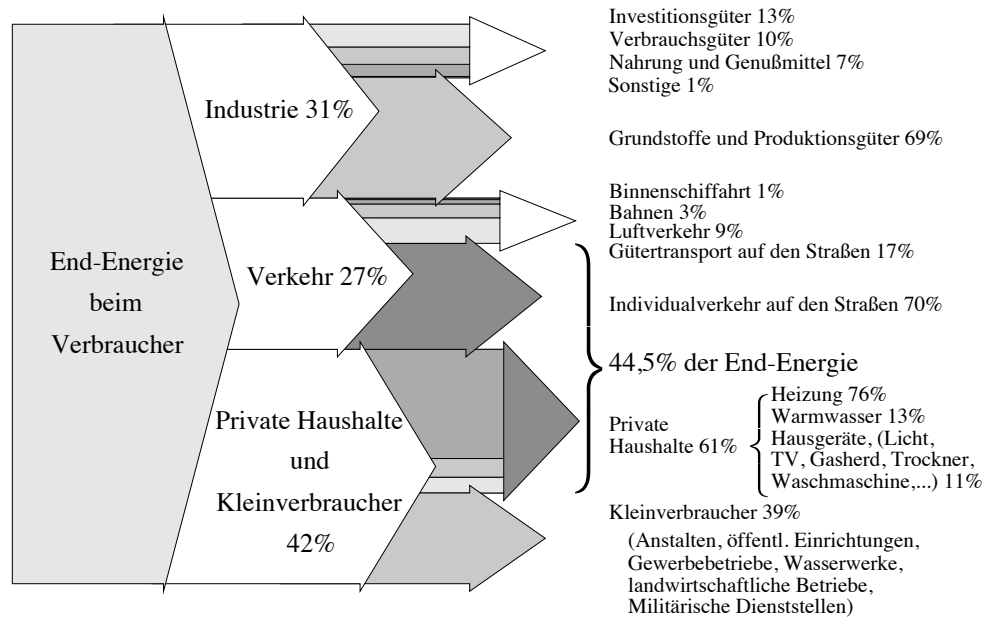
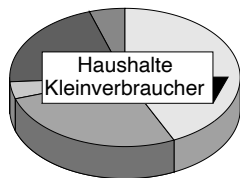
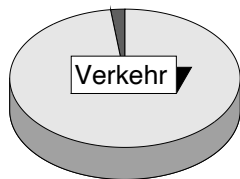
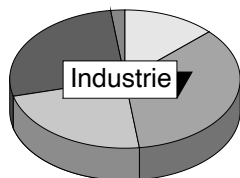
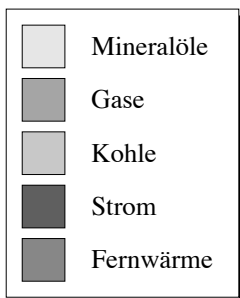


Abb.A3



Interessant ist natürlich, wer die Energie verbraucht und wofür sie benötigt wird. Abb.A3 gibt uns darüber Aufschluß. Die Dicke der Pfeile bzw. die Streifenbreite in den Pfeilen ist wieder ein direktes Maß für die umgesetzten Energiemengen in der BRD 1989. Die Prozentangaben für die umgesetzten Energiemengen im Textteil in Abb.A3 rechts beziehen sich jeweils auf die drei Untergruppen Industrie, Verkehr und Haushalte. Wie man sieht, sind die privaten Haushalte und Kleinverbraucher (gewerbebetreibende Betriebe und dgl.) mit 42% der End-Energie die größte Gruppe der Endverbraucher gefolgt von der Industrie mit 31% und dem Verkehr mit 27%. Diese drei Hauptgruppen teilen sich in weitere Untergruppen auf. Die wichtigsten Energieverbraucher sind (Die Prozentangaben sind jetzt umgerechnet auf die End-Energie angegeben):

- private Haushalte 25,6%
- Grundstoff- und Produktionsgüterindustrie 21,4%
- Individualverkehr auf den Straßen 18,9%
- Kleinverbraucher 16,4%

Mit den privaten Haushalten und dem Individualverkehr fallen 44,5% der End-Energie in den Bereich rein privater Nutzung! Dies sollte man bedenken, wenn es um Einsparungen beim Energieverbrauch geht.

76% der umgesetzten Energie in den privaten Haushalten werden zur Raumheizung verwendet! Bei den Kleinverbrauchern dürfte der Prozentsatz für Raumheizung nur wenig geringer sein. Eine Absenkung der mittleren Raumtemperatur um 1-2°C sowie bessere Isolation von Wohnungen brächten hier eine erhebliche Reduzierung des Energieverbrauchs von bis zu 20%. Eine deutliche Verringerung des Energieverbrauchs könnte auch durch Einführung eines Tempolimits auf den Autobahnen erzielt werden. Bedenken wir, daß eine Verringerung des Energieverbrauchs auch eine Entlastung der Umwelt (Treibhauseffekt durch CO₂, Belastung der Luft mit SO₂ und NO_x, Abwärme, Atommüll usw.) mit sich bringt, und nicht zuletzt auch unseren Geldbeutel entlastet.

Nahrung als Energieträger

Werfen wir noch einen kurzen Blick auf den Energieträger Nahrung. In der Subsistenzlandwirtschaft (Maniok, Afrika) und in der chinesischen Bauernwirtschaft um 1930 lag der Energieertrag in den Nahrungsmitteln (im wesentlichen Pflanzenzucht, sehr wenig Fleisch) um das 40- bis 60-fache der vom Menschen eingesetzten Energie. Die Entwicklungen in der Agrartechnologie sowie die industrielle Verarbeitung der Nahrung haben dazu geführt, daß im Jahre 1968 in der BRD zur Erzeugung von 1kJ in der Nahrung ein mittlerer Energieaufwand von 5kJ notwendig wurde. Auch die Saisonaligkeit im Nahrungsangebot (Verbrauchererwartung) über das ganze Jahr hinweg ist mitverantwortlich für den zunehmenden Energieaufwand in der Nahrungserzeugung, durch lange Transportwege oder Treibhausheizungen. Einen wesentlicheren Beitrag zur Verschlechterung des Energieertrages in der Nahrung ist auf die erhebliche Zunahme des Fleischkonsums zurückzuführen. Während vor 100 Jahren Fleisch meist nur Sonntags auf dem Speisezettel stand (Sonntagsbraten) ist auf heutigen Speisekarten Fleisch das alltägliche Hauptgericht und rein vegetarische Mahlzeiten eher die Ausnahme. Fleisch, Eier und Milch sind Beispiele indirekter Nahrung. Erst muß das Hähnchen Getreide fressen, bevor es als Brathähnchen unseren Eßtisch ziert. Dabei wird aus 12kJ im Getreide nur 1kJ im Hühnerfleisch. Einige weitere Beispiele für den Energieumsatz von Getreide in andere Nahrungsmittel:

Brot (direkte Nahrung)	1:1	Hühnerfleisch	12:1
Schweinefleisch	3:1	Rindfleisch	10:1
Eier	4:1	Milch	5:1

Dabei muß man wissen, daß die Anbauflächen für das Tierfutter meist in Ländern der dritten Welt liegen, was eine nicht unwesentliche Ursache für den Hunger in diesen Ländern ist.

Energie und Energieträger in Physik und Chemie

Den bisher verwendeten Begriff des Energieträgers kann man sehr gut auf alle Vorgänge der Energieübertragung und -umwandlung in Physik und Chemie übertragen. Um zu sehen wie das funktioniert, wollen wir uns den Weg der Energie in einem Wärmekraftwerk etwas genauer ansehen.

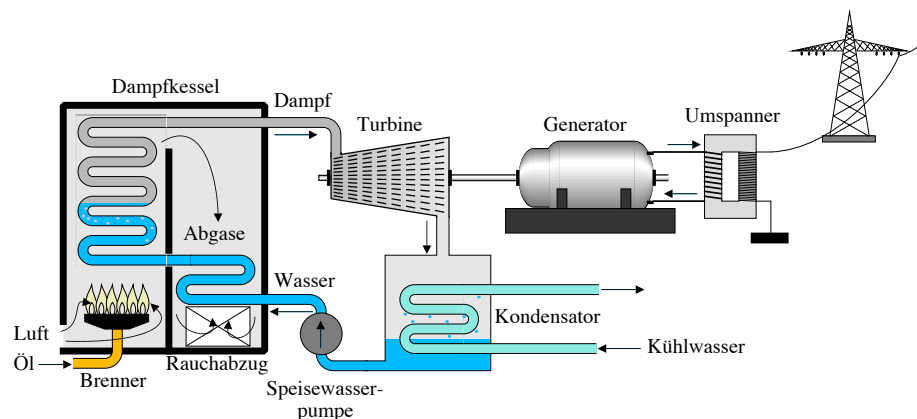


Abb. A4

Die Energie gelangt mit Öl und Luft (Sauerstoff) in den Brenner. Nach dem Verbrennen übertragen die heißen Abgase die Energie auf das Speisewasser, wodurch dieses zu Dampf von hohem Druck wird. Mit dem Dampf gelangt die Energie in die Turbine. Ein Teil der Energie geht mit dem expandierten Dampf in den Kondensator und gelangt mit dem Kühlwasser in die Umgebung. Der andere Teil wird mit der rotierenden Welle in den Ge-

nerator transportiert. Dort wird die Energie auf den elektrischen Stromkreis mit Niederspannung übertragen. Im Umspanner (Transformator) gelangt die Energie über magnetische Felder ins Hochspannungsnetz.

Wir können feststellen, daß die Energie nie alleine auftritt, sondern immer mit einem Energieträger transportiert wird. Darüberhinaus zeigt das Beispiel, daß Energie immer wieder von einem Energieträger auf einen anderen umgeladen wird, was in den Energiewandlern oder Energieumladern geschieht. Formal stellen wir dies wie in Abb. A5 mit einer Energieumladerkette dar. Mit den dicken Pfeilen wird die Energie dargestellt, wobei die Dicke der Pfeile für die übertragene Energiemenge bzw. für die Energiestromstärke steht. Die dünnen Pfeile stehen für die Energieträger.

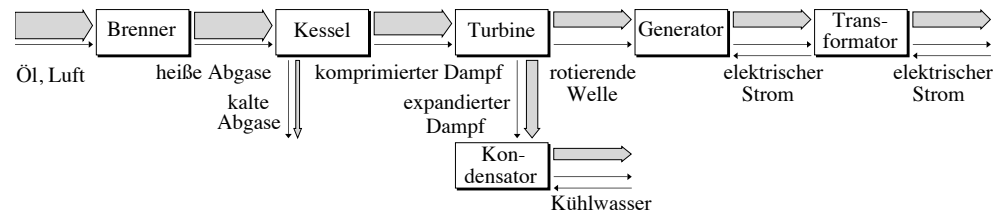


Abb. A5

In dieser Kette sind die Energieträger noch keine physikalischen Größen, sondern konkrete Objekte, vom elektrischen Strom einmal abgesehen. Die Energieträger lassen sich aber immer mit einer physikalischen Größe beschreiben, die ähnliche Eigenschaften hat wie die Energie.

So ist die Energie eine mengenartige (extensive) Größe wie z.B. Geld, Ladung oder Masse. Mengenartige Größen können von einem System auf ein anderes „portionsweise“ übertragen werden, z.B. Geld vom Geldbeutel auf die Bank, oder Ladung mit dem Konduktor vom Bandgenerator auf ein Elektroskop. Mengenartige Größen können aber auch kontinuierlich strömen, z.B. elektrische Ladung in einer Leitung, Wassermassen den Berg hinab oder Dampf durch eine Turbine. Ähnlich wie bei der elektrischen Stromstärke $I = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$ lassen sich für alle mengenartigen Größen Stromstärken definieren. Die Stromstärke I_x einer mengenartigen Größe x gibt an, welche Portion Δx dieser Größe in der Zeitspanne Δt durch eine gedachte Schnittfläche hindurchströmt:

$$I_x = \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (a.1)$$

So kann man z.B. angeben, wieviel Kilogramm Wasser pro Sekunde aus einem Wasserhahn strömen ($I_m = \frac{\Delta m}{\Delta t}$), oder wieviel Energie pro Sekunde eine Glühbirne abstrahlt.

Den Energiestrom I_E nennt man meist Leistung

$$P = \frac{\Delta E}{\Delta t} \quad (a.2)$$

Er wird in Watt gemessen und wird auf elektrischen Geräten (Energiewandler) meist angegeben. Der Benutzer weiß dann sofort, wieviel Energie sein Gerät in der Sekunde umsetzt.

Die bisherigen Ausführungen legen nahe, den Energieträger wie die Energie durch eine mengenartige Größe zu beschreiben. Die wichtigsten dieser Größen sind Ladung Q , Masse m , Volumen V , Stoffmenge N , Impuls p , Drehimpuls L und Entropie S .

Kommen wir noch einmal auf die Energieträger in unserem Beispiel Wär-

mekraftwerk zurück. Für Öl, Sauerstoff und Abgase verwendet man am Besten die physikalische Größe Stoffmenge, gemessen in Mol. Mit den heißen Abgasen wird Wärme (Entropie) an das Kesselwasser abgegeben. Bei der Turbine ist entscheidend, wieviel Dampfvolumen in der Sekunde hinein und herausströmt. Der expandierte Dampf gibt im Kondensator seine Entropie an das Kühlwasser ab. Mit der rotierenden Welle strömt Drehimpuls von der Turbine in den Generator.

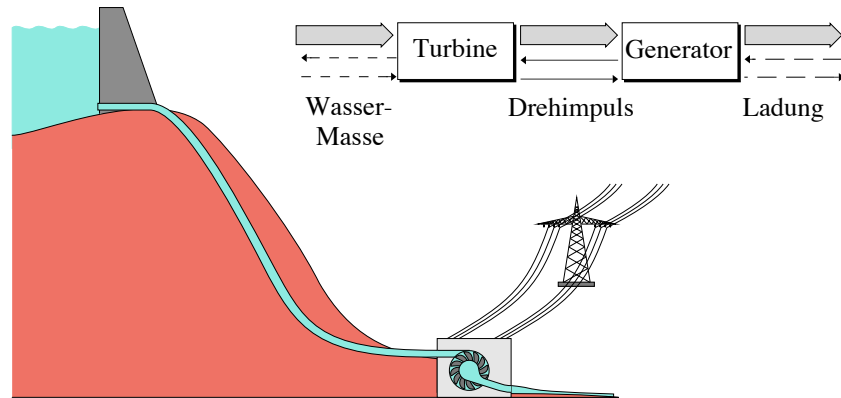


Abb. A6

Beim Wasserkraftwerk Abb. A6 strömt Wasser von einem Stausee durch die Turbine, und gibt dort Energie ab. Diese strömt mit dem Drehimpuls auf der rotierenden Welle zum Generator, wo die Energie auf die Ladung übertragen wird. Auffallend an diesem Beispiel ist, daß für alle Energieträger eine Hin- und Rück-Leitung eingezeichnet ist. Dies liegt daran, daß all diese Energieträger einem Erhaltungssatz genügen. Wenn sich ein solcher Energieträger nicht irgendwo ansammelt, muß die gleiche Menge an Energieträger, die in den Energiewandler strömt diesen auch wieder verlassen. Bei Ladung und Wassermasse ist dies sofort einzusehen. Der Drehimpuls mag hier vielleicht Schwierigkeiten bereiten. Daß ein Drehimpuls durch die rotierende Welle fließt, erkennt man daran, daß die Welle tordiert, d.h. verdrillt ist. Ein Drehimpulsstrom wird auch als Drehmoment bezeichnet. Würde man den Generator nicht mit dem Boden oder der Turbine fest verschrauben, würde sich der ganze Generator mitdrehen. Das ist so, als wollte man mit einer Bohrmaschine ein Loch in ein nicht eingespanntes Werkstück bohren. Wird das Werkstück eingespannt, verdrillt sich der Bohrstander in der umgekehrten Weise wie der Bohrer. Der Drehimpuls fließt über diese Verbindung wieder zurück.

Das nächste Beispiel Abb. A7 ist ein Lüfter. Mit diesem Beispiel greifen wir den Impuls als Energieträger auf.

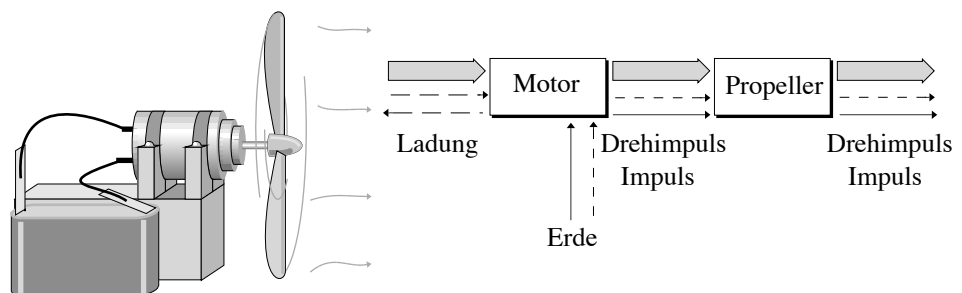
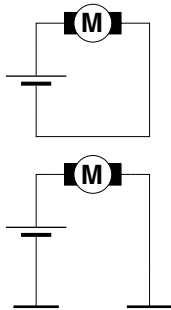


Abb. A7

Die elektrische Ladung fließt durch den Motor hindurch, wobei sie dort ihre



Energie abgibt. Die Batterie wirkt dabei als ‘Ladungspumpe’. Für den Impuls (und den Drehimpuls) gelten ganz ähnliche Gesetze wie für die Ladung. Der rotierende Propeller gibt Impuls nach rechts an die Luft ab, welche sich dadurch nach rechts bewegt. Da man Impuls aber nicht erzeugen kann, muß er irgendwo herkommen. Tatsächlich wird er der Erde entzogen. Entzieht man einem Körper Impuls nach rechts, wir nennen ihn positiv, ist

dies gleichbedeutend mit der Zunahme von Impuls nach links, also negativem Impuls. Würde man den Lüfter auf Räder stellen, so würde ihm immer mehr positiver Impuls entzogen und er würde sich beschleunigt nach links bewegen. Daß sich die Erde nicht bewegt liegt schlicht an ihrer großen Masse. Außerdem wird der Wind, den der Lüfter erzeugt, an Gegenständen auf der Erde wieder abgebremst, so daß der Impuls wieder in die Erde abfließt. Der Lüfter wirkt also wie eine ‘Impulspumpe’. Der Impuls fließt dabei im Kreis herum, wobei er auf seinem Rückweg durch die Erde fließt. Das ist ähnlich wie beim elektrischen Stromkreis, bei dem ein Pol der Batterie und ein Motoranschluß geerdet sind. Durch die Achse des Motors fließt der Impuls zum Propeller. Ein solcher Impulsstrom ist gleichbedeutend mit einer Kraft bzw. einer Druck- oder Zug-Spannung. In der Motorachse herrsch z.B. eine Druckspannung.

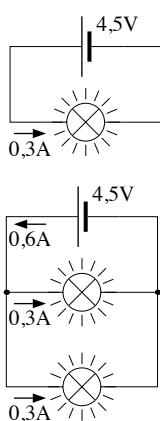
Analoges gilt für den Drehimpuls. Auch der Drehimpuls wird der Erde entzogen. Würde man den Motor nämlich nicht fest einspannen, d.h. mit der Erde verbinden, sondern frei drehbar lagern, dann würde sich das ganze Motorgehäuse in entgegengesetzter Richtung drehen wie der Propeller. Der Motor wirkt also als ‘Drehimpulspumpe’. Der Drehimpuls strömt weiter über die Achse zum Propeller. Obwohl nun ein Impuls- und ein Drehimpuls-Strom durch die Achse fließen, wird die Energie nur mit dem Drehimpuls transportiert, weil die Achse eben rotiert und sich nicht in Längsrichtung bewegt.

Je nach Energieträger mit dem die Energie transportiert wird, unterscheidet man verschiedene Energieformen: Elektrische Energie, Rotationsenergie, Wärmeenergie, Kompressionsenergie u.s.w..

2. Energieträger und ihr ‘Gefälle’

Für Energiestrom und Energieträgerstrom gibt es einen einfachen Zusammenhang. Die Stromstärke des Energieträgers I_x und der Energiestrom $P = \frac{\Delta E}{\Delta t}$ sind zueinander proportional:

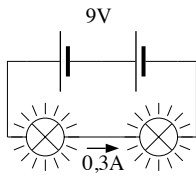
$$\frac{\Delta E}{\Delta t} \sim I_x \quad (a.3)$$



Am bekanntesten ist dieser Zusammenhang wieder bei der Elektrizität: $P \sim I_Q$. Schließt man an eine Batterie zwei gleiche Lämpchen in Parallelschaltung an, so verdoppelt sich die Stromstärke in der Batterie und der Zuleitung. Über die beiden Lampen gibt die Batterie die doppelte Energie ab.

Auch bei unserem Wasserkraftwerk ist das leicht einzusehen. Stellt man nämlich eine zweite Turbine mit Generator ins Kraftwerk und sorgt für Druckrohre mit genügend großem Durchmesser, dann verdoppelt sich der Wasserstrom ins Kraftwerk und mit ihm die abzuführende Leistung. So etwas ist natürlich nur dann sinnvoll, wenn ein ausreichender Wasserzufluß in den Stausee gewährleistet ist.

Nicht jeder Energieträgerstrom transportiert auch Energie. So fließt z.B. ein elektrischer Strom durch einen Supraleiter, ohne daß ein Energieaustausch daran beteiligt ist. Um den elektrischen Strom jedoch durch eine Glühbirne oder einen Motor zu treiben, braucht man eine Batterie oder einen Genera-



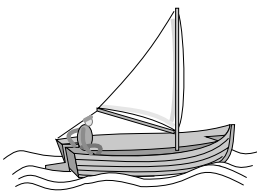
tor, also eine ‘Ladungspumpe’. Diese erzeugt zwischen ihren Anschlüssen A und B eine elektrische Potentialdifferenz $\Delta\phi = \phi_A - \phi_B$ d.h. eine Spannung $U = |\Delta\phi|$. Die Spannung ist der Antrieb für den Ladungsstrom, wobei der elektrische Strom (technische Stromrichtung) immer dem Gefälle des elektrischen Potentials folgt.

Um zwei hintereinandergeschaltete Glühlampen so hell leuchten zu lassen wie eine einzige, benötigt man zwei hintereinandergeschaltete Batterien. Die Stromstärke bleibt zwar gleich, aber die Spannung wird dadurch verdoppelt und die abgegebene Energie verdoppelt sich. Die umgesetzte Energiemenge ergibt sich folglich aus dem Produkt der Spannung und des elektrischen Stroms $P = U \cdot I$.

Was für den elektrischen Strom gilt, kann auf alle anderen Energieträgerströme sinngemäß übertragen werden. *Der Energieträger kann nur dann strömen und dabei Energie transportieren, wenn für ihn ein Antrieb bzw. eine Art ‘Gefälle’ vorhanden ist.* Je größer das ‘Gefälle’ für den Energieträger x ist, desto größer ist der Energiestrom, der mit einem bestimmten Energieträgerstrom I_x transportiert wird.

Bei unserem Wasserkraftwerk ist es das Gefälle, also der Höhenunterschied, dem der Wasserstrom folgt. Außerdem ist die Energieabgabe davon abhängig, ob sich das Kraftwerk auf der Erde oder einem anderen Planeten befindet, d.h. von der Gravitationsfeldstärke g (=Fallbeschleunigung).

Betrachtet man die Wasserturbine für sich, so ist der Druckunterschied an Ein- und Ausgang entscheidend für den Energieumsatz. Auch Gasströme folgen einem Druckgefälle. Die Entropie (Wärme) strömt immer von heißen zu kalten Körpern, sie folgt einem Temperaturgefälle.



Ein Mit einem Impulsstrom wird nur dann Energie übertragen, wenn sich die Körper gegeneinander bewegen. Bei einem Segelboot ist das leicht einzusehen: Es zapft den Impulsstrom des Windes an. Würde es genauso schnell fahren wie der Wind, hängen die Segel schlaff, d.h. das Boot würde weder Impuls noch Energie aufnehmen. Daß dies nicht geschehen kann ist klar. Das Boot gibt permanent Impuls und Energie durch Reibung ans Wasser ab, im stationären Fall, wenn die Bootsgeschwindigkeit konstant ist, genau soviel wie es durch den Wind aufnimmt. Auch das geht nur weil und solange sich das Boot gegenüber dem Wasser bewegt. Die Ableitung des Impulses vom Wind über das Boot ins Wasser hat den angenehmen Nebeneffekt, daß wir segeln können.

Beim Drehimpulsstrom ist das ganz ähnlich. Hier muß ein Körper gegenüber einem anderen rotieren. Je schneller die Welle des Generators gegenüber seinem Gehäuse rotiert, desto mehr Energie wird transportiert, ein Effekt, den jeder vom Fahrraddynamo her kennt.

Wie wir sehen, ist das ‘Gefälle’ eine nicht-mengenartige (intensive) Größe. Diese Größen zeichnen sich gegenüber den mengenartigen Größen z.B. dadurch aus, daß sie nicht strömen können. Außerdem unterscheiden sie sich durch folgende Eigenschaft: Faßt man zwei Systeme zu einem zusammen, so addieren sich die Werte der mengenartigen Größen, die anderen aber nicht. Beispielsweise haben zwei gleiche Autos, die mit 100km/h daherkommen, zwar den doppelten Impuls, aber nicht die doppelte Geschwindigkeit. Zwei Eimer Wasser von 25°C mit je einem Liter Inhalt enthalten zwar die doppelte Entropiemenge, haben aber immer noch eine Temperatur von 25°C.

Die Energieströme berechnen sich alle als Produkt aus ‘Gefällefunktion’, also dem Antrieb, und dem Energieträgerstrom.

$$\text{Energiestrom} = \text{Antrieb} \cdot \text{Energieträgerstrom}$$

$$P_x = (\text{Antrieb für } x) \cdot I_x \quad (a.4)$$

wobei x hier für einen der möglichen Energieträger steht.

Je nach der Art des Energieträgers unterscheidet man folgende Energieformen:

Energieform	Energieträger	‘Gefälle’ bzw. Antrieb	Energiestrom
Elektrische Energie	Ladung Q	Spannung U	$\frac{\Delta E}{\Delta t} = U \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta t}$
Kompressionsenergie	(Gas-)Volumen V	Druck p	$\frac{\Delta E}{\Delta t} = p \cdot \frac{\Delta V}{\Delta t}$
Wärmeenergie	Entropie S	Temperatur T	$\frac{\Delta E}{\Delta t} = T \cdot \frac{\Delta S}{\Delta t}$
Gravitationsenergie	Masse m	Geravitationspotential gh	$\frac{\Delta E}{\Delta t} = gh \cdot \frac{\Delta m}{\Delta t}$
Chemische Energie	Stoffmenge in Mol N	Chem. Potential μ	$\frac{\Delta E}{\Delta t} = \mu \cdot \frac{\Delta N}{\Delta t}$
Mechanische Energie	Impuls \vec{p}	Geschwindigkeit \vec{v}	$\frac{\Delta E}{\Delta t} = \vec{v} \cdot \frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t}$
Rotationsenergie	Drehimpuls \vec{L}	Winkelgeschwindigkeit $\vec{\omega}$	$\frac{\Delta E}{\Delta t} = \vec{\omega} \cdot \frac{\Delta \vec{L}}{\Delta t}$

3. Gleichgewichte

Die Einstellung von Gleichgewichten wollen wir an einigen konkreten Beispielen in Abb. A8 betrachten.

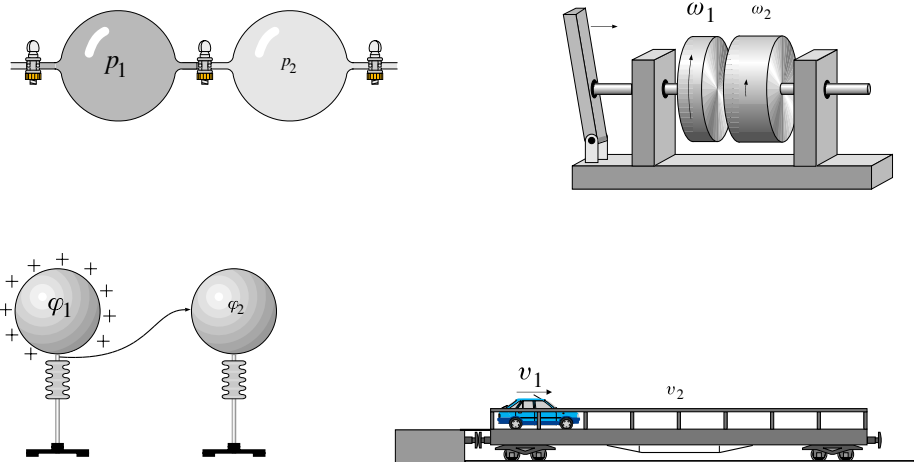


Abb. A8

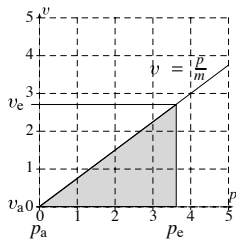
In den beiden Glaskolben oben links befindet sich Gas, wobei im linken Glaskolben ein höherer Druck herrscht. Öffnet man den Hahn zwischen den beiden Glaskolben, so strömt Gas so lange von links nach rechts, bis in beiden Kolben derselbe Druck herrscht.

Die beiden Schwungradscheiben oben rechts werden in Rotation versetzt. Die linke soll schneller rotieren als die rechte. Drückt man die linke Schwungradscheibe gegen die rechte, strömt Drehimpuls von links nach rechts, worauf sich beide Scheiben gleich schnell drehen.

Die linke Konduktorkugel unten links in Abb. A8 sei positiv aufgeladen, die rechte ungeladen. Das elektrische Potential ist dann rechts höher als links. Verbindet man beide Konduktorkugeln leitend, fließt so lange Ladung auf die rechte Kugel, bis die elektrischen Potentiale gleich sind, bis also keine Spannung mehr zwischen den Kugeln herrscht.

Unten rechts in Abb. A8 sieht man einen PKW auf einen Eisenbahnwagen auffahren und dort abbremsen. Ist der Eisenbahnwagen nicht gebremst, so

4. Energieerhaltungssatz



setzt er sich langsam in Fahrtrichtung des PKW in Bewegung. Beim Abbremsen fließt Impuls vom PKW in den Eisenbahnwagen und verteilt sich so auf beide Fahrzeuge. Am Ende steht der PKW auf dem Eisenbahnwagen und beide fahren mit der gleichen Geschwindigkeit weiter.

Die vier Beschreibungen ähneln sich alle. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn der Strom des Energieträgers aufhört zu fließen, d.h. wenn für ihn kein ‘Gefälle’ mehr vorhanden ist. Im Gleichgewicht ist also

$$p_1 = p_2, \quad \text{bzw.} \quad \vec{\omega}_1 = \vec{\omega}_2, \quad \text{bzw.} \quad \varphi_1 = \varphi_2, \quad \text{bzw.} \quad \vec{v}_1 = \vec{v}_2.$$

Voraussetzung ist natürlich, daß der Energieträger nicht andauernd durch eine Art ‘Pumpe’ nachgeliefert wird. Außerdem würde eine ‘Pumpe’ ein solches ‘Gefälle’ ja gerade hervorrufen. Im Übrigen wird in allen vier Fällen die freiwerdende Energie in Wärmeenergie umgewandelt.

Wird einem System von außen weder Energie zugeführt noch entzogen, so spricht man von einem (energiemäßig) abgeschlossenen System. Die Erfahrung lehrt, daß in einem abgeschlossenen System die Gesamtmenge an Energie konstant bleibt bzw. sich die gesamte Energie nicht ändert. **Energie kann weder erzeugt noch vernichtet werden.**

$$E_{\text{gesamt}} = \text{konstant}$$

$$\Delta E_{\text{gesamt}} = 0$$

Strömt Energie mit dem Energieträger x in ein System, so erhält man die dadurch hervorgerufene Energieänderung des Systems bei konstanter Energiestromstärke durch Multiplikation der Energieströme mit der Zeitspanne.

Tauscht das System Energie in verschiedenen Formen aus, addieren sich die einzelnen Energieformen dann zur gesamten Energieänderung:

$$\Delta E_{\text{gesamt}} = \varphi \cdot \Delta Q + p \cdot \Delta V + T \cdot \Delta S + \mu \cdot \Delta N + gh \cdot \Delta m + \vec{\omega} \cdot \Delta \vec{L} + \vec{v} \cdot \Delta \vec{p} + \vec{F} \cdot \Delta \vec{s} + \dots \dagger$$

Häufig ändert sich die intensive Größe mit der extensiven Größe. In diesem Fall muß man eine Integration durchführen. Als bekanntes Beispiel sei hier auf die Berechnung der Bewegungsenergie bzw. kinetischen Energie hingewiesen.

Nimmt ein Körper Impuls auf, so ändert sich seine Geschwindigkeit, wobei $\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m}$ ist. Ändert sich sein Impuls von $\vec{p}_a = 0$ auf \vec{p}_e bzw. seine Geschwindigkeit von $\vec{v}_a = 0$ auf \vec{v}_e , so erhält man die auf den Körper übertragene Bewegungsenergie durch Integration wie folgt:

$$\int_0^{p_e} \frac{p}{m} dp = \frac{p_e^2}{2m} \quad \text{bzw.} \quad \Delta E_{\text{Bew}} = \frac{1}{2} m v_e^2$$

* Die letzten beiden Terme erhält man aus dem mechanischen Energiestrom $\frac{\Delta E}{\Delta t} = \vec{v} \cdot \frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t}$ wenn man bedenkt, daß $\vec{v} = \frac{\Delta \vec{s}}{\Delta t}$ ist und der Impulsstrom $\frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t} = \vec{F}$ eine Kraft darstellt.

B: Chemische Energie und chemisches Potential

1. Stoffmenge und chemische Energie

Wir haben gelernt, daß an allen Vorgängen in unserer Welt, bei denen ein Energieaustausch stattfindet, Energieträger beteiligt sind. In dieser Abhandlung wollen wir uns nun speziell den Stoffen als Energieträger zuwenden. Zu ihnen gehören Erdgas, Erdöl und Kohle als typische Vertreter für fossile Energieträger. Im technischen Bereich sind beispielsweise Batterien und Akkus, oder besser die chemischen Substanzen in ihnen, Träger der Energie. Im biologischen Bereich ist es die Nahrung, die die Lebewesen aufnehmen. In Fett und Kohlenhydrate wird die Energie zwischengespeichert. Mit ATP (Adenosintriphosphat) wird die Energie zwischen den einzelnen Körperzellen transportiert.

Die Menge an Energie in einem solchen Energieträger ist nun einfach proportional zur Stoffmenge. So kann man mit der doppelten Menge Benzin doppelt so weit fahren, mit der doppelten Menge an Heizöl doppelt so lange heizen, mit zwei Batteriesätzen zweimal so lange Radio hören.

Stoffmengen werden in der Chemie in Mol gemessen. Mit der Einheit mol wird die Teilchenzahl n angegeben. Unter der Teilchenzahl verstehen wir bei Molekülen die tatsächliche Anzahl der einzelnen Moleküle. Bei Stoffen, wie z.B. den Salzen, den Silikaten, dem Diamant, die nicht aus einzelnen Teilchen mit genau festgelegter Anzahl von Atomen bestehen, sondern deren Struktur beliebig erweiterbar ist, kann man mit der chemischen Formel nur das Atomzahlverhältnis der verschiedenen Atomsorten angeben, aus denen sich der Stoff zusammensetzt. In diesem Fall gibt die Teilchenzahl n die Menge der Formeleinheiten an.

Viele chemische Reaktionen laufen als Strömungsprozesse, d.h. als kontinuierlicher Stoffumsatz ab, so z.B. die Verbrennung von Öl im Heizkraftwerk, der Abbau von Nahrung im Körper und die meisten technischen Synthesen. Es bietet sich also an, chemische Reaktionen als Strömung aufzufassen. Ausgangsstoffe (Edukte) gelangen dabei in den Reaktionsraum, kurz Reaktor genannt, werden dort umgewandelt und verlassen als Endstoffe (Produkte) den Reaktor wieder. Die nächsten Abschnitte werden sich mit dem Energieumsatz bei chemischen Reaktionen befassen.

Wir nehmen zunächst an, irgend ein Stoff, kurz A genannt, soll in einem Reaktor umgesetzt werden, und zwar in einem Strömungsprozeß. Der Reaktor hat also einen bestimmten Stoffdurchsatz. In einer bestimmten Zeitspanne soll dabei die Menge n_A des Stoffes A in den Reaktor strömen. Mit diesem Stoff gelangt eine bestimmte Menge an Energie in den Reaktor. Wie oben schon angedeutet, ist die mit dem Stoff transportierte Energie proportional zur Stoffmenge

$$E \sim n_A .$$

Da es sich um eine kontinuierliche Strömung handelt, ist es zweckmäßiger nicht die Energie und die Stoffmenge, sondern ihre jeweiligen Stromstärken anzugeben

$$\frac{\Delta E}{\Delta t} \sim \frac{\Delta n_A}{\Delta t} .$$

Links steht jetzt der Energiestrom, der angibt wieviel Energie pro Sekunde in den Reaktor hinein strömt. Herkömmlich wird diese Größe als Leistung P bezeichnet. Rechts steht der Stoffmengenstrom oder auch Teilchenstrom I_n . Er gibt an, welche Stoffmenge in mol pro Sekunde in den Reaktor hinein-

oder aus ihm herausströmt, ist also ein Maß für den Stoffdurchsatz des Reaktors. Vergleichbar ist der Stoffmengenstrom mit dem uns bekannten elektrischen (Ladungs-) Strom $I_Q = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$.

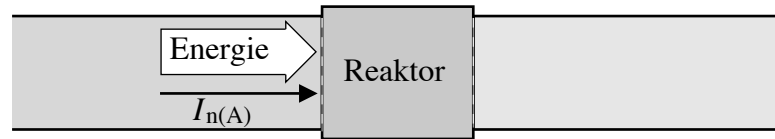


Abb. B1

Für den Energiestrom, der mit dem Stoffmengenstrom des Stoffes A in den Reaktor gelangt, gilt also

$$P \sim I_{n(A)} .$$

Damit haben wir aber noch keine Aussage über die tatsächlich in den Reaktor gelangende Energiemenge in Joule. Es fehlt ein Proportionalitätsfaktor, der angibt, mit wieviel Energie eine bestimmte Stoffmenge beladen ist, bzw. welche Menge an Energie jedes Mol des Stoffes A in den Reaktor bringt. Ähnliche Fragen tauchten schon im ersten Kapitel im Zusammenhang mit anderen Energieformen auf. So z.B. bei der Frage nach der Energie, die eine bestimmte Ladungsmenge hat, wenn sie die Batterie verläßt bzw. wieder in sie zurückfließt, oder welche Energie ein kg Wasser hat, wenn es den Stausee verläßt. Wie wir dort schon gesehen haben sind diese Beladungsmaße für Energie potentialartige Größen, die für den Energieträger eine Art Gefälle bilden können wie z.B. die elektrische Spannung oder ein Druckgefälle. In unserem Fall nennt man diese Größe chemisches Potential und bezeichnet sie mit dem griechischen Buchstaben μ (mü). Wir schreiben also

$$P = \mu_A \cdot I_{n(A)} \quad (b.1)$$

Die Einheit von μ ist $1 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 1\text{G (Gibbs)}$, bzw. $1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 1\text{kG}$.

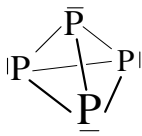
2. Das chemische Potential

Das chemische Potential eines Stoffes A ist somit zunächst einmal ein Maß für den Energieinhalt von einem Mol des Stoffes A, worauf auch die Einheit dieser Größe hinweist. Der Wert von μ_A wird durch die Art des Stoffes, als auch durch den Zustand des Materiebereichs festgelegt, in dem sich der Stoff befindet. Außerdem hängt er ab von Druck, Temperatur, der Teilchendichte und dem Aggregatzustand des Stoffes. Stoffe mit einem großen Wert des chemischen Potentials sind energiereicher als Stoffe mit einem kleineren Wert des chemischen Potentials. Solche Stoffe neigen daher eher dazu, sich in energieärmere, stabilere Stoffe umzuwandeln, sich zu zersetzen oder zu zerfallen. Das chemische Potentials μ_A eines Stoffes A ist folglich auch ein Maß für die Neigung oder den Antrieb des Stoffes A

- sich mit irgendwelchen anderen Stoffen umzusetzen,
- sich in irgend eine andere Zustandsform umzuwandeln,
- an einen anderen Ort abzuwandern.

Je größer der Umwandlungstrieb bzw. der Ausbreitungstrieb eines Stoffes ist, desto höher ist sein chemisches Potential.

Zwei Beispiele sollen dies verdeutlichen.

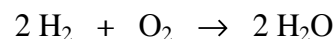


Weißer Phosphor hat ein um 12kJ höheres chemisches Potential als roter Phosphor. Dies ist eine Folge der stark gespannten Bindungen des tetraedrisch geformten P_4 -Moleküls mit Bindungswinkeln von nur 60° . Roter Phosphor dagegen bildet ein unregelmäßiges, räumliches Netzwerk, bei dem jedes P-Atom mit drei Nachbarn durch Einfachbindungen verknüpft ist. Die Bindungswinkel liegen hier bei etwa 100° , kommen dem Tetraederwinkel also schon viel näher. Wie wir wissen, ist der weiße Phosphor wesentlich reaktionsfähiger als der rote; u.a. neigt er zu spontaner Selbstentzündung, weshalb man ihn unter Wasser aufbewahrt. Ein weiterer Effekt des größeren chemischen Potentials von weißem Phosphor gegenüber dem von rotem ist, daß sich weißer Phosphor sehr langsam in roten Phosphor verwandelt.

Im folgenden Beispiel spielt die Umgebung des Stoffes die entscheidende Rolle. Na^+ -Ionen im Vakuum bzw. Luft haben ein um etwa 403kJ höheres chemisches Potential als in Wasser gelöste Na^+ -Ionen. Im Wasser sind die Na^+ -Ionen durch Hydratation gebunden. Analoges gilt für alle anderen Ionen. Es ist deshalb unmöglich, daß aus einer Kochsalzlösung Na^+ -Ionen (und Cl^- -Ionen) entweichen. Die Wasseroberfläche stellt für Ionen eine undurchdringliche Wand dar.

3. Antrieb und Richtung chemischer Reaktionen

Die ganze Bedeutung des chemischen Potentials kommt aber erst bei Stoffumwandlungen zum Tragen. Betrachten wir das Beispiel der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser.



Wir wollen die Bilanz der Stoff- und Energieströme dieser Reaktion aufstellen (Abb. B2). Bei einer chemischen Reaktion sind die Stoffmengenströme I_n die *Umsatzraten* der Reaktanden, gemessen in mol/s.

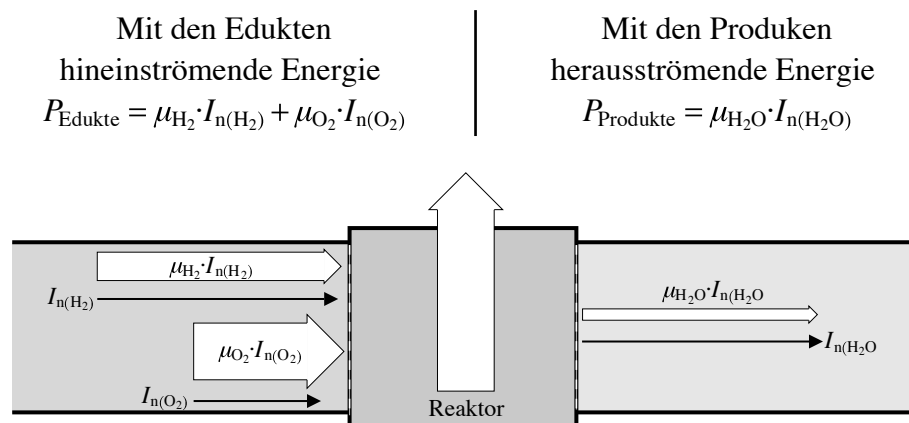


Abb. B2

Daraus berechnet sich der Energiestrom, der den Reaktor verläßt zu

$$P_{\text{Edukte}} - P_{\text{Produkte}} = \mu_{H_2} \cdot I_{n(H_2)} + \mu_{O_2} \cdot I_{n(O_2)} - \mu_{H_2O} \cdot I_{n(H_2O)} \quad (b.2)$$

Aus der Reaktionsgleichung entnehmen wir, in welchem Verhältnis die Teilchenströme zueinander stehen. Bezogen auf 1mol Sauerstoff benötigt man 2mol Wasserstoff, wobei 2mol Wasser gebildet werden. Für die Umsatzraten heißt dies:

$$I_{n(H_2)} = 2 \cdot I_{n(O_2)} \quad \text{und} \quad I_{n(H_2O)} = 2 \cdot I_{n(O_2)}$$

Damit nimmt (b.2) folgende Form an*:

$$P_{\text{freigesetzt}} = ((2 \cdot \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{O}_2}) - 2 \cdot \mu_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot I_{\text{n(O}_2\text{)}} \quad (\text{b.3})$$

Diese Gleichung erinnert sehr an die entsprechende Gleichung zur Berechnung der elektrischen Leistung

$$P = U \cdot I_Q \text{ bzw. } P = (\phi_1 - \phi_2) \cdot I_Q .$$

Wie im elektrischen Fall die Spannung den Antrieb für den elektrischen Strom darstellt, so stellt der Faktor $(2 \cdot \mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{O}_2}) - 2 \cdot \mu_{\text{H}_2\text{O}}$ vor I_n den *Antrieb* der Reaktion dar.

Genauso wie ein elektrischer Strom nur dann fließen kann, wenn eine elektrische Spannung vorhanden ist, kann ein Stoffumsatz nur dann stattfinden, wenn es einen chemischen Antrieb dafür gibt.

Brennstoffzelle

Im folgenden soll der Reaktionsantrieb der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser experimentell bestimmt werden, und zwar durch die Messung der freisetzbaren Energie. Man läßt dazu die Reaktion in einer Brennstoffzelle ablaufen. Ganz allgemein soll hier schon einmal folgendes festgestellt werden:

Der Reaktionsantrieb und die bei einer chemischen Reaktion freigesetzte Energie kann nur dann direkt gemessen werden, wenn sie in Form von Nicht-Wärmeenergie, z.B. als elektrische oder mechanische Energie, bei der Reaktion abgegeben wird.

Eine Begründung dafür finden Sie in Kapitel C.

- V1 Zwei palladinierte Platindrahtnetze tauchen in Kaliumhydroxidlösung und werden von H_2 bzw. O_2 umspült ($p^\circ = 1 \text{ bar}$, $T^\circ = 298 \text{ K}$). Die Spannung wird mit einem hochohmigen Voltmeter gemessen.

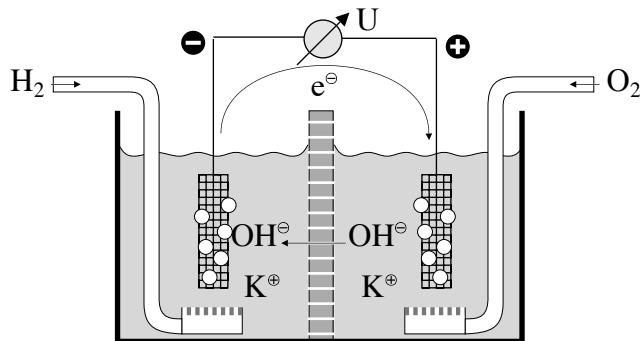
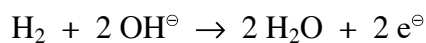


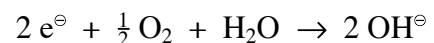
Abb. B3

Man beobachtet, daß die Wasserstoffelektrode zum negativen Pol, die Sauerstoffelektrode zum positiven Pol wird. An der linken Elektrode herrscht also ein 'Elektronenüberdruck' (\ominus -Pol), an der rechten ein 'Elektronensog' (\oplus -Pol). Dies läßt sich mit den Reaktionen an den Pt-Elektroden der beiden Halbzellen erklären.

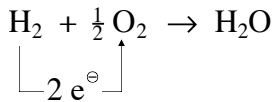
Auf der linken Seite findet die Oxidation von Wasserstoff statt, bei der Elektronen freigesetzt werden



Auf der rechten Seite findet die Reduktion von Sauerstoff statt, für die Elektronen benötigt werden



* Aus didaktischen Erwägungen erscheint hier entgegen der sonst üblichen Vorzeichenregelung in der Thermodynamik die von den Stoffen freigesetzte Energie positiv.



Den Unterschied des 'Elektronendrucks', d.h. den elektrischen Potentialunterschied $|\phi_1 - \phi_2| = U$ mißt man mit dem hochohmigen Voltmeter.

Elektronen wandern über das Voltmeter von der Wasserstoffelektrode in die Sauerstoffelektrode von links nach rechts. Dafür wandern in der Lösung Hydroxidionen von der rechten Halbzelle in die linke Halbzelle und schließen so den Stromkreis.

Faßt man die beiden Teilreaktionen zur Gesamtreaktion zusammen, erhält man die schlichte Verbrennungsgleichung von Wasserstoff zu Wasser.

Der Energieerhaltungssatz fordert nun, daß

$$[(\mu_{\text{H}_2} + \frac{1}{2}\mu_{\text{O}_2}) - \mu_{\text{H}_2\text{O}}] \cdot I_{n(\text{O}_2)} = U \cdot I_Q$$

oder vereinfacht geschrieben

$$\Delta\mu I_{n(\text{O}_2)} = U \cdot I_Q \quad (b.4)$$

Wie man den Reaktionsgleichungen der beiden Halbzellen entnimmt, ist die elektrische Stromstärke an die Umsatzrate gekoppelt: Um ein Mol Wasser zu bilden, müssen zwei Mol Elektronen durch den Draht wandern.

Die Elementarladung bezogen auf ein Mol nennt man ein Faraday

$$1 F = 96480 \frac{\text{C}}{\text{mol}} .$$

Zwischen der Umsatzrate und der Ladungsstromstärke besteht also folgende Beziehung

$$I_Q = 2 \cdot F \cdot I_{n(\text{O}_2)} .$$

Eingesetzt in (b.4) erhalten wir

$$\Delta\mu I_{n(\text{O}_2)} = U \cdot 2 \cdot F \cdot I_{n(\text{O}_2)}$$

bzw.

$$\Delta\mu = U \cdot 2 \cdot F$$

Die Messung der Spannung einer Brennstoffzelle erlaubt also die Bestimmung des *chemischen Antriebs* $\Delta\mu$ für die Bildung von Wasser aus den Elementen. Bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von 1bar liefert die Messung eine Spannung von 1,23V, womit wir für den Reaktionsantrieb

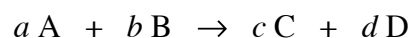
$$\Delta\mu = 237,3 \text{ kJ}$$

erhalten.

Würde man demnach in einer Brennstoffzelle aus den Elementen 1mol, das sind 18g, Wasser bilden, so würde man eine Energie von 237,3 kJ freisetzen. Mit dieser Energie könnte man ein Mol (18g) Wasser von 25°C auf 100°C erhitzen (ca. 5,6kJ), vollständig verdampfen (ca. 41kJ) und den Dampf anschließend auf über 5000°C erhitzen! Im wesentlichen geschieht das bei einer Knallgasreaktion.

Der Reaktionsantrieb

Welche Beziehung zwischen den chemischen Potentialen der einzelnen Stoffe und dem chemischen Antrieb einer Reaktion im allgemeinen besteht, soll am Fall einer chemischen Reaktion mit der Reaktionsgleichung



erörtert werden. Über die stöchiometrischen Faktoren a, b, c und d der Stoffe A, B, C und D sind die Umsatzraten der einzelnen Stoffe aneinander gekoppelt, was in Abb.B4 durch den Zahnriemen veranschaulicht werden soll. Dreht man das mittlere Rad oben in der angegebenen Richtung einmal he-

rum, wird durch die unterschiedlichen Übersetzungsverhältnisse der Zahnräder der Vorschub der Kolben so geregelt, daß dabei a mol A und b mol B in den Reaktor gelangen, während c mol C und d mol D den Reaktor verlassen. Dies nennt man einen *Formelumsatz*.

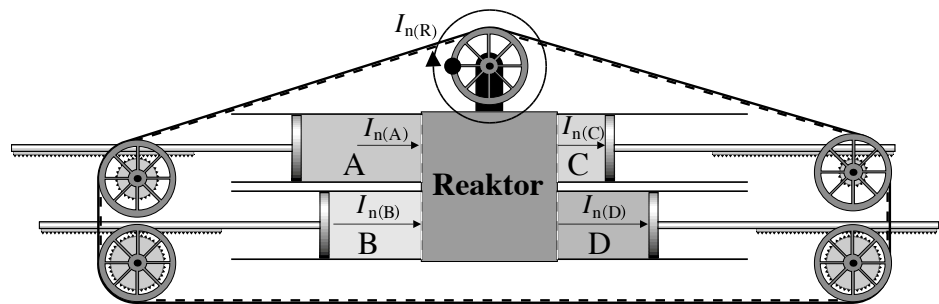


Abb. B3

Wie man sieht, läßt sich der Stoffumsatz der Reaktion durch eine einzige Angabe beschreiben, nämlich der Umsatzrate für die Reaktion $I_{n(R)}$. Diese gibt an, wieviele Formelumsätze in der Sekunde stattfinden. Die Umsatzraten der einzelnen Stoffe sind dann

$$I_{n(A)} = a \cdot I_{n(R)} \quad I_{n(B)} = b \cdot I_{n(R)} \quad I_{n(C)} = c \cdot I_{n(R)} \quad I_{n(D)} = d \cdot I_{n(R)}$$

Die Bilanz der Energieströme dieser Reaktion sieht wie folgt aus:

<p>Mit den Edukten</p> <p>hineinströmende Energie</p> $P_{\text{Edukte}} = \mu_A \cdot I_{n(A)} + \mu_B \cdot I_{n(B)}$ $P_{\text{Edukte}} = (a \cdot \mu_A + b \cdot \mu_B) \cdot I_{n(R)}$		<p>Mit den Produkten</p> <p>herausströmende Energie</p> $P_{\text{Produkte}} = \mu_C \cdot I_{n(C)} + \mu_D \cdot I_{n(D)}$ $P_{\text{Produkte}} = (c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D) \cdot I_{n(R)}$
--	--	--

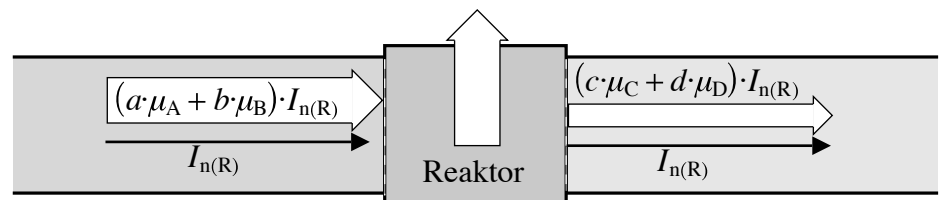


Abb. B4

Der aus dem Reaktor freigesetzte Energiestrom (Abb. B4) ist dann

$$P_{\text{freigesetzt}} = ((a \cdot \mu_A + b \cdot \mu_B) - (c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D)) \cdot I_{n(R)}$$

$$= (\sum \mu_{\text{Edukte}} - \sum \mu_{\text{Produkte}}) \cdot I_{n(R)} \quad (b.5)$$

Der *Umwandlungstrieb der Edukte insgesamt setzt sich additiv aus den chemischen Potentialen aller Edukte, gewichtet mit ihren stöchiometrischen Faktoren, zusammen*. Wir schreiben dafür vereinfacht $\sum \mu_{\text{Edukte}}$. Dasselbe gilt entsprechend für die Produkte. Fassen wir zusammen:

Eine chemische Reaktion läuft, sich selbst überlassen, nur dann ab, wenn der Umwandlungstrieb der Edukte größer ist, als der der Produkte:

Edukte \rightarrow Produkte

$$\sum \mu_{\text{Edukte}} > \sum \mu_{\text{Produkte}}$$

mit $\sum \mu_{\text{Edukte}} = a \cdot \mu_A + b \cdot \mu_B + \dots$, $\sum \mu_{\text{Produkte}} = c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D + \dots$

Die bei der chemischen Umwandlung freigesetzte Energie ist natürlich gleichbedeutend mit einer Absenkung der Energie der Reaktanden und wird aus der Sicht der Reaktanden *negativ* gerechnet. Pro Formelumsatz ändert sich die Energie der Reaktanden um $\Delta\mu_R = \sum \mu_{\text{Produkte}} - \sum \mu_{\text{Edukte}}$. Dies stellt das chemische Potentialgefälle der Reaktion dar und ist ein Maß für den Reaktionsantrieb \mathcal{A} . Je negativer das Potentialgefälle $\Delta\mu_R$ ist desto größer ist der Reaktionsantrieb. Wir definieren den Reaktionsantrieb ähnlich wie die elektrische Spannung.

Der Betrag des chemischen Potentialgefälles

$$\Delta\mu_R = \sum \mu_{\text{Produkte}} - \sum \mu_{\text{Edukte}} \quad (b.6)$$

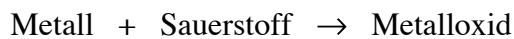
stellt den *Antrieb* \mathcal{A} einer chemischen Reaktion dar

$$\mathcal{A} = |\Delta\mu_R|$$

Wegen b.5 gilt $P_{\text{freigesetzt}} = -\Delta\mu_R \cdot I_{n(R)}$

Beispiele

Ordnen wir beispielsweise die Metalle nach der Leichtigkeit, mit der sie durch Sauerstoff oxidiert werden, so liegt dem die Reaktion



zugrunde. Man findet z.B. :

gebildetes Metalloxid	Al ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	Pb ₃ O ₄	CuO	Ag ₂ O	Au ₂ O ₃
$\Delta\mu_R$ in kG	-1582	-1014	-601	-128	-11	+163

Wenn wir also feststellen, daß Kupfer edler ist als Eisen, so heißt dies nur, daß der chemische Antrieb für die Oxidation von Kupfer kleiner ist als der für Eisen. Daß Gold auf diese Weise überhaupt nicht oxidiert, liegt daran, daß das chemische Potential von Au₂O₃ höher liegt als die Summe der chemischen Potentiale von Sauerstoff und Gold zusammen.

Tatsächlich wird der edle Charakter eines Metalles in der Chemie durch den Antrieb der Reaktion

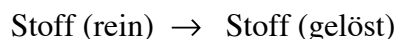


festgelegt. Hier findet man z.B. :

gebildetes Metallion	Al ^{3⊕}	Fe ^{3⊕}	Pb ^{2⊕}	Cu ^{2⊕}	Ag [⊕]	Au ^{3⊕}
$\Delta\mu_R$ in kG	-481	-79	-24	+65	+77	+411

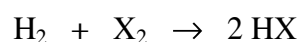
Mit einmolarer Salzsäure reagieren die Metalle Cu, Ag und Au gar nicht.

Auch wenn wir z.B. feststellen, daß Stoff A in einem bestimmten Lösungsmittel besser löslich ist als Stoff B, bedeutet dies, daß der Antrieb für die Reaktion

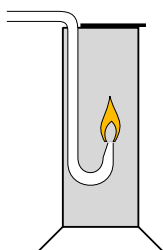


für Stoff A größer ist als für Stoff B.

Den Reaktionsantrieb haben wir auch im Sinn, wenn wir von der Reaktivität eines Stoffes reden. So haben wir festgestellt, daß die Reaktivität der Halogene (X₂) vom Fluor zum Brom abnimmt, wenn sie mit Wasserstoff reagieren. Dies bedeutet, daß der Antrieb für die Reaktion



abnimmt, wenn man für X nacheinander die Halogene von Fluor bis Brom einsetzt.



Halogen	F	Cl	Br	I
$\Delta\mu_R$ in kG	-275	-95	-53	+1,5

Nimmt man Jod für die Reaktion, so ist $\mu_{H_2} + \mu_{I_2} < 2 \cdot \mu_{HI}$, so daß die Reaktion von rechts nach links ablaufen müßte. Während Fluor schon durch das Zusammenbringen mit Wasserstoff explosionsartig reagiert, erlischt eine Wasserstoffflamme im Joddampf.

Der Reaktionswiderstand

Der chemische Antrieb alleine ist jedoch noch kein Garant dafür, daß eine Reaktion auch tatsächlich abläuft. Beispielsweise kann ein Gasgemisch von Wasserstoff und Sauerstoff bei Zimmertemperatur beliebig lange aufbewahrt werden, ohne daß dabei Wasser entsteht, obwohl für die Reaktion ein starker Antrieb besteht.

Vergleichen wir noch einmal elektrische Ströme mit chemischen Stoffmengenströmen. Auch hier sagt die elektrische Spannung noch nichts über die Größe der Ladungsstromstärke aus. Die Größe der Stromstärke bei elektrischen Strömen hängt nicht nur von der Spannung ab, sondern auch vom elektrischen Widerstand R . Ein offener Schalter stellt z.B. einen besonders hohen Widerstand dar, der einen Stromfluß gar nicht zuläßt. Bei chemischen Reaktionen gibt es einen solchen Widerstand auch. Reaktionen mit hohem Reaktionswiderstand (bzw. großer Reaktionsträgheit) sind solche, bei denen eine hohe Aktivierungsenergie die Reaktion hemmt.

Den Reaktionswiderstand kann man durch Verwendung von Katalysatoren herabsetzen. Läßt man z.B. Wasserstoff aus einer Düse austreten, vor der sich etwas Platinasbest befindet, so entzündet er sich von selbst. Man kann sagen, der Katalysator Platinasbest hat die Reaktion eingeschaltet. Auch werden die meisten chemischen Reaktionen in der Industrie in einem Reaktor erst durch Einsatz diverser Katalysatoren in Gang gesetzt.

Obwohl der Reaktionswiderstand so gesehen eher hinderlich erscheint, gäbe es ohne ihn kein Leben auf der Erde. Fast alle organischen Substanzen würden sofort an der Luft verbrennen, bzw. hätten erst gar nicht entstehen können. Die ganze Welt bestünde nur aus den stabilsten Verbindungen, wie z.B. H_2O , CO_2 und dgl. Ohne einen Reaktionswiderstand bei Kernfusionen und Kernspaltungen gäbe es sogar nur Eisenkerne im Kosmos - ein ereignisloses, langweiliges Universum.

A: Versuchen Sie sich einen Kosmos ohne Reibung vorzustellen. Welche Probleme ergäben sich in ihm?

4. Normierung chemischer Potentiale

Chemische Potentiale sind prinzipiell absolute Werte. Man braucht sich dazu nur vorzustellen, daß man den Stoff z.B. bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck an irgendeiner Stelle des Zimmers aus Energie entstehen läßt. Problemlos gelingt dies bislang nur bei Elektron-Positron-Paaren, aber denkbar ist es seit Einstein auch bei komplexer aufgebauter Materie.

Problematisch ist jedoch, daß diese Absolut-Werte in kG gemessen sehr groß sind und man zur Berechnung chemischer Antriebe diese Werte auf 12 bis 15 Stellen genau angeben müßte, was ausgesprochen unhandlich wäre. Zum Glück benötigt man die absoluten μ -Werte auch gar nicht. Von Interesse sind nur die chemischen Antriebe. So wie man die Höhe von Bergen nicht vom Erdmittelpunkt aus mißt, sondern sich auf die Meereshöhe bezieht, benötigt man dazu ein handliches Bezugsniveau für die chemischen Potentiale. Das ist jedoch nicht ganz so einfach wie bei den Höhenangaben auf der Erde, bei denen *ein* Bezugsniveau genügt. Das liegt daran, daß che-

mische Substanzen aus etwa 100 chemisch nicht weiter zerlegbaren Grundsubstanzen, den chemischen Elementen, zusammengesetzt sind. Wir brauchen also 100 Bezugspunkte für die chemischen Potentiale. Im Anhang A1 wird der Übergang von der absoluten zur relativen μ -Skala veranschaulicht. Es wird folgende Normierung vereinbart:

- Da μ von Temperatur und Druck bzw. Konzentration abhängt, werden alle chemischen Potentiale bei *Standardbedingung* angegeben

$$T^\circ = 298 \text{ K} \quad , \quad p^\circ = 1 \text{ bar} (\approx 1 \text{ atm}) \quad , \quad c^\circ = 1 \text{ mol/l}$$

- Den Elementen, in ihrer stabilsten Modifikation bei Standardbedingung, wird das chemische Potential Null zugewiesen.

$$\mu^\circ_{\text{Element}} = 0$$

- Dem $\text{H}^\oplus_{\text{aq}}$ -Ion in einmolarer wäßriger Lösung wird das chemische Potential Null zugewiesen.

$$\mu^\circ_{\text{H}^\oplus_{\text{aq}}} = 0$$

Auf dieses Niveau beziehen sich die μ° -Werte aller Verbindungen und Ionen. Eine Reihe von chemischen Potentialen sind im Tabellenteil im Anhang zu finden.

Für sehr viele Verbindungen findet man negative μ -Werte. Solche Stoffe sind stabiler bzw. haben eine kleinere Umwandlungsneigung als die Elemente, aus denen sie bestehen. Verbindungen mit positiven μ -Werten sind dagegen metastabil und neigen unter Umständen dazu, sich spontan in ihre Elemente zu zersetzen. Bei in Wasser gelösten Ionen ist in deren chemischen Potentialen auch die Hydratation der Ionen (d.h. die Veränderung des chemischen Potentials des umgebenden Wassers) mit berücksichtigt.

Kehren wir noch einmal zu unserer Brennstoffzelle zurück. Wir haben festgestellt, daß

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{\text{R}} &= \mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}} - (\mu^\circ_{\text{H}_2} + \frac{1}{2}\mu^\circ_{\text{O}_2}) \\ &= -237,3 \text{ kG} \end{aligned}$$

ist. Da den Elementen das chemische Potential 0 zugeordnet ist, läßt sich somit direkt das chemische Potential von Wasser angeben:

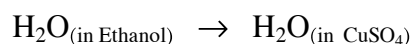
$$\mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -237,3 \text{ kG}$$

5. Beispiele

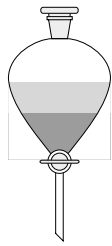
Einfluß der Umgebung auf den Wert des chemischen Potentials

Im Folgenden wollen wir uns an Beispielen und kleinen Experimenten mit dem Wesen des chemischen Potentials und dem chemischen Antrieb vertraut machen. Die dabei gewonnenen Aussagen gelten nur für Stoffe unter *Standardbedingungen* !

1) Gibt man wasserfreies, graues CuSO_4 in Spiritus, dem zuvor etwas Wasser zugesetzt wurde, so färbt sich das CuSO_4 durch Wasseraufnahme blau. Das Wasser geht vom Ethanol ins Kupfersulfat, in dem es als Hydratwasser fest gebunden ist ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

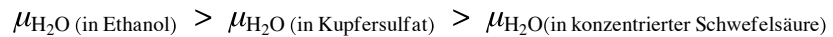


$$\mu^\circ \text{ in kG:} \quad -238 \text{ kG} \quad > \quad -243,6 \text{ kG}$$

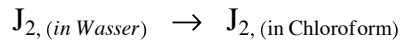


**Modifikations-
änderungen**

2) Gibt man blaues Kupfersulfat in konzentrierte Schwefelsäure, so wird es fast weiß. Also muß das chemische Potential von Wasser in Schwefelsäure noch kleiner sein:

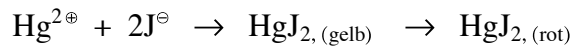


3) Schüttelt man eine wäßrige Jodlösung mit etwas Chloroform (HCCl_3) aus, so wechselt das Jod vom Wasser ins Chloroform, in dem es auf Grund seiner geringen Polarität besser löslich ist.



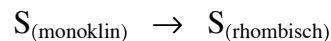
$$\mu^\circ \text{ in kG:} \quad +16,4 \text{ kG} > + 4,24 \text{ kG}$$

1) Verdünnte Lösungen von NaJ und HgCl_2 (oder $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$) werden im Wasserbad auf ca. 50°C erwärmt. Gießt man die Lösungen zusammen, fällt ein zunächst fahlgelber Niederschlag von HgJ_2 aus, der sich bald intensiv rot färbt. Das rote Quecksilberjodid hat ein etwas niedrigeres chemisches Potential als das gelbe:



$$\mu^\circ \text{ in kG:} \quad - 100,1 \text{ kG} > -100,8 \text{ kG}$$

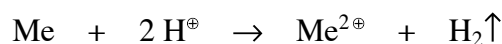
2) Läßt man eine heiß gesättigte Lösung von Schwefel in Toluol abkühlen, so fällt nadelförmiger, monokliner Schwefel aus. Die Kristalle werden abfiltriert und unter dem Mikroskop betrachtet. Nach einigen Tagen zerfallen die Nadeln unter Bildung von rhombischem Schwefel.



$$\mu^\circ \text{ in kG:} \quad +0,04 \text{ kG} > 0 \text{ kG}$$

**Edle und unedle
Metalle**

1) Unedle Metalle, wie z.B. Zink, werden in verdünnter Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst, edle Metalle, wie z.B. Kupfer dagegen nicht. Allgemein formuliert:

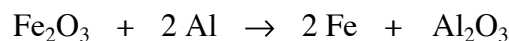


$$\mu^\circ \text{ in kG:} \quad 0 + 0 > -147 + 0 \quad \text{für Me = Zn}$$

$$\mu^\circ \text{ in kG:} \quad 0 + 0 < +66 + 0 \quad \text{für Me = Cu}$$

Alle Metallionen unedler Metalle haben ein negatives chemisches Potential, die Edelmetallionen ein positives.*

2) Eine ausgesprochen heftige Redoxreaktion findet beim aluminothermischen Verfahren zur Eisengewinnung seine Anwendung. Die Heftigkeit der Reaktion schlägt sich auch im Wert des chemischen Potentialgefälles nieder. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



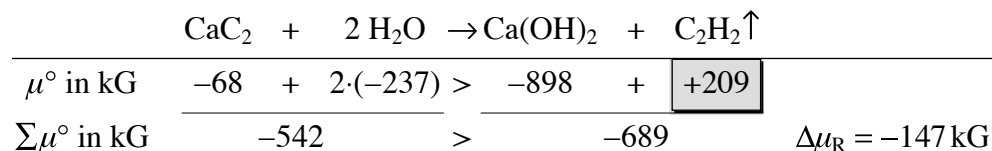
$$\mu \text{ in kG:} \quad -742 + 0 > 0 + -1582 \quad \Delta\mu_{\text{R}} = -840 \text{ kG}$$

* Vergleichen Sie dies mit den Standardpotentialen der elektrochemischen Spannungsreihe. Diese Größe mißt ja gerade die Neigung eines Stoffes ein Elektron aufzunehmen, wobei man sich auf das H^\oplus -Ion bezieht.

Stoffe mit positivem chemischem Potential

Im Gasentwickler tropft man Wasser auf Calciumcarbid. Leitet man das entstehende Acetylen in ammoniakalische Silbernitratlösung, fällt als Niederschlag Silberacetylid aus. Nach Abfiltrieren und vorsichtigem Trocknen mit einem Föhn, läßt sich das Silberacetylid durch Erwärmen bzw. mit einem Hammerschlag zur Explosion bringen. Dabei zerfällt es in seine Elemente.

Die Bildung von Acetylen mit positivem μ ist nur möglich, weil sich gleichzeitig ein sehr stabiler Stoff wie Calciumhydroxid mit stark negativem chemischem Potential bildet:



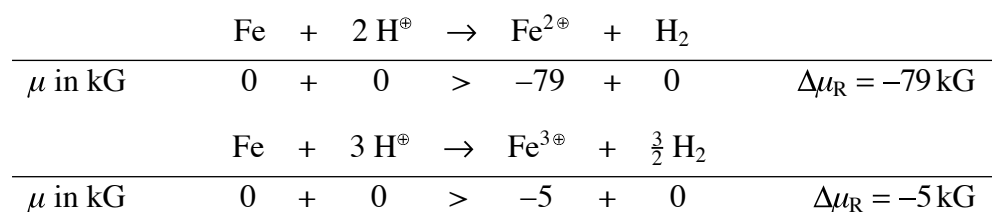
Unter Druck stehendes Acetylen, sowie flüssiges Acetylen, neigen beim Erhitzen bzw. bei Stoß dazu, sich explosionsartig in seine Elemente zu zersetzen. Es kommt deshalb nicht in Stahlflaschen unter hohem Druck wie andere Gase, sondern in Aceton gelöst unter einem Druck von nur 12bar in den Handel (zum Vergleich: H_2 -Gas wird in Stahlflaschen bei 200bar gehandelt).

Wie der explosionsartige Zerfall von Silberacetylid in die Elemente zeigt, muß dessen chemisches Potential ebenfalls positiv sein.

Die Brisanz eines explosiven Stoffes oder Stoffgemisches wird nicht nur durch die Größe des Antriebes festgelegt. Entscheidend ist auch die Anzahl der Teilchen, auf die die chemische Energie übertragen wird. Je kleiner diese ist, desto mehr Energie und damit Impuls wird von jedem Teilchen aufgenommen, desto heftiger ist also die Explosion.

Reaktionen mit Produktpalette

Bei manchen chemischen Reaktionen können aus denselben Edukten verschiedene Produkte entstehen. Betrachten wir das Beispiel der Reaktion von Eisen mit einmolarer Salzsäure. Neben Wasserstoff könnte sich dabei entweder eine Lösung von FeCl_2 oder FeCl_3 bilden. Die eigentliche Reaktion ist dabei die der $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ionen mit Fe.



Die Reaktion ist in beiden Fällen möglich. Für die Bildung von $\text{Fe}^{2\oplus}$ ist der chemische Antrieb jedoch deutlich größer. Also sollte man erwarten, daß diese Reaktion abläuft. Führt man die Reaktion durch, neutralisiert und untersucht die entstehende Lösung mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, so fällt ein intensiver dunkelblauer Niederschlag aus, der die $\text{Fe}^{2\oplus}$ -Ionen anzeigt. Die Untersuchung der Lösung mit KSCN liefert nur eine ganz schwache Rosafärbung, was anzeigt, daß kaum $\text{Fe}^{3\oplus}$ -Ionen in der Lösung sind. Unsere Vermutung hat sich also bestätigt.

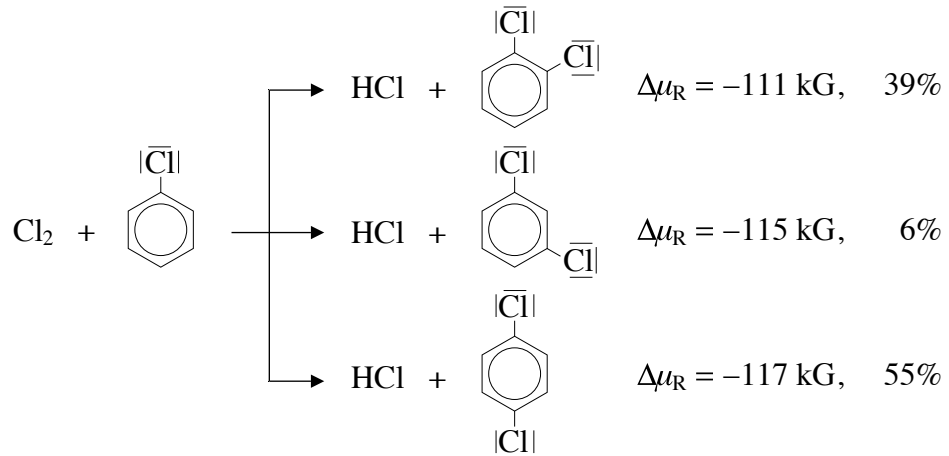
A Welche der folgenden Reaktionen müßte bei der Silber Spiegelreaktion von ammoniakalischer Silbernitratlösung mit Formaldehyd ablaufen?

- a) $2 \text{Ag}^\oplus + 3 \text{OH}^\ominus + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow 2 \text{Ag} \downarrow + \text{HCOO}^\ominus + 3 \text{H}_2\text{O}$
- b) $4 \text{Ag}^\oplus + 4 \text{OH}^\ominus + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow 4 \text{Ag} \downarrow + \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

kinetische Steuerung

In Fällen, in denen sich mehrere Produkte bilden können, ist es nicht immer so, daß die Reaktion mit dem größten chemischen Antrieb abläuft, wie das nächste Beispiel zeigt.

Bei der elektrophilen Zweitsubstitution von Chlorbenzol können sich *o*-, *m*- und *p*-Dichlorbenzol bilden.



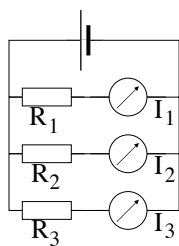
Die chemischen Potentiale der drei Dichlorbenzole liegen sehr dicht beieinander, wobei das *p*-Dichlorbenzol das stabilste ist. Tatsächlich entstehen alle drei Produkte, mit den angegebenen Ausbeuten.

Offensichtlich laufen alle drei Reaktionen *zugleich* ab, mit nahezu gleichem Antrieb für die drei Reaktionen. Die Situation ähnelt der Parallelschaltung elektrischer Widerstände. Wie wir wissen, hängt die Stromstärke bzw. die Ladungsmenge, die durch die jeweiligen Zweige des Stromkreises fließt vom elektrischen Widerstand in diesem Zweig ab.

Genauso regelt der Reaktionswiderstand (bzw. die Aktivierungsenergie) bei unseren drei chemischen Reaktionen die Ausbeuten. Dieser ist für *m*-Dichlorbenzol am höchsten und für *p*-Dichlorbenzol am niedrigsten, sodaß die Umsatzrate bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von *m*-Dichlorbenzol am niedrigsten ist. Im Unterschied zur Umwandlung vom gelben ins rote Quecksilberiodid, können sich aber hier die einmal gebildeten Dichlorbenzole nicht mehr in das stabilste Isomer *p*-Dichlorbenzol umwandeln. Man spricht von *kinetischer Steuerung* der Reaktion.

Man bestimmt chemische Potentiale bzw. den Antrieb von Reaktionen meist indirekt über andere Größen wie z.B. Gleichgewichtskonstanten, Dissoziationsgrade, Löslichkeiten, Umwandlungstemperaturen, Reaktionswärmern und dgl. .

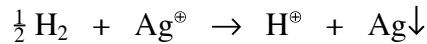
Eine weitere Möglichkeit chemische Antriebe und Potentiale zu messen haben wir bei der Brennstoffzelle schon vorgestellt, nämlich ihre Bestimmung aus der Zellspannung galvanischer Zellen. Eigentlich mißt man dabei die bei der Reaktion freigesetzte Energie, indem man sie vom Stromstrom auf einen Ladungsstrom umlädt. In Frage kommen dafür nur Redoxreaktionen, wenn es gelingt, die bei der Reaktion zwischen den Reaktanden übertragenen Elektronen durch einen Draht fließen zu lassen. Dazu muß man die Redoxreaktion in die Oxidation und die Reduktion zerlegen, und die beiden Teilreaktionen räumlich getrennt in zwei verschiedenen Halbzellen ablaufen lassen. Die bei der Oxidation in der einen Halbzelle abgegebenen Elektronen werden dann über einen Draht an die andere Elektrode abgegeben, an der die Reduktion abläuft.



6. Messung chemischer Potentiale

$H_2/H^\oplus // Ag/Ag^\oplus$ -
Zelle

Im folgenden Beispiel soll das chemische Potential von Silberionen bestimmt werden. Wir benutzen dazu die Redoxreaktion von Wasserstoffgas mit Silberionen in Lösung:



Bei dieser Reaktion werden Elektronen vom Wasserstoff auf das Silber übertragen. Abb. B9 zeigt eine Versuchsanordnung, bei der der Elektronenfluß vom Wasserstoff zu den Silberionen durch einen Draht geleitet wird, sodaß die bei der Reaktion freigesetzte chemische Energie als elektrische Energie gemessen werden kann.

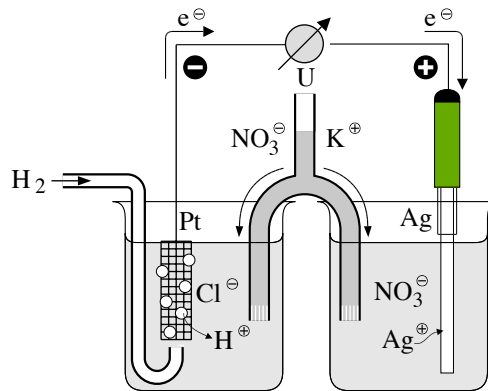
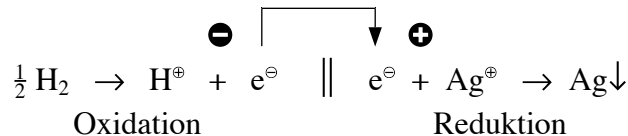


Abb. B9

V2 Die linke Halbzelle enthält einmolare Salzsäure, in die eine mit H_2 -Gas umspülte Pt-Elektrode eintaucht. Die rechte Halbzelle enthält einmolare Silbernitratlösung, in die eine Silberelektrode eintaucht. Ein mit Kaliumnitratlösung gefüllter Stromschlüssel sorgt für eine elektrisch leitende Verbindung der beiden Lösungen.

In den beiden Halbzellen laufen nun die Oxidation und Reduktion der Redoxreaktion räumlich getrennt ab:



Das ausfallende Silber scheidet sich an der Silberelektrode ab. Während die Elektronen durch den Draht fließen, wandern Nitrat- und Kaliumionen durch den Stromschlüssel und schließen so den Stromkreis. Die Spannung der Zelle wird mit einem sehr hochohmigen Voltmeter gemessen. Der hohe Widerstand des Voltmeters ist nötig, um die Stromstärke so gering wie möglich zu halten, so daß möglichst wenig Energie zum Antrieb des Stromes durch die Lösung und bei den Reaktionen an den Elektroden verbraucht wird*.

Für die Ströme von chemischer und elektrischer Energie gilt:

$$-\Delta\mu_R \cdot I_{n(R)} = U \cdot I_Q$$

Da für die Abscheidung von einem Mol Silber ein Mol Elektronen benötigt wird, d.h. die Ladung von $1F$, folgt

$$I_Q = F \cdot I_{n(R)}$$

damit gilt

$$-\Delta\mu_R \cdot I_{n(R)} = U \cdot F \cdot I_{n(R)}$$

* Energieverlust eines elektrischen Stromes, der durch einen Widerstand fließt: $P = R \cdot I^2$

bzw.

$$-\Delta\mu_R = U \cdot F$$

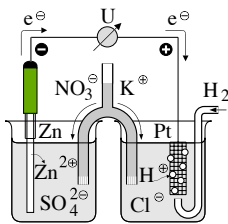
Für den Reaktionsantrieb erhält man:

$$\begin{aligned} -\Delta\mu_R &= \left(\frac{1}{2}\mu_{\text{H}_2}^\circ + \mu_{\text{Ag}^\oplus}^\circ\right) - \left(\mu_{\text{H}^\oplus}^\circ + \mu_{\text{Ag}}^\circ\right) \\ &= \mu_{\text{Ag}^\oplus}^\circ \end{aligned}$$

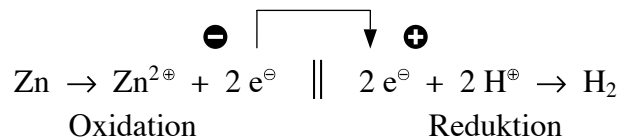
Der letzte Schritt berücksichtigt, daß unter Standardbedingungen die chemischen Potentiale von H_2 , Ag und H^\oplus Null sind.

Mit $U = 0,80 \text{ V}$ erhält man für das chemische Potential von Silberionen in einmolarer Lösung bei 298K einen Wert von $\mu_{\text{Ag}^\oplus}^\circ = 77,18 \text{ kG}$.

$\text{H}_2/\text{H}^\oplus // \text{Zn}/\text{Zn}^{2\oplus}$ -
Zelle

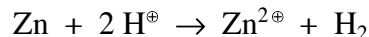


Ersetzt man in der rechten Halbzelle die Silberelektrode durch eine Zinkelektrode und verwendet anstelle der Silbernitratlösung eine einmolare Zinkchloridlösung, mißt man eine Spannung von 0,76 V. Im Gegensatz zu vorher bildet jetzt die Wasserstoff-Elektrode den \oplus Pol. Dies bedeutet, daß der Antrieb des Zinks als $\text{Zn}^{2\oplus}$ in Lösung zu gehen und dabei Elektronen abzugeben, größer ist, als der Antrieb der H^\oplus -Ionen Elektronen aufzunehmen und H_2 zu bilden:



Die Richtung der Reaktion entnehmen wir also der Polarität der Elektroden. Wie wir am Beispiel der Wasserstoffhalbzelle sehen, sind die Halbzellen nämlich so ausgelegt, daß in ihnen die Reaktionen in die eine oder andere Richtung gehen können.

Insgesamt findet in der galvanischen Zelle folgende Umsetzung statt:



Das ist genau die Reaktion, die wir beim Eintauchen von metallischem Zink in eine Säurelösung beobachten. Für den Antrieb dieser Reaktion erhalten wir:

$$-\Delta\mu_R^\circ = \mu_{\text{Zn}}^\circ + 2 \cdot \mu_{\text{H}^\oplus}^\circ - (\mu_{\text{Zn}^{2\oplus}}^\circ + \mu_{\text{H}_2}^\circ) \quad (b.10)$$

$$-\Delta\mu_R^\circ = -\mu_{\text{Zn}^{2\oplus}}^\circ$$

Da bei dieser Reaktion zwei mol Elektronen pro Formelumsatz übertragen werden, gilt für die Energieumwandlung

$$-\mu_{\text{Zn}^{2\oplus}}^\circ = 2 \cdot U \cdot F$$

Das chemische Potential der $\text{Zn}^{2\oplus}$ -Ionen hat somit einen Wert von $\mu_{\text{Zn}^{2\oplus}}^\circ = -147 \text{ kG}$.

A Bestimmen Sie auf dieselbe Weise das chemische Potential von $\text{Cu}^{2\oplus}$ -Ionen. Die gemessene Spannung beträgt 0,35V. Die Elektrode der Kupferhalbzelle stellt den \oplus -Pol dar. Skizzieren Sie einen entsprechenden Versuchsaufbau.

Aus den vorangegangenen Betrachtungen zu galvanischen Zellen folgt:

Bei galvanischen Zellen wird der chemische Reaktionsantrieb auf einen elektrischen Antrieb übertragen. Fließen pro Formelumsatz z mol Elektronen von der einen Elektrode in die andere, so berechnet sich der chemische Antrieb der Reaktion aus der elektrischen Spannung der Zelle nach

$$\mathcal{A} = -\Delta\mu_R = U \cdot z \cdot F \quad (b.11)$$

7. Das Redoxpotential

Gleichung b.10 läßt sich noch in einer anderen Form schreiben:

$$-\Delta\mu_R = z \cdot F \cdot (\phi_{\oplus} - \phi_{\ominus})$$

Dabei ist ϕ_{\oplus} das elektrische Potential der positiven Elektrode und ϕ_{\ominus} das der negativen. Wir wenden dies auf das letzte Beispiel des Zink-Wasserstoff-Elements an, sortieren die Summanden in Gleichung b.10 für $-\Delta\mu_R$ jedoch um, und erhalten:

$$(2 \cdot \mu^{\circ}_{\text{H}^{\oplus}} - \mu^{\circ}_{\text{H}_2}) - (\mu^{\circ}_{\text{Zn}^{2\oplus}} - \mu^{\circ}_{\text{Zn}}) = 2F \cdot (\phi^{\circ}_{\text{H}_2/\text{H}^{\oplus}} - \phi^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2\oplus}})$$

Befinden sich alle Stoffe in einer Halbzelle unter Standardbedingungen, wie hier angenommen, so kennzeichnen wir das elektrische Potential der Elektrode mit ϕ° .

Die erste Klammer auf der linken Seite stellt das chemische Potentialgefälle für die Oxidation des Wasserstoffs zu H^{\oplus} -Ionen dar, und hat unter Standardbedingungen den Wert Null. Die zweite Klammer stellt das chemische Potentialgefälle für die Oxidation des Zinkmetalls zu $\text{Zn}^{2\oplus}$ -Ionen dar, d.h. die Auflösungstendenz dieser Elektrode.

Auf der rechten Seite stehen in der Klammer die elektrischen Potentiale der beiden Elektroden. *Die Wasserstoffhalbzelle unter Standardbedingungen (Normalwasserstoffelektrode) soll als Bezugselektrode für alle anderen Halbzellen dienen und wird deshalb geerdet, d.h. das elektrische Potential der Normalwasserstoffelektrode wird auf Null gesetzt.*

$$\phi^{\circ}_{\text{H}_2/\text{H}^{\oplus}} = 0$$

Damit erhält man für das elektrische Potential der Zinkhalbzelle:

$$\phi^{\circ}_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2\oplus}} = \frac{\mu^{\circ}_{\text{Zn}^{2\oplus}} - \mu^{\circ}_{\text{Zn}}}{2F}$$

Diese Größe bezeichnet man man auch als *Redoxpotential* oder EMK (elektromotorische Kraft)* der Zinkhalbzelle.

Solche Redoxpotentiale lassen sich natürlich auch für beliebige andere Redoxsysteme angeben und messen. Bezeichnet man mit Ox die oxidierte Form des Redoxpaares und mit Red die reduzierte Form, so können wir formal und ohne Rücksicht auf die Ladung die Oxidationsreaktion wie folgt schreiben:



Das Redoxpotential dieser Reaktion bzw. Halbzelle ist dann

$$\phi^{\circ}_{\text{Red/Ox}} = \frac{\mu^{\circ}_{\text{Ox}} - \mu^{\circ}_{\text{Red}}}{z \cdot F}$$

Der Umwandlungsantrieb der Oxidationsreaktion erzeugt einen ‘Elektronendruck’ in der Elektrode, den wir mit dem elektrischen Potential messen. Je höher dieser Umwandlungsantrieb der Oxidationsreaktion ist, desto größer ist der ‘Elektronendruck’ des Redoxsystems und desto negativer ist das elektrische Potential der Elektrode. Schließt man zwei verschiedene Halbzellen mit unterschiedlichem Redoxpotential zusammen, so fließen die Elektronen von der Elektrode mit negativerem elektrischem Potential (größerem Oxidationsantrieb) zu der Elektrode mit positiverem elektrischem Potential (kleinerem Oxidationsantrieb). Damit ist die Reaktionsrichtung vorgegeben. Daß in einer Halbzelle, je nach dem mit welcher anderen Halb-

* In den meisten Chemiebüchern wird sie daher mit E° statt mit ϕ° bezeichnet. Das Symbol E ist jedoch schon für Energie und elektrische Feldstärke vergeben, und soll daher nicht noch einmal verwendet werden.

zelle sie verbunden ist, entweder die Oxidation oder die Reduktion ablaufen kann, wollen wir durch einen Doppelpfeil als Reaktionspfeil zum Ausdruck bringen und fassen zusammen:

Jedes Redoxsystem $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + z \cdot e^-$ entwickelt auf Grund seines Umwandlungstriebes einen bestimmten 'Elektronendruck', der sich in der Elektrode einer Halbzelle als elektrisches Potential bemerkbar macht. Dieses elektrische Potential gegenüber einer geerdeten Normalwasserstoffelektrode gemessen, nennt man Redoxpotential $\phi^\circ_{\text{Red/Ox}}$.

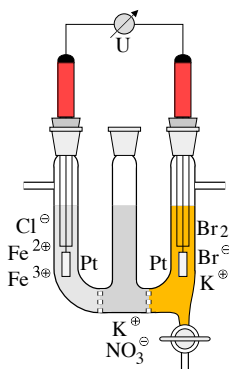
$$\phi^\circ_{\text{Red/Ox}} = \frac{\mu^\circ_{\text{Ox}} - \mu^\circ_{\text{Red}}}{z \cdot F} \quad (b.12)$$

Bsp.: Zink-Silber-Element: $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} // \text{Cu} / \text{Cu}^{2+}$
 $\phi^\circ_{\text{Zn/Zn}^{2+}} = -0,76 \text{ V}$, $\phi^\circ_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = +0,35 \text{ V}$
 \ominus Pol: Oxidation $\quad \quad \quad \oplus$ Pol: Reduktion
 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e^- \quad \parallel \quad 2 e^- + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$
 Gesamtreaktion: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu} \downarrow$
 Zellspannung $U = 1,11 \text{ V}$
 $\Delta\mu_R = -2 \cdot F \cdot 1,11 \text{ V} = -214,2 \text{ kJ}$

A Führen Sie dieselben Betrachtungen aus für ein $\text{Cu} / \text{Cu}^{2+} // \text{Ag} / \text{Ag}^+$ -Element ($\phi^\circ_{\text{Ag/Ag}^+} = +0,81 \text{ V}$)

Nicht nur für Redoxsysteme der Form $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} + z e^-$ können Redoxpotentiale gemessen werden, sondern auch von solchen wie z.B.

$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$ oder $2 \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2 e^-$. Bei diesen Reaktionen besteht das Problem, daß sie von sich aus keine Metallelektrode anbieten, um den Elektronenübergang aus dem Reaktionsgemisch herauszuführen. Dasselbe Problem hat man auch bei der Wasserstoffelektrode. Dort verwendeten wir eine Platinelektrode oder eine palladierte Platinelektrode. Tatsächlich löst sich in diesen Metallen eine ganz beachtliche Menge Wasserstoff, so daß man die Elektrode als eine Art 'Wasserstoffstab' ansehen könnte. Noch wichtiger ist dabei allerdings, daß die Bindung der Wasserstoffatome im H_2 -Molekül gelockert wird, und auf diese Weise der Reaktionswiderstand herabgesetzt wird. Außerdem ist Platin so edel, daß es selbst nur selten an Reaktionen teilnimmt.



Platinelektroden eignen sich aus ähnlichen Gründen auch für die Messung von Redoxpotentialen der oben genannten und einiger weiterer Redoxsysteme. Zum Beispiel besteht eine $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Halbzelle aus einer Lösung von Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Salzen in die eine Pt-Elektrode taucht. Will man Standardredoxpotentiale messen, so müssen alle gelösten Stoffe des Redoxsystems in der Konzentration 1 mol/l vorliegen. Ist der zu lösende Stoff nicht gut löslich wie z.B. Brom, so muß die Lösung bezüglich dieses Stoffes gesättigt sein. In diesem Fall muß man in b.12 das chemische Potential von flüssigem Brom einsetzen.

A Bestimmen Sie mit Hilfe der Tabelle der chemischen Potentiale die Spannung, die die neben abgebildete galvanische Zelle haben müßte. Welche Reaktion spielt sich insgesamt ab? Welchen Wert haben die Standardredoxpotentiale der beiden Halbzellen und welche Polarität haben sie?

A Wie müßte eine Halbzelle aufgebaut sein für das Redoxsystem $\text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 5 e^-$?

A5 Welche Oxidationsmittel sind geeignet Chloridionen zu Chlor zu oxidieren?

Redoxreihe bzw.
Spannungsreihe

Reduzierte Form	\rightleftharpoons	Oxidierte Form	+ z e [⊖]	φ° [V]	pH
Li	\rightleftharpoons	Li [⊕]	+ 1 e [⊖]	-3,03	
K	\rightleftharpoons	K [⊕]	+ 1 e [⊖]	-2,92	
Ca	\rightleftharpoons	Ca ^{2⊕}	+ 2 e [⊖]	-2,76	
Na	\rightleftharpoons	Na [⊕]	+ 1 e [⊖]	-2,71	
Mg	\rightleftharpoons	Mg ^{2⊕}	+ 2 e [⊖]	-2,40	
Al	\rightleftharpoons	Al ^{3⊕}	+ 3 e [⊖]	-1,69	
SO ₃ ^{2⊖} + 2 OH [⊖]	\rightleftharpoons	SO ₄ ^{2⊖} + H ₂ O	+ 2 e [⊖]	-0,90	14
H ₂ + 2 OH [⊖]	\rightleftharpoons	2 H ₂ O	+ 2 e [⊖]	-0,85	14
Zn	\rightleftharpoons	Zn ^{2⊕}	+ 2 e [⊖]	-0,76	
Cr	\rightleftharpoons	Cr ^{3⊕}	+ 3 e [⊖]	-0,74	
S ^{2⊖}	\rightleftharpoons	S	+ 2 e [⊖]	-0,51	
Fe	\rightleftharpoons	Fe ^{2⊕}	+ 2 e [⊖]	-0,44	
H ₂ + 2 H ₂ O	\rightleftharpoons	2 H ₃ O [⊕]	+ 2 e [⊖]	-0,42	7 !
Pb + SO ₄ ^{2⊖}	\rightleftharpoons	PbSO ₄	+ 2 e [⊖]	-0,36	
Ni	\rightleftharpoons	Ni ^{2⊕}	+ 2 e [⊖]	-0,25	
Sn	\rightleftharpoons	Sn ^{2⊕}	+ 2 e [⊖]	-0,16	
Pb	\rightleftharpoons	Pb ^{2⊕}	+ 2 e [⊖]	-0,13	
H ₂ + 2 H ₂ O	\rightleftharpoons	2 H ₃ O [⊕]	+ 2 e [⊖]	0,00	0
NO ₂ [⊖] + 2 OH [⊖]	\rightleftharpoons	NO ₃ [⊖] + H ₂ O	+ 2 e [⊖]	0,01	14
Cu [⊕]	\rightleftharpoons	Cu ^{2⊕}	+ 1 e [⊖]	0,17	
Ag + Cl [⊖]	\rightleftharpoons	AgCl	+ 1 e [⊖]	0,22	
Cu	\rightleftharpoons	Cu ^{2⊕}	+ 2 e [⊖]	0,35	
4 OH [⊖]	\rightleftharpoons	O ₂ + 2 H ₂ O	+ 2 e [⊖]	0,40	14
S + 7 H ₂ O	\rightleftharpoons	H ₂ SO ₃ + 4 H ₃ O [⊕]	+ 4 e [⊖]	0,45	0
2 I [⊖]	\rightleftharpoons	I ₂	+ 2 e [⊖]	0,58	
H ₂ O ₂ + 2 H ₂ O	\rightleftharpoons	O ₂ + 2 H ₃ O [⊕]	+ 2 e [⊖]	0,68	0
Fe ^{2⊕}	\rightleftharpoons	Fe ^{3⊕}	+ 1 e [⊖]	0,75	
Ag	\rightleftharpoons	Ag [⊕]	+ 1 e [⊖]	0,81	
NO ₂ + 3 H ₂ O	\rightleftharpoons	NO ₃ [⊖] + 2 H ₃ O [⊕]	+ 1 e [⊖]	0,82	0
6 H ₂ O	\rightleftharpoons	O ₂ + 4 H ₃ O [⊕]	+ 4 e [⊖]	0,82	7 !
Hg	\rightleftharpoons	Hg ^{2⊕}	+ 2 e [⊖]	0,86	
NO + 6 H ₂ O	\rightleftharpoons	NO ₃ [⊖] + 4 H ₃ O [⊕]	+ 3 e [⊖]	0,95	0
2 Br [⊖]	\rightleftharpoons	Br ₂	+ 2 e [⊖]	1,07	
6 H ₂ O	\rightleftharpoons	O ₂ + 4 H ₃ O [⊕]	+ 4 e [⊖]	1,23	0
MnO ₂ + 4 OH [⊖]	\rightleftharpoons	MnO ₄ [⊖] + 2 H ₂ O	+ 3 e [⊖]	1,23	14
Cr ^{3⊕} + 12 H ₂ O	\rightleftharpoons	CrO ₄ ^{2⊖} + 8 H ₃ O [⊕]	+ 3 e [⊖]	1,30	0
2 Cl [⊖]	\rightleftharpoons	Cl ₂	+ 2 e [⊖]	1,36	
Au	\rightleftharpoons	Au ^{3⊕}	+ 3 e [⊖]	1,38	
Mn ^{2⊕} + 12 H ₂ O	\rightleftharpoons	MnO ₄ [⊖] + 8 H ₃ O [⊕]	+ 5 e [⊖]	1,50	0
PbSO ₄ + 6 H ₂ O	\rightleftharpoons	PbO ₂ + SO ₄ ^{2⊖} + 4 H ₃ O [⊕]	+ 2 e [⊖]	1,69	
4 H ₂ O	\rightleftharpoons	H ₂ O ₂ + 2 H ₃ O [⊕]	+ 2 e [⊖]	1,77	0
2 F [⊖]	\rightleftharpoons	F ₂	+ 2 e [⊖]	2,85	

C: Entropie und Enthalpie

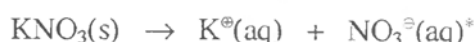
1. Chemische Energie

Da alle Reaktionen nur dann freiwillig ablaufen, wenn ein chemisches Potentialgefälle dafür vorhanden ist, d.h. $\Delta\mu_R < 0$ ergibt sich folgender Umkehrschluß:

Bei freiwillig ablaufenden chemischen Reaktionen wird immer chemische Energie freigesetzt. Man nennt solche Reaktionen exergonisch. (Das Gegenteil wäre endergonisch). Es gilt:

$$-\Delta\mu_R = \text{freigesetzte chemische Energie pro Formelumsatz}$$

Daß es sich bei dieser freigesetzten chemischen Energie nicht um die bei einer Reaktion abgegebene Wärmeenergie handelt, zeigen die endothermen Reaktionen. So löst sich z.B. KNO_3 in Wasser endotherm, was einerseits bedeutet, daß die Reaktion



einem Gefälle des chemischen Potentials folgt ($\Delta\mu_R < 0$), und damit chemische Energie freigesetzt wird. Andererseits zeigt der endotherme Verlauf der Reaktion, daß dem Lösungsmittel Energie entzogen wird. Dieser scheinbare Widerspruch findet seine Erklärung darin, daß neben dem Stoffumsatz ein an die Stoffe gekoppelter Entropieumsatz erfolgt.

Was in unseren bisherigen Betrachtungen außer Acht geblieben ist, sind die *Bedingungen*, unter denen eine chemische Reaktion ablaufen soll, d.h. welche Variablen des Systems wir kontrolliert verändern oder sogar konstant halten wollen. Am einfachsten einzustellen und zu kontrollieren sind Druck (oder Volumen) und Temperatur.

Die komplette Strömungsmaschine, mit der p und T eingestellt werden kann, ist in Abb.C1 zu sehen.

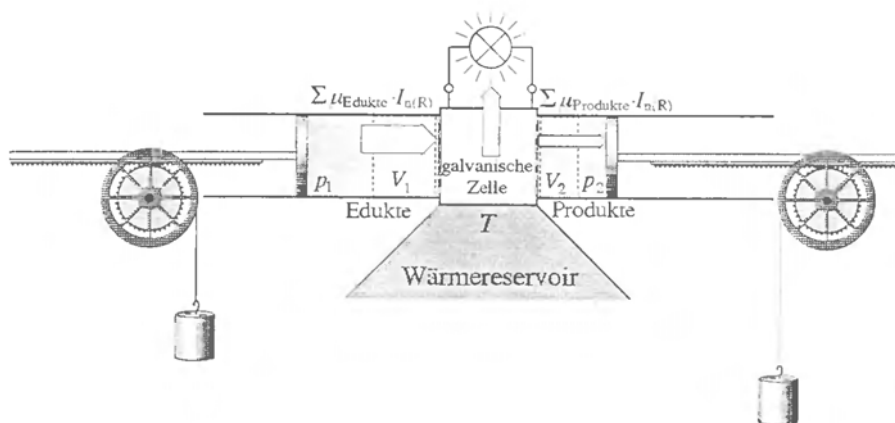


Abb.C1

Die beiden Gewichte treiben über Zahnrad und Zahnstange die Kolben an und sorgen für den Druck auf den beiden Seiten. Wie wir schon gesehen haben wird durch Veränderung des Drucks die Höhe des chemischen Potentials der Stoffe beeinflusst. Häufig wird der Druck auf beiden Seiten des Reaktors gleich groß gewählt. Dagegen sind die Volumina der Edukte und Produkte in der Regel nicht gleich.

Das Wärmereservoir kann Wärme aufnehmen oder abgeben, ohne dabei

* (s) bedeutet fest (englisch: solid), (aq) bedeutet hydratisiert (lateinisch: aqua), für flüssig wird das Symbol (l) (englisch: liquid) und für gasförmig das Symbol (g) benutzt

seine Temperatur zu verändern. Es sorgt so für eine konstante Temperatur im Reaktor. Meist kühlt oder heizt man einfach mit Wasser, Wasserdampf oder Luft einer bestimmten Temperatur. Wie der Druck so beeinflusst auch die Höhe der Temperatur die Werte der chemischen Potentiale unserer Reaktanden.

Die aus der chemischen Reaktion (Stoffmengenstrom) freigesetzte Energie wird hier z.B. durch eine galvanische Zelle auf den elektrischen Strom übertragen. Auf diese Weise ist die abgegebene Energie leicht meßbar.*

Wir stellen uns vor, die linke Seite des Reaktors sei nur für die Edukte durchlässig und die rechte Seite nur für die Produkte. Die Edukte würden von links in den Reaktor hineingedrückt, im Reaktor in Produkte umgewandelt, wobei die Reaktionsenergie die Lampe zum Leuchten bringen würde. Da die Produkte nur nach rechts aus dem Generator entweichen können, würden sie durch die von links nachgeschobenen Edukte den Reaktor nach rechts verlassen. Bei Abwesenheit von mechanischer Reibung würde die Reaktion die Strömungsmaschine selbständig antreiben, vorausgesetzt die Reaktion läuft wirklich freiwillig. Leider gibt es von dieser Maschine keine funktionsfähige Realisierung, die Maschine dient lediglich der Veranschaulichung unserer Vorstellungen. Die wirklichen Realisierungen solcher Maschinen sehen dann meist ganz anders aus, und sind häufig wesentlich komplizierter.

Um den kompletten Energieaustausch bei chemischen Reaktionen verstehen zu können, müssen wir uns mit einer weiteren Größe, die bei Stoffumwandlungen eine Rolle spielen, nämlich der Entropie, auseinandersetzen.

2. Die Entropie

Im täglichen Sprachgebrauch entspricht das Substantiv 'Wärme' am ehesten dem, was wir unter Entropie verstehen. Dagegen ist das 'warm sein' oder 'wärmer sein' eine Aussage über eine Intensität, d.h. über die Temperatur.

Das Symbol der Entropie ist S und ihre Maßeinheit ist Carnot, abgekürzt Ct. Durch einige Beispiele soll umrissen werden, was mit dem Begriff Entropie gemeint ist:

- Entropie ist das, was wir im Badewasser anreichern, um eine angenehme Wassertemperatur zu erhalten.
- Entropie ist das, was wir im Winter durch dicke Kleidung bei uns zu behalten trachten.
- Entropie ist das, was mit Dampf oder heißem Wasser von einem Heizkraftwerk in unsere Häuser transportiert wird.
- Entropie ist das, was unserem Körper durch das verdunstende Wasser entzogen und mit dem Wind abtransportiert wird, wenn wir im Freibad aus dem Wasser steigen.
- Entropie ist das, was im Winter mit warmen Südwestwinden hergeweht wird und Schnee und Eis zum Schmelzen bringt.
- Entropie ist das, was wir beim Reiben der Hände erzeugen.
- Entropie ist das, was wir erzeugen, wenn wir Eiweiß zu Eischnee schlagen.

Entropie ist etwas, das in einem Stoff *enthalten* ist, mit ihm transportiert werden kann. Entropie kann auch mit Licht (elektromagnetische Strahlung, eine besondere Art von 'Stoff') transportiert werden.

* In der Thermodynamik nennt man die bei einem Strömungsprozeß wie in Abb.C1 freigesetzte Nutzenergie die *freie Enthalpie* ΔG .

In einem Heizkraftwerk z.B. oder dem Heizkessel der Zentralheizung wird Entropie aus einem Verbrennungsprozeß an das Wasser abgegeben, wobei die Temperatur des Wassers z.B. auf 80°C ansteigt. Das heiße Wasser und mit ihm die Entropie wird in die umliegenden Häuser transportiert und zwar mit sehr gut wärmeisolierten Rohren, damit möglichst wenig Entropie unterwegs verloren geht. Durch den Entropieverlust in den Leitungen sinkt die Temperatur z.B. auf 60°C bis das Wasser in die Heizkörper gelangt. In den Häusern wird die Entropie über die Heizkörper in die einzelnen Räume abgegeben, zum Teil durch Strahlung, zum überwiegenden Teil aber durch Wärmeleitung direkt an die Luft um den Heizkörper. Die über den Heizkörpern aufsteigende Luft transportiert die Entropie auf konvektive Weise vom Heizkörper weg. Da es keine völlig entropiedichte Isolierung gibt, verläßt die Entropie letztendlich die Häuser über Wände, Dach und insbesondere die Fenster wieder, weshalb ein ständiger Zustrom von Entropie aus dem Heizkraftwerk erforderlich ist, um den Entropieinhalt des Zimmers und damit die Zimmertemperatur aufrechtzuerhalten. Mit Infrarotaufnahmen kann man die Stellen, an denen die Entropie aus einem Haus kommt, sichtbar machen.

Entropie und Stoffmenge

Es ist offensichtlich, daß die Entropiemenge, die mit dem heißen Wasser in ein Haus gelangt, direkt proportional zur Wassermenge ist, die diese Entropie transportiert. Ähnliches gilt für die Stromstärken von Entropie und Stoffmenge in der Heißwasserleitung. Mißt man die Stoffmenge in Mol, so gilt:

$$S \sim n \quad \text{bzw.} \quad I_S \sim I_n \quad \text{c.1}$$

Entropie und Temperatur

Wie unser Beispiel bereits zeigt, *strömt Entropie von selbst immer von Stellen hoher Temperatur zu Stellen niedrigerer Temperatur z.B.*

- aus der Brennerflamme (ca. 1100°C) in das Heizwasser (ca. 80°C)
- aus den Leitungen (80°C) ins umgebende Erdreich (4°C) ,
- aus dem Heizkörper (60°C) ins Zimmer (21°C) ,
- aus dem Zimmer (21°C) in die Atmosphäre (-5°C) .

Wie wir noch sehen werden kann man diesen Antrieb für den Entropiestrom zur Energiegewinnung nutzen.

Mit einer Wärmepumpe kann man die Entropie umgekehrt von Stellen niedriger Temperatur zu Stellen hoher Temperatur transportieren. Dazu ist natürlich wie bei jeder Pumpe Energie notwendig. Jeder Kühlschrank stellt eine solche Wärmepumpe dar.

Bei einem normalen Kühlschrank Abb.C2 verwendet man dazu eine Flüssigkeit mit niedriger Siedetemperatur z.B. Ammoniak. In einem Rohrsystem wird diese Flüssigkeit im Inneren des Kühlschranks durch Druckabsenkung zum Verdampfen gebracht. Zum Verdampfen benötigt das Kühlmittel Entropie, die dem Kühlschrankinneren entzogen wird. Im Innenraum des Kühlschranks sinkt deshalb die Temperatur.

V Mit Ether in einem Rundkölbchen, das an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen wird, läßt sich das sehr schön demonstrieren; Die Temperatur sinkt dabei deutlich unter 0°C, bei hoher Luftfeuchtigkeit schlägt sich an der Gefäßaußenwand Eis nieder.

Der Dampf des Kühlmittels wird nun im Außenbereich, und zwar hinten am Kühlschrank, durch Druck wieder kondensiert und so die zuvor aufgenommene Entropie wieder herausgedrückt. Deshalb ist es hinter dem Kühl-

schrank warm und man sollte immer darauf achten, daß durch ausreichende Luftzirkulation hinter dem Kühlschrank die abgepumpte Entropie durch die Luft vom Kühlschrank wegtransportiert wird. Eine Klimaanlage, die nach demselben Prinzip arbeitet unterstützt den Abtransport der Entropie (und beim Verdampfer auch den Zustrom) durch ein Gebläse.

Wärmepumpen kann man nicht nur zum Kühlen eines Raumes verwenden sondern auch zum Heizen, indem man ganz einfach den Kondensator in das Zimmer einbaut. Der Verdampfer kommt dann auf einen gut durchlüfteten Dachboden oder in Wärmekontakt mit einem vorbeifließenden Gewässer. Auf diese Weise entzieht man der kalten Umgebung Entropie und pumpt sie in ein warmes Zimmer. Moderne Klimaanlage lassen sich heute zum Teil schon in beiden Richtungen betreiben, also zum Kühlen im Sommer und zum Heizen im Winter.

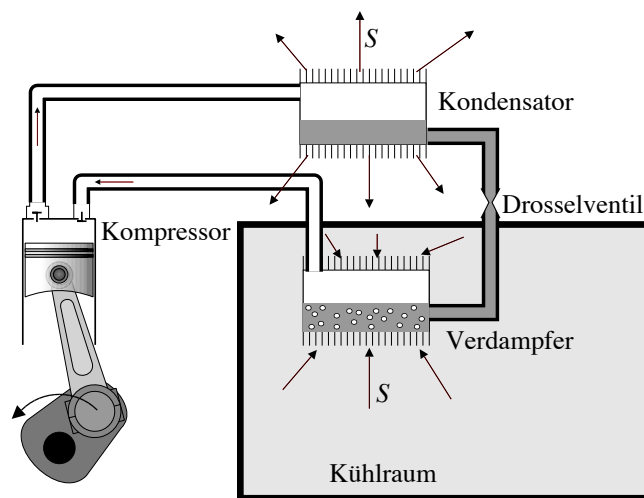


Abb.C2

Mit konventionellen Gefriertruhen kann man bis zu einer Temperatur von -20°C kühlen. Mit dem Linde-Verfahren, das die Verflüssigung der Luft ausnutzt, kommt man bis etwa -200°C . Mit noch raffinierteren Methoden gelingt es zu noch tieferen Temperaturen zu gelangen, aber trotz größter Anstrengungen konnte man nie unter $-273,15^{\circ}\text{C}$ gelangen. Dies ist die tiefste Temperatur. Der Grund ist, daß die Körper bei dieser Temperatur keine Entropie mehr enthalten. Auch kann die Entropie keine negativen Werte annehmen.

Nach der Entdeckung einer tiefsten Temperatur hat man deshalb eine absolute Temperaturskala eingeführt, die um $273,15^{\circ}$ gegenüber der Celsiusskala nach unten verschoben ist. Die Temperaturen werden in Kelvin angegeben, so daß z.B. $-273,15^{\circ}\text{C} = 0\text{ K}$ und $0^{\circ}\text{C} = 273,15\text{ K}$ ist.

Die tiefste Temperatur, die ein Körper erreichen kann ist 0 K ($-273,15^{\circ}\text{C}$). Bei dieser Temperatur enthält der Körper keine Entropie mehr.

Mit dem 'abpumpen' von Entropie durch Wärmepumpen verhält es sich so ähnlich, wie wenn man versucht, ein Glas mit einem Stohalm leerzutrinken, es gelingt nie ganz. Besser ist es schon, das Wasser mit einem Schwamm (er entspricht unserem Kühlmittel) aus dem Gefäß zu schöpfen und den Schwamm außerhalb des Gefäßes wieder auszudrücken. Selbst wenn man diesen Vorgang sehr oft wiederholt, es bleibt immer ein wenig Wasser im Gefäß zurück.

Der absolute Nullpunkt der Temperatur kann aus ähnlichen Gründen nie ganz erreicht werden, aber man kommt heute schon auf ca. ein Tausendstel Grad an diese Temperatur heran. Keine Wärmepumpe schafft es eben wirklich, die gesamte Entropie aus einem Körper herauszuziehen.

Führt man einem Stoff, der zuvor auf nahezu 0K abgekühlt wurde z.B. mit einer elektrischen Heizung kontinuierlich Entropie zu, so erhöht sich zunächst seine Temperatur. Ist die Schmelztemperatur erreicht, so dient die zugeführte Entropie nicht mehr zum Erhöhen der Temperatur, sondern zur Vermehrung der flüssigen Phase. Ist alles geschmolzen, so steigt die Temperatur wieder bis zum Erreichen der Siedetemperatur. Zum Verdampfen benötigt man meist große Entropiemengen. Der Dampf hat eine deutlich größere Entropie als die Flüssigkeit bei gleicher Temperatur. An Wasserdampf von 100°C kann man sich daher viel schlimmer verbrühen als an kochendem Wasser. Durch weitere Entropiezufuhr kann man den reinen Dampf nun über die Siedetemperatur hinaus erhitzen. Wird immer mehr Entropie zugeführt, so zersetzen sich die Substanzen: Bei Molekülen zerbrechen die chemischen Bindungen, Atome und Moleküle werden ionisiert, es bildet sich ein Plasma aus Elektronen und Ionen. Zeichnet man die Temperatur in Abhängigkeit von der zugeführten Entropie auf, so erhält man Diagramme wie in Abb.C3. Es zeigt den Zusammenhang zwischen Entropieinhalt und Temperatur von jeweils einem Mol Wasser, einem Mol Kupfer und einem Mol Aluminium.

Je höher die Temperatur eines Stoffes ist, desto mehr Entropie enthält er. Außerdem erhöht sich der Entropieinhalt eines Stoffes bei jedem Phasenübergang von fest nach flüssig und von flüssig nach gasförmig.

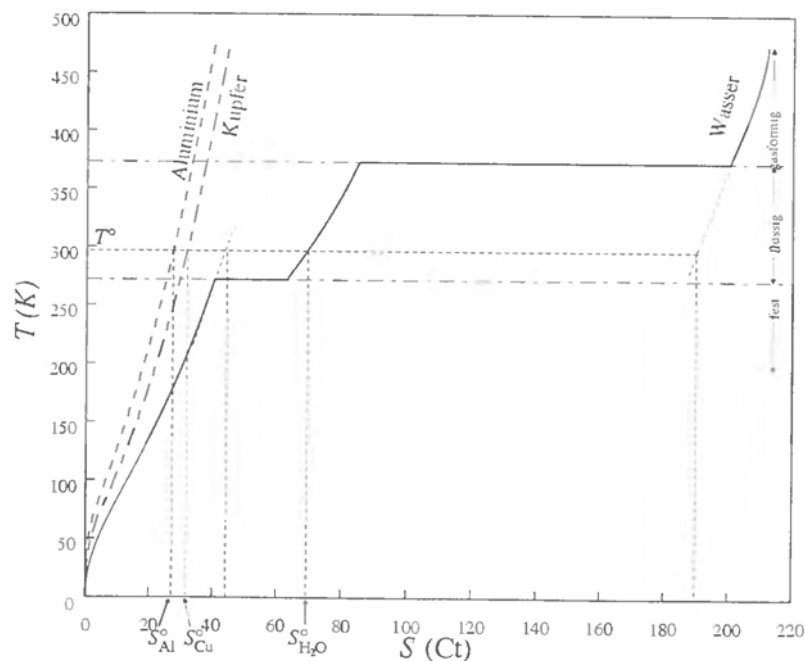


Abb.C3

Solche Diagramme lassen sich natürlich prinzipiell von allen Stoffen herstellen. Dazu nimmt man von den verschiedenen Stoffen jeweils ein Mol und führt das beschriebene Experiment durch. Die so gewonnenen Diagramme der verschiedenen Stoffe ähneln sich alle, was hier jedoch schlecht zu sehen ist, liegen doch die Schmelztemperaturen (und erst recht die Siede-

*molare Standard-
entropie*

temperaturen) von Aluminium und Kupfer mit 933K bzw. 1365K weit außerhalb des dargestellten Temperaturbereichs.

Wichtig ist, daß man für alle Stoffe ein für den jeweiligen Stoff *charakteristisches* $S - T$ -Diagramm finden kann oder zumindest finden könnte*. Vergleicht man nun den Entropieinhalt gleicher Mengen verschiedener Stoffe bei einer bestimmten Temperatur miteinander, so findet man für jeden Stoff einen für ihn charakteristischen Wert. Natürlich gilt das auch für die Standardtemperatur.

Bei der Standardtemperatur $T^\circ = 298\text{ K}$ kommt jedem Stoff ein bestimmter Entropieinhalt pro Mol zu, den man molare Standardentropie \hat{S}° nennt. Die Maßeinheit für die Standardentropie ist $\frac{\text{Ct}}{\text{mol}}$.

Das ‘Dächlein’ über dem S soll daran erinnern, daß dies eine Entropiemenge *pro Mol* eines Stoffes ist. In der Literatur wird es häufig weggelassen.

Aus dem Diagramm kann man für die drei Stoffe folgende Standardentropien ablesen:

Stoff	Al	Cu	H ₂ O (l)	H ₂ O (s)	H ₂ O (g)
$\hat{S}^\circ (\frac{\text{Ct}}{\text{mol}})$	28,3	33,1	69,9	44,8	188,7

Die beiden letzten Werte für Eis und Wasserdampf werden durch Extrapolation gewonnen, da Wasser bei 298K ja flüssig ist. Weitere Werte für andere Stoffe findet man im Tabellenanhang.

A1 Entnehmen Sie dem Diagramm die Entropiemengen, die zum Schmelzen und Verdampfen von einem Mol Wasser nötig sind. Wieviel Ct sind dies bei einem kg Wasser? Vergleichen Sie dies mit der Entropie, die Sie zum Erwärmen der drei Stoffe von 273K auf 373K benötigen.

Mit der molaren Standardentropie haben wir nun auch den Proportionalitätsfaktor für die Proportionalität zwischen Entropie und Stoffmenge gefunden.

Für die Entropie, die in einer beliebigen Menge eines Stoffes A bei T° enthalten ist, bzw. mit dieser Stoffmenge mitströmt, gilt:

$$S = \hat{S}_A^\circ \cdot n \quad \text{bzw.} \quad I_S = \hat{S}_A^\circ \cdot I_{n(A)} \quad c.2$$

Diese Beziehungen spielen bei chemischen Reaktionen eine wichtige Rolle, findet doch mit den Edukten ein Zustrom von Entropie in den Reaktor und mit den Produkten ein Abfluß von Entropie aus dem Reaktor statt. Bevor wir uns damit jedoch eingehender befassen, müssen wir uns noch mit weiteren Eigenschaften der Entropie beschäftigen.

*Entropie-
erzeugung*

Um Kaffee zuzubereiten, braucht man heißes Wasser. Die Entropie, die wir dazu benötigen führen wir dem Wasser z.B. mit einer elektrischen Kochplatte, einem Tauchsieder oder mittels eines Gasherdes zu. Woher nimmt nun so ein Tauchsieder die Entropie, die er an das Wasser abgibt. Ein Tauchsieder ist sicherlich keine Wärmepumpe, mit der man Entropie aus der Umgebung ‘ansaugt’ und bei höherer Temperatur wieder abgibt. Er hat keine ‘Ansaugvorrichtung’ für Entropie. Auch der elektrische Strom kann diese Entropie nicht herangeschafft haben; wir hätten mit dem selben elek-

* Bei der ungeheuren Vielzahl chemischer Stoffe hat sich bisher niemand die Mühe gemacht von allen Stoffen ein solches Diagramm durch ein aufwendiges Experiment zu erstellen.

trischen Strom ja auch etwas anderes anfangen können als zu heizen, z.B. mit einem elektrischen Kran eine Last hochheben. Offenbar entsteht die Entropie im Tauchsieder, sie wird dort erzeugt. Dasselbe geschieht im Bügeleisen, im Herd, in der Glühbirne, in der Nachtspeicherheizung,... Entropieerzeugung ist nichts besonderes, sie geschieht tagtäglich überall um uns herum: Die Abb.C4 zeigt weitere Beispiele, bei denen Entropie erzeugt wird.

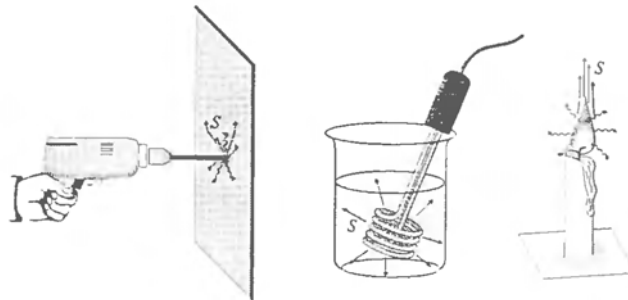


Abb.C4

Verwendet man einen stumpfen Bohrer zum bohren, so wird seine Spitze unangenehm heiß, Entropie wird erzeugt. Unsere Vorfahren konnten mit einem schnell gedrehten Holzstab auf einen Holzblock immerhin so viel Entropie auf engem Raum produzieren*, daß die Temperatur ausreichte, damit trockene Flechten zu entzünden. Auch beim Sägen mit einer stumpfen Säge wird das Sägeblatt durch Entropieproduktion heiß. Beim Bremsen eines PKW können die Scheibenbremsen bis auf schwache Rotglut erhitzt werden. Um diese großen Entropiemengen schnell wieder loszuwerden, sind die Bremsscheiben mit Hohlkammern versehen, die beim Fahren durchlüftet werden. Bei all diesen Reibungsvorgängen wird Entropie erzeugt.

Auch beim Verbrennen einer Kerze, sowie von Gas, Öl, Holz oder Kohle wird Entropie erzeugt. Entropieerzeugung tritt aber nicht nur bei Verbrennungsprozessen auf, wie sie auch in Automotoren und jedem Lebewesen stattfinden, sondern bei fast allen chemischen Reaktionen.

Wie aber wird man die Entropie, die sich so leicht erzeugen läßt, wieder los? Unzählige Erfinder und Naturwissenschaftler haben sich bemüht, Maschinen zu bauen, die Entropie verbrauchen, vernichten sollten; alle sind damit gescheitert. Schlimmer noch, es gelingt noch nicht einmal Maschinen, d.h. Energiewandler zu bauen, die überhaupt keine Entropie produzieren. Überall gibt es Reibung oder sonstige Widerstände. All diese Erfahrung zwingt uns dazu, anzunehmen, daß Entropie nicht vernichtet werden kann. Anders als bei Energie, Ladung Impuls und Drehimpuls, für die ein 'vollständiger' Erhaltungssatz gilt, müssen wir für die Entropie einen *einseitigen Erhaltungssatz* formulieren:

Entropie kann erzeugt, aber nicht vernichtet werden.

Eigenartig ist das schon. Ständig wird Entropie auf unserer Erde erzeugt. Wenn wir sie nicht loswerden, muß es doch immer wärmer werden. Dabei haben wir noch gar nicht bedacht, daß wir mit der Strahlung, und zwar hauptsächlich der Infrarot-Strahlung, ständig von der Sonne mit neuer Entropie versorgt werden, und zwar mit viel mehr als wir ohne die Sonne selbst produzieren, und das schon seit über vier Milliarden Jahren. Trotzdem hat

* Holz ist ein schlechter Entropieleiter

sich die Temperatur auf der Erde in den letzten Millionen von Jahren nur wenig verändert. Das liegt daran, daß die Entropie mit Infrarot-Strahlung von der etwa 300K warmen Erde in den etwa 3K kalten Weltraum abgegeben wird, und zwar gerade so viel, daß dabei die Temperatur auf der Erde konstant bleibt.

Der Weltraum als Müllkippe und Endlager für Entropie? Tatsächlich nimmt die Entropie des Weltalls ständig zu, ist es doch der Ort mit der tiefsten Temperatur, zu der alle Entropie hinströmen muß, die irgendwo bei höherer Temperatur erzeugt wurde. Das braucht uns allerdings nicht zu beunruhigen, denn diese Deponie ist wirklich von gigantischem Ausmaß. Die größte Menge an Entropie in unserem Weltall, stammt noch aus der Zeit des Urknalls, und füllt unser Universum mit einer Wärmestrahlung von 3K im Mikrowellenbereich. Und obwohl unsere Sonne und alle anderen Sterne ständig Entropie produzieren, konnte dies die Entropiedichte im Weltall seit dem Urknall nur ganz unwesentlich erhöhen.

Sorge muß uns dagegen bereiten, daß wir die Fenster für die IR-Strahlung in unserer Atmosphäre nicht verschließen, z.B. durch zu viel Kohlendioxid in der Atmosphäre. Gerade Kohlendioxid und einige andere Gase absorbieren die langwellige IR-Strahlung, die die Erde bei 300K emittiert, lassen aber die kurzwellige IR-Strahlung der Sonne von 6000K durch. Die Entropie gelangt dann zwar mit der Sonnenstrahlung auf die Erde, aber wir werden die Entropie nicht mehr im gleichen Maße los, mit der Folge einer globalen Erwärmung. Auf der Venus z.B. findet man eine Atmosphäre, die zu etwa 96% aus Kohlendioxid besteht. An der Oberfläche mißt man einen Druck von ca. 95bar und eine Temperatur von 735K. Bei dieser Temperatur ist Zink und Blei bereits flüssig. Hätte die Venus eine Atmosphäre wie die Erde, so läge ihre Temperatur um etwa 400K tiefer! Nun wird der CO₂-Gehalt in der Erdatmosphäre zwar nie so hohe Werte annehmen können, aber es genügt ja schon eine Temperaturerhöhung von wenigen Kelvin für eine globale Klimaveränderung. In der Eiszeit war es im Mittel nur etwa 5K kälter als heute.

Daß die einmal produzierte Entropie nicht mehr aus der Welt geschafft werden kann, hat eine merkwürdige Folge. Im Film und der Werbung sieht man manchmal rückwärts laufende Filme, z.B. einen Turmspringer, den das Wasser durch zusammenlaufende Wellen auf sein Sprungbrett 'spuckt'. Bei den meisten Filmen können wir sofort sagen, ob sie rückwärts laufen, einfach weil der dargestellte Ablauf so in der Realität nie beobachtet wird. Und tatsächlich sind alle diese Vorgänge, die in der Zeit nicht umgekehrt werden können, mit Entropieproduktion verbunden. Z.B. unser Turmspringer: Beim Eintauchen ins Wasser gerät dieses in Bewegung, die durch Reibung am Becken und durch innere Reibung von Wasser an Wasser langsam zum Stillstand kommt. Dabei wird Entropie produziert. Solche Vorgänge sind nicht umkehrbar, *irreversibel*. Umkehrbare, *reversible* Vorgänge verlaufen dagegen unter Erhaltung der Entropie. Das Wort Entropie geht auf das griechische Wort für umkehren zurück.

Freie Expansion eines Gases

Ein Beispiel für einen irreversiblen Vorgang stellt z.B. die freie Expansion eines Gases dar (Abb.C5). Die Anordnung der Kolben ist wärmedicht verpackt.

Zu Beginn sind die beiden rechten Kolben evakuiert und der linke ist mit Gas gefüllt. Öffnet man den Hahn zwischen dem linken und mittleren Kolben, so strömt das Gas vom rechten in den mittleren Kolben. Der umge-

kehrte Vorgang, daß sich nämlich die Gasteilchen alle von alleine in einem der Kolben versammeln, ist noch nie beobachtet worden. Daraus schließen wir, daß bei der Expansion des Gases Entropie erzeugt wird.

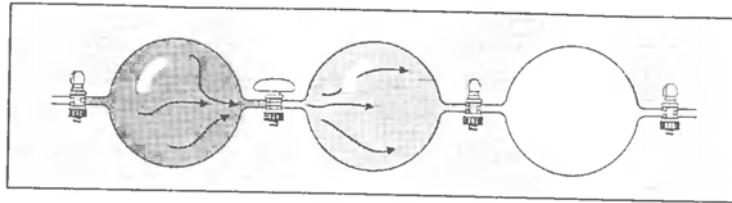


Abb.C5

In den zuvor genannten Beispielen wird es an den Stellen, an denen die Entropieerzeugung stattfindet, immer warm. Bei der freien Expansion eines (idealen) Gases ist dies nicht so. Hier bleibt die Temperatur konstant, genauer gesagt kühlt sich das Gas im linken Kolben zunächst etwas ab und nimmt im mittleren Kolben etwas zu. Nach einiger Zeit gleichen sich die Temperaturunterschiede aber aus, und es stellt sich die ursprüngliche Temperatur des Gases im linken Kolben wieder ein. Wo also ist die erzeugte Entropie dann geblieben? Offensichtlich steckt sie noch immer im expandierten Gas, das Gas braucht sie offenbar selbst für seine Expansion. Das heißt, daß ein Gas mehr Entropie enthält, wenn sein Volumen größer ist. Die Expansion läßt sich natürlich noch weiter treiben, indem man den Hahn zwischen der mittleren und rechten Kugel auch noch öffnet. Das ließe sich immer weiter so fortsetzen. Bei jedem Expansionsschritt wird Entropie erzeugt, die nun im Gas steckt.

Die Entropie eines Gases ist bei konstanter Temperatur um so größer, je größer sein Volumen ist.

Wer schon einmal ein Fahrrad aufgepumpt hat, wird vielleicht beobachtet haben, daß die dabei Fahrradpumpe sehr heiß werden kann, insbesondere wenn man sehr schnell pumpt. Das Gasvolumen wird dabei komprimiert, wobei die Entropie des Gases abnehmen müßte. Wird das Gas jedoch sehr schnell komprimiert, kann die frei werdende Entropie nicht schnell genug entweichen. Die Folge davon ist, daß sich das Gas erhitzt.

A Versuchen Sie weitere Beispiele zu finden für reversible und irreversible Vorgänge.

Entropie als Energieträger

Kommen wir noch einmal auf unseren Tauchsieder zurück. Wie wir gesehen haben, wird in ihm Entropie produziert. Wie aber sieht es mit der Energiebilanz aus? Mit dem elektrischen Strom gelangt Energie in den Tauchsieder. Diese Energie muß den Tauchsieder auch wieder verlassen. Dazu benötigt sie einen Energieträger. Offensichtlich ist dies die erzeugte Entropie, die der Tauchsieder abgibt. Mit ihr wird die Energie abtransportiert, die ständig mit dem elektrischen Strom zufließt. Entropie ist also ein Energieträger.



Abb.C6a



Abb.C6b

Wie in Abb.C6a veranschaulicht, wird im Tauchsieder die Energie vom

Energie- und Entropiestrom

elektrischen Strom auf die erzeugte Entropie umgeladen. Rechts in Abb.C6b ist die Entropieproduktion in einer Scheibenbremse dargestellt. Es ist mit dem linken identisch, nur daß hier der Impulsstrom zwischen Bremsklötzen und Bremsscheibe (die Reibungskraft) die Energie auf die Bremsscheibe transportiert.

Immer wenn irgendwo Entropie produziert wird, geschieht dies dadurch, daß Energie von einem Energieträger auf die erzeugte Entropie übertragen wird. Man kann es auch so formulieren:

Zum Erzeugen von Entropie ist Energie notwendig.

Der mit einem Entropiestrom transportierte Energiestrom ist zu diesem proportional

$$P \sim I_S$$

Daß dies so ist, kann man leicht sehen. Benutzt man z.B. zwei oder drei Tauchsieder gleicher Bauart gleichzeitig zum Erwärmen, so wird auch die zwei- bzw. dreifache Entropiemenge in einer Sekunde erzeugt. Andererseits fließt den Tauchsiedern in dieser Zeitspanne auch die zwei- bzw. dreifache Energie mit dem elektrischen Strom zu, und mit der erzeugten Entropie auch wieder ab.

Es fehlt noch die Proportionalitätskonstante zwischen der Energie- und der Entropiestromstärke. Es muß sich dabei um eine Größe handeln, die für den Entropiestrom einen Antrieb darstellt. Da die Entropie immer von Orten hoher Temperatur zu Orten niedriger Temperatur strömt, muß diese Größe die Temperatur, oder zumindest eine Funktion der Temperatur sein. Tatsächlich ist es die absolute Temperatur selbst, so daß wir schreiben können:

$P = T \cdot I_S$	c.3
-------------------	-----

Je höher die Temperatur beim Transport einer bestimmten Entropiemenge ist, desto mehr Energie wird damit transportiert.

Wärme kraftwerk

Eine experimentelle Bestätigung für diese Gleichung liefern die Wärme kraftwerke. In Abb.A4 im ersten Kapitel haben wir solch ein Kraftwerk bereits vorgestellt. Zunächst erzeugt man durch Verbrennung fossiler Brennstoffe, oder durch Kernspaltung, bei hoher Temperatur (T_1) Entropie. Die Entropie dient zum Aufheizen und Verdampfen von Wasser. Der heiße, unter hohem Druck stehende Wasserdampf wird in einer Turbine entspannt und gibt Energie ab. Dabei kühlt er sich auf Temperaturen von etwa 50°C ab, und zwar bei konstanter Entropie. Die im Dampfkessel aufgenommene Entropie gibt der Wasserdampf nun in einem Kondensator bei tiefer Temperatur (T_2) an vorbeifließende Gewässer oder über Kühltürme an die Atmosphäre ab. Dabei kondensiert das Wasser und wird über Speisepumpen wieder in den Kessel zurückgepumpt. Was man also ausnutzt, ist nichts anderes, als das natürliche Bestreben der Entropie von hoher Temperatur zu tiefer Temperatur zu gelangen. Bei hoher Temperatur bringt die Entropie nach c.3 aber mehr Energie in den Reaktor, als bei der tieferen Temperatur im Kondensator an die Umwelt abgeführt wird. Diese Energieabgabe an die Umwelt, die sogenannte Abwärme, muß sein, da die Entropie im Kraftwerk ja nicht vernichtet werden kann. Natürlich könnte man den Dampf auch direkt in die Atmosphäre blasen, aber erstens bringt das aus der Sicht der Entropie gar nichts, denn diese steckt ja im Dampf und würde auf diese Weise genauso in die Umwelt gelangen. Zweitens hätte dies lokale Klimaveränderungen zur Folge. Drittens müßte man den Kessel immer wieder mit frischem Wasser füllen, was auch deshalb problematisch ist, weil man dieses Wasser zuvor entkalken und chemisch vorbehandeln müßte, um vorzeitigem Verschleiß des Kessels durch Korrosion vorzubeugen.

In Abb.C7 ist ein einfaches Energiestromdiagramm von einem Wärme kraftwerk dargestellt, links Zu- und Abfluß von Entropie und Wärmeenergie, rechts Abfluß der elektrischen Energie.

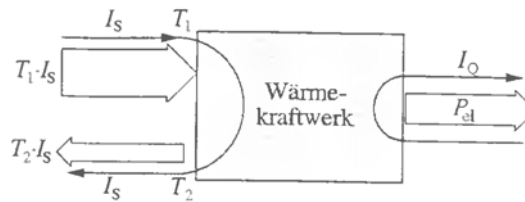


Abb.C7

Wie man der Abbildung entnehmen kann, berechnet sich der vom Kraftwerk mit dem elektrischen Strom abgegebene Energiestrom zu

$$\begin{aligned}
 P_{\text{el}} &= T_1 \cdot I_S - T_2 \cdot I_S \\
 &= (T_1 - T_2) \cdot I_S
 \end{aligned}
 \tag{c.4}$$

Dabei haben wir vorausgesetzt, daß keine Entropie im Kraftwerk produziert wird, sodaß in jeder Sekunde genausoviel Entropie hinein wie herausströmt.

Für technische Geräte und Kraftwerke gibt man häufig einen Wirkungsgrad an. Er ist wie folgt definiert:

$$\text{Wirkungsgrad } \eta = \frac{\text{Abgegebene, nutzbare Energie am Ausgang}}{\text{Zugeführte Energie am Eingang}}
 \tag{c.5}$$

In unserem Fall bedeutet dies:

$$\eta = \frac{\text{abgegebener elektrischer Energiestrom}}{\text{zugeführter Wärmeenergiestrom}}
 \tag{c.6}$$

Beide Energieströme sind problemlos meßbar, der elektrische allemal, der Wärmeenergiestrom durch Vergleich mit einem elektrischen gleicher Heizleistung. Auf diese Weise kann man den Wirkungsgrad empirisch bestimmen. Er liegt bei einem Kohlekraftwerk etwa bei 43%, bei einem Kernkraftwerk bei etwa 33%. D.h. 57% bzw. 67% der zugeführten Energie werden als Abwärme an die Umwelt abgeführt!

Wir ersetzen in c.6 die Energieströme durch Gleichung c.3 und c.4. und erhalten:

$$\begin{aligned}
 \eta &= \frac{(T_1 - T_2) \cdot I_S}{T_1 \cdot I_S} \\
 \eta &= \frac{T_1 - T_2}{T_1}
 \end{aligned}
 \tag{c.7}$$

Da Temperaturen leicht meßbar sind, kann auch dieser eher theoretische Wirkungsgrad ohne Mühe bestimmt werden. Durch Untersuchung aller realisierter Kraftwerke konnte man feststellen, daß der empirische Wirkungsgrad nach c.6 höchstens so groß war wie der theoretische nach c.7. Meist lag der abgegebene elektrische Energiestrom etwas niedriger als theoretisch denkbar. Das liegt aber einfach daran, daß in einem realen Kraftwerk eben doch Entropie erzeugt wird. Es gibt also mehr Abwärme und folglich weniger nutzbare Energie. Auf der anderen Seite wird nicht nur Gleichung c.3 durch diese Beobachtung gut bestätigt, sondern auch die Tatsache, daß Entropie nicht vernichtet werden kann. Wäre Entropievernichtung nämlich möglich, so wäre der empirische Wirkungsgrad zumindest bei einigen Kraftwerken größer ausgefallen als der theoretische.

Gleichung c.7 zeigt nun, daß der Wirkungsgrad um so größer wird, je höher die Dampftemperatur T_1 gemacht wird. An der Ausgangstemperatur T_2 kann man nicht viel ändern, sie muß etwas oberhalb der Umgebungstemperatur liegen. Der Zusammenhang zwischen theoretischem Wirkungsgrad und Dampftemperatur ist für $T_2 = 320 \text{ K}$ in Abb.C8 zu sehen. Er strebt mit zunehmender Dampftemperatur asymptotisch gegen 1. Woran das liegt, sieht man, wenn man sich die Beziehung $P = T \cdot I_S$ genauer ansieht. Sie sagt nämlich auch, daß ein bestimmter Energiestrom um so weniger Entropie transportiert, je höher seine Temperatur ist. Je weniger Entropie mit einer bestimmten Energiemenge ins Kraftwerk gelangt, desto weniger Abwärme muß abgeführt werden.

Entropieerzeugung
durch Entropieströme

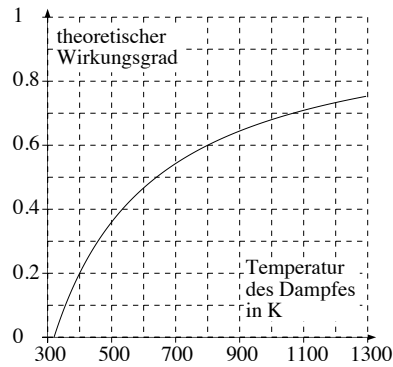


Abb.C8

Könnte man die Ausgangstemperatur T_2 absenken bis in die Nähe des absoluten Nullpunktes, so würde der Wirkungsgrad sich dem Wert 1 nähern. Bei so tiefen Temperaturen würde mit der abzuführenden Entropie kaum noch Energie abtransportiert. Realisieren wird man so etwas auf der Erde natürlich nicht, denn eine so tiefe Temperatur am Ausgang des Kraftwerks müßte man ja erst unter Energieaufwand durch eine Wärmepumpe schaffen.

Was geschieht nun, wenn man dem Kraftwerk gar keine elektrische Energie entnimmt, indem man den Dampf einfach an der Turbine vorbei in den Kondensator leitet. Die gesamte Energie, die wir im Kessel dem Wasser zugeführt haben, muß nun zum Kondensator hinaus. Wegen der niedrigeren Temperatur geht dies nur, wenn der abgegebene Entropiestrom entsprechend größer ist, d.h. wenn eine entsprechende Menge Entropie erzeugt wird. Da wir die elektrische Energie nicht nutzen, steht diese Energiemenge zur Entropieerzeugung zur Verfügung und wird damit verschwendet. Mit Wärmeenergie bei Umgebungstemperatur kann man eben nichts mehr anfangen.

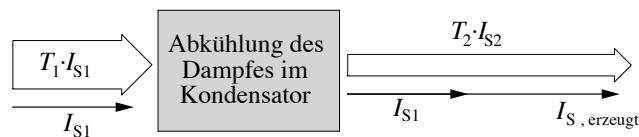


Abb.C9

Der Energieerhaltungssatz fordert hier, daß

$$T_1 \cdot I_{S_1} = T_2 \cdot I_{S_2}$$

$$= T_2 \cdot (I_{S_1} + I_{S, \text{erzeugt}}) .$$

Löst man die Gleichung nach $I_{S, \text{erzeugt}}$ auf, so erhält man

$$I_{S, \text{erzeugt}} = \frac{T_1 - T_2}{T_2} \cdot I_{S_1} \quad \text{c.8}$$

Wird der Dampf des Kraftwerks von 380°C auf 50°C abgekühlt, so wird wegen

$$I_{S, \text{erzeugt}} = \frac{653 \text{ K} - 323 \text{ K}}{323 \text{ K}} \cdot I_{S_1}$$

$$I_{S, \text{erzeugt}} = 1,02 \cdot I_{S_1}$$

gerade noch einmal so viel Entropie erzeugt, wie der heiße Dampf zuvor hatte.

Was wir hier am Beispiel der freien Expansion und Abkühlung eines Dampfes im Kondensator gesehen haben, ist von viel allgemeinerer Bedeutung.

Immer wenn ein Entropiestrom von hoher Temperatur auf eine tiefere Temperatur 'fällt', und wir die Möglichkeit der Energienutzung durch eine Art Wärmekraftwerk nicht wahrnehmen, wird Entropie erzeugt.

Nach diesem Prinzip wird beispielsweise bei der Wärmeleitung Entropie erzeugt, d.h. wenn die Entropie einem Temperaturgefälle folgend in einem Wärmeleiter strömt. Auch wenn Sonnenlicht von 6000K beim Auftreffen auf unserer Erde auf 300K abgekühlt wird, entsteht Entropie. Nach der Beziehung für $I_{S, \text{erzeugt}}$ vermehrt sich die Entropie der Sonnenstrahlung dabei auf das zwanzigfache!

Man kann den oben zitierten Satz noch viel allgemeiner fassen:

Wärmepumpen

Immer wenn ein Energieträgerstrom von einem hohen Potential auf ein tieferes Potential 'fällt', und wir die Möglichkeit der Energienutzung nicht wahrnehmen, wird Entropie erzeugt.

Damit werden alle Reibungsprozesse erfaßt, also alle Prozesse, bei denen ein Energieträgerstrom in irgend einer Weise einen Widerstand erfährt. Zu diesen Widerständen zählen z.B. der elektrische Widerstand, der Reibungswiderstand, der Wärmewiderstand und der Reaktionswiderstand bei chemischen Reaktionen.

Die Funktionsweise eines Kühlschranks haben wir schon kennengelernt. Alle Wärmepumpen funktionieren nach einem ähnlichen Prinzip. In ihnen wird Entropie von einer

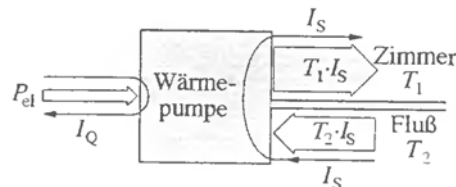


Abb.C10a



Abb.C10b

niedrigen Temperatur T_2 auf eine höhere Temperatur T_1 gepumpt. Die dazu notwendige Energie entnehmen wir der Steckdose. In Abb.C10a ist ein Flußdiagramm einer Wärmepumpe dargestellt. Es ist gerade die Umkehrung des Flußdiagramms von einem Kraftwerk. In diesem Diagramm wird die Entropie aus einem Fluß von $T_2 = 275 \text{ K}$ (2°C) zum Heizen eines Zimmers auf eine Temperatur von $T_1 = 330 \text{ K}$ (57°C) gepumpt. Die dazu notwendige elektrische Energie ist

$$P_{el} = (T_1 - T_2) \cdot I_S$$

In welchem Verhältnis steht der elektrische Energieaufwand zur Wärmeenergie, die an das Zimmer abgegeben wird?

$$\begin{aligned} \frac{P_{el}}{P_{Wärme}} &= \frac{(T_1 - T_2) \cdot I_S}{T_1 \cdot I_S} \\ &= \frac{T_1 - T_2}{T_1} \end{aligned}$$

Setzt man die angegebenen Temperaturen ein, so erhält man etwa 0,17. D.h. die aufzuwendende elektrische Energie beträgt nur 17% der an das Zimmer abgegebenen Wärmeenergie. Hätte man das Zimmer mit einer Elektroheizung gewärmt, also durch Entropieerzeugung, so hätte man 100% elektrische Energie einsetzen müssen. *Entropieerzeugung hat ihren Preis.* Um das noch einmal zu verdeutlichen, ist in Abb.C10b der Wärmepumpe das Flußdiagramm einer elektrischen Heizung mit gleicher Heizleistung gegenübergestellt.

3. Entropiebilanzen chemischer Reaktionen

Wir haben gelernt, daß alle Stoffe oberhalb des absoluten Nullpunktes Entropie enthalten. Für chemische Reaktionen bedeutet dies aber, daß mit den Stoffen, die in einem Reaktor umgewandelt werden auch ein Entropieumsatz verbunden ist. Um dies zu analysieren, betrachten wir eine allgemeine Brennstoffzelle. Abb.C11 zeigt die hierbei auftretenden Energie- und Energieträgerströme.

Gegenüber früheren Abbildungen sind jetzt die an die Stoffe gebundenen Entropieströme hinzugekommen. Die Edukte transportieren Entropie in den Reaktor, mit den Produkten strömt Entropie aus dem Reaktor heraus. Bringen nun die Edukte mehr Entropie in den Reaktor als die Produkte abtransportieren, so muß der Entropieüberschuß an ein Wärmereservoir abgegeben werden, wenn wir die Temperatur im Reaktor konstant halten wollen. Und umgekehrt, haben die Produkte eine größere Entropie als die Edukte, so muß dem Entropieanspruch der Produkte Rechnung getragen werden. Indem sich die Reaktion durch Kontakt mit einem Wärmereservoir mit der nötigen Entropie versorgen kann, erreicht man, daß die Temperatur wiederum konstant bleibt.

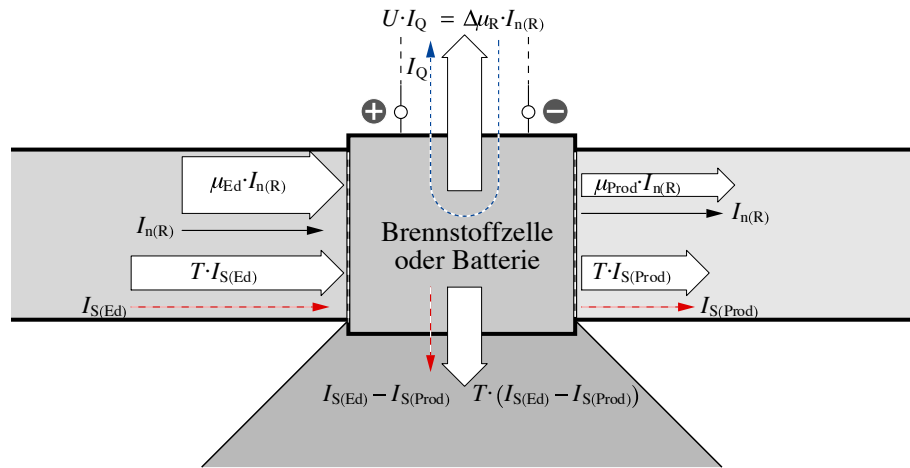
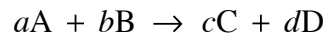


Abb.C11

Wir gehen von einer allgemeine Reaktion aus, mit der Reaktionsgleichung



Den Entropiestrom, der mit den Edukten bei Standardtemperatur in den Reaktor gelangt, berechnet man mit Gleichung c.2 zu

$$I_{S(\text{Ed})} = \hat{S}_A^\circ \cdot I_{n(A)} + \hat{S}_B^\circ \cdot I_{n(B)} .$$

Berücksichtigt man noch den Zusammenhang der Stoffströme mit der Umsatzrate der Reaktion, z.B. $I_{n(A)} = a \cdot I_{n(R)}$, so erhält man schließlich

$$I_{S(\text{Ed})} = (a \cdot \hat{S}_A^\circ + b \cdot \hat{S}_B^\circ) \cdot I_{n(R)} .$$

Für die Produkte gilt entsprechend

$$I_{S(\text{Prod})} = (c \cdot \hat{S}_C^\circ + d \cdot \hat{S}_D^\circ) \cdot I_{n(R)} .$$

Der Entropiestrom in das Wärmereservoir ist somit

$$I_S = [(a \cdot \hat{S}_A^\circ + b \cdot \hat{S}_B^\circ) - (c \cdot \hat{S}_C^\circ + d \cdot \hat{S}_D^\circ)] \cdot I_{n(R)} .$$

In eckiger Klammer steht die an das Wärmereservoir abgegebene Entropie bei einem Formelumsatz. In der Chemie ist es üblich die Entropieänderung bei der Reaktion aus der Sicht der Reaktanden anzugeben. Das ist genau das negative von dem, was in der eckigen Klammer steht. Man nennt dies die *molare Standardreaktionsentropie* $\Delta \hat{S}_R^\circ$.

$$\Delta \hat{S}_R^\circ = (c \cdot \hat{S}_C^\circ + d \cdot \hat{S}_D^\circ) - (a \cdot \hat{S}_A^\circ + b \cdot \hat{S}_B^\circ) \quad c.9$$

$\Delta \hat{S}_R^\circ$ stellt den Entropieanspruch der Reaktion bei einem Formelumsatz dar. Ist $\Delta \hat{S}_R^\circ > 0$, so hat die Reaktion einen Entropiebedarf, bei $\Delta \hat{S}_R^\circ < 0$ einen Entropieüberschuß.

Die Gleichung ist vom gleichen Strickmuster, wie die für $\Delta \mu_R^\circ$.

Mit dieser Gleichung und den Entropiewerten aus der Tabelle erhalten wir für unsere Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle

	2 H ₂	+	O ₂	→	2 H ₂ O (l)	
\hat{S}° in $\frac{\text{Ct}}{\text{mol}}$	131		205		70	$\Delta \hat{S}_R^\circ = -327 \frac{\text{Ct}}{\text{mol}}$

Für jeden Formelumsatz hat diese Reaktion einen Entropieüberschuß, der an die Lösung, die Gase und die Umgebung abgegeben wird und zu ihrer Erwärmung führt. Mit dieser Entropie wird pro Formelumsatz bei 298K eine Energie von $-\Delta \hat{S}_R^\circ \cdot T \cdot 1 \text{ mol} = 97,45 \text{ kJ}$ abgeführt. Zum Vergleich sei noch

die pro Formelumsatz auf den elektrischen Strom übertragene Energie mit $-\Delta\mu^\circ_R \cdot 1 \text{ mol} = 474 \text{ kJ}$ genannt.

A Berechne die Reaktionsentropie für die Auflösung von KNO_3 .

4. Die Enthalpie

Wie man jetzt sieht, setzt sich der gesamte Energieaustausch bei einer chemischen Reaktion aus zwei Teilen zusammen: zum ersten die nutzbare chemische Energie, die bei der Brennstoffzelle von den Reaktanden auf den elektrischen Strom umgeladen wird, und zum zweiten die Wärmeenergie, die über die Entropie mit dem Wärmereservoir ausgetauscht wird. Für den bei der Reaktion insgesamt abgegeben Energiestrom gilt:

$$P_{\text{ab, gesamt}} = (\sum \mu^\circ_{(\text{Ed})} + T^\circ \cdot \sum \hat{S}^\circ_{(\text{Ed})}) \cdot I_{\text{n(R)}} - (\sum \mu^\circ_{(\text{Prod})} + T^\circ \cdot \sum \hat{S}^\circ_{(\text{Prod})}) \cdot I_{\text{n(R)}}$$

Wir fassen die Summanden geeignet zusammen und erhalten:

$$P_{\text{gesamt}} = -(\Delta\mu^\circ_R + T^\circ \cdot \Delta\hat{S}^\circ_R) \cdot I_{\text{n(R)}}$$

Das Minuszeichen rührt daher, daß sowohl $\Delta\mu^\circ_R$ als auch $\Delta\hat{S}^\circ_R$ aus der Sicht der Reaktanden angegeben wird.

Die bei einem Strömungsprozeß insgesamt ausgetauschte Energie nennt man *Enthalpie*, mit dem Symbol H . Die Summe in der Klammer ist die Enthalpieänderung der Reaktionspartner bei einem Formelumsatz unter Standardbedingungen, *molare Standardreaktionsenthalpie* $\Delta\hat{H}^\circ_R$ genannt.

$$\Delta\hat{H}^\circ_R = \Delta\mu^\circ_R + T^\circ \cdot \Delta\hat{S}^\circ_R \quad \text{c.10}$$

Die Bedeutung, die dieser Größe in der Chemie zukommt, wollen wir am Beispiel einer Verbrennung diskutieren. In Abb.C12 ist das zugehörige Strömungsdiagramm dargestellt.

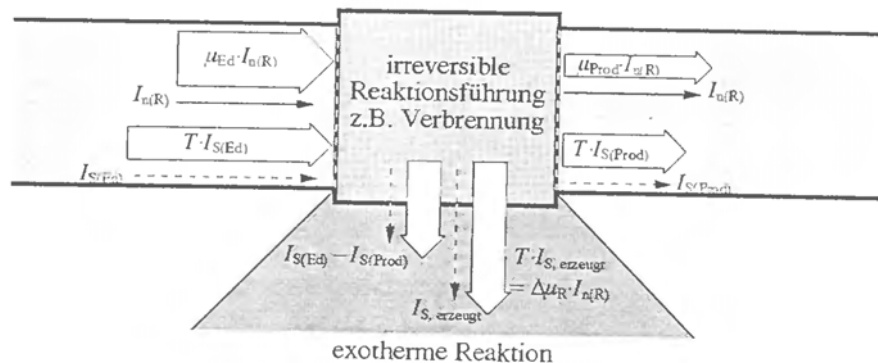


Abb.C12

Anstatt die Reaktion in einer Brennstoffzelle oder Batterie ablaufen zu lassen, lassen wir nun die Reaktionspartner direkt miteinander reagieren. Wir verzichten also auf die Gewinnung von wertvoller elektrischer Energie. Diese nicht genutzte Energie wird jetzt durch Entropieerzeugung vergeudet. Die erzeugte Entropie muß nun zusätzlich zur Reaktionsentropie an das Wärmereservoir abgeführt werden. Mit Reaktionsentropie und erzeugter Entropie geht also der gesamte Energiestrom ausschließlich ins Wärmereservoir. Reaktionen, die bei irreversibler Reaktionsführung Entropie und damit Wärmeenergie an das Wärmereservoir bzw. die Umgebung abgeben, nennt man *exotherme* Reaktionen. Bei *exothermen* Reaktionen ist $P_{\text{gesamt}} > 0$ und damit $\Delta\hat{H}^\circ_R$ negativ. Kann die Entropie nicht schnell genug abgeführt werden, nimmt die Temperatur im Reaktionsgemisch zu.

Bei manchen Reaktionen haben die Produkte eine wesentlich größere Ent-

ropie als die Edukte, so daß der Entropieanspruch der Reaktion nur durch einen sehr großen Entropiezufluß aus dem Wärmereservoir befriedigt werden kann. In solchen Fällen kann es passieren, daß bei irreversibler Reaktionsführung die erzeugte Entropie nicht ausreicht diesen Entropiebedarf zu decken. Trotz Entropieerzeugung bei der Reaktion muß dann zusätzlich Entropie und damit Wärmeenergie aus dem Wärmereservoir aufgenommen werden. Solche Reaktionen nennt man *endotherm*.

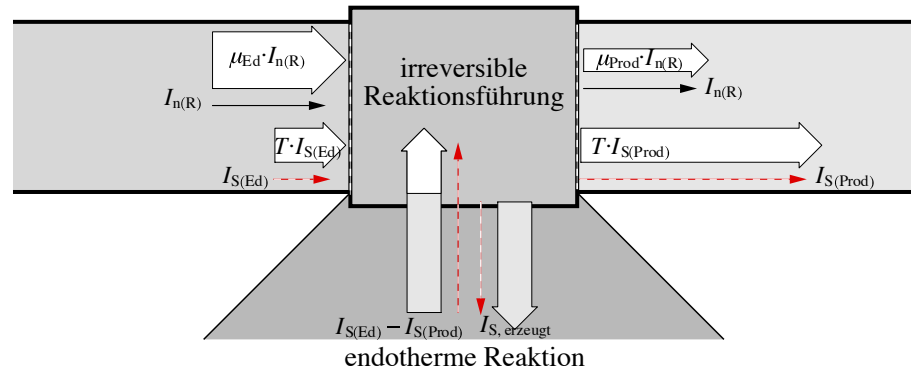


Abb.C13

Im Reagenzglas wird die fehlende Entropie meist nicht schnell genug aus der Umgebung herantransportiert, was sich durch eine Abkühlung des Reaktionsgemisches bemerkbar macht. Bei *endothermen Reaktionen* ist $\Delta\hat{H}_R^\circ$ *positiv*. In der Chemie kommt der Reaktionsenthalpie also folgende Bedeutung zu:

$\Delta\hat{H}_R^\circ$ stellt den Wärmeenergiebedarf der Reaktion bei irreversibler Reaktionsführung für einen Formelumsatz dar.
 $\Delta\hat{H}_R^\circ < 0$: exotherme Reaktion (neg. Bedarf = Überschuß)
 $\Delta\hat{H}_R^\circ > 0$: endotherme Reaktion

Jeder, der mit dem Bau von Feuerungsanlagen, Verbrennungsmotoren, Kraftwerken und chemischen Anlagen beschäftigt ist, das ist häufig der Chemieingenieur, hat es mit dieser Größe zu tun. Der Chemieingenieur muß bei der Planung und der Konstruktion solcher Anlagen dafür Sorge tragen, daß Wärme in der richtigen Menge an die Reaktoren gelangt, von einer Feuerungsanlage in einen Dampfkessel geleitet wird oder aus Reaktionsgemischen entfernt wird. Damit dies gelingt muß er z.B. entscheiden, ob man eine chemische Reaktion in einem Topf durchführt oder in einem Strömungsprozeß. Er muß entscheiden welche Form der Reaktor haben muß, ob man z.B. ein dickes oder mehrere dünne Reaktionsrohre verwendet, wieviel Wasserdampf zum Heizen herangeführt werden muß, oder welchen Kühlwasserstrom man zum Abtransport der überschüssiger Entropie benötigt. Und er muß die einzelnen Stationen einer chemischen Anlage so miteinander verbinden, daß möglichst wenig Energie vergeudet wird. Wird bei irgend einer Reaktion Entropie freigesetzt, wird sie auf Wasserdampf übertragen und an Stellen geleitet, wo sie benötigt wird und wo die Temperatur des Dampfes zum Prozeß paßt. Heute sind chemische Anlagen riesige Verbundsysteme für Entropie- und Energieströme. Bis zu 90% der Investitionskosten eines Chemiewerkes gehen in dieses Verbundsystem aus Röhren, Verdampfern, Kondensatoren und dgl. sowie in die Anlagen zur Stofftrennung.

Damit man die Reaktionsenthalpie nicht ständig nach Gleichung c.10 aus

den chemischen Potentialen und Entropien berechnen muß, hat man den Stoffen eigene Enthalpiewerte zugewiesen. Da man sich sowieso nur für Differenzen dieser Größe interessiert, wurden sie ähnlich wie die chemischen Potentiale neu normiert: Unter Standardbedingungen haben die Elemente und das H^{\ominus} - Ion die Enthalpie Null. Diese molaren Standardenthalpien \hat{H}° werden wie das chemische Potential in Gibbs oder $\frac{J}{mol}$ gemessen. Von einigen Stoffen sind diese Werte im Tabellenteil aufgelistet. Mit ihnen berechnet sich die Reaktionsenthalpie nach bekanntem Strickmuster

$$\Delta \hat{H}_R^{\circ} = (c \cdot \hat{H}_C^{\circ} + d \cdot \hat{H}_D^{\circ}) - (a \cdot \hat{H}_A^{\circ} + b \cdot \hat{H}_B^{\circ}) \quad c.11$$

Produkte *Edukte*

Auf Grund der Neunormierung der Enthalpiewerte der Stoffe kann man den Enthalpiewert eines einzelnen Stoffes nicht aus seinem chemischen Potential und seiner Entropie berechnen, d.h. $H_A^{\circ} \neq \mu_A^{\circ} + T^{\circ} \cdot S_A^{\circ}$!

Als Beispiel soll die Reaktion von Methan mit Sauerstoff untersucht werden.

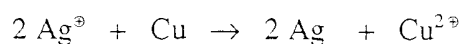
	$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O (l)$				
μ° in kG	-50,8	0	-394,4	-237,2	$\Delta \mu_R^{\circ} = -818,0 \text{ kG}$
S° in $\frac{kG}{K}$	186,1	205	213,6	69,9	$\Delta S_R^{\circ} = -242,7 \frac{kG}{K}$
H° in kG	-74,8	0	-393,5	-285,9	$\Delta H_R^{\circ} = -890,5 \text{ kG}$

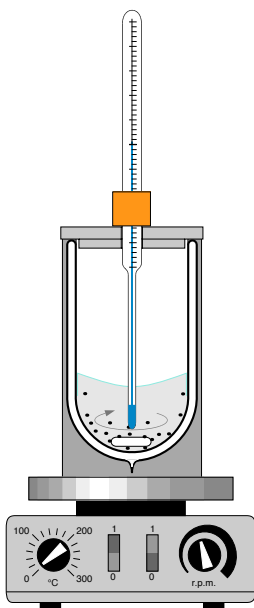
Die Reaktion folgt einem starken Potentialgefälle, sie hat einen Entropieüberschuß und ist exotherm. Bei der Verbrennung von einem Mol Methan werden 890 kJ an Wärmeenergie freigesetzt. In einem Wärmekraftwerk mit einem typischen Wirkungsgrad von 0,45 würden davon also etwa 400 kJ als elektrische Energie genutzt. Könnte man die Reaktion in einer Art Brennstoffzelle ablaufen lassen, so könnte man bis zu 818 kJ elektrische Energie gewinnen, also das doppelte! Leider ist es bislang nicht gelungen eine solche Brennstoffzelle zu bauen. Da die Reaktion eine Redoxreaktion ist, wäre eine solche Zelle prinzipiell denkbar. Sie könnte die Energieprobleme auf unserer Erde entschärfen helfen.

A Untersuche auf ähnliche Weise die Reaktion von Stickstoff mit Wasserstoff zu Ammoniak.

5. Messung von Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie

Die Messung von Reaktionsenthalpien ist meist einfacher als die von chemischen Potentialen. Zu messen ist die bei einer chemischen Reaktion abgegebene Wärmeenergie. Findet die Reaktion in einer Lösung statt, führt man sie in einem möglichst entropiedichten Gefäß (Kalorimetergefäß) aus, z.B. einer Art Thermoskanne, Dewar genannt. Während der Reaktion mißt man den Temperaturverlauf im Reaktionsgemisch. Aus der Temperaturerhöhung läßt sich dann die Reaktionsenthalpie bestimmen. Als Beispiel betrachten wir die Reaktion einer Silbernitratlösung mit elementarem Kupfer.





V1 Kurzen Magnetfisch in schräg gehaltenen Dewar hineingleitenlassen und den Dewar auf einen Magnetrührer stellen. 200ml ($m_1 = 200$ g) 0,1-molare Silbernitratlösung von Umgebungstemperatur einfüllen und langsam rühren. Mit Thermometer (Genauigkeit $0,1^\circ\text{C}$) Temperatur ϑ_1 messen. Ca. 4g Kupferpulver abwägen und der Lösung zusetzen. Deckel mit Thermometer aufsetzen und für mindestens 15 min den Temperaturverlauf aufzeichnen.

Man erhält ein Temperaturdiagramm von der Art der Abb.C14a.

Um die Temperaturerhöhung in Versuch 1 möglichst genau zu erhalten, verlängert man die nahezu geraden Teile des Diagramms für den Temperaturverlauf vor und nach der eigentlichen Reaktion wie in Abb.C11 links dargestellt. Durch den ansteigenden Kurventeil zieht man eine vertikale Linie, etwa so, daß dadurch die Flächen I und II im Diagramm gleich groß werden. Mit den so gewonnenen Schnittpunkten kann man jetzt die Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2 bestimmen. Die bei der Reaktion abgegebene Wärmeenergie läßt sich nun mit Hilfe der Wärmekapazität der Lösung bestimmen. In guter Näherung kann man dafür die Wärmekapazität des Wassers mit $c_W = 4,19 \frac{\text{J}}{\text{g}\cdot\text{K}}$ verwenden. Zu berücksichtigen ist außerdem die Wärmeaufnahme des Kalorimetergefäßes. Die Reaktionsenthalpie gewinnt man schließlich, indem man die abgegebene Wärmeenergie durch die Anzahl der Formelumsätze n dividiert, in unserem Beispiel 0,01mol.

$$-\Delta\hat{H}^\circ_{\text{R}} = \frac{(c_W \cdot m_W + c_K \cdot m_K) \cdot \Delta\vartheta}{n}$$

Von dem Kalorimeter ist allerdings nicht genau bekannt, welcher Teil seiner Masse sich dabei tatsächlich erwärmt. Man umgeht das Problem, indem man zunächst $c_K \cdot m_K$ durch einen Faktor k ersetzt, den sogenannten Kalorimeterwert, der dann in einem weiteren Experiment bestimmt werden muß.

$$-\Delta\hat{H}^\circ_{\text{R}} = \frac{(c_W \cdot m_1 + k) \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_1)}{n}$$

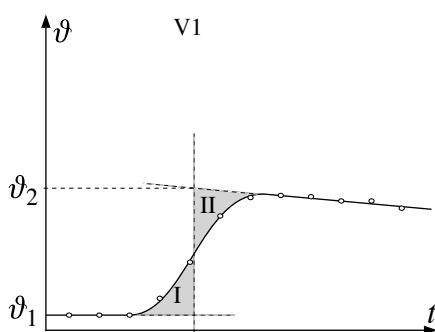


Abb.C14a

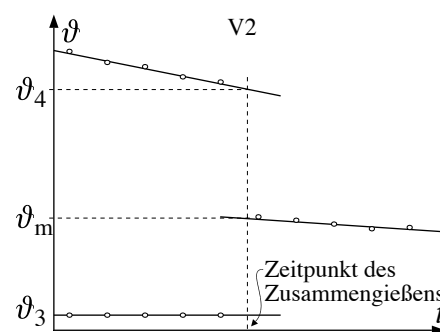


Abb.C14b

V2 Messung der Wärmeaufnahme des Kalorimeters. 100 ml Wasser ($m_2 = 100$ g) bei Zimmertemperatur in den Kalorimeter füllen und den Rührer einschalten. Weitere 100 ml Wasser im Becherglas erwärmen, die Temperaturzunahme soll dabei etwa das doppelte der Temperatursteigerung aus Versuch 1 betragen. Becherglas von der Heizung nehmen und von jetzt an mit zwei Thermometern in immer gleichen Zeitspannen die Temperaturen des heißen und kalten Wassers aufzeichnen. Nach einigen Minuten das erwärmte Wasser auf einmal in den Kalorimeter gießen und weiterhin die Temperatur der Mischung aufzeichnen.

Abb.C11b zeigt einen typischen Temperaturverlauf. Da genau zum Zeit-

punkt des Zusammenießens keine Messungen gemacht werden können, muß der Temperaturverlauf davor und danach aufgezeichnet werden. Die gesuchten Temperaturen können dann graphisch durch Extrapolation gewonnen werden. Das Experiment stellt einen Mischungsversuch dar. Der Energiesatz fordert hier, daß die vom warmen Wasser abgegebene Wärmeenergie gleich der vom kalten Wasser und kalten Kalorimeter aufgenommenen Wärmeenergie ist.

$$c_W \cdot m_2 \cdot (\vartheta_4 - \vartheta_m) = (c_W \cdot m_2 + k) \cdot (\vartheta_m - \vartheta_3)$$

Aufgelöst nach k ergibt

$$k = \frac{c_W \cdot m_2 \cdot (\vartheta_3 + \vartheta_4 - 2\vartheta_m)}{\vartheta_m - \vartheta_3}$$

Da es sich bei dieser Reaktion um eine Redoxreaktion handelt, kann man auch das chemische Potentialgefälle messen, indem man die Reaktion in einer galvanischen Zelle ablaufen läßt. Den experimentellen Aufbau zeigt Abb.C15. Der Reaktionsantrieb wird hier bei Standardbedingungen bestimmt. Im rechten Becherglas befindet sich eine einmolare Silbernitratlösung mit Silberelektrode, im linken Becherglas eine einmolare Kupfersulfatlösung mit Kupferelektrode. Die Elektroden sind an ein hochohmiges Voltmeter angeschlossen. Die Lösungen sind durch einen Stromschlüssel miteinander verbunden, der mit Kaliumnitratlösung gefüllt ist. Man kann feststellen, daß die Silberelektrode den Pluspol bildet. Hier findet offensichtlich die Oxidation statt. An den Elektroden finden folgende Reaktionen statt.

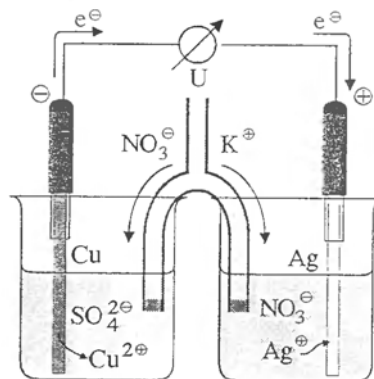


Abb.C15



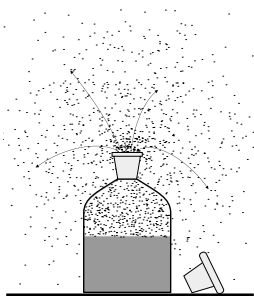
Rechts löst sich also die Kupferelektrode auf, während sich links Silber an der Elektrode abscheidet. Insgesamt findet also dieselbe Reaktion statt wie beim direkten Kontakt von Kupfermetall mit Silberionen.

Während die Elektronen von der Kupfer- zur Silberelektrode durch den Draht und das Voltmeter fließen, wird der Stromkreis durch die Kalium- und Nitrationen im Stromschlüssel geschlossen. Aus der gemessenen Spannung läßt sich mit Gleichung $-\Delta\mu^{\circ}_R = 2F \cdot U$ das chemische Potentialgefälle berechnen. Aus $\Delta\mu^{\circ}_R$ und der zuvor gemessenen Reaktionsenthalpie kann nun auch noch mit Gleichung c.10 die Reaktionsentropie bestimmt werden.

$$\Delta\hat{S}^{\circ}_R = \frac{\Delta\hat{H}^{\circ}_R - \Delta\mu^{\circ}_R}{T^{\circ}}$$

D: Chemisches Potential Teil 2

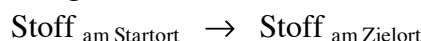
1. Das Ausbreitungsbestreben der Stoffe



Bisher haben wir uns mit dem chemischen Potential hauptsächlich unter dem Aspekt der Umwandlungsneigung bzw. der chemischen Stabilität eines Stoffes befaßt. Nicht weniger wichtig ist seine Bedeutung als Maß für das Bestreben von Stoffen, sich im leeren oder materieverfüllten Raum auszubreiten. Einige ganz alltägliche Beobachtungen sollen das verdeutlichen:

- Der Duft einer frisch geschälten Apfelsine, von frisch gemahlenem Kaffee, oder von einer geöffneten Flasche Parfüm erfüllt schnell den ganzen Raum.
- Lösungsmittel von Klebstoffen, Druckertinte oder Filzschreibern verdunsten in wenigen Augenblicken. Nasse Wäsche trocknet im Wind.
- Manche Textilfarbstoffe wandern beim Waschen von einem Gewebe in das andere hinüber.
- Viele Stoffe lösen sich im Wasser auf.
- Eine Toastscheibe wird wieder weich und feucht, wenn man sie mit frischem Brot zusammen aufbewahrt.

Bei all diesen Vorgängen wandern die Stoffe aus einem Bereich hoher Konzentration bzw. Teilchendichte in Bereiche mit niedriger Konzentration. Auch diese Stoffwanderungen können als Reaktionen aufgefaßt werden:



Wie bei allen anderen Reaktionen, folgen auch hier die Stoffe einem Gefälle des chemischen Potentials. Daraus ergibt sich eine wesentliche Eigenschaft des chemischen Potentials:

Mit abnehmender Konzentration sinkt das chemische Potential eines Stoffes A, und zwar bei hinreichender Verdünnung beliebig tief.

$$\mu_A(c_1) > \mu_A(c_2) \quad \text{wenn } c_1 > c_2$$

Eine erste Konsequenz daraus ist, daß bei Abwesenheit weiterer Antriebe, alle Stoffe, wenn sie beweglich sind, eine homogene Verteilung anstreben, also einen Zustand, bei dem das chemische Potential überall denselben Wert hat.

2. Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials

Welche Beziehung besteht nun zwischen dem chemischen Potential und der Konzentration eines gelösten Stoffes? Was wir suchen ist ein Apparat, der den Ausbreitungstrieb eines Stoffes mißt, bzw. die bei der Ausbreitung eines Stoffes freigesetzte chemische Energie. Eine besonders einfache Apparatur ist die Konzentrationskette, hier für Silberionen (Abb.D1).

V In der linken Halbzelle befindet sich Silbernitratlösung mit der Konzentration $c_1 = 1 \text{ mol/l}$, in der rechten Halbzelle Silbernitratlösung einer geringeren Konzentration $c_2 = 0,1 \text{ mol/l}$. Ein mit Kaliumnitrat gefüllter Stromschlüssel verbindet die beiden Elektrolyte. Silbernitratlösungen mit den Konzentrationen $c_3 = 0,01 \text{ mol/l}$ und $c_4 = 0,001 \text{ mol/l}$ stehen für weitere Messungen bereit. Alle Halbzellen sind mit einer Silberelektrode ausgerüstet. Man mißt die Spannungen zwischen je zwei solcher Zellen.

Die Silberelektrode in der höherkonzentrierten Lösung bildet bei allen Kombinationen den Pluspol. An dieser Elektrode scheiden sich Silberionen durch Aufnahme eines Elektrons aus der Lösung ab. An der negativen Silberelektrode geben Silberatome jeweils ein Elektron ab und gehen als Silber-

tionen in Lösung.



Auf diese Weise verringert sich die Konzentration der Silberionen in der konzentrierteren Lösung, während sie sich in der verdünnteren Lösung erhöht. Auf diese Weise wird ein Konzentrationsausgleich der Silberionen in den beiden Lösungen angestrebt.

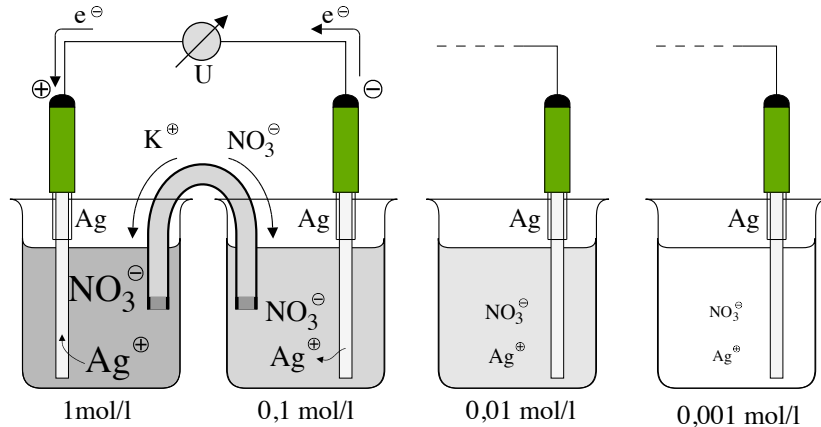


Abb. D1

Die zwischen den Elektroden entstehende elektrische Spannung mißt diesen Ausbreitungs-Antrieb der Silberionen. Nach Gleichung b.10 gilt:

$$\mu_{\text{Ag}^{\oplus}}(c_1) - \mu_{\text{Ag}^{\oplus}}(c_2) = z \cdot F \cdot U$$

Die Anzahl der bei der Reaktion übertragenen Anzahl von Elektronen ist eins. Die Messungen zeigen uns nun, daß die Spannung nur vom *Verhältnis* der Konzentrationen abhängt. Bei einem Konzentrationsverhältnis $c_1 : c_2$ von 10 : 1, erhalten wir immer eine Spannung von 59mV (genauer Wert: 59,13 mV), unabhängig davon, wie hoch wir die Konzentration c_1 wählen*. Das entspricht einem logarithmischen Zusammenhang zwischen Spannung und Konzentration der Form

$$U = 59,13 \text{ mV} \cdot \lg \frac{c_1}{c_2}$$

Für den chemischen Antrieb finden wir also

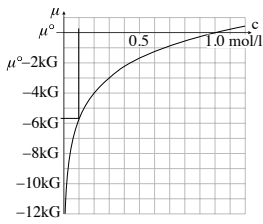
$$\mu_{\text{Ag}^{\oplus}}(c_1) - \mu_{\text{Ag}^{\oplus}}(c_2) = F \cdot 59,13 \text{ mV} \cdot \lg \frac{c_1}{c_2}$$

Wählen wir nun für die Konzentration c_1 den beliebigen Wert c und für c_2 die Standardkonzentration $c^{\circ} = 1 \text{ mol/l}$, und berechnen das Produkt $F \cdot 59,13 \text{ mV} = 5,7 \text{ kG}$ so ergibt sich

$$\mu_{\text{Ag}^{\oplus}}(c) = \mu_{\text{Ag}^{\oplus}}^{\circ} + 5,7 \text{ kG} \cdot \lg \frac{c_{\text{Ag}^{\oplus}}}{1 \text{ mol/l}}$$

Diese logarithmische Abhängigkeit des chemischen Potentials von der Konzentration ist keine Besonderheit von gelösten Silberionen, sondern gilt für jeden beliebigen anderen gelösten Stoff in genau derselben Weise.

* Ganz genau gilt dies nur, bei hinreichend verdünnten Lösungen, etwa unter 0,01 mol/l.



Das chemische Potential eines gelösten Stoffes A bei 298K in Abhängigkeit von seiner Konzentration ist gegeben durch

$$\mu_A(c) = \mu_A^\circ + 5,7 \text{ kG} \cdot \lg \frac{c_A}{c^\circ} \quad (d.1)$$

Bei jeder Verkleinerung der Konzentration des Stoffes um eine Zehnerpotenz sinkt dessen chemisches Potential um 5,7kG (Dekadenpotential).

$$\mu_d = 5,7 \text{ kG}$$

Vereinfachend schreiben wir für d.1

$$\mu_A = \mu_A^\circ + \mu_d \cdot \lg [A] \quad (d.2)$$

Dabei ist $[A] = \frac{c_A}{c^\circ}$ die relative Konzentration, d.h. der Zahlenwert der Konzentration in mol/l.

3. Druckabhängigkeit des chemischen Potentials von Gasen

Die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials ist mit der Apparatur von Abb.D2 elektrochemisch direkt meßbar. Die Apparatur besteht im wesentlichen aus zwei Wasserstoffhalbzellen, beide mit einmolarer Salzsäure gefüllt. Die rechte Elektrode wird von reinem Wasserstoff umspült. Die linke Elektrode ist mit einem Gasometer verbunden. Dieser ist mit Wasserstoff und Argon oder Helium im Verhältnis 1 : 9 befüllt. Das in die Lösung ausströmende Gas hat immer einen Gesamtdruck, der dem äußeren Luftdruck entspricht, also etwa ein bar. Da nur ein Zehntel des ausströmenden Gasgemisches rechts aus Wasserstoff besteht, ist der vom Wasserstoff alleine verursachte Druckanteil (Partialdruck) auch nur ein Zehntel des Gesamtdrucks, also etwa 0,1bar. Mit dieser Anordnung mißt man eine Spannung von ca. 30mV.

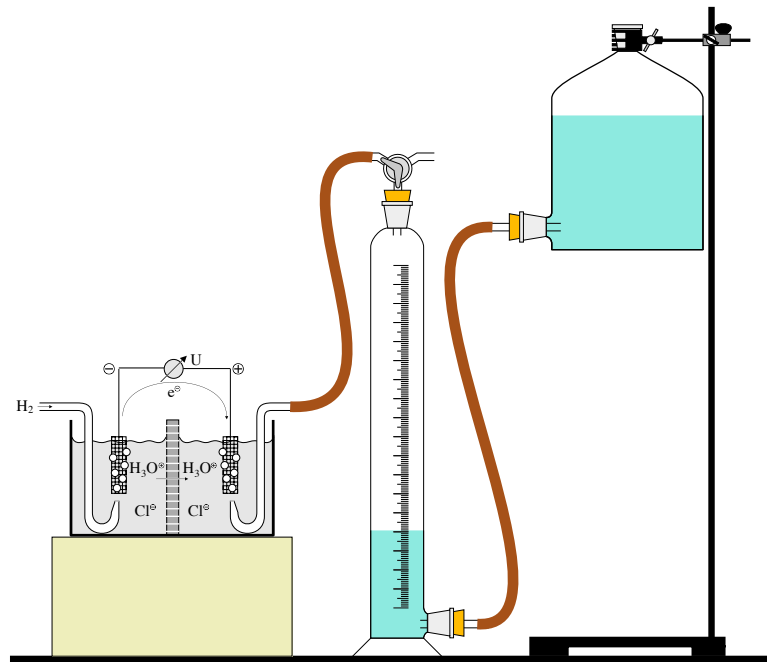


Abb.D2

An den Elektroden laufen folgende Reaktionen ab:



Der Wasserstoff 'strömt' wie zu erwarten vom höheren Druck zum niedri-

geren Druck. Pro Mol Wasserstoffumsatz wandern zwei Mol Elektronen durch den Draht. Für ein Druckverhältnis von 10 : 1 erhalten wir wegen $b \cdot 10$ eine chemische Spannung von :

$$U \cdot 2 \cdot F = 5,7 \text{ kG}$$

Das ist gerade wieder unser Dekadenpotential .

Offensichtlich verhält sich ein gelöster Stoff bei hinreichender Verdünnung der Lösung genauso wie ein Gas. Vom atomaren Standpunkt aus betrachtet ist dies auch kaum überraschend, bewegen sich doch Gasteilchen bzw. gelöste Teilchen in dem ihnen zur Verfügung stehenden Volumen im Idealfall völlig unabhängig voneinander, d.h. sie üben keinerlei Kräfte aufeinander aus. Während das Volumen von Gasen durch Gefäßwände begrenzt wird, ist es bei Lösungen das Lösungsmittel selbst, oder besser die Lösungsmittelgrenzfläche, die den gelösten Stoff eingrenzt. In beiden Fällen führen die eingeschlossenen Teilchen eine nur von der Temperatur abhängige Wärmebewegung aus. Auf diese Weise prallen sie immer wieder an ihren 'Gefäßwänden' ab, und erzeugen so einen Druck auf die 'Wände'. Bei Lösungen nennt man dies den osmotischen Druck. Gase wie auch verdünnte Lösungen befolgen dabei das Gesetz für ideale Gase,

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (d.3)$$

mit der Gaskonstanten $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$. Mit $c = \frac{n}{V}$ nimmt (d.3) die Form

$$p = c \cdot R \cdot T \quad (d.4)$$

an. Druck und Konzentration sind also proportional zueinander.

Wir veranschaulichen das Verhalten von Gasen und gelösten Stoffen durch die beiden folgenden Gedanken-Experimente. In der Kolbenmaschine rechts (Abb.D3a) wird das Verhalten von Gasen bei Änderung von Druck, Volumen und Temperatur untersucht. In der linken Kolbenmaschine (Abb.D3b) untersuchen wir das Verhalten eines gelösten Stoffes. Hier ist der Kolben semipermeabel; er läßt nur das Lösungsmittel durch, nicht aber den gelösten Stoff. Dadurch kann der osmotische Druck des gelösten Stoffes den Kolben verschieben und sich das Volumen der Lösung verändern, indem Lösungsmittel von links durch den Kolben in die Lösung eindringt. Die Kolben werden sehr langsam bewegt, um die Temperatur konstant zu halten.

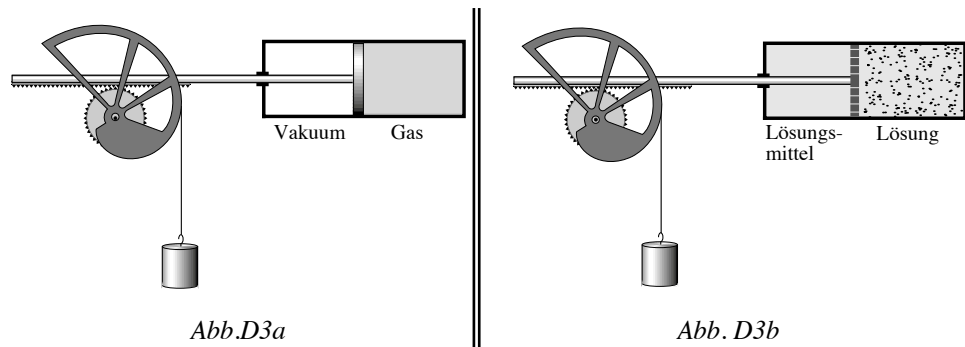
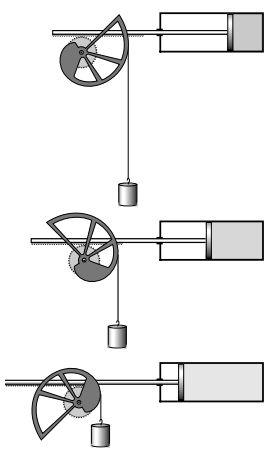


Abb.D3a

Abb. D3b



Die Maschinen sind so gebaut, daß sie bei jeder Position des Kolbens im Gleichgewicht sind. Je weiter der Kolben herausgedrückt wird, desto kleiner ist der Hebelarm, an dem das Gewicht hängt. Dadurch nimmt die Kraft auf den Kolben ab, so daß auf das 'Gas' ein kleinerer Druck wirkt. Ist das angehängte Gewicht etwas zu leicht, drückt das Gas den Kolben ganz nach außen und hebt das Gewicht an. Je höher die Temperatur bzw. je größer die eingeschlossene 'Gasteilchenzahl' ist, desto schwerer muß das angehängte Gewicht sein, um Gleichgewicht zu erreichen. Entscheidend ist, daß Gase und gelöste Stoffe sich dabei völlig gleich verhalten.

Außerdem sieht man, daß bei der Expansion von Gasen und gelösten Stoffen Energie freigesetzt wird. Hier wird sie durch Anheben des Gewichts in Lageenergie umgewandelt. Verändern wir das Experiment in Abb.D3b so, daß sich rechts vom Kolben Silbernitratlösung der Konzentration c_1 und links Silbernitratlösung der kleineren Konzentration c_2 befinden, so würde sich der Kolben solange nach links verschieben, und dabei das Gewicht hochziehen, bis die Konzentrationen sich angeglichen haben. Dieser Drang zum Konzentrations- bzw. Druckausgleich lag auch unserer Konzentrationskette zugrunde, nur wird dort die Energie elektrisch abgegeben.

Berücksichtigt man also, daß Gase und gelöste Stoffe dasselbe Ausbreitungsbestreben zeigen, so müssen die Abhängigkeiten der chemischen Potentiale von Druck und Konzentration einander entsprechen. Wegen $p \sim c$ folgt aus Gleichung d.1 für das chemische Potential von Gasen:

Für die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials von Gasen gilt

$$\mu_A(p) = \mu_A^\circ + 5,7 \text{ kG} \cdot \lg \frac{p_A}{p^\circ} \quad (d.5)$$

oder mit dem relativen Druck $\{A\} = \frac{p_A}{p^\circ}$

$$\mu_A = \mu_A^\circ + \mu_d \cdot \lg \{A\} \quad (d.6)$$

Die μ° -Werte von Gasen beziehen sich wieder auf den Standarddruck $p^\circ = 1 \text{ bar}$ bei $T^\circ = 298 \text{ K}$.

Im Anhang B2 kann man eine theoretische Herleitung für die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials von Gasen und gelösten Stoffen finden. Hier soll nur ergänzend angegeben werden, daß das Dekadenpotential μ_d in Gleichung d.2 und d.6 von der Temperatur abhängig ist. Es gilt:

$$\mu_d = 2,303 \cdot R \cdot T = r \cdot T \quad (d.7)$$

$$r = 19,1446 \frac{\text{G}}{\text{K}}$$

$R = 8,3144 \frac{\text{G}}{\text{K}}$ ist die allgemeine Gaskonstante.

Da ein Mol eines Gases bei 25°C und 1 bar ein Volumen von $24,46 \text{ Liter}$ einnimmt, ist seine Konzentration $0,0409 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, d.h.

$$[A] = 0,0409 \cdot \{A\} .$$

Dies bedeutet umgekehrt, daß der gelöste Stoff in einer einmolaren Lösung eine etwa 25-fache Teilchendichte aufweist wie die uns umgebende Luft. Der mittlere Abstand der gelösten Teilchen in einer solchen Lösung ist dann so gering, daß nur noch etwa drei Wassermoleküle dazwischen passen.

Abweichung vom idealen Verhalten

Bei sehr geringem Teilchenabstand macht sich die gegenseitige Anziehung der Teilchen durchaus bemerkbar, insbesondere dann, wenn es sich um gelöste Ionen handelt. Eine hochkonzentrierte Salzlösung kann man sich vorstellen wie ein aufgeweitetes unordentliches Kristallgitter mit Wassermolekülen zwischen den Ionen. Die gegenseitige Anziehung der Teilchen vermindert den Ausbreitungstrieb des Stoffes besonders bei Salzlösungen ganz erheblich. Bei sehr hohem Druck bzw. hoher Teilchendichte machen sich schließlich abstoßende Kräfte durch den Raumanpruch der Teilchen bemerkbar. Bei allen Stoffen weicht deshalb das chemische Potential bei höheren Konzentrationen von den mit unseren

Gleichungen berechneten Werten ab (Abb. B13). Bezogen auf die Gleichungen b.12 und b.16 für das ideale Verhalten verdünnter Stoffe, liegen die tatsächlichen Konzentrationen z.B. bei μ° über oder unter denen des idealen Verhaltens.

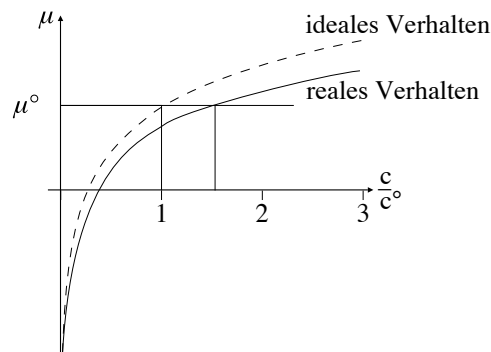


Abb.D4

Um diesen Abweichungen Rechnung zu tragen, benutzt der Chemiker anstelle der tatsächlichen Konzentrationen sogenannte Aktivitäten. Die Umrechnung von Konzentrationen auf Aktivitäten erfolgt so, daß damit die Gleichungen für das ideale Verhalten weiterverwendet werden können. In Abb.D4 wäre z.B. bei der tatsächlichen Konzentration 1,6mol/l die Aktivität 1 zu setzen.

4. Druckabhängigkeit des chemischen Potentials bei Flüssigkeiten und Festkörpern

Es soll hier gleich vorweggenommen werden, daß in den meisten Fällen die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials von Flüssigkeiten und Festkörpern vernachlässigt werden kann.

Der Zusammenhang zwischen chemischem Potential und Druck läßt sich leicht ermitteln. Wir betrachten dazu die Strömung einer Flüssigkeit A z.B. von Wasser, das von links unter dem Druck p in eine Turbine einströmt und sie rechts unter dem niedrigeren Standard-Druck p° wieder verläßt. Da Flüssigkeiten und Festkörper nahezu inkompressibel sind, können wir davon ausgehen, daß die in derselben Zeitspanne ein- und ausströmenden Wasservolumina gleich sind.

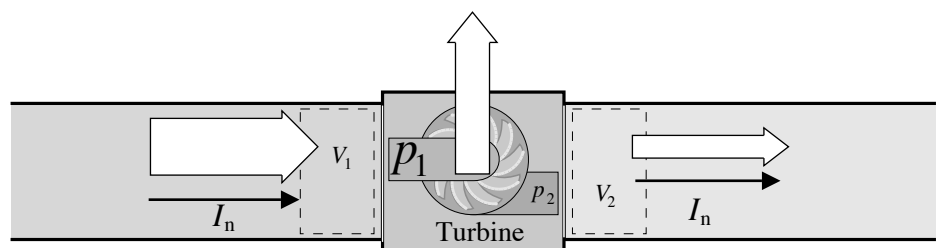


Abb.D5

Unter der Voraussetzung, daß die gesamte chemische Energie des Wassers als Kompressionsenergie freigesetzt werden kann, folgt für die Energieströme:

$$(\mu_A(p) - \mu_A(p^\circ)) \cdot I_n = (p - p^\circ) \cdot I_V$$

$$\mu_A(p) - \mu_A^\circ = (p - p^\circ) \cdot \frac{I_V}{I_n}$$

Um zu sehen, welche Bedeutung das Verhältnis von Volumen- und Teilchenstrom hat, stellen wir uns vor, daß in einer bestimmten Zeitspanne 1mol Wasser in die Turbine strömt. Das zugehörige Volumen ist das Molvolumen \hat{V} des Wassers.

$$\text{Molvolumen: } \hat{V} = \frac{V}{n}$$

Das chemische Potential einer Flüssigkeit wächst also in guter Näherung linear mit dem Druck. Dasselbe gilt auch für Festkörper.

Das chemische Potential von Festkörper und Flüssigkeiten ändert sich mit dem Druck gemäß:

$$\mu_A(p) = \mu_A^\circ + \hat{V}_A \cdot (p - p^\circ) \quad (d.8)$$

Das Wasser, das aus einem Stausee auf die Schaufeln einer Turbine drückt, habe z.B. einen Druck von $35\text{bar} = 3,5 \cdot 10^6 \text{ Pa}$. Das Molvolumen von Wasser ist $18 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = 18 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$. Das chemische Potential des Wassers ändert sich durch den Druck um

$$3,5 \cdot 10^6 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot 18 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} = 63 \text{ G.}$$

Gegenüber dem Wert von $\mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -237 \text{ kG}$ ist dies verschwindend gering. Ein großer Energieumsatz im Wasserkraftwerk ist nur durch einen hohen Wasserstrom bei möglichst großem Druckunterschied möglich.

Daß das chemische Potential von Flüssigkeiten und Festkörpern so wenig vom Druck abhängt, liegt wie Gleichung d.8 zeigt an den kleinen Werten ihres Molvolumens. Zum Vergleich beträgt das Molvolumen eines Gases bei Standardbedingungen ca. 24 Liter und ist um etwa den Faktor 1000 größer als das Molvolumen in der festen oder flüssigen Phase. Die Änderung des chemischen Potentials ist bei Gasen in der Nähe von p° deshalb auch etwa 1000 mal größer als bei Flüssigkeiten und Festkörpern.

5. Gemische und Lösungen

Gasgemische und Partialdruck

Mischt man zwei Reinstoffe, so verdünnen sie sich gegenseitig mit der Folge, daß dadurch bei beiden Stoffen das chemische Potential abnimmt. Dies soll zunächst an einem Gasgemisch etwas genauer analysiert werden.

Zwei verschiedene Gase sind wie in Abb.D6a in einem Zylinder eingeschlossen. Zunächst seien sie durch eine leicht verschiebbare Wand bzw. Kolben voneinander getrennt. Die Trennwand wird sich so einpendeln, daß die Gase auf beiden Seiten unter demselben Druck p_a stehen. Dieser Druck wirkt auch auf den Kolben ganz links und drückt die Feder zusammen, die wir als Druckmesser verwenden können. Außerdem nehmen wir an, daß die Temperatur beider Gase gleich ist. Das Gesetz für ideale Gase $p \cdot V = N \cdot R \cdot T$ sagt uns, daß die Volumina der beiden Gase proportional zu ihrer Teilchenzahl sind. In der Abbildung ist das Volumenverhältnis und damit das Teilchenzahlverhältnis der Gasteilchen etwa 3:1.

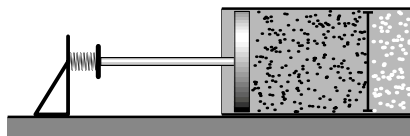


Abb.D6a

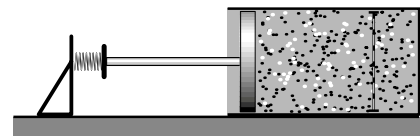


Abb.D6b

Nun sollen wie in Abb.D6b Schleusen in der Trennwand geöffnet werden. Obwohl Druckgleichgewicht herrscht, diffundieren die Teilchen durch die Wand, bis beide das gesamte Zylindervolumen gleichmäßig ausfüllen. Solange nämlich z.B. links von der Trennwand die Teilchendichte der weißen Teilchen kleiner ist als rechts, ist links das chemische Potential der weißen Teilchen kleiner als rechts. Der Antrieb für die Diffusion ist das Gefälle des chemischen Potentials.

Während der Diffusion bleibt die Temperatur und die gesamte Teilchenzahl natürlich dieselbe und damit auch der Gesamt-Druck auf den Kolben links, d.h. $p_{\text{ges}} = p_a$.

Aus der Sicht der weißen Teilchen ist die Diffusion einfach eine Expansion hier auf etwa das 4-fache Volumen. Daß auch noch schwarze Teilchen in dem Zylinder sind interessiert die weißen gar nicht, da sie als ideales Gas mit diesen nicht wechselwirken. Der Druck der weißen Gasteilchen sinkt dabei auf $\frac{1}{4}$ des Ausgangsdrucks. Dies entspricht seinem Anteil an Gasteilchen im Gemisch.

Entsprechendes gilt für das Gas aus schwarzen Teilchen; sein Volumen nimmt um $\frac{1}{3}$ zu, wodurch der Druck auf $\frac{3}{4}$ des Ausgangsdrucks fällt. So ergibt die Summe der beiden Teildrucke oder Partialdrucke wieder den Ausgangsdruck.

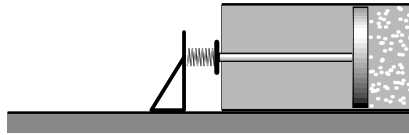


Abb.D7a

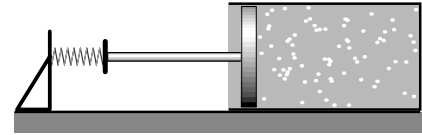


Abb.D7b

Wie man an diesem Beispiel leicht sehen kann, ist der Partialdruck eines Gases A direkt proportional zu seinem Anteil an Gasteilchen im Gemisch:

$$p_A = \frac{n_A}{n_{\text{ges}}} \cdot p_{\text{ges}}$$

Das Verhältnis $\frac{n_A}{n_{\text{ges}}}$ nennt man den Molenbruch x_A der Gemischkomponente A.

Der Molenbruch einer Gemischkomponente A ist definiert als

$$x_A = \frac{n_A}{n_{\text{ges}}} \quad (d.9)$$

Für den Partialdruck der Komponente A in Gasmischungen gilt

$$p_A = x_A \cdot p_{\text{ges}} \quad (d.10)$$

Der Wert des Molenbruchs liegt immer zwischen 0 und 1, wobei dem Reinstoff der Wert $x_A = 1$ zukommt.

Das chemische Potential der Komponente A in einem Gasgemisch lässt sich nun auch mit Hilfe des Molenbruchs darstellen:

$$\begin{aligned} \mu_A &= \mu_A^\circ + \mu_d \lg\left(\frac{p_A}{p^\circ}\right) \\ &= \mu_A^\circ + \mu_d \lg\left(x_A \cdot \frac{p_{\text{ges}}}{p^\circ}\right) \\ &= \mu_A^\circ + \mu_d \lg(x_A) + \mu_d \lg\{p_{\text{ges}}\} \end{aligned}$$

Das chemische Potential der Komponente A in einem Gasgemisch ist

$$\mu_A = \mu_A^\circ + \mu_d \lg(x_A) + \mu_d \lg\{p_{\text{ges}}\} \quad (d.11)$$

Lösungen

Für Lösungen in der flüssigen und festen Phase gilt ein ganz ähnliches Gesetz für das chemische Potential der Komponenten wie für Gase. Bei Festkörpern und Flüssigkeiten ist das chemische Potential allerdings nur unwesentlich vom Druck abhängig. Für die Komponente A einer idealen Lösung gilt in erster Näherung

$$\mu_A = \mu_A^\circ + \mu_d \lg(x_A) \quad (d.12)$$

Das chemische Potential μ_A° ist hier das der reinen Komponente A.

Verdünnte Lösungen

Ist in einer Lösung der Stoffe A und B z.B. der Stoff A deutlich unterrepräsentiert, so nennt man A den gelösten Stoff und B das Lösungsmittel.

In einer *stark verdünnten* Lösung ist die Gesamtzahl aller Teilchen n_{ges} ungefähr gleich der Zahl der Lösungsmittelteilchen n_B und damit konstant. Dann gilt für den Molenbruch x_A :

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \approx \frac{n_A}{n_B}$$

$$x_A \approx \frac{n_A}{V} \cdot \frac{V}{n_B} = c_A \cdot \hat{V}_B$$

Der Faktor $\frac{V}{n_B}$ ist das Molvolumen \hat{V}_B des Lösungsmittels, bei Wasser z.B. 0,018 l/mol. Gleichung d.12 geht dann wegen $x_A \sim c_A$ in die uns schon bekannte Gleichung d.1 über.

Betrachten wir nun das Lösungsmittel B:

In einer *stark verdünnten* Lösung, ist x_B nahe bei 1 und daher $\mu_B \approx \mu_B^\circ$.

Bei einer *mäßig verdünnten* Lösung kann man das chemische Potential des Lösungsmittels etwa im Bereich $0,8 < x_B \leq 1$ durch eine lineare Funktion annähern, wie das Diagramm links zeigt. Es ist dies die Funktion der Tangente für $x_B = 1$ an die Funktion $\mu_B(x_B) = \mu_B^\circ + \mu_d \lg(x_B)$:

$$\mu_B = \mu_B^\circ - \frac{\mu_d}{2,303} \cdot (x_B - 1)$$

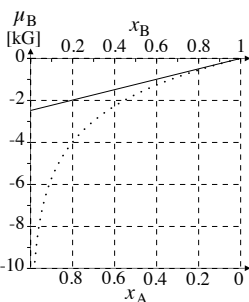
Da $x_A + x_B = 1$ ist folgt:

$$\begin{aligned} \mu_B &= \mu_B^\circ + \frac{\mu_d}{2,303} \cdot x_A \\ &= \mu_B^\circ + \frac{\mu_d}{2,303} \cdot c_A \cdot \hat{V}_B \end{aligned}$$

Berücksichtigt man, daß nach Gleichung d.7 $\frac{\mu_d}{2,303} = R \cdot T$ ist, so folgt:

Das chemische Potential des Lösungsmittels B einer verdünnten Lösung nimmt linear mit der Konzentration des gelösten Stoffes A ab, und zwar unabhängig von der Art des gelösten Stoffes. Es gilt

$$\mu_B = \mu_B^\circ - R \cdot T \cdot \hat{V}_B \cdot c_A \quad (d.13)$$



6. Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials

Bis jetzt haben wir gesehen, wie das chemische Potential von Konzentration, Druck und Zusammensetzung eines Gemisches abhängt. Als letztes wollen wir nun noch untersuchen wie sich das chemische Potential mit der Temperatur verändert.

Wir betrachten dazu ganz einfach die Erwärmung eines Stoffes. Wieder stellen wir uns ein Strömungsexperiment vor, bei dem der Stoff an einem Wärmetauscher vorbeiströmt wie in Abb. D7. Der Reaktor ist also einfach ein Wärmetauscher. Links und rechts soll der Druck 1bar sein und es gebe keine Reibung.

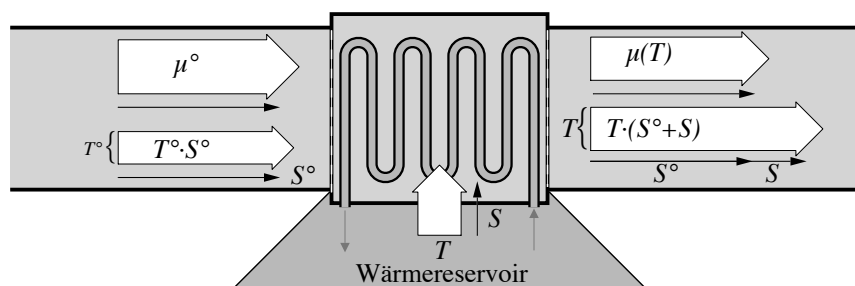


Abb. D7

Auf der linken Seite strömt der Stoff mit der Standardtemperatur T° in den Wärmetauscher und wird so in Kontakt mit dem Wärmereservoir der Temperatur T gebracht. Unser Stoff soll dabei so viel Entropie aufnehmen, daß er den Wärmetauscher mit der Temperatur T verläßt. Damit bei diesem Entropieübergang möglichst wenig Entropie erzeugt wird, soll T nur wenig über T° liegen. Wie sieht die Energiebilanz bei dieser Strömung aus? Wir

betrachten dazu eine Zeitspanne in der gerade ein Mol des Stoffes durch den Wärmetauscher strömt.

Mit jedem Mol des Stoffes gelangt die Energie μ° , und mit seiner Entropie die Energie $T^\circ \cdot S^\circ$ in den Reaktor. Aus dem Wärmereservoir wird mit der Entropie S die Energie $T \cdot S$ für jedes Mol zu erwärmenden Stoffes in den Reaktor geleitet. Wenn nirgends Entropie erzeugt wird muß die Summe der eingeführten Entropie mit der Energie $T \cdot (S^\circ + S)$ abgeführt werden und mit dem erwärmten Stoff die Energie $\mu(T)$ für jedes Mol. Die Bilanz sieht also so aus:

$$\mu^\circ + T^\circ \cdot S^\circ + T \cdot S = \mu(T) + T \cdot (S^\circ + S)$$

Aufgelöst nach $\mu(T)$ ergibt dies:

$$\mu(T) = \mu^\circ - S^\circ \cdot (T - T^\circ)$$

Da die Entropie eines Stoffes positiv ist, ist durch die Temperaturerhöhung das chemische Potential kleiner geworden. Im Diagramm Abb. D8 soll das noch einmal veranschaulicht werden. Man sieht, daß mit der Entropie des erwärmten Stoffes mehr Energie aus dem Reaktor abtransportiert wird, als mit der Entropie des kalten Stoffes und der Entropie aus dem Wärmereservoir hineingelangt. Dies geht zu Lasten der chemischen Energie bzw. des chemischen Potentials des Stoffes.

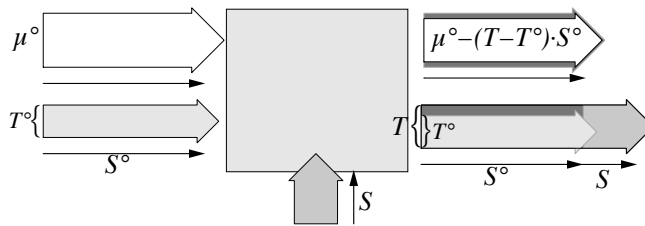


Abb. D8

Für die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials eines Stoffes A gilt in erster Näherung:

$$\mu_A(T) = \mu_A^\circ - S_A^\circ \cdot (T - T^\circ) \quad (d.14)$$

Da die Entropie von allen Stoffe, einzelne Ionen einmal ausgenommen, positiv ist, muß das chemische Potential, d.h. die Umwandlungsneigung, bei allen Stoffe mit wachsender Temperatur abnehmen.

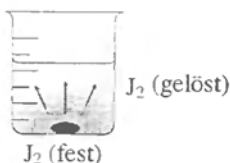
Die Entropien der Stoffe hängen jedoch stark von ihrem Aggregatzustand ab und sind bei Gasen am größten. Deshalb nehmen bei Temperaturerhöhung die chemischen Potentiale von Gasen stärker ab als die von Flüssigkeiten oder gar Festkörpern.

$$\begin{aligned}
\mu_A &= \mu_{A, \text{rein}}^\circ + \mu_d \lg(x_A) \\
&= \mu_{A, \text{rein}}^\circ + \mu_d \lg(c_A \cdot \hat{V}_{\text{H}_2\text{O}}) \\
&= \mu_{A, \text{rein}}^\circ + \underbrace{\mu_d \lg(c^\circ \cdot \hat{V}_{\text{H}_2\text{O}})}_{\mu_{A, \text{gel}}^\circ} + \mu_d \lg\left(\frac{c_A}{c^\circ}\right) \\
&= \mu_{A, \text{gel}}^\circ + \mu_d \lg[A]
\end{aligned}$$

Mit dieser Gleichung kann man die Standardpotentiale des Reinstoffes auf die Standardpotentiale der einmolaren Lösung umrechnen. Für wäßrige Lösungen gilt: $\mu_{A, \text{gel}}^\circ = \mu_{A, \text{rein}}^\circ - 9,94 \text{ kG}$

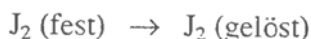
E: Chemisches Gleichgewicht

1. Lösungs- gleichgewichte

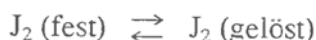


In den folgenden Abschnitten wollen wir uns mit chemischen Gleichgewichten auseinandersetzen. Dabei gehen wir zunächst von ganz einfachen Beispielen mit nur einer Stoffart aus, das sind die Lösungsgleichgewichte und Phasenübergänge. Obwohl man sie nicht zu den chemischen Reaktionen im eigentlichen Sinne zählt, handelt es sich bei diesen Vorgängen doch um chemische Gleichgewichte und man kann eine ganze Menge zur Einstellung von Gleichgewichten daran lernen.

Gibt man einige Jodkristalle in Wasser, so beginnen sich diese darin zu lösen. Zu Beginn ist das chemische Potential von gelöstem Jod unendlich tief. In der Nähe der Jodkristalle steigt zunächst die Konzentration des gelösten Jods und damit sein chemisches Potential an. Das entstehende Gefälle des chemischen Potentials von Jod in der Lösung, sorgt für eine Diffusion der Jodmoleküle in entferntere Bereiche der Lösung. Durch weiteres Auflösen von Jod steigt dessen Konzentration immer weiter an, so daß das chemische Potential von gelöstem Jod immer näher an das des festen Jods herankommt. Der Lösungsvorgang bzw. die Reaktion



kommt zum Erliegen, wenn die Jodlösung gesättigt ist. Dann ist das chemische Potential von festem und gelöstem Jod gerade gleich, der chemische Antrieb ist Null. Das heißt nicht, daß überhaupt keine Reaktion mehr abläuft, sondern vielmehr daß im zeitlichen Mittel genausoviel Jod in Lösung geht, wie sich Jod aus der Lösung wieder als Bodensatz ausscheidet:



Der Doppelpfeil symbolisiert den Gleichgewichtszustand, für den gilt:

$$\mu_{J_2(\text{fest})} = \mu_{J_2(\text{gelöst})}$$

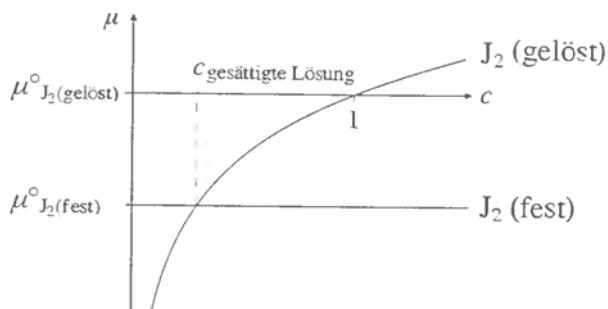


Abb. E1

Wie Abb.E1 zeigt, ist das Gleichgewicht bei einem bestimmten Wert der Konzentration, der Sättigungskonzentration, von gelöstem Jod erfüllt.

Betrachtet man allgemeinen den Lösungsvorgang eines Stoffes A bei Standardtemperatur T°



dann gilt im Lösungsgleichgewicht:

$$\mu_{A(s)} = \mu_{A(\text{gel})}$$

$$\mu_{A(s)}^\circ = \mu_{A(\text{gel})}^\circ + \mu_d \cdot \lg[A]$$

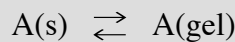
$$\lg [A] = \frac{\mu^\circ_{A(s)} - \mu^\circ_{A(\text{gel})}}{\mu_d}$$

$$c_A = c^\circ \cdot 10^{\frac{\mu^\circ_{A(s)} - \mu^\circ_{A(\text{gel})}}{\mu_d}}$$

Chemisches Gleichgewicht setzt voraus, daß noch fester Stoff A in der Lösung vorhanden ist. Bei zu großem Lösungsvolumen oder zu wenig Stoff A, löst sich alles auf, weil das chemische Potential des gelösten Stoffes nie den des festen Stoffes erreichen kann.

Diese Überlegungen zeigen, daß sich alle Stoffe in einem Lösungsmittel lösen, wenn auch bisweilen in unmeßbar kleinen Mengen.

Für die Auflösung eines Stoffes A



berechnet sich die Sättigungskonzentration von A mit

$$c_A = 1 \text{ mol/l} \cdot 10^{\frac{\mu^\circ_{A(s)} - \mu^\circ_{A(\text{gel})}}{\mu_d}} \quad (e.1)$$

Mit den Werten $\mu^\circ_{J_2(\text{fest})} = 0$ und $\mu^\circ_{J_2(\text{in Wasser})} = +16,4 \text{ kG}$ erhält man für eine gesättigte wäßrige Jodlösung eine Konzentration von $1,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

2. Dampfdruck von Flüssigkeiten und Festkörpern

Ganz ähnliche Überlegungen gelten für das Verdampfen von Festkörpern und Flüssigkeiten.

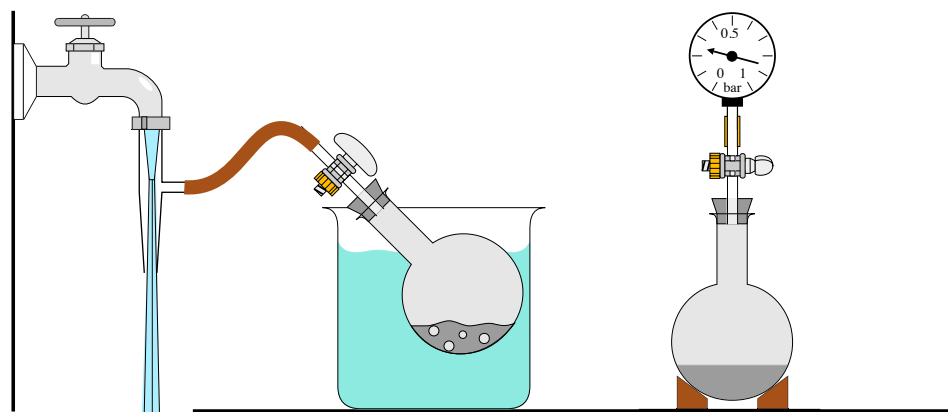
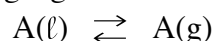


Abb.E2

V1 Wir geben eine leicht flüchtige Flüssigkeit, z.B. Methanol, in einem Rundkolben, und stellen diesen in ein Wasserbad. Mit einer Wasserstrahlpumpe (oder einer Vakuumpumpe) reduzieren wir den Druck über der Flüssigkeit.

Die Flüssigkeit beginnt zu siedern, wobei das Wasserbad für eine konstante Temperatur von 25°C sorgt. Nach einiger Zeit schließen wir den Hahn und das Sieden hört auf. Es stellt sich der Gleichgewichtsdampfdruck der Flüssigkeit bei 25°C ein. Schließt man einen Manometer an und öffnet den Hahn wieder, so kann man den Dampfdruck direkt messen*.

Den Verdampfungsvorgang beschreiben wir mit der Reaktionsgleichung



Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn

$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(g)}$$

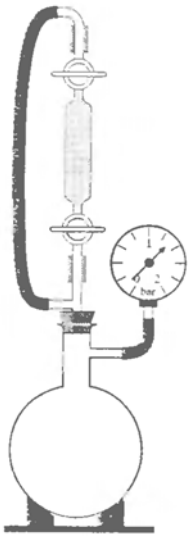
* Dieses und das folgende Verfahren liefern nur sehr ungenaue Werte. Exakte Messungen des Dampfdrucks sind sehr schwierig.

$$\mu_{A(l)}^{\circ} = \mu_{A(g)}^{\circ} + \mu_d \cdot \lg \{A\}$$

Berücksichtigt man, daß bei Gasen $\{A\} = \frac{p_A}{p^{\circ}}$ ist, erhält man ein Lösung, von derselben Art wie Gleichung e.1 :

Der Gleichgewichtsdampfdruck (Sättigungsdampfdruck) des Stoffes A bei 298K ist gegeben durch:

$$p_A = p^{\circ} \cdot 10^{\frac{\mu_{A(l)}^{\circ} - \mu_{A(g)}^{\circ}}{\mu_d}} \quad (e.2)$$



Stoffe bei denen $\mu_{A(l)}^{\circ} > \mu_{A(g)}^{\circ}$ ist, sind bei 25°C bereits gasförmig.

Vielleicht ist nun der Eindruck entstanden, daß der Dampfdruck sich nur ausbildet, wenn der Dampf in ein Vakuum expandieren kann. Daß dem nicht so ist, zeigt der folgende Versuch.

V2 Ein Doppelhahnrohr wird mit derselben Flüssigkeit wie in Versuch 1 vollständig gefüllt. Nachdem alle Flüssigkeit an den Rohrenden des Doppelhahnrohrs verdunstet ist, wird die nebenstehende Apparatur zusammengebaut. Dann öffnet man beide Hähne gleichzeitig.

Die Flüssigkeit ergießt sich in den Rundkolben und verdunstet. Wir beobachten, wie der Druck, der ursprünglich etwa 1 bar betrug, ansteigt. Die Druckzunahme ist dabei so groß wie der in Versuch 1 gemessene Druck, also addiert sich der Dampfdruck einfach zum Luftdruck. Daß der Gesamtdruck auf über ein bar ansteigen kann, liegt daran, daß die Apparatur geschlossen ist.



Läßt man dagegen ein Gefäß mit einer Flüssigkeit offen stehen, kann der Gesamtdruck von Luft und Dampf nur etwa ein bar (Atmosphärendruck) betragen. Direkt über der Flüssigkeit wird ein Teil der Luft vom Dampf einfach verdrängt. Da der Dampf immer verdünnter ist, je weiter man von dem Gefäß entfernt ist, nimmt das chemischen Potential des Dampfes mit zunehmender Distanz vom Gefäß immer mehr ab. Die dadurch bedingte fortgesetzte Abwanderung des Dampfes in die Atmosphäre führt dazu, daß der Gleichgewichtsdampfdruck nie erreicht wird oder anders gesagt, das chemische Potential des Dampfes nie so groß wird, wie das der Flüssigkeit. Die Flüssigkeit verdunstet schließlich vollständig.

Beim Wäschetrocknen beispielsweise geschieht das 'Abwandern' nicht nur durch Diffusion des Wasserdampfes, sondern hauptsächlich durch Konvektion (mit dem Wind). Das beschleunigt den Trocknungsvorgang erheblich. In einem geschlossenen kleinen Raum dagegen trocknet nasse Wäsche überhaupt nicht.

Ist der Gleichgewichtsdampfdruck über der Flüssigkeit gerade gleich groß wie der Atmosphärendruck, so können sich im Innern der Flüssigkeit Dampfblasen bilden; die Flüssigkeit siedet.

Für den Dampfdruck von Festkörpern gilt Gleichung e.2 sinngemäß. Allerdings ist der Dampfdruck von Festkörpern bei 25°C meist ausgesprochen klein.

Einige Beispiele:

Stoff	$\mu^\circ_{A(s)}$ bzw. $\mu^\circ_{A(l)}$ in kG	$\mu^\circ_{A(g)}$ in kG	Gleichgewichts- dampfdruck in mbar
Wasser	-237,2	-228,6	31,4
Ethanol	-174,7	-168,6	86,2
Jod (fest)	0	+19,4	0,4
Calcium	0	+145,5	$3 \cdot 10^{-23}$

Atmosphärischer Wasserdampf

Für unser Wettergeschehen ist der Wasserdampfgehalt der Luft von großer Bedeutung. Wieviel Wasser kann in einem Kubikmeter Luft bei 25°C maximal enthalten sein? Nehmen wir an, unser Barometer zeigt einen Atmosphärendruck von 1013mbar an. Ist die Atmosphäre wasserdampfgesättigt, so ist der Partialdruck des Wasserdampfes 31,4 mbar und der der Luft 981,6 mbar. Das Verhältnis von Wasserdampfdruck zu Atmosphärendruck entspricht dem Anteil (dem Molenbruch x) an Wassermolekülen in der Atmosphäre .

$$\frac{p_{H_2O(g)}}{p_{Atm.}} = \frac{n_{H_2O(g)}}{n_{Atm.}}$$

Unter den genannten Bedingungen enthält ein Kubikmeter Gas $\frac{1000}{24,44} = 40,91$ mol Gas-
teilchen, d.h.

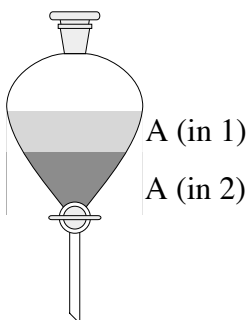
$$n_{H_2O(g)} = 40,91 \text{ mol} \cdot \frac{p_{H_2O(g)}}{p_{Atm.}}$$

$$n_{H_2O(g)} = 1,268 \text{ mol}$$

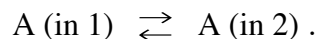
Das sind $1,27 \text{ mol} \cdot 18 \text{ g/mol} = 22,8 \text{ g}$ oder $22,8 \text{ cm}^3$ Wasser in einem Kubikmeter Luft. Das Wettergeschehen spielt sich in einer Luftschicht ab, die bis zu zehn Kilometer Höhe erreichen kann. In einer 1km hohen Luftsäule von einem Quadratmeter Querschnitt sind bei 25°C bis zu 22,83 Liter Wasser enthalten, was einer Niederschlagsmenge von 22,8mm entspricht.

3. Verteilungs- gleichgewicht

Will man Jod aus einer wäßrigen Lösung abtrennen, so kann man es mit einem weniger polaren Lösungsmittel wie z.B. Chloroform im Scheidetrichter ausschütteln. In Chloroform ist das Jod, weil unpolar, wesentlich besser löslich als in Wasser, was auch in den chemischen Potentialen zum Ausdruck kommt: $\mu^\circ_{I_2(\text{in } HCCl_3)} = 4,24 \text{ kG}$, $\mu^\circ_{I_2(\text{in } H_2O)} = 16,40 \text{ kG}$. Befindet sich das Jod zunächst nur in Wasser, so wandert es ins Chloroform, wo sein chemisches Potential zunächst beliebig tief liegt. Die Konzentration des Jods nimmt nun so lange in Chloroform zu und in Wasser ab, bis sich die chemischen Potentiale einander angeglichen haben.



Allgemein betrachten wir also den Fall, daß sich ein Stoff A zwischen zwei verschiedenen Phasen 1 und 2 verteilen kann, also die Reaktion



Im Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale von A in den beiden Phasen gleich. Wie man der Abb.E3 entnehmen kann, ist dies nicht bei bestimmten Konzentrationen von A der Fall. Vielmehr stellt sich hier die Frage nach der Beziehung der beiden Konzentrationen zueinander. Bezeichnet man A (in 1) mit A1 und entsprechend A (in 2) mit A2, so ergibt sich:

$$\mu_{A1} = \mu_{A2}$$

$$\mu^\circ_{A1} + \mu_d \cdot \lg [A1] = \mu^\circ_{A2} + \mu_d \cdot \lg [A2]$$

Mit den Rechenregeln für Logarithmen* erhält man daraus:

$$\mu_d \cdot \lg \frac{[A2]}{[A1]} = (\mu^\circ_{A1} - \mu^\circ_{A2})$$

* $\lg x - \lg y = \lg \frac{x}{y}$, $\lg x + \lg y = \lg (x \cdot y)$, $\lg x^a = a \cdot \lg x$

$$\frac{c_{A2}}{c_{A1}} = 10 \frac{(\mu_{A1}^{\circ} - \mu_{A2}^{\circ})}{\mu_d}$$

Nernst'sches Verteilungsgesetz: Im Verteilungsgleichgewicht ist das Verhältnis der Konzentrationen des Stoffes A in den Lösungsmitteln B und C konstant. Die Konstante nennt man Verteilungskoeffizient.

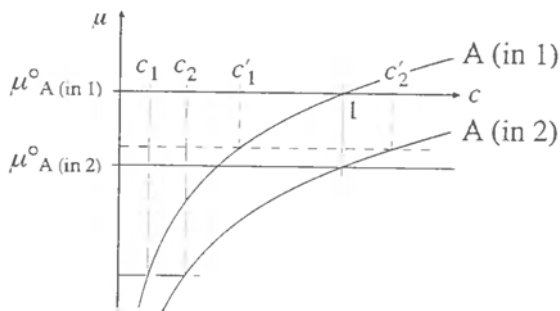


Abb.E3

Verteilt sich ein Stoff A zwischen zwei Phasen 1 und 2, so ist das Verhältnis seiner Konzentrationen in den beiden Phasen konstant:

$$\frac{c_2}{c_1} = K \quad (e.3)$$

$$K = 10 \frac{(\mu_{A1}^{\circ} - \mu_{A2}^{\circ})}{\mu_d}$$

Größer als die Sättigungskonzentrationen können die Konzentrationen jedoch nicht werden, da dann $\mu_{A1}^{\circ} = \mu_{A2}^{\circ} = \mu_{A(s)}^{\circ}$ ist, d.h. K ist gleich dem Verhältnis der Sättigungskonzentrationen.

Für die Verteilung von Jod in Wasser und Chloroform erhalten wir mit den oben angegebenen Werten von μ°

$$\frac{c_{I_2}(\text{in } HClCl_3)}{c_{I_2}(\text{in } H_2O)} = 136$$

Beispiel

Ein Mol eines Stoffes verteile sich zwischen jeweils einem Liter der Phasen 1 und 2 im Verhältnis $c_2 : c_1 = 9 : 1$. In Phase 1 befinden sich also 0,1 mol und in Phase 2 0,9 mol Substanz. Stört man das Gleichgewicht durch Verdoppeln des Volumens der Phase 2 auf 2 Liter, so sinkt dort das chemische Potential der Substanz. Daraufhin wandern x mol der Substanz aus Phase 1 in Phase 2, bis wieder Gleichgewicht herrscht, d.h. das Konzentrationsverhältnis wieder $9 : 1$ ist. Für das Konzentrationsverhältnis schreiben wir also:

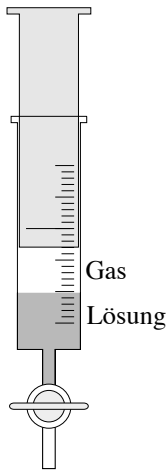
$$\frac{\frac{1}{2}(0,9 + x)}{0,1 - x} = 9$$

Damit finden wir, daß 0,0474 mol der Substanz aus Phase 1 in Phase 2 gewechselt haben. In Phase 1 verbleiben somit noch 0,0526 mol der Substanz.

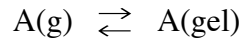
Verdoppelt man dagegen das Volumen von Phase 2 nicht, sondern trennt sie zunächst ab und schüttelt dann erneut mit einem weiteren Liter der Phase 2, so verteilen sich die 0,1 mol Substanz in Phase 1 wieder im Verhältnis $9 : 1$. In Phase 1 verbleiben dann nur noch 0,01 mol der Substanz.

Beim Ausschütteln ergeben mehrere einzelne Arbeitsgänge mit kleinen Volumina ein besseres Trennergebnis als ein einmaliges Ausschütteln mit dem Gesamtvolumen der Einzelschritte. Beim Klarspülen in der Waschmaschine werden deshalb mehrere Spülgänge mit kleineren Wassermengen nacheinander ausgeführt.

4. Löslichkeit von Gasen



Bei der Lösung von Gasen in einem Lösungsmittel findet ebenfalls eine Verteilung statt, und zwar zwischen dem Gasraum (dem Vakuum) und dem Lösungsmittel. Die Auflösung eines Gases in einem Lösungsmittel wird beschrieben durch



Das Gleichgewicht ist erreicht wenn

$$\mu_{A(g)}^\circ + \mu_d \cdot \lg \{A(g)\} = \mu_{A(\text{gel})}^\circ + \mu_d \cdot \lg [A(\text{gel})]$$

Die Löslichkeit eines Gases A wird durch eine zu Gleichung e.3 analoge Gleichung beschrieben, mit dem einzigen Unterschied, daß wir für das Gas dessen Partialdruck anstelle seiner Konzentration einsetzen müssen. Das führt zum Henry-Dalton'schen Gesetz:

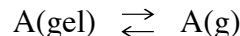
$$\frac{[A(\text{gel})]}{\{A(g)\}} = K \quad (e.4)$$

$$K = 10^{\frac{(\mu_{A(g)}^\circ - \mu_{A(\text{gel})}^\circ)}{\mu_d}}$$

Die Löslichkeit eines Gases ist bei gegebener Temperatur proportional zu seinem Druck

$$c_A = p_A \cdot K \cdot \frac{\text{mol/l}}{\text{bar}}$$

Die Reaktion kann man aber auch anders interpretieren, wenn man die Reaktionsgleichung einmal rückwärts liest:



Ein gelöster Stoff steht im Gleichgewicht mit seiner gasförmigen Phase, also mit seinem Dampf über der Lösung. Ob der reine Stoff A unter Standardbedingungen fest, flüssig oder gasförmig ist, darüber wird nichts ausgesagt; es spielt keine Rolle. Folglich gilt Gleichung e.4 auch für diesen Fall.

Bei verdünnten Lösungen ist der Dampfdruck des gelösten Stoffes proportional zu seiner Konzentration.

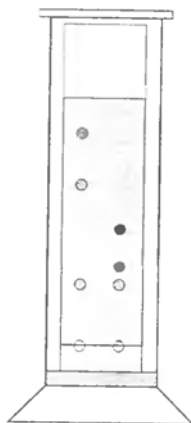
Sauerstoffgehalt in Wasser

So läßt sich z.B. berechnen, wieviel Sauerstoff in Wasser von 25°C gelöst ist. Entsprechend seinem Anteil in Luft, ist der Partialdruck von Sauerstoff etwa 0,21bar. Für die Gleichgewichtskonstante erhält man mit $\mu_{O_2(\text{in Wasser})} = +16,44\text{kG}$ den Wert $K = 1,31 \cdot 10^{-3}$. Die Konzentration von Sauerstoff berechnet sich damit zu $c = 2,74 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, was etwa 6,7cm³ gasförmigen Sauerstoffs in einem Liter Wasser entspricht. Das ist nur $\frac{1}{770}$ der Sauerstoffmenge in einem Liter Luft. Offensichtlich ist der Sauerstoffbedarf von Fischen deutlich geringer als der von Landlebewesen, was zum einen mit dem geringen Energiebedarf zur Fortbewegung zu erklären ist (Form und Oberfläche ist so ausgelegt, daß möglichst wenig Reibung auftritt) und zum anderen damit, daß ihre Körpertemperatur der Umgebungstemperatur entspricht, und deshalb kein Wärmeenergieverlust wie bei den Warmblütern auftritt.

Verteilungs-Chromatographie

Chromatographieverfahren sind wichtige Verfahren zur Trennung und Identifikation kleiner Stoffmengen. Jeder von uns kann einfache Papierchromatogramme zu Hause herstellen. Man braucht dazu ein hohes Trinkglas, in das man etwa 5mm hoch Wasser einfüllt. Außerdem schneidet man sich von einem Löschblatt (möglichst ungefärbt) oder von einem Kaffeefilter einen länglichen Streifen ab, so daß er gerade in das Glas paßt. Etwa 1cm von der Unterkante des Streifens entfernt trägt man mit verschiedenen wasserlöslichen Filzstiften nebeneinander Punkte auf. Stellt man den Streifen nun ins Glas, so steigt das Wasser durch Kapillareffekt im Papier hoch. Die

Farbstoffe steigen mit nach oben, allerdings nicht so schnell wie das Wasser, wobei jeder Farbstoff seine eigene Wanderungsgeschwindigkeit hat. Bei einigen Farben, insbesondere den schwarzen und dunklen Filzschreiberfarben, beobachtet man nach einiger Zeit, daß sich der ursprüngliche Farbfleck in mehrere verschiedenfarbige Flecken aufgeteilt hat.



Bei allen Chromatographieverfahren hat man eine stationäre Phase und eine mobile Phase, zwischen denen sich die zu trennenden Stoffe verteilen können. Die mobile Phase kann eine Flüssigkeit oder ein Gas sein. Die stationäre Phase ist entweder ein Festkörper (z.B. Papier in unserem Beispiel) oder eine Flüssigkeit, die als Film auf einem körnigen Festkörper haftet oder an der Innenwand eines engen Rohres aufgebracht ist. Ist die stationäre Phase eine Flüssigkeit, so spricht man von Verteilungschromatographie. Hier gelten die Gleichungen e.3 bzw. e.4 für die Verteilung eines Stoffes zwischen der stationären und mobilen Phase, d.h. der Stoff reichert sich in der Phase an, in der sein μ^o -Wert kleiner ist.

In Abb.E4 ist schematisch eine Anlage zur Gaschromatographie abgebildet.

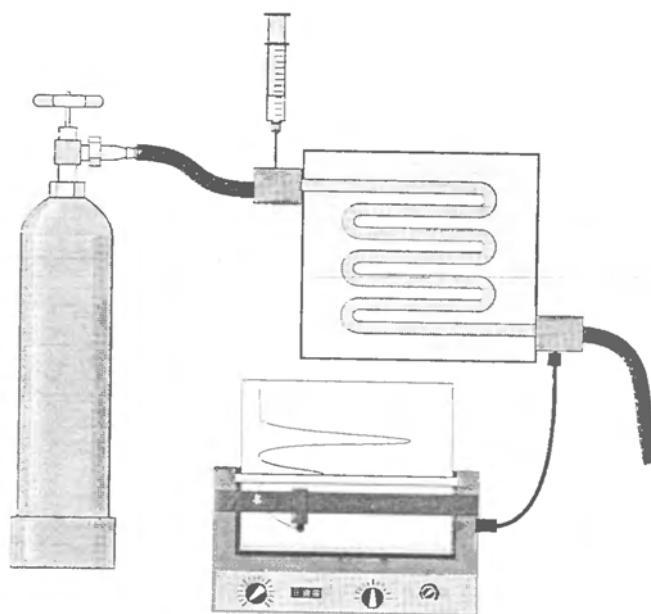


Abb.E4

Ein Gaschromatograph besteht im wesentlichen aus einem langen engen Rohr dessen Innenwand mit einer hochsiedenden Flüssigkeit beschichtet ist. Untergebracht ist das Rohr in einem Thermostaten, um die Temperatur konstant zu halten. Durch das Rohr schickt man einen gleichmäßigen Gasstrom eines Trägergases, in der Regel Helium. Am Eingang des Chromatographen injiziert man klein Proben leicht verdampfender Substanzen. Die Dämpfe dieser Substanzen werden nun vom Trägergas durch den Chromatographen transportiert, wobei die verschiedenen Stoffe, ähnlich wie bei unserer Papierchromatographie, unterschiedlich schnell sind. Am Ausgang des Chromatographen gelangen die verschiedenen Stoffe nacheinander in den Detektor. Dort wird z.B. die Wärmeleitfähigkeit gemessen und mit Hilfe eines Schreibers aufgezeichnet. Unter allen Gasen hat nur Wasserstoff eine höhere Wärmeleitfähigkeit als Helium.

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit ist relativ einfach. Ein Draht wird durch elektrischen Strom zum Glühen gebracht, wie in einer Glühlampe.

Strömt ein Gas mit hoher Wärmeleitfähigkeit daran vorbei, z.B. Helium, so kann der Draht seine Wärme leicht loswerden. Strömt jedoch ein Gas mit geringer Wärmeleitfähigkeit vorbei, so staut sich die Wärme im Draht, und seine Temperatur erhöht sich. Das wiederum hat zur Folge, daß sich sein Widerstand erhöht, und damit sinkt die Stromstärke.

Wie die Chromatographie genau funktioniert, wollen wir uns an einem Modell klarmachen. Zunächst zerlegen wir das Trägergas bzw. die mobile Phase sowie die Stationäre Phase in kleine Zellen. Die erste Zelle des Trägergases wird bei der Injektion mit einer bestimmten Anzahl von Dampf-Teilchen besetzt, in unserem Beispiel Abb.E5 a sind es 1000. Danach bewegt sich die mobile Phase um eine Zelle weiter, so daß die die Zelle mit den Dampf-Teilchen nun einer noch leeren Zelle der stationären Phase gegenüber steht. Nun stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen gelöstem und gasförmigem Stoff ein. Da wir den Gasraum und die Flüssigkeit in jeweils gleich große Zellen eingeteilt haben, muß das Zahlenverhältnis der Teilchen in der stationären und mobilen Phase im Gleichgewicht konstant sein. In unserem Beispiel ist $\frac{n(mobil)}{n(stat.)} = 0,7$. Das Ergebnis sieht man in Abb.E5 c, auf ganze Zahlen gerundet.

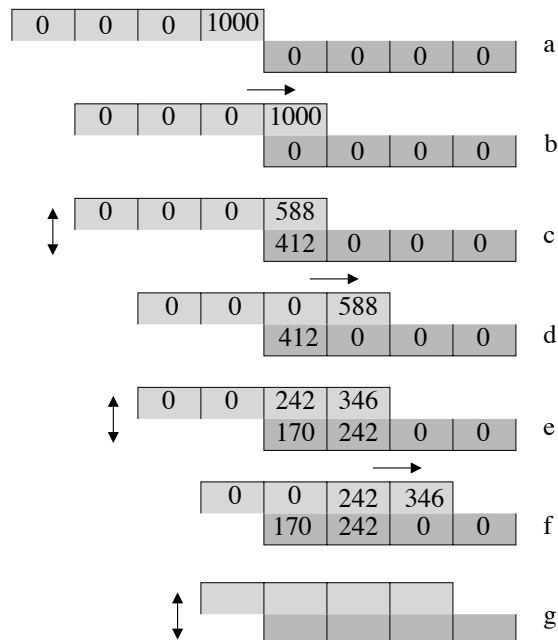


Abb.E5

Der Transport unserer Teilchen erfolgt im immer gleichen Cyclen von Verschieben – Verteilen – Verschieben – Verteilen Die Berechnung der Verteilung im letzten Bild sei dem Leser überlassen.

Der ganze Vorgang läßt sich leicht mit einem Computerprogramm simulieren. Die Ergebnisse sind in Abb.E6 a bis c dargestellt (schwarz). In diesen Abbildungen laufen zum Vergleich zwei Substanzen, die beide gleichzeitig eingebracht wurden, sich aber in ihrem Verteilungskoeffizienten unterscheiden:

- “Schwarze Substanz” mit $\frac{n(mobil)}{n(stat.)} = 0,7$
- “Weiße Substanz” mit $\frac{n(mobil)}{n(stat.)} = 0,2$

Die erste Abbildung (a) zeigt die Verteilung der beiden Stoffe auf die beiden Phasen nachdem die mobile Phase um 20 Zellen vorgerückt ist.

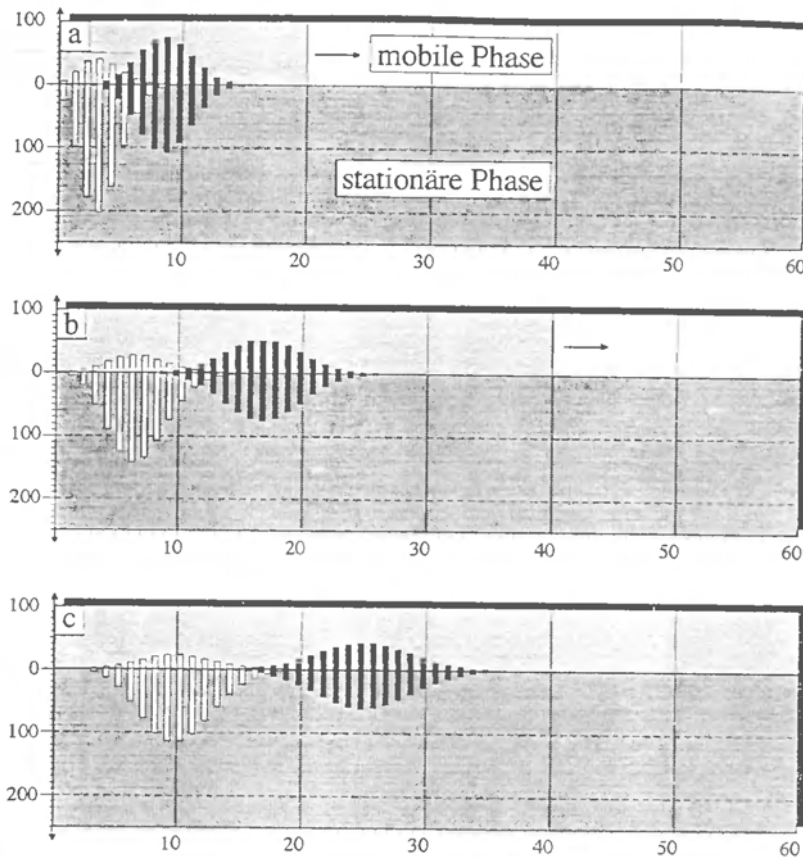


Abb.E6

In b ist die mobile Phase um 40 Zellen und in c um 60 Zellen vorgerückt. Die beiden Stoffe trennen sich dabei und verbreiten sich gleichzeitig über eine immer größere Zahl von Zellen.

Je mehr sich ein Stoff in der stationären Phase anreichert, desto langsamer wird er von der mobilen Phase mitgenommen. Das niedrige chemische Potential in der stationären Phase hält den Stoff zurück.

5. Phasengleichgewichte

Schmelzen und Sieden bei Normaldruck

Bisher behandelten wir ausschließlich Beispiele, bei denen die Einstellung der Gleichgewichte im wesentlichen vom Ausbreitungsbestreben der Stoffe dominiert war. Die Temperatur blieb dabei unverändert und hatte den Standardwert T° .

Beim Schmelzen eines Stoffes spielt dagegen das Ausbreitungsbestreben gar keine Rolle. Die Einstellung des Gleichgewichts von fester und flüssiger Phase wird allein durch Einstellung einer bestimmten Temperatur, nämlich der Schmelztemperatur, erreicht. Zur Vereinfachung soll das Schmelzen und Sieden eines Stoffes A zunächst bei Standarddruck p° analysiert werden, d.h. es ist nur die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials $\mu_A(T) = \mu_A^\circ - S_A^\circ \cdot (T - T^\circ)$ zu berücksichtigen. Als konkretes Beispiel wählen wir das Wasser mit folgenden Daten für μ° und S° :

	H ₂ O(s)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)
$\mu^\circ \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	-236,59	-237,18	-228,60
$S^\circ \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$	0,04477	0,06991	0,18872

In Abb.E7 ist der Verlauf des chemischen Potentials für alle drei Phasen über der Temperatur aufgetragen. In erster Näherung handelt es sich in allen

drei Fällen um fallende Geraden, wobei das chemische Potential von Eis das geringste Gefälle zeigt und das des Wasserdampfes das größte Gefälle entsprechend ihrer Entropiewerte. Am stabilsten ist nun die Phase, die bei der jeweiligen Temperatur den niedrigsten Wert des chemischen Potentials aufweist, hier markiert durch die dickere Strichstärke. Die Schnittpunkte der Geraden markieren die Schmelz- und Siedepunkte.

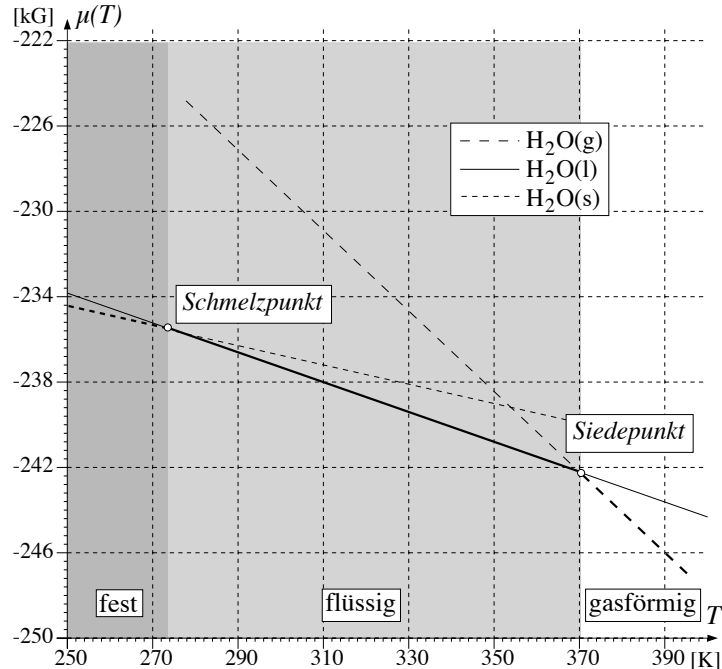
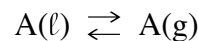


Abb.E7

Bei der Siedetemperatur T_b liegen flüssige und feste Phase nebeneinander im Gleichgewicht vor, außerdem ist der Gasdruck $p_A = p^\circ$. Der druckabhängige Term im chemischen Potential des Gases verschwindet daher.



$$\mu_{A(l)} = \mu_{A(g)}$$

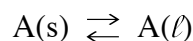
$$\mu_{A(l)}^\circ - S_{A(l)}^\circ \cdot (T_b - T^\circ) = \mu_{A(g)}^\circ - S_{A(g)}^\circ \cdot (T_b - T^\circ)$$

$$T_b - T^\circ = \frac{\mu_{A(g)}^\circ - \mu_{A(l)}^\circ}{S_{A(g)}^\circ - S_{A(l)}^\circ}$$

Die Schmelztemperatur eines Stoffes berechnet sich damit nach

$$T_b = \frac{\Delta\mu_{\text{verd}}^\circ}{\Delta S_{\text{verd}}^\circ} + T^\circ \quad (e.5)$$

Das Schmelzen eines Stoffes bei Standarddruck wird ganz ähnlich beschrieben durch



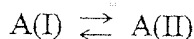
Dies führt zu einer zu e.5 analogen Gleichung zur Berechnung der Schmelztemperatur. Mit den oben angegebenen Daten erhält man für die Schmelztemperatur von Wasser $T_m = 273,3 \text{ K}$ und für die Siedetemperatur $T_b = 370,2 \text{ K}$ ($97,2^\circ \text{C}$). Damit zeigt sich, daß die angegebene Gleichung für die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials selbst über ein so großes Temperaturintervall noch ganz brauchbare Resultate liefert, obwohl es eigentlich nur für Temperaturen dicht bei T° abgeleitet wurde.

Temperaturbedingte Phasenumwandlungen

A Bestimmen Sie die Schmelztemperatur von Blei.

Außer dem Schmelzen und Sieden gibt es noch weitere Phasenumwandlungen, wenn es von einem Stoff mehrere feste Modifikationen gibt, wie z.B. bei Phosphor, den es in drei Modifikationen als weißen, roten und schwarzen Phosphor gibt. Tatsächlich kann man die Umwandlungstemperatur bei Standarddruck von jeder beliebigen Phasenumwandlung mit einer zu Gleichung e.5 analogen Gleichung ermitteln.

Die Umwandlung eines Stoffes A von der Phase I in eine Phase II beim Druck p°



findet statt bei der Temperatur

$$T_U = \frac{\Delta\mu^\circ_{Umw}}{\Delta S^\circ_{Umw}} + T^\circ \quad (e.6)$$

Bringt man in e.6 alles auf einen gemeinsamen Bruchstrich, so erhält man

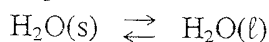
$$T_U = \frac{\Delta\mu^\circ_{Umw} + T^\circ \cdot \Delta S^\circ_{Umw}}{\Delta S^\circ_{Umw}} = \frac{\Delta H^\circ_{Umw}}{\Delta S^\circ_{Umw}}$$

Die Enthalpiebilanz, d.h. die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme bei einer Phasenumwandlung, ist gegeben durch $\Delta H^\circ_{Umw} = T_U \cdot \Delta S^\circ_{Umw}$.

A Bestimmen Sie die Umwandlungstemperatur von weißem Zinn in graues Zinn. Welche Modifikation ist bei 10°C die stabilere?

Druckbedingte Phasenumwandlungen

Weshalb kann man auf Eis Schlittschuhlaufen aber nicht auf einer ebenso glatten Glasplatte? Irgendetwas muß die Reibung zwischen Eis und Schlittschuh drastisch reduzieren. Offensichtlich bildet sich beim Schlittschuhlaufen ein Gleitfilm zwischen Eis und den Kufen der Schlittschuhe, der nur aus flüssigem Wasser bestehen kann. Tatsächlich kann man Eis auch unter 0°C zum Schmelzen bringen und zwar durch Druck. Wie hoch dieser Druck bei -10°C sein muß zeigt die folgende Analyse eines Gleichgewichts zwischen der festen und der flüssigen Phase von Wasser.



Dies ist nun einer der eher seltenen Fälle in denen neben der Temperaturabhängigkeit auch die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials eines Feststoffes und einer Flüssigkeit eine zentrale Rolle spielt. Im Gleichgewicht gilt für diese Umwandlung

$$\mu_s^\circ + (p - p^\circ) \cdot \hat{V}_s - (T - T^\circ) \cdot S_s^\circ = \mu_l^\circ + (p - p^\circ) \cdot \hat{V}_l - (T - T^\circ) \cdot S_l^\circ$$

$$(p - p^\circ) \cdot (\hat{V}_s - \hat{V}_l) = \mu_l^\circ - \mu_s^\circ - (T - T^\circ) \cdot (S_l^\circ - S_s^\circ)$$

$$p = p^\circ - \frac{\Delta\mu^\circ_{\text{Schm}} - (T - T^\circ) \cdot \Delta S^\circ_{\text{Schm}}}{\Delta \hat{V}_{\text{Schm}}}$$

Für die Schmelztemperatur T_m bei Normaldruck gilt Gleichung e.6, die wir in folgende Form bringen

$$\Delta\mu^\circ_{\text{Schm}} = (T_m - T^\circ) \cdot \Delta S^\circ_{\text{Schm}}$$

Dies setzen wir in die letzte Gleichung ein und erhalten

$$p = p^\circ - \frac{(T_m - T^\circ) \cdot \Delta S^\circ_{\text{Schm}} - (T - T^\circ) \cdot \Delta S^\circ_{\text{Schm}}}{\Delta \hat{V}_{\text{Schm}}}$$

$$= p^\circ - \frac{(T_m - T) \cdot \Delta S^\circ_{\text{Schm}}}{\Delta \hat{V}_{\text{Schm}}}$$

© N. Hauf

Da nun die Entropie eines Stoffes in der flüssigen Phase stets größer ist als in der festen Phase ist $\Delta S^\circ_{\text{Schm}}$ immer positiv. Außerdem ist die in Betracht kommende Temperatur T niedriger als die Schmelztemperatur. Das bedeutet, daß der Zähler des Bruches auf jeden Fall positiv sein muß, egal für welche Substanz wir den Schmelzvorgang betrachten. Ob nun das Schmelzen durch eine Drucksteigerung oder Drucksenkung einsetzt, hängt offensichtlich nur von der Änderung des Molvolumens beim Schmelzen ab. Beim Wasser liegt nun die Besonderheit vor, daß das Volumen beim Schmelzen abnimmt, so daß Wert des Bruches negativ wird, d.h. ein Schmelzen bei höherem Druck möglich wird.

Die Schmelzentropie von Wasser ist $\Delta S^\circ_{\text{Schm}} = 26,14 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$. Leider findet man die Molvolumina von Stoffen selten tabelliert. Sie lassen sich aber aus der Dichte ρ und der Molmasse M leicht berechnen.

$$\left. \begin{array}{l} \hat{V} = \frac{V}{n} \\ M = \frac{m}{n} \\ \rho = \frac{m}{V} \end{array} \right\} \Rightarrow \hat{V} = \frac{M}{\rho}$$

Für Wasser und Eis findet man auf diese Weise die Werte (Einheiten beachten!)

$$\hat{V}_{\text{Wasser}} = 18 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} ; \hat{V}_{\text{Eis}} = 19,63 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} ; \Delta \hat{V} = -1,63 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

Für die zum Schmelzen notwendige Drucksteigerung bei -10°C ergibt sich

$$p - p^\circ = - \frac{10\text{K} \cdot 26,14 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}}{-1,63 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}} = 1,6 \cdot 10^8 \text{Pa} = 1600 \text{bar}$$

Damit man solch einen enormen Druck mit Schlittschuhen überhaupt erreichen kann, haben die Kufen eine hohlkehhlige Form und müssen scharf geschliffen sein, so daß das ganze Gewicht auf einem sehr scharfen Grat ruht.

Phasenumwandlungen durch Druck können nicht nur beim Schmelzen von Wasser auftreten, sondern auch bei Feststoffen, die in verschiedenen Kristallstrukturen mit unterschiedlichen Dichten vorliegen. In der Regel sind diese Umwandlungen jedoch stark gehemmt. Ein Beispiel ist die Umwandlung von Graphit in Diamant, dessen Gitter eine größere Dichte aufweist als das von Graphit.

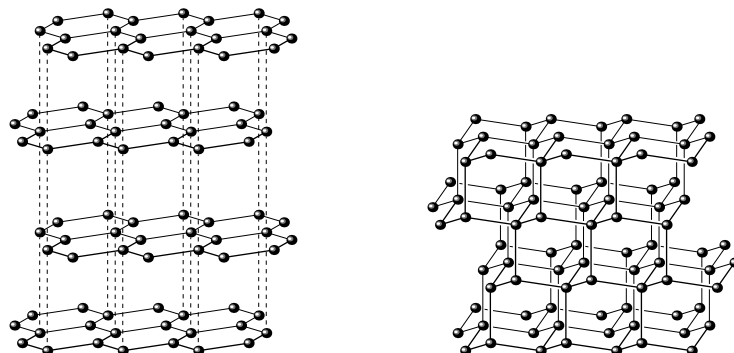


Abb.E8

In Abb.E8 ist links die Schichtstruktur von Graphit dargestellt. In ihr ist jedes C-Atom durch drei Einfachbindungen in einer Ebene mit weiteren C-Atomen verknüpft. Das vierte Elektron von jedem C-Atom befindet sich in einem über die jeweilige ganze Schicht ausgedehnten π -System. Die

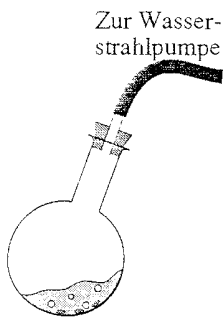
Schichten halten untereinander nur durch Van-der-Waals-Käfte zusammen, wodurch sie leicht gegeneinander verschoben werden können. Rechts ist das Diamantgitter dargestellt. Hier ist jedes C-Atom durch vier Einfachbindungen mit weiteren C-Atomen verknüpft.

Unter Normalbedingungen ist der Graphit die stabile und Diamant die metastabile Modifikation von Kohlenstoff. Die Umwandlung des Diamant in Graphit ist so stark gehemmt, daß sie erst bei Temperaturen von ca. 1500 unter Luftabschluß eintritt.

Natürlich vorkommender Diamant entstand vermutlich durch enorme Drucke und hohe Temperaturen wie sie bei geologischen Veränderungen in der Erdkruste vorkommen z.B. in Subduktionszonen, an denen eine ozeanische Platte unter eine Nachbarplatte abtaucht. Man vermutet zur Zeit, daß in solchen Bereichen in einer Tiefe von etwa 400-600km durch eine spontane Umkristallisation des Minerals Olivin in eine dichtere Modifikation sogar heftige Tiefbeben ausgelöst werden.

A Bestimmen Sie den Umwandlungsdruck von Graphit in Diamant bei Standardtemperatur. $\rho_{\text{Graphit}} = 2,25\text{g/cm}^3$ und $\rho_{\text{Diamant}} = 3,58\text{g/cm}^3$.

Dampfdruckkurven

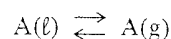


Vielleicht haben Sie schon einmal beobachtet, daß Wasser auf einem hohen Berg, d.h. bei tieferem Druck, schon bei einer Temperatur unter 100°C siedet. Daß ein Stoff bei Unterdruck unterhalb der normalen Siedetemperatur siedet beobachtet man auch bei anderen Flüssigkeiten.

V Man füllt Ether in einen kleinen dickwandigen Rundkolben und gibt einige Siedesteinchen hinzu. Der Kolben wird durch einen Gummistopfen mit Glasrohr verschlossen und mit einem Druckschlauch an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Nach dem Einschalten der Wasserstrahlpumpe wird der Kolben leicht bewegt.

Man kann bei diesem Experiment beobachten, wie der Ether zu sieden beginnt. Da zum Verdampfen Entropie nötig ist, kühlt sich der Ether dabei sehr stark ab. Bei einer gut ziehenden Wasserstrahlpumpe und hoher Luftfeuchtigkeit bildet sich außen auf dem Kolben eine Eisschicht. Das zeigt, daß bei diesem Experiment der Ether bei Temperaturen sogar deutlich unter 0°C siedet. Bei Normaldruck liegt seine Siedetemperatur bei ca. 35°C .

Um zu verstehen wie es dazu kommt, wollen wir das chemische Gleichgewicht einer Flüssigkeit mit ihrem Dampf bei verschiedenen Drucken und Temperaturen analysieren. Unsere vorausgegangenen Überlegungen müssen dazu nur in einem Punkt ergänzt werden: Die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials des Dampfes ist jetzt zusätzlich berücksichtigen. Die Frage ist also, wie ändert sich der Dampfdruck mit der Temperatur? Betrachten wir das Gleichgewicht der Reaktion



In guter Näherung können wir das chemische Potential der Flüssigkeit als druckunabhängig betrachten. Dann gilt für die chemischen Potentiale im Gleichgewicht

$$\mu_{A(\ell)}^\circ - S_{A(\ell)}^\circ (T - T^\circ) = \mu_{A(g)}^\circ - S_{A(g)}^\circ (T - T^\circ) + r \cdot T \cdot \lg \left(\frac{p_A}{p^\circ} \right) \quad (e.7)$$

Diese Gleichung lösen wir nach p_A auf.

$$r \cdot T \cdot \lg \left(\frac{p_A}{p^\circ} \right) = -(\mu_{A(g)}^\circ - \mu_{A(\ell)}^\circ) + (T - T^\circ) \cdot (S_{A(g)}^\circ - S_{A(\ell)}^\circ)$$

Auf der linken Seite dieser Gleichung steht das temperaturabhängige Term für das Gefälle des chemischen Potentials. Zur Vereinfachung schreiben wir:

$$(\mu_{A(g)}^\circ - \mu_{A(\ell)}^\circ) - (T - T^\circ) \cdot (S_{A(g)}^\circ - S_{A(\ell)}^\circ) =$$

$$\Delta\mu_{\text{verd}}^\circ - (T - T^\circ) \cdot \Delta S_{\text{verd}}^\circ = \Delta\mu_{\text{verd}}(T)$$

Für den Dampfdruck erhält man damit

$$p_A = p^\circ \cdot 10^{\frac{-\Delta\mu^\circ_{\text{verd}} + (T - T^\circ) \cdot \Delta S^\circ_{\text{verd}}}{r \cdot T}}$$

Vergleicht man dieses Ergebnis mit Gleichung e.2 so unterscheidet es sich nur darin, daß die chemischen Standardpotentiale μ° durch die temperaturabhängigen Terme für die chemischen Potentiale $\mu(T)$ ersetzt wurden.

Bei Kenntnis der Siedetemperatur bei Normaldruck kann man den Dampfdruck bei beliebiger Temperatur aber auch mit T_b berechnen. Man löst Gleichung e.5, die wir zur Berechnung der Siedetemperatur hergeleitet haben, nach $\Delta\mu^\circ_{\text{verd}}$ auf

$$\Delta\mu^\circ_{\text{verd}} = (T_b - T^\circ) \cdot \Delta S^\circ_{\text{verd}}$$

Dies setzen wir in die Gleichung für $\Delta\mu_{\text{verd}}(T)$ ein und erhalten

$$\begin{aligned} \Delta\mu_{\text{verd}}(T) &= \Delta\mu^\circ_{\text{verd}} - (T - T^\circ) \cdot \Delta S^\circ_{\text{verd}} \\ &= (T_b - T^\circ) \cdot \Delta S^\circ_{\text{verd}} - (T - T^\circ) \cdot \Delta S^\circ_{\text{verd}} \\ &= (T_b - T) \cdot \Delta S^\circ_{\text{verd}} \end{aligned}$$

Bei bekannter Siedetemperatur und Verdampfungsentropie kann man damit den Dampfdruck für jede beliebige Temperatur berechnen.

Für den Dampfdruck über einer Flüssigkeit gilt

$$p = p^\circ \cdot 10^{\frac{-\Delta\mu_{\text{verd}}(T)}{r \cdot T}} \quad (e.8a)$$

$$= p^\circ \cdot 10^{\frac{(T - T_b) \cdot \Delta S^\circ_{\text{verd}}}{r \cdot T}} \quad (e.8b)$$

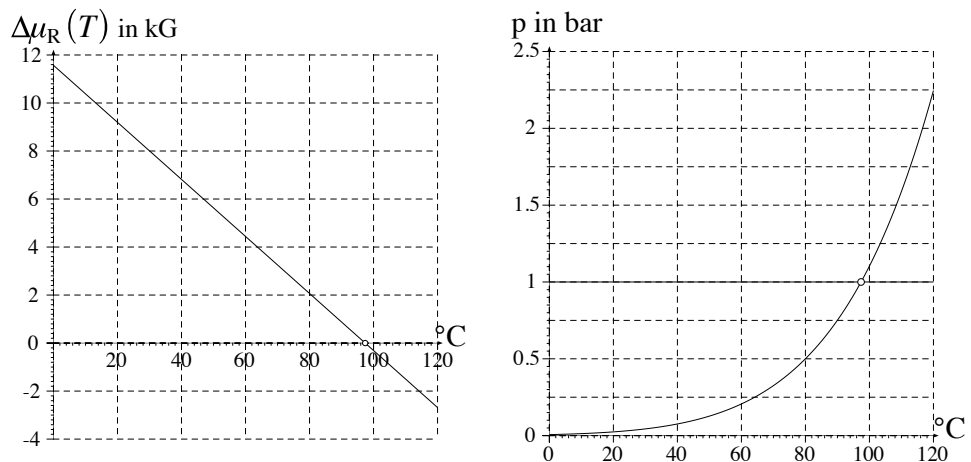


Abb.E9

In Abb.E9 ist links der Verdampfungsantrieb $\Delta\mu_R(T)$ für Wasser über der Temperatur in °C aufgetragen und rechts der zugehörige Dampfdruck des Wassers. Wie man sieht, steigt bei Erhöhung der Temperatur der Dampfdruck exponentiell an. Ist $\Delta\mu_R(T) > 0$ so liegt der Dampfdruck unter einem bar. Verschwindet der Verdampfungsantrieb so siedet das Wasser bei Normaldruck. Schließlich, bei negativen Werten von $\Delta\mu_R(T)$, also einem Gefälle des chemischen Potentials, erreicht der Dampfdruck Werte, die über einem bar liegen.

Zum Trennen von Stoffen verwendet man häufig die Destillation. Bisweilen liegen die Siedetemperaturen der Stoffe bei Normaldruck allerdings so hoch, daß sich die Substanzen beim Destillieren zersetzen würden. Dies geschieht besonders bei großen organischen Molekülen. Will man dennoch eine Destillation durchführen, muß die Siedetemperatur herabgesetzt werden. Dies geschieht durch Senkung des Dampfdruckes über der Flüssigkeit. Man

Phasen-
diagramme

nennt dies dann etwas irreführend Vakuumdestillation.

In einem Dampfdrucktopf oder Autoklaven geschieht genau das umgekehrte. Diese Töpfe sind geschlossen, so daß man in ihnen z.B. wäßrige Lösungen auf über 100°C erhitzen kann. Dabei kann der Dampfdruck auf Werte ansteigen, die weit über einem bar liegen. Die Flüssigkeit kommt dennoch nicht zum Sieden, da der Dampf nicht entweichen kann. Solche Töpfe müssen immer mit einem Sicherheitsventil ausgestattet sein, das ab einem bestimmten Druck öffnet, damit die Töpfe beim Überhitzen nicht explodieren.

A Lösen Sie Gleichung e.7 nach T auf und bestimmen Sie die Siedetemperatur von Ethanol bei einem Druck von 0,4 bar.

Ein Stoff nimmt, wie schon mehrfach gesagt, die Phase ein, die bei bestimmten Werten von Druck und Temperatur das niedrigste chemische Potential hat. Vorausgesetzt wird dabei, daß keine kinetischen Hemmungen vorliegen, die eine bestimmte Phase 'einfrieren', was bei festen Modifikationen verschiedener Stoffe durchaus vorkommen kann.

Um in einem Diagramm zu veranschaulichen welche Phasen bei welchen Temperatur- und Druckwerten am stabilsten sind, muß man das chemische Potential der verschiedenen Phasen in einem dreidimensionalen Diagramm über Druck und Temperatur auftragen, wie dies in Abb.E10 für das Beispiel Wasser zu sehen ist.

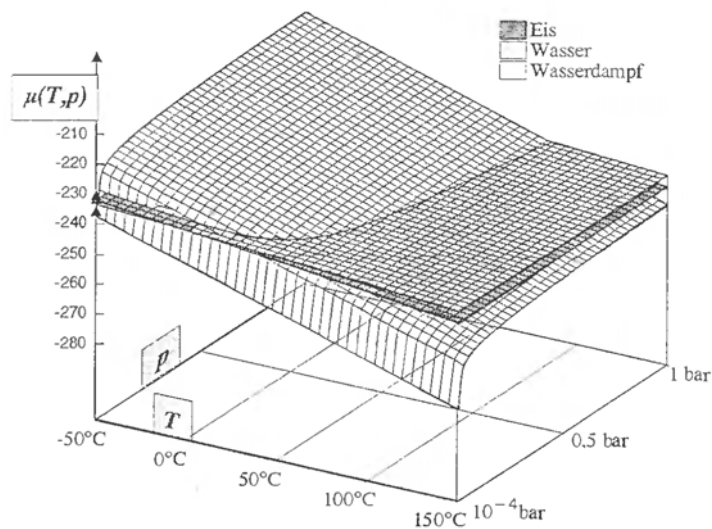


Abb.E10

Das chemische Potential jeder Phase wird durch eine Fläche über der $p-T$ -Ebene dargestellt. Diese drei Ebenen für Eis, Wasser und Wasserdampf durchdringen sich gegenseitig. Der Existenzbereich einer Phase ist jeweils durch den Flächenausschnitt mit den niedrigsten Potentialwerten gegeben. Dies ist in Abb.E11 dargestellt.

Die senkrechte Schnittebene bei $p = 1$ bar entspricht dem $\mu-T$ -Diagramm in Abb.E7. Wählt man eine Schnittebene mit einer konstanten Temperatur von 25°C, so ist in ihr die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials zu sehen, mit dem logarithmischen Verlauf des chemischen Potentials von Wasserdampf und den fast konstanten chemischen Potentialen von Eis und Wasser. Die Projektion der Schnittlinien der Ebenen miteinander auf die $p-T$ -Ebene nennt man Phasendiagramm. Diese Kur-

ven in der $p-T$ -Ebene begrenzen die Existenzbereiche der festen, flüssigen und gasförmigen Phase, und markieren die Wertepaare von Druck und Temperatur, in denen zwei Phasen im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen können. Dies sind die Dampfdruckkurven der flüssigen und der festen Phase sowie die Schmelzdruckkurve die nahezu eine senkrechte Gerade ist. Es gibt einen Punkt im Diagramm, an dem alle drei Phasen im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Diesen Punkt nennt man Tripelpunkt. Bei Wasser liegt der Tripelpunkt bei $273,13\text{K}$ und dem sehr kleinen Druck $6,11\text{mbar}$. Bei keinem anderen Druck und keiner anderen Temperatur können alle drei Phasen des Wassers nebeneinander vorliegen.

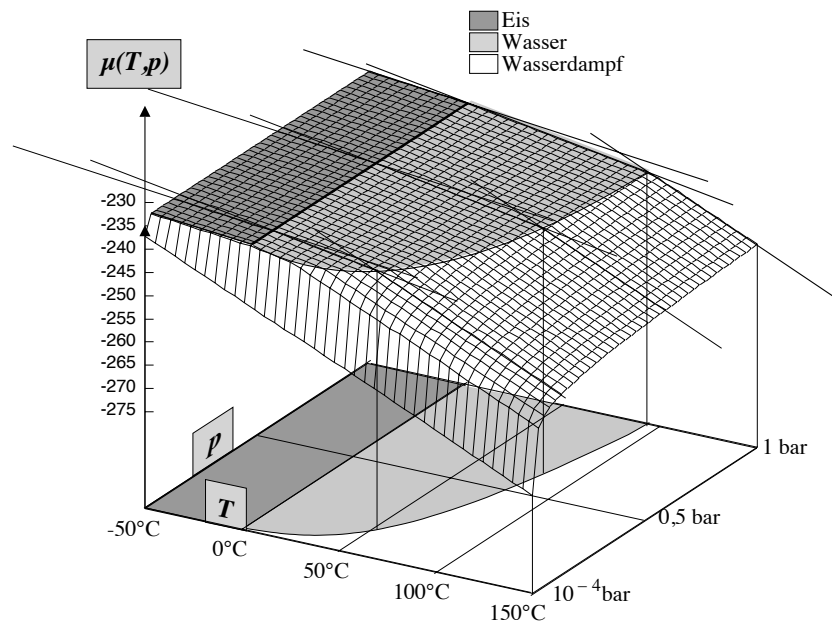


Abb.E11

Zustandsdiagramme

Der Zustand einer Phase wird nun nicht nur durch die Parameter Druck und Temperatur beschrieben, sondern auch durch andere Variablen, wie z.B. der Dichte, dem Volumen, der Magnetisierung

In der Thermodynamik interessiert häufig das Volumen bzw. das Molvolumen eines Stoffes. Da dieses von Druck und Temperatur abhängt, tragen wir es über der $p-T$ -Ebene auf, so wie wir es für das chemische Potential gemacht haben. Eine prinzipielle Darstellung dieses Zusammenhangs zeigt Abbildung E12. Das Phasendiagramm in der $p-T$ -Ebene legt die Bereiche für die drei Phasen fest.* Über diesen Bereichen sind die Molvolumina der drei Phasen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur als Flächen dargestellt. Während das Volumen von Flüssigkeiten und Festkörpern sich nur sehr wenig mit Druck und Temperatur ändert und in erster Näherung durch ebene Flächen im Diagramm erscheint, zeigt die Gasphase, dem Gesetz für ideale Gase folgend, eine sehr ausgeprägte Abhängigkeit von Druck und Temperatur: $V(T, p) = \frac{n \cdot R \cdot T}{p}$

Wie man sieht, treten an den Phasengrenzen, insbesondere zur Gasphase hin, Volumensprünge auf. Da das Molvolumen von Gasen bei Normaldruck um 3 bis 4 Zehnerpotenzen größer ist als das Molvolumen von Flüssigkeiten und Festkörpern, wären die Unterschiede der Molvolumina zwischen Festkörper und Flüssigkeit in diesem Diagramm bei maßstablicher Dar-

* Zur besseren Einsicht in die Landschaft, wurden gegenüber den vorigen Diagrammen die p - und T -Achsen vertauscht dargestellt.

stellung nicht mehr erkennbar. Um auch diese Volumensprünge im Diagramm sichtbar werden zu lassen, sind die Molvolumina der festen und flüssigen Phase stark übertrieben dargestellt, ebenso die Volumenzunahme der flüssigen Phase mit der Temperatur.

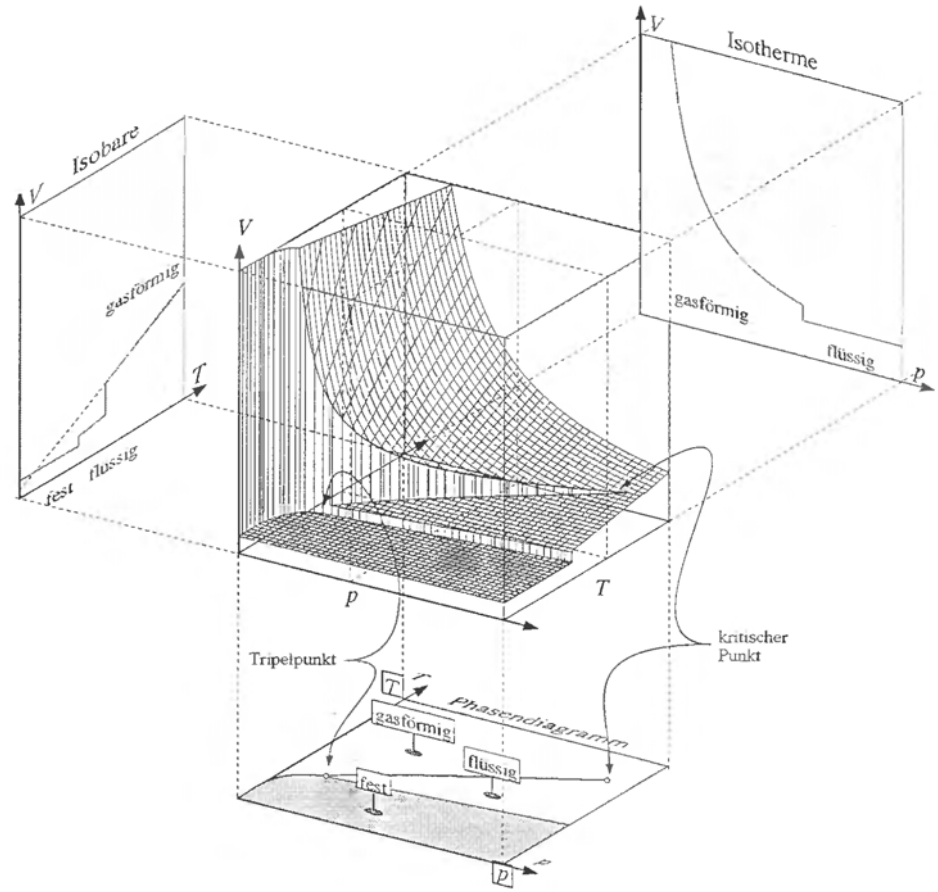


Abb.E12

Bei hohen Drücken nimmt ab einem bestimmten Punkt auf der Dampfdruckkurve die flüssige Phase dasselbe Volumen ein wie die Gasphase. Damit sind auch die Dichten der beiden Phasen gleich. Tatsächlich bildet sich ab diesem Punkt keine Phasengrenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit mehr aus. Der flüssige und der gasförmige Zustand sind von diesem Punkt an nicht mehr unterscheidbar. Deshalb endet die Dampfdruckkurve am kritischen Punkt.

Nach links, aus dem Diagramm herausprojiziert, sieht man eine senkrechte Schnittebene aus diesem Diagramm bei einem bestimmten Druck. Solche Schnitte nennt man Isobaren, das sind die Linien gleichen Drucks. Hier ist das Volumen über der Temperatur aufgetragen. Das Molvolumen in der festen und flüssigen Phase ist jeweils durch ganz schwach mit der Temperatur ansteigende lineare Funktionen gegeben. In der Gasphase ist bei konstantem Druck und konstanter Teilchenzahl das Volumen proportional zur absoluten Temperatur.

Die nach rechts aus dem Diagramm herausprojizierte senkrechte Schnittebene zeigt eine Isotherme, d.h. eine Linie gleicher Temperatur aus dem $V(p, T)$ -Diagramm. Für eine bestimmte Temperatur ist hier das Volumen über dem Druck aufgezeichnet. Wie schon gesagt, nimmt das Volumen bei Festkörpern und Flüssigkeiten mit dem Druck nur ganz unwesentlich ab.

6. Lösungen

Die Linie für das Gasvolumen zeigt hier einen hyperbolischen Verlauf. Bei konstantem Druck und konstanter Teilchenzahl ist das Volumen umgekehrt proportional zum Druck.

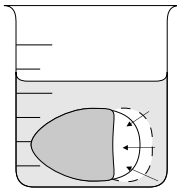
Im folgenden geht es hauptsächlich um chemische Gleichgewichte an denen das Lösungsmittel B selbst beteiligt ist und Veränderungen des Lösungsmittels, die sich daraus ergeben.

Wie wir schon in Kapitel D5 ausgeführt haben, sinkt das chemische Potential eines Lösungsmittels bei verdünnten Lösungen mit abnehmender Konzentration des Lösungsmittels selbst, bzw. mit wachsender Konzentration des gelösten Stoffes A und zwar bei verdünnten Lösungen und Standardtemperatur T° nach Gleichung d.13

$$\mu_B = \mu_B^\circ - R \cdot T^\circ \cdot \hat{V}_B \cdot c_A$$

Die Absenkung des chemischen Potentials des Lösungsmittels spielt immer dann eine wichtige Rolle, wenn das Lösungsmittel der Lösung mit dem reinem Lösungsmittel in einer seiner drei Aggregatzustände ins Gleichgewicht zu kommen versucht. Das Platzen reifer, süßer Kirschen bei Regen, das Verschrumpeln der Haut an Händen und Füßen, wenn man zu lange in der Badewanne sitzt und das Auftauen von Eis, das mit Salz bestreut wurde, gehören zu den Phänomenen, die damit zu tun haben.

Osmose

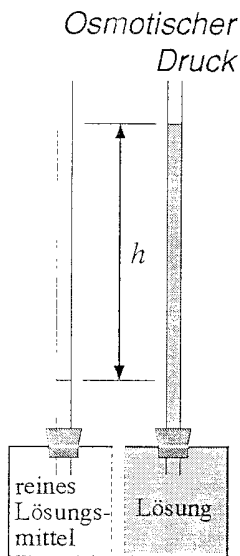


Betrachten wir dazu einige Beispiele:

V Mit halbkonzentrierter Salzsäure wird ein Teil der Kalkschale eines frischen Eies abgelöst, so daß die Eihaut freigelegt ist. Das Ei wird in ein Becherglas mit destilliertem Wasser gelegt.

Die Eihaut stellt eine semipermeable Membran dar, die nur für Wasser aber nicht für die großen Eiweißmoleküle durchlässig ist. Legt man das so präparierte Ei in Wasser, wird Wasser in das Ei hineingezogen, bis die Eihaut nach etwa einem Tag platzt. Ähnliches geschieht mit reifen Kirschen, wenn sie anhaltendem Regen ausgesetzt sind.

Das Lösungsmittel Wasser wandert also aus der reinen Phase (maximale Konzentration) in die Lösung, in der der Anteil des Lösungsmittels kleiner ist. Das Lösungsmittel wandert somit wie zu erwarten von Orten mit hohem chemischem Potential zu Orten mit niedrigem chemischem Potential. In unserem Beispiel führt das dazu, daß sich das Lösungsvolumen immer mehr vergrößert und die Eihaut dehnt. Würde die Eihaut nicht vorzeitig reißen, so würde sich im Inneren des Eies ein immer größerer Druck aufbauen. Dem Antrieb des Wasserstromes durch die Membran in die Lösung hinein erwächst daraus aber ein Gegenantrieb, der das Wasser wieder aus der Lösung hinaus zu drücken versucht. Ab einem bestimmten Druck im Inneren des Eies würden sich die beiden entgegengesetzten Antriebe gerade kompensieren.



In einer Pfeffer'schen Zelle (Abbildung links) kann man diesen osmotischen Druck messen. Hier sind zwei Kammern durch eine für große Moleküle undurchlässige Membran, z.B. eine Schweinsblase, getrennt. Auf jeder dieser Kammern ist ein enges Rohr aufgesteckt, in das hinein sich das Lösungsmittel bzw. Wasser ausdehnen kann. Befindet sich in der rechten Kammer Zuckerlösung und in der linken reines Wasser, so wird dieses nach rechts durch die Membran in die Lösung hineingezogen. Die Folge ist, daß im rechten Glasrohr die Flüssigkeitssäule höher steht als im linken. Das führt nun dazu, daß rechts ein höherer hydrostatischer Druck an der Membran herrscht wie links.

Für das durch die Membran strömende Wasser stellen wir eine Energiebilanz auf. Das chemische Potentialgefälle liefert den Beitrag $\Delta\mu \cdot I_n$, das Druckgefälle an der Membran liefert den Beitrag $\Delta p \cdot I_V$. Drückt man den Volumenstrom durch den Teilchenstrom aus ($I_V = \hat{V} \cdot I_n$), so gilt für den Energiestrom

$$P = (\Delta\mu_B + \Delta p \cdot \hat{V}_B) \cdot I_{n,B}$$

Der Term in der Klammer stellt den Gesamtantrieb für den Teilchenstrom dar. Im chemischen Gleichgewicht verschwindet dieser Antrieb, d.h. wenn

$$\Delta p = - \frac{\Delta\mu_B}{\hat{V}_B}$$

Mit $\Delta\mu = \mu_{\text{rechts}} - \mu_{\text{links}} = -R \cdot T \cdot \hat{V}_B \cdot c_A$ folgt

$$\Delta p = R \cdot T \cdot c_A$$

Der osmotische Druck gehorcht damit dem Gesetz für ideale Gase. Die gelöste Komponente A verhält sich innerhalb der Lösung wie ein Gas, das einen Druck auf die Lösungsmittelgrenzen ausübt.

Setzt man für den hydrostatischen Druckunterschied $p = \rho \cdot g \cdot h$ ein, so folgt für den Höhenunterschied in den Steigrohren

$$h = \frac{R \cdot T}{\rho \cdot g} \cdot c_A$$

Gefrierpunkt und Siedepunkt von Lösungen

Zunächst wenden wir uns verdünnten Lösungen zu, bei denen der gelöste Stoff einen im Vergleich zum Lösungsmittel eine sehr hohe Siedetemperatur hat. Als konkretes Beispiel nehmen wir wäßrige Lösungen z.B. von Salzen, Zucker oder ähnlichen Substanzen. Jeder von uns weiß, daß man im Winter Salz streut um das Zufrieren der Straßen zu vermeiden. Warum funktioniert das?

Wie sich das Lösen eines Stoffes auf den Gefrier- und Siedepunkt auswirkt sieht man sehr schnell, wenn man das chemische Potential von reinem Wasser, von Wasser als Lösungsmittel, von Eis und Wasserdampf über der Temperatur aufträgt, wie in Abb.E13 dargestellt. Dabei wurde berücksichtigt, daß bei einer Lösung das chemische Potential des Lösungsmittels B in Abhängigkeit von der Temperatur

$$\mu_B = \mu_B^\circ - (T - T^\circ) \cdot S_B^\circ - R \cdot T \cdot \hat{V}_B \cdot c_A$$

um $R \cdot T \cdot \hat{V}_B \cdot c_A$ tiefer liegt als beim reinen Lösungsmittel. Durch Absenken des Potentials der flüssigen Phase wandern die Schnittpunkte mit den Potentialen für die feste und gasförmige Phase nach außen. Der Siedepunkt wird erhöht und der Gefrierpunkt gesenkt, d.h. der Temperaturbereich, in dem das Lösungsmittel existieren kann, wird vergrößert.

In Eiswasser, in dem sich Eisstücke befinden, ist das chemische Potential von Eis und Wasser gleich. Gibt man Kochsalz in dieses Gemisch, so sinkt das chemische Potential von flüssigem Wasser und das Eis beginnt zu schmelzen. Bei diesem Übergang vom Eis in die Lösung folgt das Wasser dem chemischen Potentialgefälle. Zum Schmelzen einer Substanz ist jedoch

Entropie nötig, die dem Gemisch entzogen wird. Die Lösung kühlt sich dabei ab. Dieser Vorgang geht so lange, bis sich die chemischen Potentiale des Wassers (der Lösung) und des Eises durch die Temperaturabnahme wieder angeglichen haben.

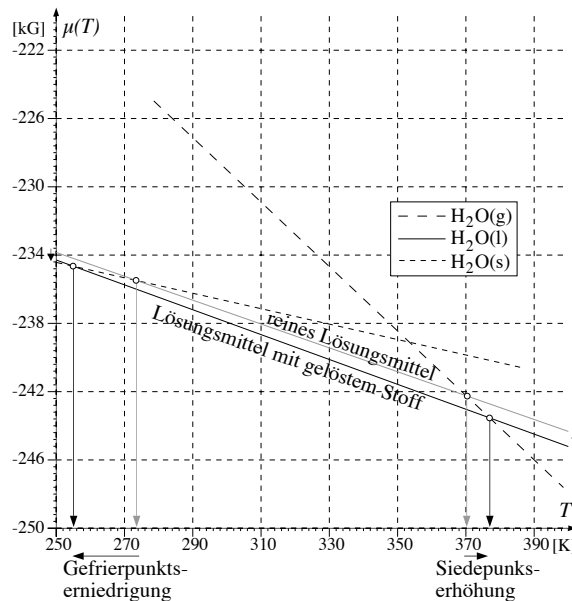


Abb.E13

Die Abnahme der Schmelztemperatur und die Zunahme der Siedetemperatur ist proportional zur Konzentration des gelösten Stoffes und zwar unabhängig von der Art des Stoffes. Im Folgenden wird dieser Zusammenhang hergeleitet.

Zunächst bringen wir Gleichung e.5 zur Berechnung der Siedetemperatur T_b des *reinen* Lösungsmittels in folgende Form

$$(T_{b,\text{rein}} - T^\circ) \cdot \Delta S^\circ_{\text{verd}} = \Delta \mu^\circ_{\text{verd}}$$

Bei einer Lösung ist $\Delta \mu_{\text{verd}} = \mu^\circ_{A(g)} - (\mu^\circ_{A(l)} - R \cdot T \cdot \hat{V}_B \cdot c_A) = \Delta \mu^\circ_{\text{verd}} + R \cdot T \cdot \hat{V}_B \cdot c_A$, so daß zur Berechnung der Siedetemperatur der Lösung $T_{b,\text{Lsg}}$ ein ganz ähnlicher Term geschrieben werden kann:

$$(T_{b,\text{Lsg}} - T^\circ) \cdot \Delta S^\circ_{\text{verd}} = \Delta \mu^\circ_{\text{verd}} + R \cdot T_b \cdot \hat{V}_B \cdot c_A$$

Subtrahiert man den ersten vom zweiten Term, so ergibt sich:

$$(T_{b,\text{Lsg}} - T_{b,\text{rein}}) \cdot \Delta S^\circ_{\text{verd}} = R \cdot T_b \cdot \hat{V}_B \cdot c_A$$

$$\begin{aligned} \Delta T_b &= \frac{R \cdot T_b \cdot \hat{V}_B}{\Delta S^\circ_{\text{verd}}} \cdot c_A \\ &= 0,47 \text{ K} \cdot \text{l/mol} \cdot c_A \end{aligned}$$

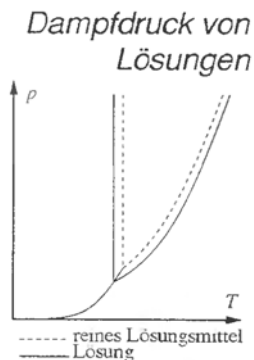
Für die Erniedrigung der Schmelztemperatur erhält man einen entsprechenden Ausdruck

$$\begin{aligned} \Delta T_m &= -\frac{R \cdot T_m \cdot \hat{V}_B}{\Delta S^\circ_{\text{schm}}} \cdot c_A \\ &= -1,63 \text{ K} \cdot \text{l/mol} \cdot c_A \end{aligned}$$

Die Temperaturabhängigkeit des Molvolumens sowie der Entropie wurden hier nicht berücksichtigt. Außerdem gilt unsere Herleitung nur für sehr verdünnte Lösungen. In der Literatur findet man statt der hier *berechneten* Werte von 0,47 und 1,63 die *experimentell* bestimmten Werte 0,51 und 1,85.

Die Molmasse einer Substanz bestimmt man häufig, indem man eine abgewogene Menge der Substanz verdampfen läßt und über das entstehende

Gasvolumen auf die Teilchenzahl schließt $n = \frac{RT}{pV}$. Manche Stoffe wie, z.B. Zucker, lassen sich aber nicht unzersetzt verdampfen. Eine gasähnliche Verteilung eines solchen Stoffes kann man dennoch erreichen und zwar durch Auflösen des Stoffes in einem Lösungsmittel. Löst man z.B. eine abgewogene Menge Zucker in Wasser und bestimmt die Abnahme der Schmelztemperatur oder die Zunahme der Siedetemperatur, so läßt sich daraus die Konzentration des Zuckers und damit die Zahl gelöster Teilchen ermitteln. Zusammen mit der Masse des Zuckers ergibt sich dadurch eine Möglichkeit seine Molmasse $M = \frac{m}{n}$ zu bestimmen.



Die Absenkung des chemischen Potentials findet natürlich nicht nur bei Normaldruck statt, sondern bei allen Druckwerten gleichermaßen. Betrachten wir dazu noch einmal die Abbildungen E9 und E10 und stellen uns vor, daß die Ebene, die die flüssige Phase repräsentiert, abgesenkt wird. Die Auswirkungen auf das Phasendiagramm sind in der Abbildung links dargestellt (nicht maßstäbliche Prinzipdarstellung). Wie man sieht, nimmt der Dampfdruck bei vorgegebener Temperatur gegenüber dem reinen Lösungsmittel ab.

V Die beiden Reagenzgläser in Abb. E14 sind mit Ether gefüllt. Beide Dreiwegehähne werden zunächst so gestellt, daß Innen- und Außendruck gleich sind. Nachdem die Hähne in die angegebene Stellung gedreht wurden, wird links Ölsäure zugetropft.

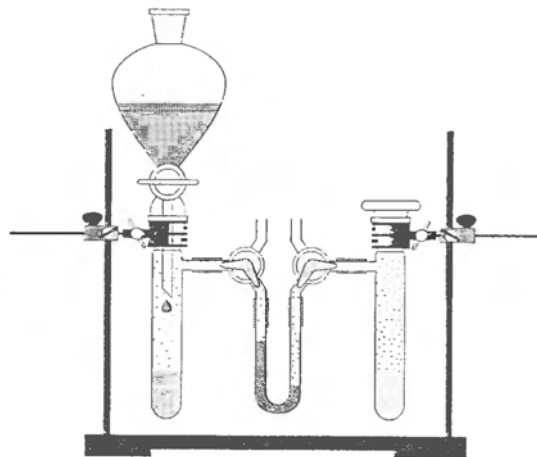


Abb. E14

Durch Zugabe von Ölsäure zum Ether nimmt das chemische Potential des Ethers auf dieser Seite ab. Dem entstandenen chemischen Potentialgefälle folgend kondensiert der Dampf teilweise. Der Dampfdruck der Lösung sinkt und wird jetzt kleiner als der des reinen Ethers, was man am Manometer kurz danach sehen kann.

V Wir öffnen die beiden Hähne wieder, und zwar so, daß der Dampf auf beiden Seiten in die Atmosphäre entweichen kann, und warten einige Tage.

Wir beobachten, daß der reine Ether sich sehr rasch verflüchtigt, während die Etherlösung noch lange zurückbleibt.

Um den Dampfdruck wieder auf den des reinen Ethers zu bringen, müßte man die Lösung erwärmen, denn die Siedetemperatur der Lösung ist ja nun höher als die des reinen Ethers.

Lösungen
flüchtiger
Flüssigkeiten

In diesem Abschnitt beschäftigen wir uns mit Lösungen, die aus leicht flüchtigen Flüssigkeiten zusammengesetzt sind, wie z.B. Aceton und Ethanol oder Pentan und Octan. Solche Gemische treten in der Chemie sehr häufig auf, entweder weil sie in der Natur so vorliegen wie z.B. Erdöl, oder weil sie bei chemischen Reaktionen entstehen. Da der Chemiker häufig an den reinen Stoffen interessiert ist, ist vor allem das Verfahren zur Trennung solcher Gemische wichtig. Wie Sie sicher schon erahnen geht es um die Destillation. Dabei nutzt man die unterschiedlichen Siedetemperaturen der Komponenten zur Trennung eines Stoffgemisches aus. Wie sich die Gemischzusammensetzung in der Lösung und in der Gasphase bei einem Zweikomponentensystem bei der Destillation ändert, wird im folgenden Abschnitt hergeleitet.

Siedediagramme

Wir benutzen wie bisher auch bei den Ableitungen die Näherung für ideale Lösungen und ideale Gase. Zunächst müssen wir klären, wie der Dampfdruck einer Komponente von der Gemischzusammensetzung abhängt. Dieser Zusammenhang ergibt sich im Gleichgewicht aus der Gleichheit der chemischen Potentiale der flüssigen und gasförmigen Phase des Stoffes A. Für die flüssige Phase benutzen wir Gleichung d.12 unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Potentiale:

$$\mu_{A(l)}(T) + r \cdot T \cdot \lg(x_A) = \mu_{A(g)}(T) + r \cdot T \cdot \lg\{A_{Lsg}\}$$

$$\frac{\{A_{Lsg}\}}{x_A} = 10^{-\frac{\Delta\mu_{verd}(T)}{r \cdot T}}$$

Die rechte Seite der Gleichung entspricht nach Gleichung e.8a dem Dampfdruck des reinen Stoffes. Damit ist der Dampfdruck des Stoffes A in der Lösung proportional zu seinem molaren Anteil in der Lösung

$$p_{A, Lsg}(T) = x_A \cdot p_{A, rein}(T)$$

Bei einer Destillation wird der Gesamtdruck in der Regel experimentell vorgegeben. In vielen Fällen destilliert man bei Atmosphärendruck, also bei etwa 1bar. Da sich der Gesamtdruck additiv aus den Partialdrücken zusammensetzt, folgt

$$x_A \cdot p_{A, rein}(T) + x_B \cdot p_{B, rein}(T) = p_{ges}$$

$$\text{mit } x_A + x_B = 1 \Rightarrow$$

$$x_A \cdot p_{A, rein}(T) + (1 - x_A) \cdot p_{B, rein}(T) = p_{ges}$$

Die Temperatur T ist jetzt die Siedetemperatur der *gesamten* Lösung. Eigentlich hätte man gerne einen Term, der die Siedetemperatur in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung angibt. Aber die erhaltene Gleichung läßt sich nicht nach der Temperatur auflösen, da der Dampfdruck der reinen Komponenten mit den Exponentialfunktionen der Gleichung e.8b berechnet wird

$$p_{A, rein}(T) = p^\circ \cdot 10^{\frac{(T - T_{b, A}) \Delta S^\circ_{A, verd}}{r \cdot T}} \quad \text{und} \quad p_{B, rein}(T) = p^\circ \cdot 10^{\frac{(T - T_{b, B}) \Delta S^\circ_{B, verd}}{r \cdot T}}$$

Wir lösen daher die Gleichung nach x_A auf, d.h. wir geben die Gemischzusammensetzung in Abhängigkeit von der Siedetemperatur an und erhalten

$$x_A(T) = \frac{p_{ges} - p_{B, rein}(T)}{p_{A, rein}(T) - p_{B, rein}(T)}$$

Die Siedetemperatur T des Gemisches liegt dabei zwischen den Siedetemperaturen der Reinstoffe $T_{b, A}$ und $T_{b, B}$. Mit x_A haben wir den molaren Anteil der Komponente A in der *Lösung*. Interessant ist nun wie groß bei dieser Temperatur der Anteil der Komponente A in der *Gasphase* ist. Dieser Anteil $x_{A, g}$ ergibt sich aus dem Partialdruck der Komponente A

$$x_{A, Gas}(T) = \frac{p_{A, Lsg}(T)}{p_{ges}}$$

Die Berechnung kann man z.B. mit einem Tabellenkalkulationsprogramm ausführen. In der ersten Spalte werden die Temperaturen vorgegeben und in der 2. und 3. Spalte der Gasdruck der beiden reinen Komponenten bestimmt. Daraus berechnet man in der 4. und 5. Spalte die molaren Anteile in der Lösung und der Gasphase und erstellt folgendes

Diagramm.

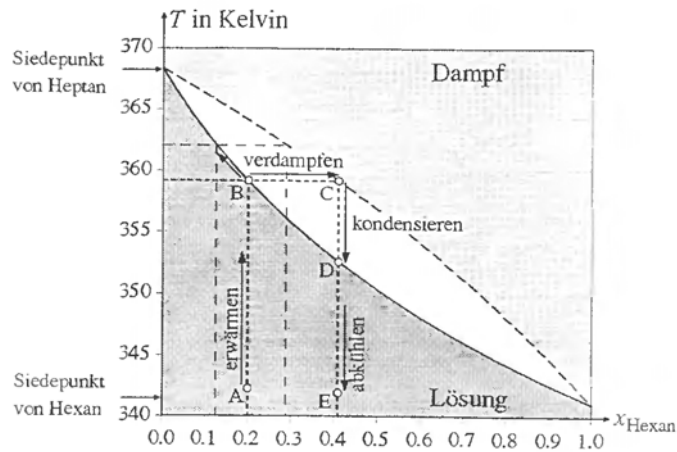


Abb.E15

Destillation

In Abb.E15 ist das aus den Tabellenwerten der chemischen Potentiale und Entropien *berechnete* Siedediagramm für ein Gemisch aus Hexan und Heptan abgebildet. Mit diesen Werten erhält man für die Siedetemperaturen der beiden Komponenten (in Klammern die experimentell ermittelten Werte) :
Hexan 340K (341,9K) ; Heptan 368,4K (371,6K)

Auch wenn die Zahlenwerte in diesem willkürlich gewählten Beispiel nicht ganz exakt sind, so zeigt dieses Diagramm doch wesentliche charakteristische Eigenschaften eines solchen Zweikomponentensystems. Erwärmt man z.B. eine Lösung, die einen molaren Hexananteil von ca. 20% hat (A), so siedet diese bei einer Temperatur von etwa 359K (B). Der Dampf hat dabei mit ca. 41% einen deutlich höheren Anteil an der leichter flüchtigen Komponente Hexan (C). Kondensiert man diesen Dampf (D) und kühlt das Destillat ab (E), so erhält man eine Lösung mit 41% Hexan und 59% Heptan. Eine derartige einfache Destillation würde also bei weitem kein reines Hexan liefern. Zudem verarmt bei fortgesetzter Destillation die Ausgangslösung immer mehr an der leichter flüchtigen Komponente, da sich die niedriger siedende Komponente ja im Destillat anreichert. Im Diagramm bewegt sich der Punkt B auf der durchgezogenen Linie nach links oben. Die Siedetemperatur steigt, wodurch im Dampf der Anteil der schwerer flüchtigen Komponente zunimmt und dadurch den Trenneffekt noch weiter verschlechtert.

Fraktionierte Destillation

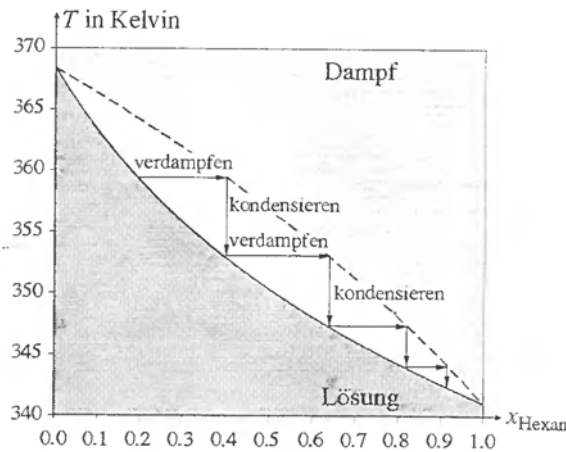


Abb.E16

Um den Trenneffekt bei der Destillation zu verbessern, muß man das Destillat nochmals destillieren. Dabei käme man in unserem Beispiel schon zu einem Hexananteil von ca.65% im zweiten Destillat. Bei fortgesetzter Destillation des vorangegangenen Destillats gelangt man schließlich zu fast reinem Hexan. In Abb.E16 ist dargestellt, wie man sich bei den ersten vier Destillationsabfolgen durch das Siedediagramm bewegt. Wie solch eine Destillation realisiert werden kann zeigen die beiden Abbildungen E17. Diese Art der Destillation nennt man Rektifikation oder fraktionierte Destillation.

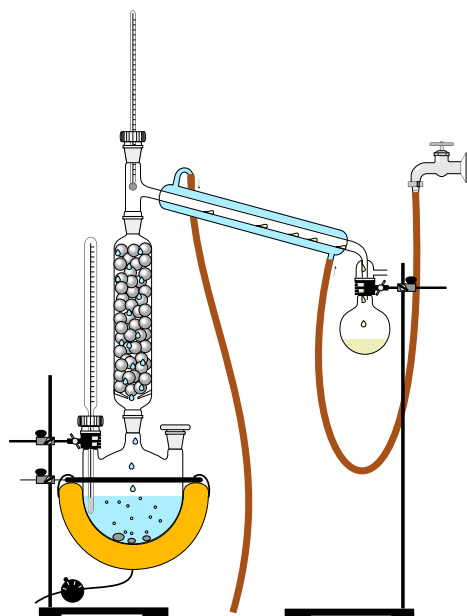


Abb.E17a

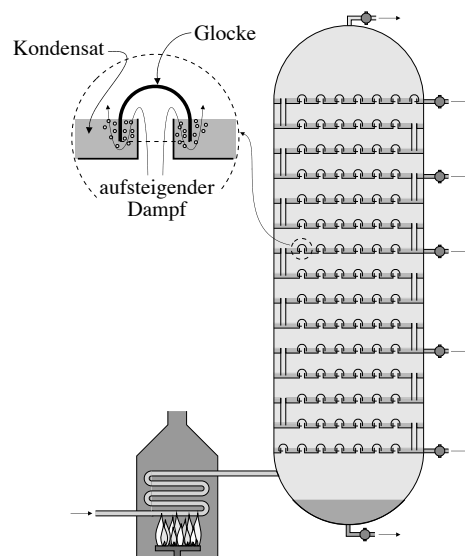


Abb.E17b

Im Labor benutzt man für die fraktionierte Destillation zwischen dem Destillierkolben und dem Kühler eine Kolonne, das ist z.B. ein Glasrohr gefüllt mit Glasringen oder Glaskugeln wie in Abb.E17a. Die Glaskugeln in der Kolonne dienen dabei als Wärmetauscher an denen die Kondensation des Dampfes und das Wieder-Verdampfen des Kondensats stattfindet. Von unten steigt der heiße Dampf in die Kolonne auf. Durch Entropieabgabe an die Umgebung stellt sich kurz nach Beginn der Destillation in der Kolonne ein stabiles Temperaturgefälle ein. Unten ist die Temperatur am höchsten, das ist die Siedetemperatur der zu destillierenden Lösung, und oben ist die Temperatur am niedrigsten, nämlich die Siedetemperatur der leichter flüchtigen Komponente. Beim Aufsteigen des Dampfes findet nun an jeder Kugel eine Destillation statt, wobei das mit der niedriger siedenden Komponente angereicherte Kondensat immer wieder nach unten zurückläuft. Dort trifft das Kondensat auf eine wärmere Kugel, wobei wieder ein Destillationsvorgang einsetzt, bei dem mit der leichter flüchtigen Komponente angereicherter Dampf entsteht, der weiter nach oben steigt, u.s.w. . Durch diese fortwährende Destillation beim Aufsteigen des Dampfes bei immer weiter abnehmenden Temperaturen, erhält man am oberen Ende der Kolonne den Dampf der reinen, flüchtigeren Komponente. Solange dies der Fall ist, zeigt das Thermometer oben die konstante Siedetemperatur dieser Komponente. Sobald sich die Temperatur oben erhöht, wird die Destillation abgebrochen.

In Abb.E17b ist eine technische Anlage dargestellt, wie man sie z.B. für die fraktionierte Destillation von Rohöl verwendet. Das Rohöl wird in einem Ofen erhitzt und verdampft. Das Funktionsprinzip des Fraktionierturms ist

ganz ähnlich wie das einer Kolonne. An Stelle einer Füllung mit Glaskugeln ist der Fraktionierturm durch sogenannte Glockenböden in Stockwerke eingeteilt. Glocken nennt man die mit einem Dom überwölbten Durchlässe in den Böden, von denen einer vergrößert herausgezeichnet ist. Von unten nach oben nimmt die Temperatur auf den verschiedenen Glockenböden ab. Jeder dieser Glöckenböden ist überschwemmt mit Kondensat, so daß der aufsteigende Dampf auf jeder Etage das dort befindliche Kondensat durchperlen muß, wobei die schwerer flüchtigen Anteile zum Teil auskondensieren. Jede Etage ist mit der darunterliegenden durch Überlaufrohre verbunden, so daß ein ständiger Rückfluß des Kondensats und daran anschließend eine erneute Destillation stattfindet. Beim Fraktionierturm der Erdöldestillation sammeln sich so auf den unteren Etagen die schwerer flüchtigen Komponenten, auf den oberen Etagen die leichter flüchtigen Komponenten, ganz oben die Gase und ganz unten der bei Atmosphärendruck nicht verdampfbare Rest an. Einige der Etagen sind mit Abflußventilen versehen, an denen man die verschiedenen Fraktionen entnimmt.

Azeotrope Gemische

Azeotrope Gemische bilden sich immer dann, wenn die Wechselwirkungen der Mischungsbestandteile in der Lösung so erheblich werden, daß man nicht mehr mit der Näherung idealen Lösung rechnen kann. Von diesen realen Mischungen seien hier zwei Typen mit ihren Siedediagrammen vorgestellt.

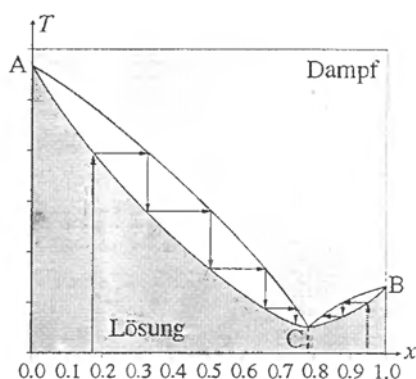


Abb.E18a

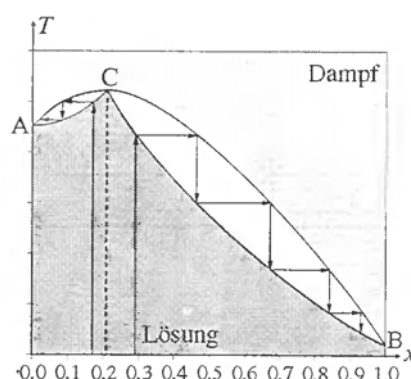


Abb.E18b

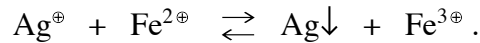
Das linke Diagramm Abb.E18a beschreibt ein Gemisch mit einem Siedepunktminimum (C) bei einem Anteil von ca. 78% an der leichter flüchtigen Komponente B. Führt man eine fraktionierte Destillation durch mit einer Lösung deren Anteil x größere bzw. kleinere Werten hat, so erhält man als Destillat das azeotrope Gemisch C. Ein Beispiel dafür ist das Gemisch Wasser/Ethanol. Durch Destillation erhält man immer nur 95,6%igen Alkohol. Will man reinen Alkohol erhalten, so gibt man dem 95,6%igen Alkohol etwas Benzol zu. Bei einer Destillation destilliert zunächst ein azeotropes Gemisch aus Benzol, Alkohol und Wasser über.

Das rechte Diagramm Abb.18b hat ein Siedepunktmaximum (C) bei 21% der leichter flüchtiger Komponente B. Fraktioniert man eine Lösung dieser Art mit größeren bzw. kleineren Anteilen x , so erhält man als Destillat die reine Komponente B bzw. A. Bei fortschreitender Destillation steigt die Siedetemperatur bis zur Maximaltemperatur im Punkt C, d.h. die zurückbleibende Lösung ist nicht rein, sondern hat die Zusammensetzung des azeotropen Gemisches C. Ein Beispiel dafür ist das Gemisch Chloroform/Aceton.

7. Das Massenwirkungsgesetz

Wenden wir uns nun den eigentlichen chemischen Reaktionen zu.

Wir analysieren die Einstellung eines chemischen Gleichgewichts exemplarisch am Beispiel der Reaktion



V1 Gibt man zu 50ml 0,1M Silbernitratlösung dieselbe Menge 0,1M Eisen(II)-sulfatlösung, so fällt schwarzes, feinverteiltes Silber aus. Man filtriert das Silber ab und wäscht es im Filter gut mit Wasser aus. Das Filtrat wird in drei Teile geteilt.

- Einen Teil versetzt man mit etwas Kochsalzlösung.
- Zum zweiten Teil gibt man etwas Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung.
- Den letzten Teil versetzt man mit Kaliumrhodanid-Lösung.

Der nach Zugabe von NaCl zum Filtrat ausfallende weiße, sich am Licht dunkel färbende Niederschlag von Silberchlorid zeigt, daß noch Silberionen in der Lösung vorhanden sind. Die tiefdunkelblaue Färbung (bzw. Niederschlag) nach Zugabe von Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung zeigt die Anwesenheit von $\text{Fe}^{2\oplus}$ im Filtrat. $\text{Fe}^{3\oplus}$ -Ionen im Filtrat ergeben mit Rhodanid-Ionen die beobachtete tiefe Rotfärbung.

Nach Einstellung des Gleichgewichts sind *alle* in der Reaktionsgleichung stehenden Stoffe im Reaktionsgemisch enthalten, obwohl die Reaktanden im richtigen stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht wurden, verläuft die Reaktion nicht vollständig.

V2 Wir geben nun den Filter mit dem Silber in Eisen(III)-nitratlösung, und weisen nach einiger Zeit Ag^{\oplus} -ionen und $\text{Fe}^{2\oplus}$ -ionen im Reaktionsgemisch nach.

Die Reaktion läuft jetzt in der umgekehrten Richtung. Offensichtlich strebt die Reaktion von beiden Seiten ihrem Gleichgewichtszustand zu.

Da es sich bei dieser Reaktion um eine Redoxreaktion handelt, bietet es sich an, den Antrieb der Reaktion mit einer galvanischen Zelle während des Reaktionsablaufs zu verfolgen. Die Versuchsanordnung ist in Abb.E14 a und b dargestellt.

V3 Versuch nach Abb.E19a aufbauen und die linke Halbzelle mit 100ml 0,1M FeCl_2 -Lösung und die rechte mit 100ml 0,1M AgNO_3 -Lösung füllen.

In der linken Halbzelle reagieren die $\text{Fe}^{2\oplus}$ -Ionen zu $\text{Fe}^{3\oplus}$ -Ionen unter Elektronenabgabe an die Platinelektrode. In der rechten Halbzelle scheiden sich Ag^{\oplus} -Ionen an der Silberelektrode unter Aufnahme von Elektronen ab.

V4 In Abb.E19b ist die linke Halbzelle mit 100ml 0,1M FeCl_3 -Lösung und die rechte mit 100ml reinem Wasser gefüllt.

Hier verlaufen alle Reaktionen gerade umgekehrt, was an der Polarität der Elektroden zu erkennen ist.

Läßt man den Strom in beiden Experimenten einige Zeit fließen, so beobachtet man in beiden Fällen eine Abnahme der elektrischen Spannung, also eine Abnahme des Antriebs. Ist die Spannung Null, so findet man in beiden Experimenten dieselben Zusammensetzungen der Lösungen in den entsprechenden Halbzellen.

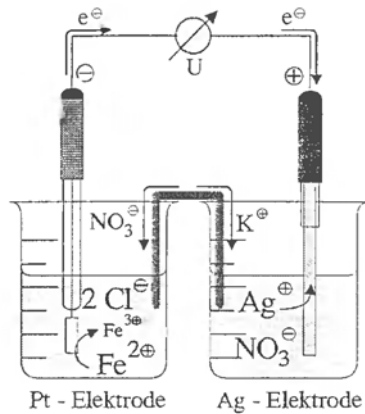


Abb.E19a

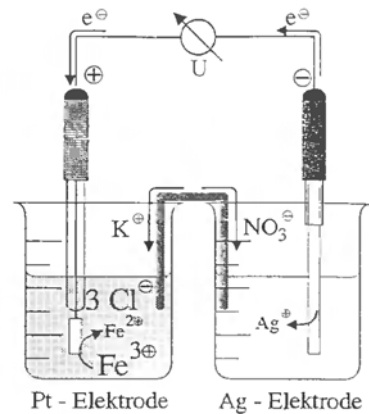


Abb.E19b

Die Richtung der Reaktion wird festgelegt durch die Richtung des chemischen Potentialgefälles. Legt man die Eingangs aufgestellte Reaktionsgleichung zugrunde, ergeben sich folgende Beziehungen für den Umwandlungstrieb der Edukte:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Ed.}} &= \mu_{\text{Ag}^\oplus} + \mu_{\text{Fe}^{2\oplus}} \\ &= \mu^\circ_{\text{Ag}^\oplus} + \mu_d \cdot \lg [\text{Ag}^\oplus] + \mu^\circ_{\text{Fe}^{2\oplus}} + \mu_d \cdot \lg [\text{Fe}^{2\oplus}] \\ &= \mu^\circ_{\text{Ag}^\oplus} + \mu^\circ_{\text{Fe}^{2\oplus}} + \mu_d \cdot \lg [\text{Ag}^\oplus] \cdot [\text{Fe}^{2\oplus}] \end{aligned}$$

Und für die Produkte:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{Prod.}} &= \mu_{\text{Ag}} + \mu_{\text{Fe}^{3\oplus}} \\ &= \mu^\circ_{\text{Ag}} + \mu^\circ_{\text{Fe}^{3\oplus}} + \mu_d \cdot \lg [\text{Fe}^{3\oplus}] \end{aligned}$$

Ist $\mu_{\text{Ed.}} > \mu_{\text{Prod.}}$, läuft die Reaktion von links nach rechts, ansonsten von rechts nach links. Die Konzentrationen der Stoffe entscheiden über die Richtung der Reaktion.

Für das Potentialgefälle der Reaktion erhalten wir:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_R &= \mu_{\text{Prod.}} - \mu_{\text{Ed.}} \\ &= (\mu^\circ_{\text{Ag}} + \mu^\circ_{\text{Fe}^{3\oplus}}) - (\mu^\circ_{\text{Ag}^\oplus} + \mu^\circ_{\text{Fe}^{2\oplus}}) + \mu_d \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3\oplus}]}{[\text{Ag}^\oplus] \cdot [\text{Fe}^{2\oplus}]} \\ &= \Delta\mu^\circ_R + \mu_d \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3\oplus}]}{[\text{Ag}^\oplus] \cdot [\text{Fe}^{2\oplus}]} \quad (e.9) \end{aligned}$$

Den Fortgang der Reaktion beschreiben wir mit dem Umsatzgrad α , der angibt, welcher Anteil der Edukte Ag^\oplus bzw. $\text{Fe}^{2\oplus}$ sich schon umgesetzt hat. Ist die Ausgangskonzentration von Ag^\oplus bzw. $\text{Fe}^{2\oplus}$ in der Lösung c_0 , so ergeben sich die Konzentrationen gemäß der Reaktionsgleichung zu:

	Ag^\oplus	+	$\text{Fe}^{2\oplus}$	\rightleftharpoons	$\text{Ag}\downarrow$	+	$\text{Fe}^{3\oplus}$
zu Beginn der Reaktion	c_0		c_0				0
im Verlauf der Reaktion	$c_0 \cdot (1 - \alpha)$		$c_0 \cdot (1 - \alpha)$				$c_0 \cdot \alpha$

In Abhängigkeit vom Umsatzgrad α erhält man dann

$$\frac{[\text{Fe}^{3\oplus}]}{[\text{Ag}^\oplus] \cdot [\text{Fe}^{2\oplus}]} = \frac{[c_0 \cdot \alpha]}{[c_0 \cdot (1 - \alpha)] \cdot [c_0 \cdot (1 - \alpha)]} = \frac{\alpha}{[c_0] \cdot (1 - \alpha)^2}$$

Damit läßt sich $\Delta\mu$ in Abhängigkeit vom Umsatzgrad schreiben:

$$\Delta\mu(\alpha) = \Delta\mu^{\circ}_R + \mu_d \cdot \lg \frac{\alpha}{[c_0] \cdot (1-\alpha)^2} \quad (e.10)$$

Mit $\mu^{\circ}_{\text{Ag}^{\oplus}} = +77 \text{ kG}$, $\mu^{\circ}_{\text{Fe}^{2\oplus}} = -79 \text{ kG}$, $\mu^{\circ}_{\text{Fe}^{3\oplus}} = -5 \text{ kG}$ und $\mu^{\circ}_{\text{Ag}} = 0 \text{ kG}$ erhält man $\Delta\mu^{\circ}_R = -3 \text{ kG}$. Der Funktionsverlauf von Gleichung e.10 ist in Abb.E20a für $c_0 = 1 \text{ mol/l}$ und Abb.E20b für $c_0 = 0,1 \text{ mol/l}$ dargestellt (durchgezogene Linie).

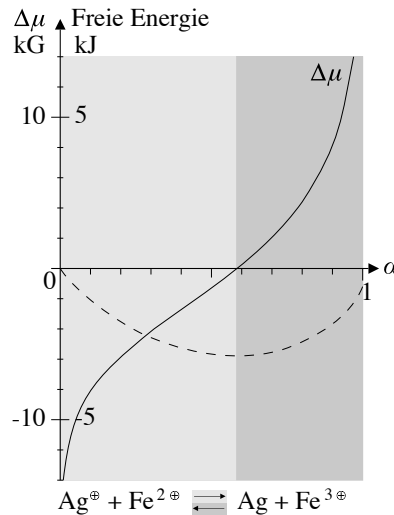


Abb.E20a

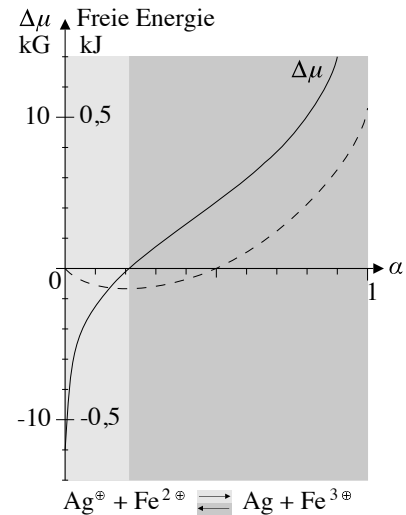


Abb.E20b

Im hellgrau unterlegten Bereich ist $\Delta\mu$ negativ; die Reaktion folgt diesem Potentialgefälle und läuft von links nach rechts. Im dunkelgrau unterlegten Bereich ist $\Delta\mu$ positiv, d.h. die Reaktion müßte gegen ein ansteigendes chemisches Potential verlaufen, was sie von sich aus nicht tut. Für diese Werte von α verläuft die Reaktion in der umgekehrten Richtung also von rechts nach links.

Obwohl unser Beispiel willkürlich gewählt wurde, ist der Funktionsverlauf von $\Delta\mu(\alpha)$ sehr typisch für Reaktionen, bei denen auf *beiden* Seiten der Reaktionsgleichung gelöste oder gasförmige Stoffe auftreten. Geht z.B. α gegen Null, haben sich also kaum Produkte gebildet, so sinkt das chemische Potential der Produkte beliebig tief und sorgt so für eine Reaktion nach rechts. Nähert sich α dem Wert 1, gibt es also kaum Edukte, so sinkt deren chemisches Potential beliebig tief. In diesem Fall strebt $\Delta\mu$ gegen beliebig hohe Werte und treibt die Reaktion nach links.

Energiebilanz

Außerdem ist in Abb.E20 die chemische Energie der galvanischen Zellen eingezeichnet (gestrichelte Linie), man nennt sie freie Energie (bzw. freie Enthalpie). Da wir die chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt haben, nimmt die chemische Energie der Zelle ab. Integriert man den Antrieb $\Delta\mu$ über die umgesetzte Stoffmenge, so erhält man die von der galvanischen Zelle abgegebene Energie. Für die chemische Energie der Zelle selbst berechnen wir somit das Integral $\int \Delta\mu_R dN$.

Die umgesetzte Stoffmenge ergibt sich aus dem Lösungsvolumen V , der Konzentration c_0 und dem Umsatzgrad α zu $N = V \cdot c_0 \cdot \alpha$ bzw. $dN = V \cdot c_0 \cdot d\alpha$. Für die Abb.E20 wurde ein Lösungsvolumen von einem Liter angenommen, so daß zur Berechnung der freien Energie das Integral $c_0 \cdot 1l \cdot \int_0^\alpha \Delta\mu(\alpha) d\alpha$ berechnet werden muß.

Die freie Energie durchläuft ein Minimum an der Stelle, für die $\Delta\mu(\alpha) = 0$ wird. Nähert man sich also von rechts bzw. von links diesem Punkt, so nimmt die Energie des Systems ab, d.h. Energie wird freigesetzt.

Gleichgewichtskonstante

Verschwindet der Antrieb der Reaktion, d.h. bei $\Delta\mu = 0$, ist die Reaktion im chemischen Gleichgewicht. Aus e.9 folgt dann:

$$-\Delta\mu^\circ_R = \mu_d \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3\oplus}]}{[\text{Ag}^\oplus] \cdot [\text{Fe}^{2\oplus}]}$$

Da die linke Seite dieser Gleichung eine Konstante ist, muß auch das Argument des Logarithmus konstant sein. Also gilt:

$$\frac{[\text{Fe}^{3\oplus}]}{[\text{Fe}^{2\oplus}] \cdot [\text{Ag}^\oplus]} = K \quad (e.11)$$

$$K = 10^{-\frac{\Delta\mu^\circ_R}{\mu_d}} \quad (e.12)$$

Die Konstante K nennt man die **Gleichgewichtskonstante** der Reaktion. Ihr Wert ergibt sich aus den μ° -Werten aller Reaktionspartner, und ist spezifisch für die betrachtete Reaktion. Gleichung e.11 nennt man das **Massenwirkungsgesetz (MWG)*** der Reaktion.

In unserem Beispiel erhält man für die Gleichgewichtskonstante den Wert $K = 3,36$ †. Mit diesem Wert wollen wir den Umsatzgrad α im chemischen Gleichgewicht für $c_0 = 0,1 \text{ mol/l}$ bestimmen. Mit e.11 erhalten wir:

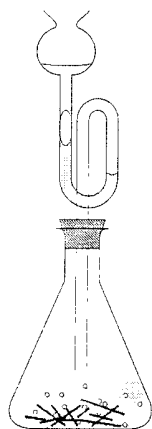
$$\frac{\alpha}{0,1 \cdot (1 - \alpha)^2} = 3,36$$

Dies führt auf die quadratische Gleichung

$$\alpha^2 - 4,976\alpha + 1 = 0$$

Die Lösung dieser quadratischen Gleichung im Bereich von 0 (keine Umsetzung) bis 1 (vollständige Umsetzung) ist $\alpha = 0,21$. Das bedeutet, daß 21% der Ag^\oplus - und $\text{Fe}^{2\oplus}$ -Ionen reagiert haben. Vergleichen Sie dies mit Abb.E15b.

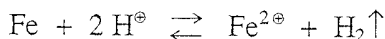
Gleichgewicht mit gelösten und gasförmigen Stoffen



Wenden wir uns einem Beispiel zu, bei dem gelöste, feste und gasförmige Stoffe eine Rolle spielen.

V5 Eisenfeilspäne werden zunächst mit konzentrierter Salzsäure behandelt, und danach mit Wasser gründlich gewaschen. Diese gibt man in einen 100ml Erlenmeyerkolben der mit ca. 30ml 1M Salzsäure gefüllt ist. Der Kolben wird sofort mit Stopfen und einem Gähröhrchen verschlossen, das bis kurz über die Lösungsoberfläche hineinragt. Dadurch wird im Kolben nach einiger Zeit die Restluft durch den entstehenden Wasserstoff verdrängt. Versuchsanordnung immer wieder schütteln, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Das Gleichgewicht wird erst nach mehreren Tagen erreicht!

Folgende Reaktion läuft nun ab:



Für die Umwandlungstriebkräfte gilt im Gleichgewicht:

$$\mu^\circ_{\text{Fe}} + 2 \cdot (\mu^\circ_{\text{H}^\oplus} + \mu_d \cdot \lg [\text{H}^\oplus]) = \mu^\circ_{\text{Fe}^{2\oplus}} + \mu_d \cdot \lg [\text{Fe}^{2\oplus}] + \mu^\circ_{\text{H}_2} + \mu_d \cdot \lg \{ \text{H}_2 \}$$

Durch Zusammenfassen der Glieder erhält man:

* Je massenhafter, d.h. je höher konzentriert, die Stoffe auftreten, desto größer ist ihre Wirkung, bzw. desto größer ist ihr Umwandlungstrieb.

† Die Gleichgewichtskonstanten erscheinen hier als dimensionslose Zahlen. Dies ist eine direkte Konsequenz aus Gleichung e.12 und der Verwendung von relativen Konzentrationen c/c_0 und relativer Drucke p/p_0 . Um zu den tatsächlichen Konzentrationen c und Drucken p über zu gehen, muß man Gleichung e.11 mit entsprechenden Potenzen von c_0 und p_0 multiplizieren, wodurch die Gleichgewichtskonstante je nach Reaktionsgleichung jedoch unterschiedliche Dimensionen bekommt. In unserem Fall wäre $K = 3,36 \cdot \frac{1}{\text{mol/l}}$

$$\begin{aligned}
-\left(\mu_{\text{Fe}^{2\oplus}}^{\circ} + \mu_{\text{H}_2}^{\circ}\right) - \left(\mu_{\text{Fe}}^{\circ} + 2 \cdot \mu_{\text{H}^{\oplus}}^{\circ}\right) &= \mu_{\text{d}} \cdot \left(\lg[\text{Fe}^{2\oplus}] + \lg\{\text{H}_2\} + 2 \cdot \lg[\text{H}^{\oplus}]\right) \\
-\Delta\mu_{\text{R}}^{\circ} &= \mu_{\text{d}} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{2\oplus}] \cdot \{\text{H}_2\}}{[\text{H}^{\oplus}]^2}
\end{aligned}$$

Das chemische Gleichgewicht wird durch einen ähnlichen Ausdruck wie e.11 beschrieben. Das Massenwirkungsgesetz der Reaktion lautet jetzt:

$$\frac{[\text{Fe}^{2\oplus}] \cdot \{\text{H}_2\}}{[\text{H}^{\oplus}]^2} = K \quad (e.13)$$

Dabei ist folgendes zu beachten: Im MWG stehen die Konzentrationen der gelösten Stoffe $\text{Fe}^{2\oplus}$ und H^{\oplus} sowie der Druck von Wasserstoff, wobei die stöchiometrischen Konstanten im MWG als Exponenten auftauchen. Für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten sind indessen die μ° -Werte *aller* Reaktionspartner maßgebend, also auch der μ° -Wert von festem Eisen:

$$K = 10^{-\frac{\Delta\mu_{\text{R}}^{\circ}}{\mu_{\text{d}}}} \quad (e.14)$$

Da chemische Potentiale von Elementen und von H^{\oplus} bei Standardbedingungen Null sind, ist $\Delta\mu^{\circ} = \mu_{\text{Fe}^{2\oplus}}^{\circ} = -78,87\text{kG}$, womit $K = 6,87 \cdot 10^{13}$ wird. Hat die Gleichgewichtskonstante wie hier einen sehr großen Wert, so bedeutet dies, daß im Gleichgewicht die Produkte gegenüber den Edukten sehr stark überwiegen. Man sagt, das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Produkte, bzw. rechts (bezogen auf die Reaktionsgleichung).

In unserem Experiment sorgen wir mit Hilfe des Gärröhrchens dafür, daß der Wasserstoffdruck dem Außendruck von ca. 1bar entspricht. Ließe man dagegen die Reaktion in einem geschlossenen Gefäß bei konstantem, möglichst kleinem Gasvolumen ablaufen, so würde sich ein großer Druck aufbauen, der dafür sorgen würde, daß der Umsatzgrad α dieser Reaktion etwas kleiner wäre als in unserem ursprünglichen Fall. Die Gleichgewichtskonstante ist in beiden Fällen natürlich dieselbe, die Lage des Gleichgewichts, also der Umsatzgrad α dagegen verschieden, wenn auch nicht sehr.

A Wieviel cm^3 Wasserstoffgas von 1bar bildet sich bei der Reaktion? Welche H^{\oplus} -Konzentration stellt sich bei diesem Experiment ein. Nehmen sie an, daß Eisen im Überschuß vorliegt und die Reaktion vollständig abläuft.

Allgemein wird das chemische Gleichgewicht einer Reaktion durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben:*

$$\frac{\prod [\text{Endstoffe}]}{\prod [\text{Ausgangsstoffe}]} = K \quad (e.15)$$

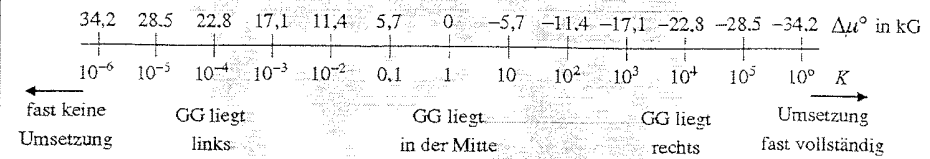
$$K = 10^{-\frac{\Delta\mu_{\text{R}}^{\circ}}{\mu_{\text{d}}}} \quad (e.16)$$

$$\text{mit } \Delta\mu_{\text{R}}^{\circ} = \sum \mu_{\text{Endstoffe}}^{\circ} - \sum \mu_{\text{Ausgangsstoffe}}^{\circ}$$

Nach Gleichung e.15 ist im Gleichgewicht das Produkt der Konzentrationen der Endstoffe durch das Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe eine Konstante, deren Wert nach e.16 vom Standardpotentialgefälle $\Delta\mu_{\text{R}}^{\circ}$ der Reaktionspartner abhängt. Die Lage des Gleichgewichts, d.h. der Umsatzgrad, wird im wesentlichen durch die Werte von $\Delta\mu_{\text{R}}^{\circ}$ bzw. K

* \prod steht für Produkt, \sum steht für Summe

festgelegt.



Ferner gelten folgende Regeln:

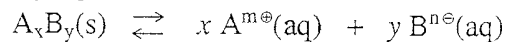
- (1) Bei verdünnten Lösungen kann die Konzentration des Lösungsmittels als konstant angesehen werden, so daß sie auf der linken Seite von e.15 nicht erscheint.
- (2) Tritt ein Stoff in der Reaktion gasförmig auf, so ist in e.16 seine Konzentration durch seinen Partialdruck zu ersetzen.
- (3) Feste Stoffe und flüssige Stoffe, die eine jeweils eigene Phase bilden, tauchen in e.15 nicht auf, da deren Konzentration in der Lösung, in der die Reaktion stattfindet, der Sättigungskonzentration entspricht. Anders ausgedrückt entspricht ihr μ -Wert in der Lösung dem μ° -Wert des reinen Stoffes.

Auf der linken Seite von e.15 stehen also nur die gelösten bzw. gasförmigen Stoffe, wohingegen die Gleichgewichtskonstante nach e.16 von *allen* an der Reaktion beteiligten Stoffen abhängt.

A1 Zeigen sie, daß sämtliche bisher betrachtete Gleichgewichte einfache Spezialfälle des Massenwirkungsgesetzes e.15 bzw. e.16 sind.

8. Löslichkeit von Salzen

Als Beispiel für die Anwendung des MWG betrachten wir die Löslichkeit von Salzen. Wenn sich Salze in Wasser auflösen, zerfallen sie in ihre ionischen Bestandteile. Für ein Salz der Zusammensetzung A_xB_y beschreiben wir den Lösungsvorgang mit :



Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn die Lösung gesättigt ist, wobei überschüssiges ungelöstes Salz als Bodenkörper zurückbleibt. Mit dem MWG gilt dann:

In einer gesättigten Lösung des Salzes A_xB_y ist das Produkt der Konzentrationen der Ionen konstant. Die Konstante nennt man das Löslichkeitsprodukt K_L des Salzes (oft auch mit L bezeichnet).

$$[A^{m\oplus}]^x \cdot [B^{n\ominus}]^y = K_L \quad (e.17)$$

$$K_L = 10^{-\frac{\Delta\mu^\circ_R}{\mu_d}}$$

$$\text{mit } \Delta\mu^\circ_R = (x \cdot \mu^\circ_{A^{m\oplus}(aq)} + y \cdot \mu^\circ_{B^{n\ominus}(aq)}) - \mu^\circ_{A_xB_y(s)}$$

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

Diese Überlegungen gelten natürlich nicht nur für den Lösungsvorgang, sondern auch für die Ausfällung eines Salzes aus einer Lösung.

Da der Wertebereich des Löslichkeitsproduktes verschiedener Salze über 60 Zehnerpotenzen umspannt, führt man als logarithmisches Maß den pK_L -Wert ein, der wie folgt definiert ist:

$$pK_L = -\lg K_L$$

$$\Delta\mu^\circ_R = \mu_d \cdot pK_L$$

9. Störung chemischer Gleichgewichte

Je kleiner also $\Delta\mu^\circ_R$ bzw. der pK_L -Wert desto leichter löslich ist das Salz. An dieser Stelle muß noch einmal darauf hingewiesen werden, daß wir mit der Näherung für ideale Lösungen arbeiten, die auf Grund der elektrostatischen Wechselwirkung der Ionen nur bei Konzentrationen etwa unter 0,01mol/l gut ist. Bei höheren Ionenkonzentrationen wird man daher u.U. deutliche Abweichungen zu experimentell bestimmten Konzentrationen finden.

Wie wir gesehen haben ist die Lage des chemischen Gleichgewichts einer Reaktion durch die Gleichgewichtskonstante, bzw. durch $\Delta\mu^\circ_R$ der Reaktion vorgegeben. Ein chemisches Gleichgewicht kann sich jedoch nur einstellen, wenn die Reaktion nicht zu sehr gehemmt ist. Ob eine Reaktion gehemmt ist, offenbart sich meist darin, daß das Stoffgemisch auf eine Störung nicht reagiert. Wir stören ein chemisches Gleichgewicht z.B. dadurch, daß wir die Zusammensetzung, den Druck oder die Temperatur verändern. Verändert man z.B. die Zusammensetzung eines Gemisches aus Wasserstoff und Sauerstoff, z.B. durch Zugabe von Wasserstoff und/oder Sauerstoff, so treten keine weiteren Veränderungen ein, die Reaktion ist stark gehemmt, das Gleichgewicht kann sich nicht einstellen. Wie wir schon gesehen haben, können Katalysatoren diese Hemmungen d.h. den Reaktionswiderstand abbauen.

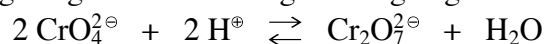
Störungen chemischer Gleichgewichte nutzt man bei technischen Synthesen aus, um für einen gewünschten Stoff oder die Produkte insgesamt eine möglichst große Ausbeute zu erzielen. An einigen Beispielen soll nun gezeigt werden, wie durch Störung chemischer Gleichgewichte die Zusammensetzung eines Reaktionsgemisches beeinflusst wird.

Störung durch Konzentrationsänderung eines Reaktionspartners

Chromat-Dichromat-Gleichgewicht

V1 In 90ml Wasser werden 0,01mol (1,94g) K_2CrO_4 gelöst. Die Lösung erscheint gelb und reagiert schwach basisch. Nach Zugabe von 10ml 1M HCl ist die Lösung gelb-orange.

Der Reaktion liegt folgende Reaktionsgleichung zugrunde:



Vor der Zugabe von Salzsäure ist die Reaktion im chemischen Gleichgewicht, d.h. der chemische Antrieb ist Null. Durch Zugabe der Salzsäure wird die Konzentration der H^\oplus -Ionen erhöht. Die H^\oplus -Ionen treten jetzt also geballter an, wodurch sich deren chemisches Potential erhöht, d.h. es entsteht ein chemisches Potentialgefälle von links nach rechts. Man sagt, auf die Reaktion wird ein Zwang ausgeübt. Der chemische Antrieb bewirkt nun, daß sich ein Teil der zugeführten H^\oplus -Ionen mit Chromationen zu Dichromat und Wasser umsetzt, und zwar so lange, bis der chemische Antrieb wieder abgebaut ist und sich das Gleichgewicht bei entsprechend veränderten Konzentrationen wieder eingestellt hat. Im neuen Gleichgewicht ist im Reaktionsgemisch die Konzentration der Chromationen kleiner und die der H^\oplus -Ionen und Dichromationen größer gegenüber dem ursprünglichen Gleichgewicht.

Betrachten wir das MWG dieser Reaktion:

$$\frac{[Cr_2O_7^{2\ominus}]}{[CrO_4^{2\ominus}]^2 \cdot [H^\oplus]^2} = K$$

Im Gleichgewicht vor und im neuen Gleichgewicht nach der Störung hat der Bruch auf der linken Seite den Wert K der Gleichgewichtskonstanten. Kurz

nach Zugabe der Salzsäure ist die Reaktion nicht im chemischen Gleichgewicht. Da die H^+ -Ionenkonzentration erhöht wurde, hat der Bruch jetzt einen kleineren Wert als K . Die nachfolgende Reaktion muß also so verlaufen, daß der Nenner des Bruches kleiner und der Zähler größer wird, d.h. die Reaktion muß nach rechts verlaufen, wie wir eben festgestellt haben.

V2 In die entstandene Lösung taucht man eine pH-Elektrode und gibt Kaliumchromat zu.

Der pH-Wert der Lösung erhöht sich, d.h. die Konzentration der H^+ -Ionen verkleinert sich. Die Störung des Gleichgewichts führt zu einer Erhöhung des chemische Potentials auf der linken Seite der Reaktionsgleichung. Die Reaktion verläuft folglich nach rechts.

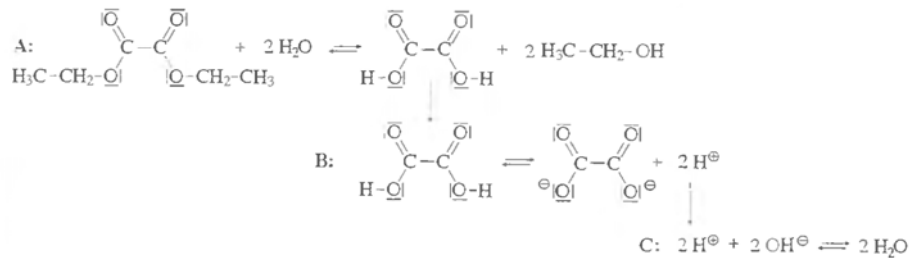
V3 Gibt man in die entstandene Lösung Kaliumdichromat so beobachtet man eine Abnahme des pH-Werts.

In diesem Fall wird durch die Zugabe der Dichromationen das chemische Potentials auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung erhöht und die Reaktion verläuft nach links.

Esterhydrolyse

V4 5 ml Oxalsäurediethylester werden in ein Becherglas mit 100ml Wasser gegeben, das auf einem Magnetrührer steht. Man gibt einige Tropfen Universalindikator zu, die Lösung reagiert sauer. Nun versetzt man die Lösung mit 5ml verdünnter Natronlauge. Der Indikator schlägt sofort von rot nach blau um. Innerhalb einiger Sekunden beobachtet man dann einen Farbwechsel nach orange, d.h. die Lösung reagiert wieder sauer. Dies läßt sich mehrmals wiederholen, wobei die Lösung jedesmal weniger sauer reagiert, und die Estertröpfchen in der Lösung langsam verschwinden.

In diesem Beispiel haben wir es mit drei gekoppelten Reaktionen zu tun:

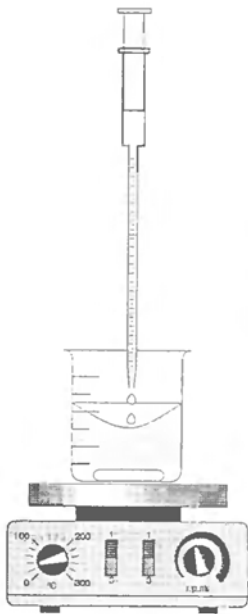


- A: Hydrolyse des Esters
- B: Protolyse der Oxalsäure
- C: Neutralisation der sauren Lösung

Die Protolysen B und C reagieren sehr schnell auf eine Störung des Gleichgewichts, während die Hydrolyse eine langsame Reaktion mit größerem Reaktionswiderstand darstellt.

Vor der Zugabe von Natronlauge sind alle drei Reaktionen im chemischen Gleichgewicht. Ein Teil des Esters ist hydrolysiert und ein großer Teil der Oxalsäure hat seine Protonen abgespalten, daher die saure Reaktion zu Beginn des Versuchs.

Nach Zugabe von Natronlauge werden die H^+ -Ionen sofort neutralisiert, d.h. für Gleichung C stellt sich spontan ein Gleichgewicht mit einem Überschuß an Hydroxidionen ein. Damit ist aber Gleichung B aus dem Gleichgewicht geraten, denn durch die Abnahme der H^+ -Ionenkonzentration vermindert sich das chemische Potential auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung B. Der entstehende chemische Antrieb hat zur Folge, daß fast alle



restlichen Oxalsäuremoleküle ihr Proton abspalten. Die Verringerung der Oxalsäurekonzentration hat letztendlich auch die Hydrolyse aus dem Gleichgewicht gebracht, da nun auch hier das chemische Potential auf der Produktseite abnimmt. Der entstehende chemische Antrieb kann sich nur abbauen, indem weiterer Ester hydrolysiert wird. Dies geschieht relativ langsam, und führt über die Bildung von Oxalsäure und die Neutralisation der Hydroxidionen wieder zur Zunahme der H^{\oplus} -Ionenkonzentration, was die beobachtete Abnahme des pH-Wertes erklärt. In diesem Beispiel wird also die freie Säure durch Zugabe von Natronlauge dem Gleichgewicht entzogen. Die Störung eines chemischen Gleichgewichts bei gekoppelten Reaktionen ähnelt dem Versuch, eine Zuckerdose vom anderen Ende des Tisches durch Ziehen am Tischtuch auf seine Seite zu bekommen. Alles Andere kommt eben mit rüber.

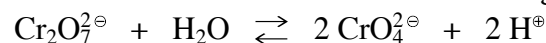
Wird einem im Gleichgewicht befindlichen chemischen System ein Reaktionspartner zugeführt (entzogen), so baut sich der dadurch entstandene chemische Antrieb wieder ab, indem der zugeführte (entzogene) Reaktionspartner zum Teil wieder verbraucht (gebildet) wird.

Störung durch
Volumenänderung

Verdünnung von Kaliumdichromatlösung

V6 Man stellt eine Lösung von Kaliumdichromat her. Ein Teil der Lösung wird zum Farbvergleich abgetrennt. Der Rest wird so lange verdünnt, bis eine deutlich sichtbare Farbänderung von orange nach gelb zu erkennen ist.

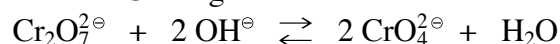
Wir greifen hier nochmals das Chromat-Dichromat-Gleichgewicht auf.



Verdünnt man eine Kaliumdichromatlösung z.B. auf das zehnfache Volumen, so sinkt das chemische Potential kurz nach der Verdünnung links um 5,7kJ, während es rechts um $4 \cdot 5,7 \text{ kJ} = 22,8 \text{ kJ}$ abnimmt. Dies treibt die Reaktion nach rechts, bis der neue Gleichgewichtszustand mit weniger Dichromationen und mehr Chromationen erreicht ist.

Vergrößert (verkleinert) man das Volumen einer in Lösung ablaufenden Reaktion, so baut sich der dadurch entstandene chemische Antrieb wieder ab, indem sich bei der nachfolgenden Reaktion die Zahl gelöster Teilchen vergrößert (verkleinert), bis ein neues Gleichgewicht erreicht ist.

Das Chromat-Dichromat-Gleichgewicht könnte formal auch in der Form



geschrieben werden. In dieser Gleichung haben wir links drei und rechts zwei gelöste Teilchen. Legt man diese Reaktionsgleichung zugrunde, so müßte beim Verdünnen die Reaktion nach links laufen, was in Widerspruch zum experimentellen Befund steht. Es ist offensichtlich nicht gleichgültig, ob eine Reaktion mit Hydroxidionen oder Protonen geschrieben wird. Letztendlich liegt dies daran, daß an das Chromat-Dichromat-Gleichgewicht gekoppelt die Autoprotolyse des Wassers auftritt. Durch Verdünnen ändert sich der saure bzw. basische Charakter einer Lösung in der Regel nicht. Wir schreiben deshalb eine chemische Reaktion in saurer Lösung mit H^{\oplus} -Ionen, und eine in basischer Lösung mit OH^{\ominus} -Ionen.

Störung durch
Druckänderung

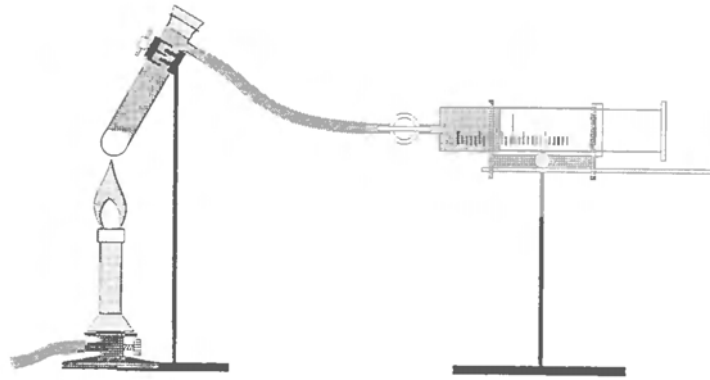
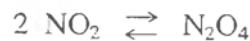


Abb. E21

- V7 Mit dem Versuchsaufbau in Abb. E21 wird durch Erhitzen von Bleinitrat braunes Stickstoffdioxidgas gebildet, und in einem Kolbenprober mit Hahn aufgefangen. Ist der Kolbenprober etwa zur Hälfte mit Stickstoffdioxid gefüllt, wird er abgetrennt. Man zieht noch so viel Luft in den Kolbenprober, bis er ganz gefüllt ist* und schließt den Hahn (Abzug!). Drückt man das Gas im Kolben sehr schnell kräftig zusammen, so verfärbt es sich zunächst dunkelbraun, wird aber nach kurzer Zeit deutlich heller. Expandiert man das Gas im Kolben nun sehr schnell, wird es zunächst hellbraun, färbt sich aber bald wieder dunkler.

Das Stickstoffdioxid steht mit seinem Dimeren im Gleichgewicht:



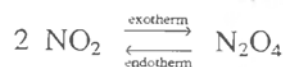
Das NO_2 ist rötlich-braun gefärbt, während das N_2O_4 schwach gelb-braun gefärbt ist. Beim raschen Zusammendrücken des Gases beobachtet man daher zunächst eine Vertiefung der Farbe, weil die Teilchendichte zunimmt. Die anschließende Aufhellung zeigt, daß nach der Störung die Reaktion nach rechts verläuft. Komprimiert man das Gas z.B. auf ein Zehntel seines Volumens, so steigt der Gesamtdruck und damit auch der Partialdruck der beiden Gase zunächst auf das Zehnfache an. Dies hat unmittelbar zur Folge, daß das chemische Potential links um 11,4 kG und rechts um 5,7 kG zunimmt. Das Potentialgefälle nach rechts führt zur beobachteten Reaktion nach rechts. Bei Reduzierung des Druckes fällt das chemische Potential wegen der größeren Teilchenzahl links stärker als rechts, so daß die Reaktion nach links verläuft.

Vergrößert (verkleinert) man den Druck einer in der Gasphase ablaufenden Reaktion, so bewirkt der entstehende chemische Antrieb eine Reaktion in der Richtung, in der sich die Gasteilchenzahl verkleinert (vergrößert), bis das Gleichgewicht wieder erreicht ist.

Verschiebung des
Gleichgewichts
durch
Temperatur-
änderung

- V8 Wie im vorhergehenden Versuch wird Stickstoffdioxid durch Erhitzen von Bleinitrat gewonnen und damit zwei Kolbenprober mit Hahn je zur Hälfte gefüllt. Stellt man den einen Kolbenprober in eine Kältemischung, so beobachtet man eine Aufhellung des Gasgemisches. Der zweite Kolbenprober wird in siedendes Wasser gestellt, worauf sich das Gasgemisch verdunkelt.

Bei der Reaktion



wird Entropie abgegeben, d.h. die Reaktion verläuft nach rechts exotherm

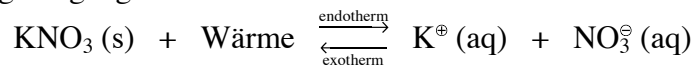
* Die Luft nimmt an der Reaktion nicht Teil, sondern läßt den zu beobachtenden Effekt nur deutlicher in Erscheinung treten.

bzw. nach links endotherm. Wie wir beobachten können, verschiebt sich das Gleichgewicht bei abnehmender Temperatur nach rechts in exothermer Richtung und bei zunehmender Temperatur nach links in endothermer Richtung.

Erhöhung der Temperatur eines Reaktionsgemisches geschieht durch Entropiezufuhr. Die zugeführte Entropie wird nun durch die einsetzende Reaktion zum Teil verbraucht. Bei Abkühlung eines Reaktionsgemisches wird dieser Entropie entzogen. Bei der nachfolgenden Reaktion wird Entropie freigesetzt. Damit haben wir ein ähnliches Verhalten wie bei der Zufuhr bzw. dem Entzug eines Stoffes bei einem Reaktionsgemisch. Die Entropie verhält sich hier ähnlich wie ein Stoff.

V9 Löst man Kaliumnitrat in Wasser, so ist eine deutliche Temperaturabnahme zu beobachten. Wir erhitzen ein wenig Wasser zum Sieden und lösen darin Kalium-nitrat bis zur Sättigung. Beim Abkühlen fällt Kaliumnitrat in Nadeln aus.

Der Lösungsvorgang verläuft endotherm:



In heißem Wasser löst sich wesentlich mehr Kaliumnitrat als in kaltem Wasser.

Muß bei einer Reaktion Entropie an die Umgebung abgeführt werden, so geht dies bei tieferer Temperatur leichter als bei höherer Temperatur.

Bei Temperaturerhöhung (-erniedrigung) verschiebt sich das Gleichgewicht in endotherme (exotherme) Richtung

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

Anders als in den vorhergehenden Beispielen *ändert sich bei Änderung der Temperatur der Wert der Gleichgewichtskonstanten*. In Gleichung e.16 zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten muß die Temperaturabhängigkeit der chemischen Potentiale und des Dekadenpotentials μ_d berücksichtigt werden, d.h. wir ersetzen in Gleichung e.16

$$\begin{aligned} \Delta\mu^{\circ}_R \text{ durch } \Delta\mu_R(T) &= \Delta\mu^{\circ}_R - (T - T^{\circ}) \cdot \Delta S^{\circ}_R \\ &= \Delta H^{\circ}_R - T \cdot \Delta S^{\circ}_R \end{aligned}$$

$$\text{und } \mu_d \text{ durch } \mu_d(T) = r \cdot T$$

Der Wert der Gleichgewichtskonstanten ändert sich mit der Temperatur.

$$K(T) = 10^{-\frac{\Delta\mu_R(T)}{r \cdot T}} \quad (\text{e.18})$$

Bildet man den Quotienten aus $K(T)$ und der Gleichgewichtskonstanten bei Standardtemperatur $K(T^{\circ})$ so erhält man nach einigen Termumformungen

$$K(T) = K(T^{\circ}) \cdot 10^{\frac{T - T^{\circ}}{r \cdot T \cdot T^{\circ}} \cdot \Delta H^{\circ}_R} \quad (\text{e.19})$$

A1 Zeigen Sie mit Hilfe von Gleichung e.19, daß die Gleichgewichtslage bei exothermen Reaktionen durch Temperaturerhöhung auf die Seite der Edukte verschoben wird.

A2 Wenden Sie das Massenwirkungsgesetz und Gleichung e.18 auf den Verdampfungsvorgang von Ethanol an. Vergleichen Sie mit Gleichung e.8. Welcher Dampfdruck stellt sich bei 50°C ein.

Die Gleichgewichtskonstante kann sich beim Erhitzen so stark ändern, daß sich eine Reaktion umkehrt. So vereinigen sich z.B. Ammoniakgas und Chlorwasserstoffgas bei Zimmertemperatur exotherm weitgehend zu Am-

Einfrieren von Gleichgewichten



Offene Systeme

moniumchlorid. Erhitzt man dagegen Ammoniumchlorid mit dem Brenner, so zersetzt es sich wieder in Ammoniakgas und Chlorwasserstoffgas.

Bei einer Temperaturänderung ändert sich aber nicht nur die Gleichgewichtskonstante sondern auch der Reaktionswiderstand bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit. Mit zunehmender Temperatur sinkt der Reaktionswiderstand, so daß die Reaktion schneller verläuft. Durch Abkühlen kann man andererseits Reaktionen stark verlangsamen.

V10 Wir lassen eine Wasserstoff-Flamme gegen ein Eisstückchen brennen, das in einer Porzellanschale liegt. Das Schmelzwasser reagiert mit Kaliumjodid-Stärkepapier.

Im Schmelzwasser wird Wasserstoffperoxid nachgewiesen, das sich bei hohen Temperaturen bildet und durch die schroffe Abkühlung erhalten bleibt. Das Gleichgewicht wird eingefroren.

Obwohl schon an mehreren Stellen angesprochen, soll hier noch ein weiteres Beispiel für ein System aufgegriffen werden, das für Stoffaustausch offen ist.

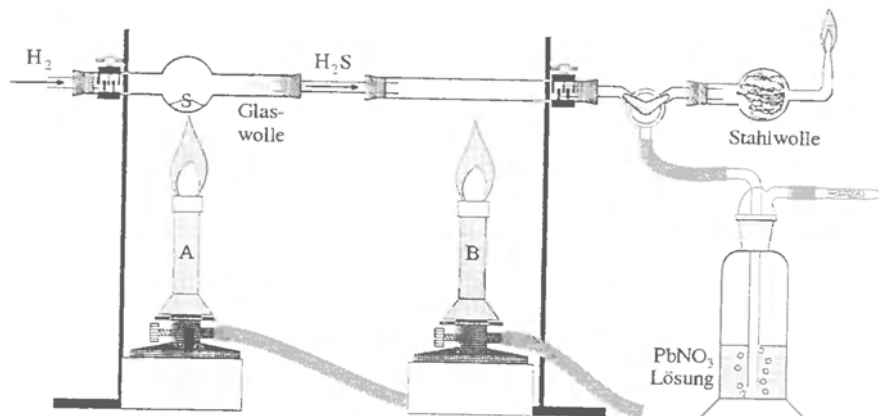
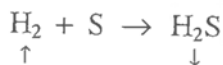


Abb. E22

V11 Im Abzug wird die Apparatur nach Abb. E22 aufgebaut (Rückschlagsicherungen nicht vergessen!). In das Kugelrohr wird etwas Schwefel gegeben. Die Apparatur wird mit Wasserstoff so lange gespült, bis die Knallgasprobe negativ ausfällt. Bei schwachem Wasserstoffstrom wird mit Brenner A der Schwefel so zum Sieden erhitzt, daß die Schwefeldämpfe im Kugelrohr etwa halbhoch aufsteigen. Die Gase werden zuerst in die Waschflasche geleitet, in der Bleisulfid ausfällt. Nach Umlegen des Dreiwegehahns wird das Gas entzündet. Es verbrennt mit blauer Flamme. Nun wird mit Brenner B das Reaktionsrohr erhitzt. Am Rohrende schlägt sich Schwefel nieder und die Flamme wird fast farblos.

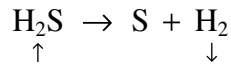
Im Kugelrohr wird permanent neuer Wasserstoff zugeführt und das Reaktionsprodukt Schwefelwasserstoff strömt aus dem Reaktionsraum, so daß das Gleichgewicht andauernd gestört ist.



Der chemische Antrieb wird auf diese Weise aufrechterhalten, und die Reaktion läuft so lange weiter, bis aller Schwefel verbraucht ist.

Im Reaktionsrohr liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Hier tritt permanent neuer Schwefelwasserstoff in den Reaktionsraum und der Wasserstoff entweicht aus ihm. Das Gleichgewicht kann sich nicht einstellen.

9. Technische Anwendungen



Neben der Elektrolyse und der Temperaturänderung ist dies eine weitere Möglichkeit eine chemische Reaktion umzukehren.

In den folgenden Abschnitten sollen einige der wichtigsten Synthesen der chemischen Industrie näher betrachtet werden.

In fast allen Anlagen der chemischen Industrie spielen die oben genannten Verfahren zur Störung chemischer Gleichgewichte eine wichtige Rolle. Häufig hat man es hier mit Reaktionen zu tun, deren Gleichgewichtskonstante klein ist. Aus dem Reaktor tritt dann ein Stoffgemisch aus, bei dem der Anteil an Edukten recht groß ist. Diese Edukte müssen abgetrennt und möglichst wieder in den Reaktor zurückgeführt werden.

Aber auch in allen anderen Fällen ist man bestrebt, möglichst reine Stoffe auf den Markt zu bringen. Da keine Reaktion vollständig verläuft, ist einem Reaktor in der Regel eine Reihe von Anlagen nachgeschaltet, die die Edukte und Produkte (und evtl. auch die verschiedenen Produkte) voneinander trennt (Abb.E23). Zu solchen Trennanlagen zählen u.a. Gaswaschanlagen, Fällungs- und Filtrationsanlagen, Destillations- und Kondensationsanlagen. In vielen Fällen ist der Aufwand für die Stofftrennung um ein vielfaches größer als der für die eigentliche Reaktion.

Betrachtet man die Gesamtanlage (Kasten gestrichelt), so haben wir es mit einer fortgesetzten Störung des Gleichgewichts zu tun. Ständig werden Produkte entzogen und Edukte neu hinzugeführt. auf diese Weise erreicht man letztendlich eine Ausbeute von 100%.

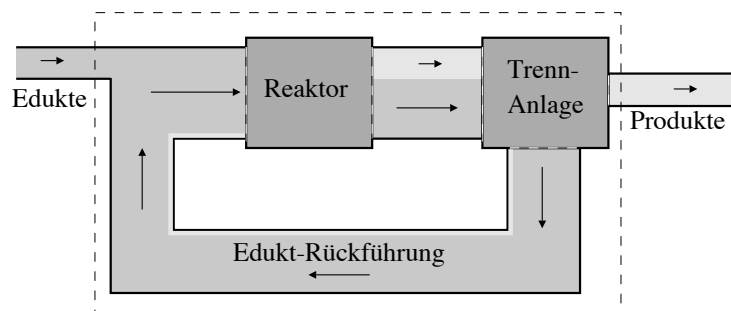


Abb.E23

In technischen Anlagen dieser Art stellt sich nach einer Anfahrphase ein Fließgleichgewicht ein. Das bedeutet, daß sich konstante Stoffmengenströme, Umsatzraten, Gemischzusammensetzungen in den Leitungen und letztendlich auch konstante Energieströme einstellen.

In Abb.E24 sind mechanische Analogien zu chemischen Reaktionen zusammengefaßt

- Links: Reaktion gehemmt, Ungleichgewicht, großer Antrieb (Höhenunterschied bzw. Druckunterschied links und rechts vom Hahn)
- Mitte: Gleichgewicht bei ungehemmter Reaktion
- Rechts: Fließgleichgewicht. Der Höhenunterschied (Antrieb) hängt u.a. ab vom Strömungswiderstand der beiden Hähne.

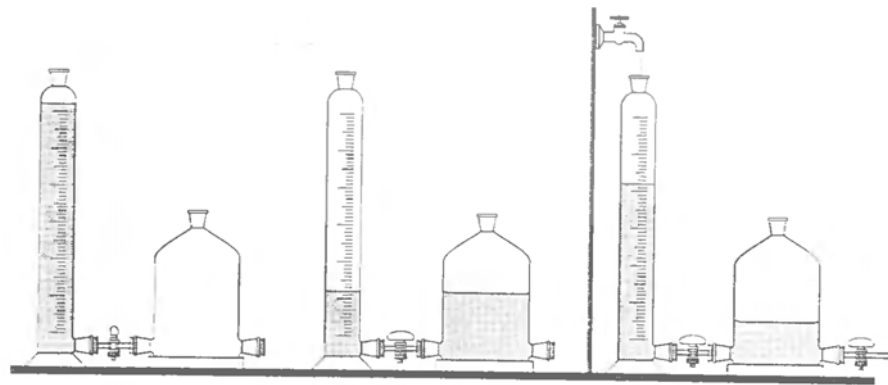
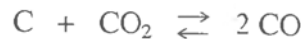


Abb.E24

Boudouard-Gleichgewicht

Zur Eisenerzreduktion im Hochofen verwendet man Kohlenmonoxid. Dieses entsteht durch Einblasen von heißer Luft auf die Kohle im Hochofen. Bei der Reduktion des Eisenoxids wird das Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid oxidiert, welches anschließend wieder durch Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid reduziert wird. Das sich dabei einstellende Gleichgewicht der Reaktion



nennt man Boudouard-Gleichgewicht. Dieses Gleichgewicht wollen wir nun eingehender untersuchen.

Mit Hilfe der Tabelle für die chemischen Potentiale und Entropien erhält man folgende Werte

$$\Delta\mu_R^\circ = -119,8 \text{ kG} ; \quad \Delta S_R^\circ = 176,5 \text{ Ct}$$

$$\Delta H_R^\circ = \Delta\mu_R^\circ + T^\circ \cdot \Delta S_R^\circ = 172,4 \text{ kG}$$

Der positive Wert von $\Delta\mu_R^\circ$ zeigt, daß die Reaktion unter Standardbedingungen fast nicht abläuft, das Gleichgewicht also stark auf der Seite der Edukte Kohlenstoff und Kohlendioxid liegt. Daß es sich um eine endotherme Reaktion handelt zeigt der positive Wert der Reaktionsenthalpie. Durch hohe Temperaturen im unteren Bereich des Hochofens verschiebt sich deswegen die Gleichgewichtslage auf die Seite des Kohlenmonoxids.

Wie sieht dies quantitativ aus? Das MWG dieser Reaktion lautet

$$\frac{\{\text{CO}\}^2}{\{\text{CO}_2\}} = K(T)$$

mit $K(T) = 10^{-\Delta\mu_R(T)/(r \cdot T)}$ und $\Delta\mu_R(T) = \Delta\mu_R^\circ - (T - T^\circ) \cdot \Delta S_R^\circ$.

In Abb.22a ist die Funktion $\Delta\mu_R(T)$ dargestellt und in Abb.22b die Funktion $K(T)$. Bei Temperaturen unterhalb von ca. 970K (700°C) läuft die Reaktion *gegen* ein Potentialgefälle an d.h. das Gleichgewicht liegt auf der Seite der Edukte, wie schon festgestellt. Oberhalb dieser Temperatur kehrt sich der Antrieb der Reaktion zugunsten der Bildung von Kohlenmonoxid um. Die Gleichgewichtskonstante wächst exponentiell.

Für die Reduktion im Hochofen ist es wichtig den Anteil an Kohlenmonoxid im Gasmisch in Abhängigkeit von der Temperatur zu kennen. Zur Vereinfachung gehen wir davon aus, daß der Druck im Hochofen 1bar sei, daß keine weiteren Gase neben CO_2 und CO vorliegen und daß der Kohlenstoff im Überschuß vorhanden ist.

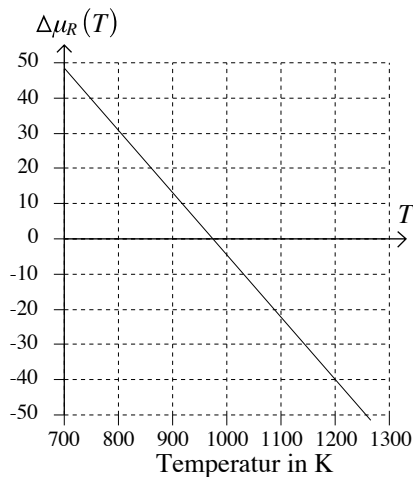


Abb.E25a

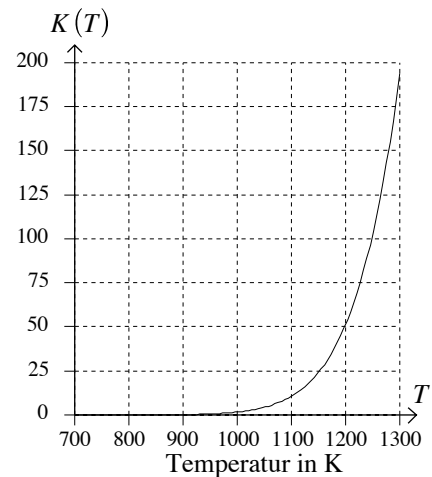


Abb.E25b

Den Fortgang der Reaktion bzw. die Lage des Gleichgewichts beschreiben wir durch den Umsatzgrad α .

	C	+	CO ₂	\rightleftharpoons	2 CO
zu Beginn der Reaktion	∞		n_0		0
im Verlauf der Reaktion	∞		$n_0(1 - \alpha)$		$2\alpha \cdot n_0$

Im MWG ersetzen wir die Partialdrucke durch die Molenbrüche nach Gleichung d.10

$$p_A = x_A \cdot p_{\text{ges}} \quad \text{mit} \quad x_A = \frac{n_A}{n_{\text{ges}}}$$

So schreiben wir z.B. für {CO₂}

$$\{\text{CO}_2\} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{ges}}} \cdot \frac{p_{\text{ges}}}{p^\circ} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{ges}}} \cdot \{p_{\text{ges}}\}$$

In unserem Fall sei $\{p_{\text{ges}}\} = 1$. Die Gesamtzahl aller Gas-Teilchen ist

$$n_{\text{ges}} = n_0 \cdot [(1 - \alpha) + 2\alpha] = n_0 \cdot (1 + \alpha)$$

Das Massenwirkungsgesetz schreiben wir damit wie folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\{\text{CO}\}^2}{\{\text{CO}_2\}} &= \frac{\left(\frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{ges}}}\right)^2}{\left(\frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{ges}}}\right)} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)} \\ &= \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} = K(T) \end{aligned}$$

Dies ist eine einfache quadratische Gleichung mit der Lösung

$$\alpha(T) = \sqrt{\frac{K(T)}{4 + K(T)}}$$

Damit sind wir in der Lage, den Umsatzgrad im Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur zu berechnen. Mit dem Wert von α kann man nun auch den CO-Anteil im Gasgemisch d.h. den Molenbruch von CO in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen:

$$x_{\text{CO}}(T) = \frac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{ges}}} = \frac{2\alpha(T)}{1 + \alpha(T)}$$

In den Abbildungen E26a und b sind die Diagramme dieser beiden Funktionen dargestellt. Ab etwa 950K (680°C) übersteigt der CO-Anteil die 50% Marke. Der Umsatzgrad liegt dabei noch unter 40%.

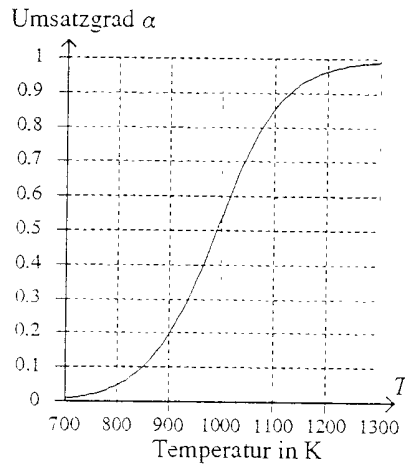


Abb.E26a

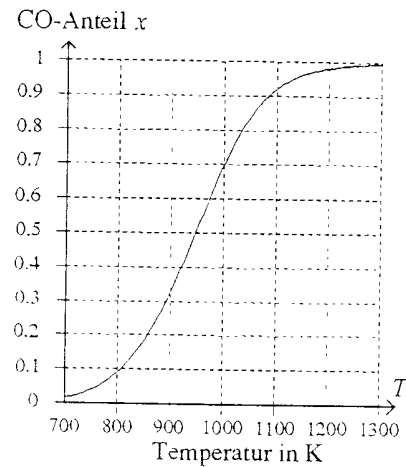
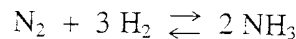


Abb.E26b

Ammoniak-synthese

Eine der technisch wichtigsten Synthesen ist die Ammoniaksynthese. Der Ammoniak wird direkt aus den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff gewonnen.



Berücksichtigt man, daß alle Reaktionspartner gasförmig vorliegen, so lautet das Massenwirkungsgesetz dieser Reaktion wie folgt:

$$\frac{\{\text{NH}_3\}^2}{\{\text{N}_2\} \cdot \{\text{H}_2\}^3} = K(T)$$

$$\text{mit } K(T) = 10^{-\frac{\Delta\mu_R(T)}{r \cdot T}}$$

$$\text{und } \Delta\mu_R(T) = \Delta\mu_R^\circ - (T - T^\circ) \Delta S^\circ_R$$

NH ₃	N ₂	H ₂
$\Delta\mu_R^\circ = 2 \cdot (-16,38 \text{ kG}) - (0 \text{ kG} + 3 \cdot 0 \text{ kG}) = -32,76 \text{ kG}$		
$\Delta S^\circ_R = 2 \cdot 192,6 \text{ Ct} - (191,5 \text{ Ct} + 3 \cdot 130,6 \text{ Ct}) = -198,1 \text{ Ct}$		

Bei Standardtemperatur T° liegt ein chemisches Potentialgefälle vor, was zu einem großen Wert der Gleichgewichtskonstanten führt

$$K(T^\circ) = 10^{-\frac{-32,76}{3,7}} \approx 5,6 \cdot 10^5$$

Bei Zimmertemperatur liegt das Gleichgewicht also sehr stark auf der Seite des Produktes Ammoniak. Unglücklicherweise ist die Reaktion unter diesen Bedingungen sehr stark gehemmt, was im wesentlichen auf die Reaktionsträgheit des Stickstoffmoleküls zurückzuführen ist. Selbst mit Katalysatoren kommt man erst bei sehr viel höheren Temperaturen zu nennenswerten Umsatzraten. Wie wirkt sich eine Temperaturerhöhung auf die Gleichgewichtslage aus? Werfen wir zunächst einen Blick auf die Reaktionsenthalpie:

$$\Delta H^\circ_R = \Delta\mu_R^\circ + T^\circ \cdot \Delta S^\circ_R = -91,8 \text{ kG}$$

Der Wert ist negativ, also ist die Reaktion exotherm. Eine Temperaturerhöhung verschiebt damit das Gleichgewicht in Richtung der Edukte. Um die Umsatzrate zu steigern, müssen wir eine Verschiebung der Gleich-

gewichtslage zu Ungunsten des Ammoniaks in Kauf nehmen. Wie stark die Auswirkung einer Temperaturerhöhung auf die Gleichgewichtslage ist, zeigen die folgenden beiden Diagramme in denen die Funktionen $\Delta\mu_R(T)$ und der Logarithmus von $K(T)$ über der Temperatur aufgetragen sind. Wir verwenden hier den Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten, da diese sich, wie wir sehen, im betrachteten Temperaturbereich um über 12 Zehnerpotenzen ändert!

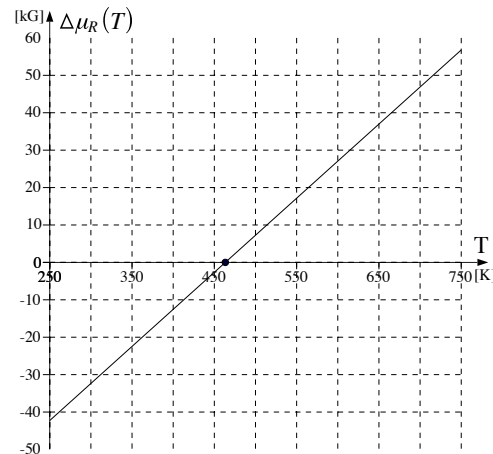


Abb.E27a

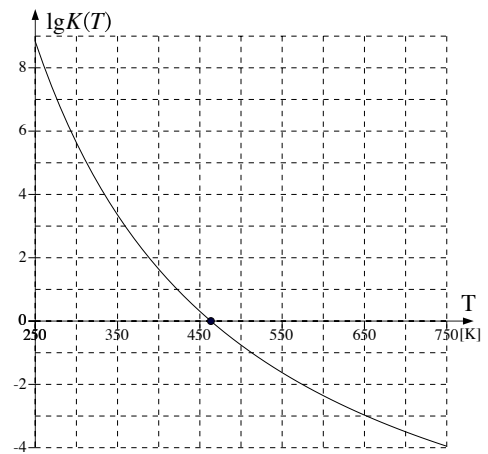


Abb.E27b

Bei 463K (190°C) kehrt sich das Potentialgefälle um, die Gleichgewichtskonstante hat da den Wert 1. Bei 300°C ist die Gleichgewichtskonstante auf den Wert 10^{-2} gesunken und bei 400°C auf etwa $5 \cdot 10^{-4}$. Aber erst ab dieser Temperatur wäre die Umsatzrate ausreichend hoch, bloß würde sich jetzt kaum noch Ammoniak bilden, da das Gleichgewicht zu sehr in Richtung der Edukte verschoben ist.

Läßt sich das Gleichgewicht vielleicht durch eine Änderung des Druckes verschieben? Ein Blick auf die Reaktionsgleichung zeigt, daß auf der Seite der Edukte 4 Gasteilchen und auf der Seite der Produkte nur 2 Gasteilchen stehen. Durch eine Erhöhung des Druckes müßte man folglich das Gleichgewicht auf die Seite des Ammoniaks verschieben können. Um etwas genauer zu sehen wie das geht, schreiben wir das MWG neu unter Verwendung der Gleichung d.10 ($p_A = x_A \cdot p_{ges}$) für den Partialdruck eines Gases und erhält so:

$$\frac{\{NH_3\}^2}{\{N_2\} \cdot \{H_2\}^3} = \frac{(x_{NH_3})^2 \cdot \{p_{ges}\}^2}{x_{N_2} \cdot \{p_{ges}\} \cdot (x_{H_2})^3 \cdot \{p_{ges}\}^3} = K(T)$$

$$\Rightarrow \frac{(x_{NH_3})^2}{x_{N_2} \cdot (x_{H_2})^3} = K(T) \cdot \{p_{ges}\}^2 \quad (e.20)$$

Das Verhältnis der Molenbrüche auf der linken Seite dieser Gleichung läßt sich durch eine Steigerung des Druckes z.B. von 1bar auf 100bar um das 10000fache zugunsten des Ammoniaks steigern! Durch Drucke im Bereich von einigen hundert Bar kommt man selbst bei Temperaturen um 400-600°C noch zu einer annehmbaren Gleichgewichtslage.

Die Bestimmung der exakten Gleichgewichtslage, d.h. des Umsatzgrades α der Reaktion ist mathematisch etwas aufwendiger und erfordert den Einsatz z.B. eines Tabellenkalkulationsprogramms. Trotz dieser Schwierigkeiten soll diese Analyse exemplarisch hier einmal durchgeführt werden.

Wir greifen auf die Gleichung e.20 zurück. In dieser Gleichung tauchen die Molenbrüche x auf (besser wäre der Begriff 'molare Anteile') mit $x_A = \frac{n_A}{n_{\text{ges}}}$. Wir schreiben Gleichung e.20 mit den Teilchenzahlen statt den Molenbrüchen

$$\frac{(x_{\text{NH}_3})^2}{x_{\text{N}_2} \cdot (x_{\text{H}_2})^3} = \frac{(n_{\text{NH}_3})^2}{n_{\text{N}_2} \cdot (n_{\text{H}_2})^3} \cdot (n_{\text{ges}})^2 = K(T) \cdot \{p_{\text{ges}}\}^2 \quad (e.21)$$

Die Teilchenzahlen sind durch die Reaktionsgleichung aneinander gekoppelt.

	N_2	+	3H_2	\rightleftharpoons	2NH_3
Zu Beginn der Reaktion	n_0		$3n_0$		0
Im Verlauf der Reaktion	$n_0(1 - \alpha)$		$3n_0(1 - \alpha)$		$2n_0 \cdot \alpha$

Für die Gesamtteilchenzahl erhält man damit

$$n_{\text{ges}} = n_0(1 - \alpha) + 3n_0(1 - \alpha) + 2n_0 \cdot \alpha = n_0(4 - 2\alpha)$$

Zu Beginn der Reaktion, wenn der Umsatzgrad $\alpha = 0$ ist die Gesamtzahl der Teilchen $4n_0$. Bei vollständiger Umsetzung ($\alpha = 1$) hat die Gesamtteilchenzahl auf die Hälfte abgenommen. Zur Bestimmung des Umsatzgrades im Gleichgewicht setzen wir diese Beziehungen in Gleichung e.21 ein und erhalten (n_0 kürzt sich heraus)

$$\frac{(2\alpha)^2(4 - 2\alpha)^2}{(1 - \alpha)(3(1 - \alpha))^3} = \frac{16\alpha^2(2 - \alpha)^2}{27(1 - \alpha)^4} = K(T) \cdot \{p_{\text{ges}}\}^2$$

Damit haben wir eine Gleichung 4. Grades, die sich nicht nach α auflösen läßt. Mit einem Trick kann man aber dennoch ein α - T -Diagramm zeichnen. Um die Schreiberei zu vereinfachen führen wir die Funktion $f(\alpha)$ ein

$$f(\alpha) = \frac{16\alpha^2(2 - \alpha)^2}{27(1 - \alpha)^4}$$

so daß das MWG dann lautet: $f(\alpha) = K(T) \cdot \{p_{\text{ges}}\}^2$

Nun bildet man von beiden Seiten den Logarithmus

$$\lg(f(\alpha)) = \lg(K(T)) + 2 \lg\{p_{\text{ges}}\} \quad (e.22)$$

Dabei ist
$$\lg(K(T)) = \frac{\Delta H^\circ_{\text{R}} - T \cdot \Delta S^\circ_{\text{R}}}{r \cdot T} = \frac{\Delta H^\circ_{\text{R}}}{r \cdot T} - \frac{\Delta S^\circ_{\text{R}}}{r}$$

Der Trick ist nun, daß man Gleichung e.22 nicht nach α sondern nach der Temperatur auflöst. Dies erreicht man durch folgende Umformungen:

$$\lg(f(\alpha)) = \frac{\Delta H^\circ_{\text{R}}}{r \cdot T} - \frac{\Delta S^\circ_{\text{R}}}{r} + 2 \lg\{p_{\text{ges}}\}$$

$$\frac{\Delta H^\circ_{\text{R}}}{r \cdot T} = \lg(f(\alpha)) + \frac{\Delta S^\circ_{\text{R}}}{r} - 2 \lg\{p_{\text{ges}}\}$$

$$\frac{r \cdot T}{\Delta H^\circ_{\text{R}}} = \frac{1}{\lg(f(\alpha)) + \frac{\Delta S^\circ_{\text{R}}}{r} - 2 \lg\{p_{\text{ges}}\}}$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ_{\text{R}}}{r \cdot \lg(f(\alpha)) + \Delta S^\circ_{\text{R}} - 2r \lg\{p_{\text{ges}}\}}$$

In einem Tabellenkalkulationsprogramm z.B. gibt man die Werte für α in einer Spalte vor, bestimmt damit in der nächsten Spalte $f(\alpha)$ und ermittelt dann in der dritten Spalte die zugehörige Temperatur im Gleichgewicht.

An Stelle des Reaktionsgrades α wird manchmal auch der prozentuale Anteil von Ammoniak (sein Molenbruch) im Gasgemisch angegeben. Dieser ergibt sich aus α wie folgt

$$x_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{ges}}} = \frac{\alpha}{2 - \alpha}$$

Die Diagramme dazu sind in Abb.E28a und b für verschiedene Drucke dargestellt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß bei der Herleitung unserer Beziehungen ideales Verhalten der Gase vorausgesetzt wurde und für die Temperaturabhängigkeit der chemischen Potentiale eine lineare Näherung benutzt wurde, die eigentlich nur für kleinere Temperaturbereiche um T° gültig ist. Trotzdem liefern diese Näherungen ganz brauchbare Resultate.

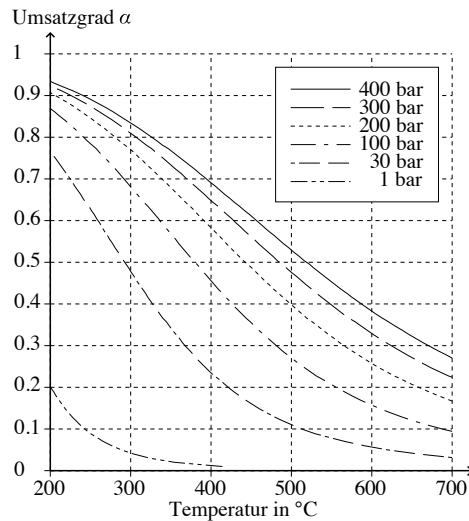


Abb.E28a

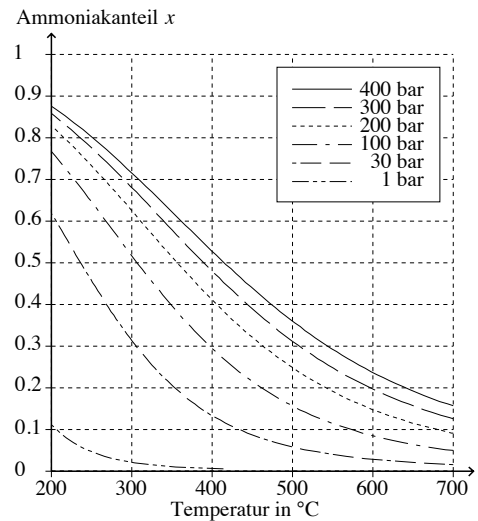
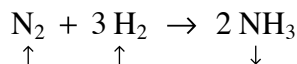


Abb.E28b

Wie erwartet nimmt der Umsatzgrad bzw. Ammoniakanteil mit zunehmender Temperatur ab und steigt mit zunehmendem Druck.

Bei der technischen Ammoniaksynthese z.B. liegt der Wert der Gleichgewichtskonstanten so, daß man im Gleichgewicht bei 300bar und Temperaturen um 450°C mit etwa 38% Ammoniakausbeute rechnen kann. Diese 38% werden in technischen Anlagen jedoch gar nicht realisiert, da bis zur Einstellung des Gleichgewichts eine zu lange Verweilzeit im Reaktor nötig wäre. Dazu bräuchte man einen ziemlich langen Reaktor oder müßte mit einem kleineren Durchsatz arbeiten, was unwirtschaftlich ist. Bei ca. 15% Ammoniakausbeute wird hier ein wirtschaftliches Optimum erreicht. Der aus dem Reaktor austretende Ammoniak wird durch Kondensation von überschüssigem Wasserstoff und Stickstoff abgetrennt, welche dem Reaktor wieder zugeführt werden.



Dem Reaktionsgemisch wird hierdurch ständig das Produkt Ammoniak entzogen. Andererseits werden verbrauchter Stickstoff und Wasserstoff nachgeliefert. Durch diese andauernde Störung des Gleichgewichts (der Antrieb zur Ammoniakbildung wird aufrecht erhalten) wird letztendlich ein vollständiger Umsatz der Edukte erreicht, d.h. eine Ammoniakausbeute von 100%.

A Analysieren Sie mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogramms in derselben Weise die Lage des Gleichgewichts (den Umsatzgrad α) in Abhängigkeit von Druck und Temperatur für

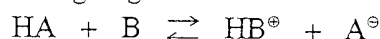
a) das $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Gleichgewicht

b) das Gleichgewicht für die Reaktion $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3$

D: Protolysen

1. Einführung

Bei Protolysen handelt es sich um Reaktionen, bei denen Protonen (H^{\oplus} -Ionen) von einem Reaktionspartner auf einen anderen übertragen werden. Das von der Säure abgegebene Proton wird von einem als Base reagierenden Teilchen aufgenommen, indem dieses ein freies Elektronenpaar zur Bindung des Protons zur Verfügung stellt. Mit HA als Säure und B als Base lautet die Reaktionsgleichung allgemein



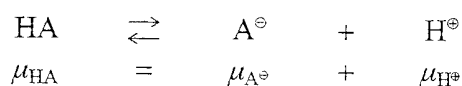
Man zerlegt diese Reaktion in die zwei Teilgleichungen



Die erste Gleichung beschreibt die Protonenabgabe einer einwertigen Säure HA wobei A^{\ominus} der Säurerest der Säure HA ist. Die zweite Gleichung beschreibt die Protonenaufnahme einer Base. Liest man diese Reaktion von rechts nach links, so erkennt man, daß sie formal der ersten entspricht, wobei HB^{\oplus} die zur Base B gehörige (konjugierte bzw. korrespondierende) Säure darstellt. Andererseits hat A^{\ominus} die Funktion einer Base. Man nennt deshalb A^{\ominus} die zur Säure HA gehörige Base. HA/A^{\ominus} bzw. HB^{\oplus}/B nennt man *konjugierte Säure-Base-Paare*.

Betrachtet man das System einer Säure und ihrer konjugierten Base als Ganzes, so können wir nach den obigen Reaktionsgleichungen feststellen, daß jedes dieser konjugierten Säure-Base-Paare in der Lage ist, Protonen aufzunehmen bzw. abzugeben. Dieses Verhalten entspricht dem eines *Speichers für Protonen*. Nehmen wir das konjugierte Säure-Base-Paar HA/A^{\ominus} , so stellen die A^{\ominus} -Ionen freie Speicherplätze für Protonen dar. Besetzt wird der Speicher einfach dadurch, daß sich Protonen mit den A^{\ominus} -Ionen zur Säure HA verbinden. Der Speicher ist mit Protonen ganz gefüllt, wenn sich von diesem Paar nur noch HA in der Lösung befindet. Ganz leer ist er, wenn sich von diesem Paar nur noch A^{\ominus} in der Lösung befindet.

Im Gleichgewicht gilt für die Reaktion



Für das chemische Potential der Protonen (kurz Protonpotential) $\mu_{H^{\oplus}}$ des konjugierten Säure-Base-Paares HA/A^{\ominus} erhält man unter Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Potentiale :

$$\begin{aligned} \mu_{H^{\oplus}} &= \mu_{HA} - \mu_{A^{\ominus}} \\ &= \mu^{\circ}_{HA} - \mu^{\circ}_{A^{\ominus}} + \mu_d \cdot \lg \frac{[HA]}{[A^{\ominus}]} \end{aligned}$$

Die Potentialdifferenz auf der rechten Seite dieser Gleichung stellt den Reaktionsantrieb für die Protonenabgabe dar, d.h. das Protonpotential $\mu_{H^{\oplus}}$ gibt an, wie stark sauer das Säure-Base-Paar HA/A^{\ominus} reagiert. Die Protonen stehen sozusagen unter einem 'Druck', mit dem sie ihren Speicher zu verlassen trachten, ganz ähnlich wie die Luft in einem Luftballon. *Folglich ist das Protonpotential $\mu_{H^{\oplus}}$ ein Maß für den 'Protonendruck' eines Säure-Base-Paares.*

Die Konstanten in dieser Gleichung fassen wir unter Beachtung der üblichen Konvention $\Delta\mu^{\circ} = \mu^{\circ}_{\text{Produkte}} - \mu^{\circ}_{\text{Edukte}}$ wie folgt zusammen :

$$\Delta\mu^\circ_{\text{HA/A}^\ominus} = \mu^\circ_{\text{A}^\ominus} - \mu^\circ_{\text{HA}} \quad (d.1)$$

so daß

$$\mu_{\text{H}^\oplus} = -\Delta\mu^\circ_{\text{HA/A}^\ominus} + \mu_d \lg \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^\ominus]} \quad (d.2)$$

Zum einen hängt das Protonpotential von der Größe $\Delta\mu^\circ_{\text{HA/A}^\ominus}$ ab, die den Standard-Antrieb für die Protonenabgabe darstellt, und die für jedes Säure-Base-Paar einen stoffspezifischen Wert hat. *Je größer das Potentialgefälle $\Delta\mu^\circ_{\text{HA/A}^\ominus}$ ist, bzw. negativer $\Delta\mu^\circ_{\text{HA/A}^\ominus}$ ist desto größer ist der Protonendruck des Speichers HA/A^\ominus .* Oder anders ausgedrückt: *Je positiver $\Delta\mu^\circ_{\text{HA/A}^\ominus}$ ist desto größer ist die Attraktivität des Speichers HA/A^\ominus für Protonen.*

Außerdem ist das Verhältnis der Konzentrationen von Säure und konjugierter Base für den Protonendruck von Bedeutung. Dieses Verhältnis beschreibt die Besetzung des Speichers mit Protonen. Je voller der Speicher ist, desto höher ist der Protonendruck. Wenn $[\text{HA}] = [\text{A}^\ominus]$ ist, also gleich viele besetzte (HA) wie freie (A^\ominus) Speicherplätze vorhanden sind, messen wir mit μ_{H^\oplus} den Standard-Protonendruck $-\Delta\mu^\circ_{\text{HA/A}^\ominus}$. Den Standard-Protonendruck verschiedener Säure-Base-Paare vergleichen wir also bei halb gefüllten Speichern.

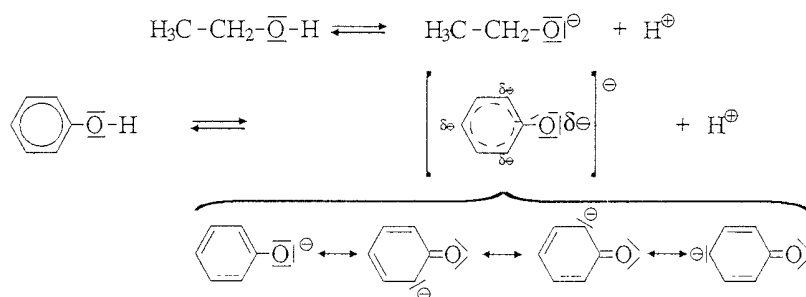
Nach Gleichung d.1 sind alle Faktoren, die den Säurerest gegenüber der Säure stabilisieren, geeignet den 'Protonendruck' des Speichers HA/A^\ominus zu erhöhen.

V1 Von Ethanol, Phenol und Essigsäure werden 0,1molare Lösungen hergestellt und deren pH-Wert gemessen.

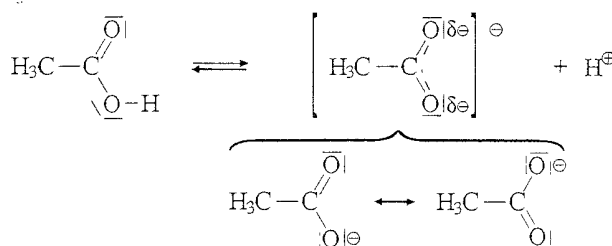
Vergleicht man die Säurestärke von Ethanol, Phenol und Essigsäure, so stellt man eine deutliche Zunahme des Protonendrucks bzw. eine Abnahme der Attraktivität des Speichers HA/A^\ominus für Protonen in dieser Reihe fest:

	Ethanol	Phenol	Essigsäure
$\Delta\mu^\circ_{\text{HA/A}^\ominus}$	97 kG	57 kG	27 kG

Die Abnahme von $\Delta\mu^\circ_{\text{HA/A}^\ominus}$ dieser drei Verbindungen läßt sich mit der zunehmenden Stabilisierung der Säurerestionen durch Mesomerie erklären. Während beim Ethanol die negative Ladung beim Sauerstoffatom lokalisiert ist, kann sie sich beim Phenol wenigstens zum Teil auf den ganzen Benzolring verteilen. Beim Phenol spielen die drei letzten Grenzstrukturen eine eher untergeordnete Rolle, wodurch die drei C-Atome in ortho- und para-Stellung nur eine geringfügig negative Polarisierung aufweisen.



Dagegen ist die Ladung beim Acetation gleichmäßig auf die beiden Sauerstoffatome verteilt, wodurch dieser Säurerest gegenüber der freien Säure am besten stabilisiert ist.

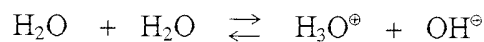


Wie wir Eingangs gesehen haben, sind an einer Protolyse mindestens zwei konjugierte Säure-Base-Paare beteiligt. Das Proton wechselt lediglich das Säure-Base-Paar (den Speicher), und zwar vom Speicher mit höherem Protonpotential zu dem mit kleinerem Protonpotential. Dabei gleicht sich der Protonendruck an.

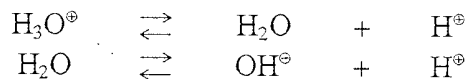
In einer wäßrigen Lösung können mehrere Säure-Base-Paare enthalten sein, so daß sich die Protonen auf diese alle verteilen können. Die dazugehörigen Teilreaktionen sind alle über die H^{\oplus} -Ionen aneinander gekoppelt. *Im Gleichgewicht muß folglich das Protonpotential in der ganzen Lösung, d.h. für alle konjugierten Säure-Base-Paare, gleich groß sein.* Das ist vergleichbar mit dem Druckausgleich in verbundenen Gefäßen. Da Protolysen einen sehr geringen Reaktionswiderstand haben, stellt sich das Gleichgewicht spontan ein, und örtliche Unterschiede von $\mu_{H^{\oplus}}$ gleichen sich sofort aus. Wenn das Protonpotential $\mu_{H^{\oplus}}$ aller Säure-Base-Paare gleich ist, genügt also die Messung eines einzigen Vergleichspegels in der wäßrigen Lösung.

2. Protolysen des Wassers

Untersucht man reines Wasser, so stellt man eine, wenn auch sehr geringe, elektrische Leitfähigkeit fest. Dies zeigt, daß selbst in reinstem Wasser Ionen vorhanden sein müssen. Sie entstehen bei der Autoprotolyse des Wassers, bei der ein Proton von einem Wassermolekül auf ein anderes übertragen wird.



Das Wassermolekül selbst reagiert hier also sowohl als Säure als auch als Base, was durch die beiden folgenden Gleichungen beschrieben wird:



Dabei ist das H_3O^{\oplus} -Ion (*Oxoniumion*)* die zu H_2O konjugierte Säure. Das OH^{\ominus} -Ion (*Hydroxidion*) stellt die konjugierte Base zu H_2O dar. Das Wasser selbst stellt also ein System von zwei Säure-Base-Paaren dar.

Aus der ersten der beiden Reaktionsgleichungen folgt für das Protonpotential von H_3O^{\oplus}/H_2O :

$$\mu_{H^{\oplus}} = -\Delta\mu^{\circ}_{H_3O^{\oplus}/H_2O} + \mu_d \cdot \lg [H_3O^{\oplus}]$$

Die Differenz $\Delta\mu^{\circ}_{H_3O^{\oplus}/H_2O} = \mu^{\circ}_{H_2O} - \mu^{\circ}_{H_3O^{\oplus}}$ ist auf Null normiert, und stellt den Bezugspunkt für die Standard-Protonpotentiale aller anderen Säure-Base-Paare dar. Wir schreiben für $\mu^{\circ}_{H_3O^{\oplus}/H_2O}$ einfach $\mu^{\circ}_{H^{\oplus}}$.

Üblicherweise wird die Konzentration der H_3O^{\oplus} -Ionen in Form des pH -Werts angegeben:

* Die H_3O^{\oplus} -Ionen sind recht eigenartige Gebilde. Sie binden 3 Wassermoleküle durch besonders starke Wasserstoffbrückenbindungen, so daß man sie eigentlich als $H_9O_4^{\oplus}$ -Ionen (*Hydroniumionen*) bezeichnen müßte. Das durch die Protolyse auf ein Wassermolekül übertragene Proton in einem Oxoniumion bleibt jedoch nicht auf Dauer beim selben Wassermolekül, sondern wechselt über die Wasserstoffbrückenbindungen zu einem der Nachbarwassermoleküle. Genaugenommen muß es noch nicht einmal dasselbe Proton sein, das von einem Wassermolekül zum anderen springt. Jedes der drei H-Atome kann mit derselben Wahrscheinlichkeit als Proton zu einem Nachbarwassermolekül wechseln. Dieses Springen der Protonen zwischen den Wassermolekülen geschieht so schnell, daß in neutraler Lösung ein Wassermolekül etwa jede Millisekunde für die extrem kurze Zeit von ca. $2 \cdot 10^{-12}$ Sekunden zu einem Oxoniumion wird. Die große Beweglichkeit der Protonen erklärt auch die hohe elektrische Leitfähigkeit von Säurelösungen.

In der Thermodynamik ist es üblich, Reaktionen nicht mit H_3O^{\oplus} -Ionen sondern mit dem H^{\oplus} -Ion selbst zu beschreiben, was sich recht gut mit den genannten Erkenntnissen über Oxoniumionen verträgt und durch Gleichung c.11 unterstützt wird.

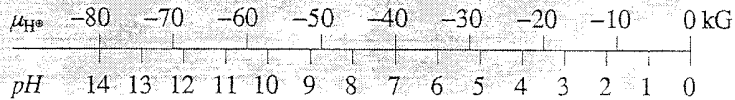
$$pH = -\lg [H_3O^{\oplus}] \quad (d.3)$$

Mit $\Delta\mu^{\circ}_{H_3O^{\oplus}/H_2O} = 0$ erhalten wir damit:

Das Protonpotential in einer wäßrigen Lösung kann mit einem pH -Meter oder einem Indikator direkt gemessen werden:

$$\mu_{H^{\oplus}} = \mu_d \cdot \lg [H_3O^{\oplus}] \quad (d.4)$$

$$\mu_{H^{\oplus}} = -\mu_d \cdot pH$$



Für das Protonpotential des Säure-Base-Paar H_2O/OH^{\ominus} erhält man gemäß der zweiten Reaktionsgleichung der Autoprotolyse des Wassers:

$$\mu_{H^{\oplus}} = -\Delta\mu^{\circ}_{H_2O/OH^{\ominus}} - \mu_d \cdot \lg [OH^{\ominus}] \quad (d.5)$$

Da das Protonpotential in wäßriger Lösung für beide Reaktionen gleich sein muß ergibt sich

$$\mu_d \cdot \lg [H_3O^{\oplus}] = -\Delta\mu^{\circ}_{H_2O/OH^{\ominus}} - \mu_d \cdot \lg [OH^{\ominus}]$$

$$\mu_d \cdot \lg [H_3O^{\oplus}] \cdot [OH^{\ominus}] = -\Delta\mu^{\circ}_{H_2O/OH^{\ominus}}$$

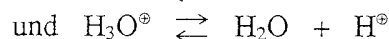
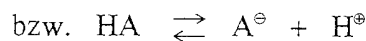
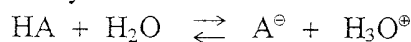
Mit dem Wert von $\Delta\mu^{\circ}_{H_2O/OH^{\ominus}} = 80$ kG und dem Dekadenpotential $\mu_d = 5,7$ kG erhalten wir:

$$[H_3O^{\oplus}] \cdot [OH^{\ominus}] = 10^{-14} \quad (d.6)$$

Gleichung d.6 nennt man das **Ionenprodukt des Wassers**. Dieses Autoprotolysengleichgewicht des Wassers stellt sich in allen wäßrigen Lösungen ein, seien sie sauer, basisch oder neutral. In neutraler Lösung ist $[H_3O^{\oplus}] = [OH^{\ominus}] = 10^{-7}$ und damit der pH -Wert 7 bzw. das Protonpotential -40 kG.

3. Die Säurestärke

Wenden wir uns der Protolyse einer Säure HA in Wasser zu.



Gleichsetzen der Protonpotentiale d.2 und d.4 liefert das MWG der Protolyse

$$\mu_d \cdot \lg [H_3O^{\oplus}] = -\Delta\mu^{\circ}_{HA/A^{\ominus}} + \mu_d \cdot \lg \frac{[HA]}{[A^{\ominus}]} \quad (d.7)$$

$$\frac{[A^{\ominus}] \cdot [H_3O^{\oplus}]}{[HA]} = K_S \quad (d.8)$$

$$K_S = 10^{-\frac{\Delta\mu^{\circ}_{HA/A^{\ominus}}}{\mu_d}} \quad (d.9)$$

Die Gleichgewichtskonstante K_S nennt man Säurekonstante. Da die Säurekonstanten der verschiedenen Säuren einen Wertebereich von über 50 Zehnerpotenzen umspannen, hat man ein logarithmisches Maß für die Säurestärke eingeführt:

$$pK_S = -\lg K_S$$

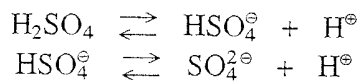
$$\Delta\mu_{\text{HA/A}^\ominus}^\ominus = \mu_d \cdot pK_S \quad (d.10)$$

Eine Protolyse mit Wasser verläuft um so vollständiger, d.h. eine Säure ist um so stärker, je größer K_S -Wert bzw. je negativer der pK_S -Wert ist.

Dividiert man Gleichung d.7 durch $-\mu_d$ so erhält man mit d.4 und d.10 diese Gleichung in einer Form, wie sie in den meisten Lehrbüchern auftritt :

$$pH = pK_S + \lg \frac{[\text{A}^\ominus]}{[\text{HA}]}$$

In der folgenden Tabelle sind einige wichtige Säure-Base-Paare aufgelistet. Einige der Säuren sind mehrprotonig, d.h. sie können mehrere Protonen abgeben wie z.B. H_2SO_4 . Dies geschieht meist stufenweise, bei der Schwefelsäure z.B. in zwei Stufen:



Außerdem erscheinen hier auch zusammengesetzte Säuren wie z.B. die Kohlensäure $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$. Die Werte der Standardpotentiale beziehen sich bei Lösungen von Gasen wieder wie üblich auf Standardbedingungen, d.h. auf einen Gasdruck von 1bar und eine Temperatur von 298K. Außerdem gilt Gleichung d.1

$$\Delta\mu_{\text{HA/A}^\ominus}^\ominus = \mu_{\text{A}^\ominus}^\ominus - \mu_{\text{HA}}^\ominus$$

Tabelle der Säurestärken

HA	\rightleftharpoons	A [⊖]	+ H [⊕]	$\Delta\mu_{\text{HA/A}^\ominus}^\ominus$ (kJ)	pK_S	
HClO ₄		ClO ₄ [⊖]	+ H [⊕]	-57 ¹	-10	(a)
HI		I [⊖]	+ H [⊕]	-54 ¹	-9,5	:
HBr		Br [⊖]	+ H [⊕]	-51 ¹	-9	:
HCl		Cl [⊖]	+ H [⊕]	-35	-6,1	:
H ₂ SO ₄		HSO ₄ [⊖]	+ H [⊕]	-17	-3	:
HNO ₃		NO ₃ [⊖]	+ H [⊕]	-8	-1,4	:
H ₃ O [⊕]		H ₂ O	+ H [⊕]	0	0	(a)
HOOC-COOH		HOOC-COO [⊖]	+ H [⊕]	7	1,2	(b)
SO ₂ + H ₂ O		HSO ₃ [⊖]	+ H [⊕]	10	1,7	:
HSO ₄ [⊖]		SO ₄ ^{2⊖}	+ H [⊕]	11	1,9	:
H ₃ PO ₄		H ₂ PO ₄ [⊖]	+ H [⊕]	12	2,1	:
HF		F [⊖]	+ H [⊕]	18	3,2	:
HNO ₂		NO ₂ [⊖]	+ H [⊕]	19	3,3	:
H-COOH		H-COO [⊖]	+ H [⊕]	21	3,7	(b)
HOOC-COO [⊖]		⊖OOC-COO [⊖]	+ H [⊕]	24	4,2	(c)
CH ₃ -COOH		CH ₃ -COO [⊖]	+ H [⊕]	27	4,7	:
CO ₂ + H ₂ O		HCO ₃ [⊖]	+ H [⊕]	36	6,3	:
H ₂ S		HS [⊖]	+ H [⊕]	40	7	(c)
HSO ₃ [⊖]		SO ₃ ^{2⊖}	+ H [⊕]	41	7,2	(d)
H ₂ PO ₄ [⊖]		HPO ₄ ^{2⊖}	+ H [⊕]	41	7,2	:
H ₃ BO ₃		H ₂ BO ₃ [⊖]	+ H [⊕]	53	9,2	:
NH ₄ [⊕]		NH ₃	+ H [⊕]	53	9,2	:
HCN		CN [⊖]	+ H [⊕]	53	9,2	:
C ₆ H ₅ OH		C ₆ H ₅ O [⊖]	+ H [⊕]	57	10	:
HCO ₃ [⊖]		CO ₃ ^{2⊖}	+ H [⊕]	59	10,4	(d)
HPO ₄ ^{2⊖}		PO ₄ ^{3⊖}	+ H [⊕]	70	12,3	(e)
HS [⊖]		S ^{2⊖}	+ H [⊕]	74	13	:
H ₂ O		OH [⊖]	+ H [⊕]	80	14	(e)
CH ₃ -CH ₂ -OH		CH ₃ -CH ₂ -O [⊖]	+ H [⊕]	97 ¹	17	(f)
NH ₃		NH ₂ [⊖]	+ H [⊕]	130	22,8	:
OH [⊖]		O ^{2⊖}	+ H [⊕]	137 ¹	24	(f)

¹ unsichere Werte

In der Tabelle nimmt die Stärke des Standard-Protonendrucks $\Delta\mu^\circ_{\text{HA}/\text{A}^\ominus}$ von oben nach unten ab bzw. die Attraktivität der Säure-Base-Paare für Protonen von oben nach unten zu. Man teilt die Säure-Base-Paare nach der Stärke des Protonendrucks $\Delta\mu^\circ_{\text{HA}/\text{A}^\ominus}$ in folgende Gruppen ein:

≥ 0 kG	stark sauer (a)	Die Protonenabgabe von HA an Wasser verläuft vollständig
0...20 kG	mild sauer (b)	
20...40 kG	schwach sauer (c)	
40...60 kG	schwach basisch (d)	
60...80 kG	mild basisch (e)	
≥ 80 kG	stark basisch (f)	Die Base A^\ominus wird in Wasser vollständig protoniert.

4. Säure-Base-Paare als Protonenspeicher

Wie oben schon angedeutet, betrachten wir Säure-Base-Paare als Speicher für Protonen, wobei der Säurerest A^\ominus einen leeren Speicherplatz für ein Proton und die Säure HA einen mit einem Proton besetzten Speicherplatz darstellt. Wenn nun bei der Protolyse einer Säure in Wasser Protonen von der Säure HA an Wassermoleküle abgegeben werden, so bedeutet dies, daß sich der Speicher $\text{HA}/\text{A}^\ominus$ entleert, während sich der Speicher $\text{H}_3\text{O}^\oplus/\text{H}_2\text{O}$ füllt.

Den Zustand eines Speichers beschreiben wir mit seinem Füllstand oder dem Grad seiner Entleerung. Den Grad der Entleerung des Speichers $\text{HA}/\text{A}^\ominus$ nennt der Chemiker **Protolysegrad** (oder Dissoziationsgrad) α , wobei α den Anteil leerer Speicherplätze n_{A^\ominus} in Bezug auf die Gesamtzahl aller Speicherplätze $n_0 = n_{\text{A}^\ominus} + n_{\text{HA}}$ angibt. Der Protolysegrad α kann Werte zwischen 0 (Speicher ganz gefüllt) und 1 (Speicher völlig entleert) annehmen. Je größer also der Protolysegrad ist, desto mehr Säuremoleküle haben ihr Proton abgespalten.

Alternativ dazu kann man auch den **Protonierungsgrad** β (Füllstand) angeben, der den Anteil der besetzten Speicherplätze n_{HA} in Bezug auf die Gesamtzahl aller Speicherplätze n_0 angibt.

Protolysegrad: $\alpha = \frac{n_{\text{A}^\ominus}}{n_0}$ Protonierungsgrad: $\beta = \frac{n_{\text{HA}}}{n_0}$ mit $n_0 = n_{\text{A}^\ominus} + n_{\text{HA}}$ und $\beta = 1 - \alpha$

Der Zusammenhang zwischen dem Dissoziationsgrad und dem Protonpotential ergibt sich aus dem Protonpotential der Reaktion



mit Gleichung d.2

$$\mu_{\text{H}^\oplus} = -\Delta\mu^\circ_{\text{HA}/\text{A}^\ominus} + \mu_{\text{d}} \cdot \lg \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^\ominus]}$$

wobei das Konzentrationsverhältnis dem Teilchenzahlverhältnis entspricht

$$\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^\ominus]} = \frac{n_{\text{HA}}}{n_{\text{A}^\ominus}}$$

Setzt man $n_{\text{A}^\ominus} = \alpha \cdot n_0$ und $n_{\text{HA}} = \beta \cdot n_0$ und $\beta = 1 - \alpha$ gilt für das Verhältnis

$$\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^\ominus]} = \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad \text{bzw.} \quad \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^\ominus]} = \frac{\beta}{1 - \beta}$$

Gleichung d.2 nimmt dann folgende Gestalt an:

$$\mu_{\text{H}^\oplus} = -\Delta\mu^\ominus_{\text{HA}/\text{A}^\ominus} + \mu_d \cdot \lg \frac{1 - \alpha}{\alpha}$$

Löst man diese Gleichung nach α auf, so erhält man den Protolysegrad in Abhängigkeit vom Protonpotential

$$\alpha = \frac{1}{1 + 10^{\frac{\mu_{\text{H}^\oplus} + \Delta\mu^\ominus_{\text{HA}/\text{A}^\ominus}}{\mu_d}}} \quad (\text{d.11})$$

Der Funktionsverlauf ist in Abb.D1a für das Beispiel Essigsäure dargestellt. Wegen $n_{\text{A}^\ominus} = \alpha \cdot n_0$ ist rechts auf der Hochachse auch die Teilchenzahl n_{A^\ominus} von 0 bis n_0 eingetragen.

Im rechten Diagramm Abb.D1b ist der Protonierungsgrad β in Abhängigkeit vom Protonpotential dargestellt. Hier ist rechts auf der Hochachse wegen $n_{\text{HA}} = \beta \cdot n_0$ die Teilchenzahl n_{HA} eingezeichnet. Diese entspricht dem Protonenstand n_{P} im Speicher $\text{HA}/\text{A}^\ominus$:

$$n_{\text{HA}} \hat{=} n_{\text{P, HA}/\text{A}^\ominus}$$

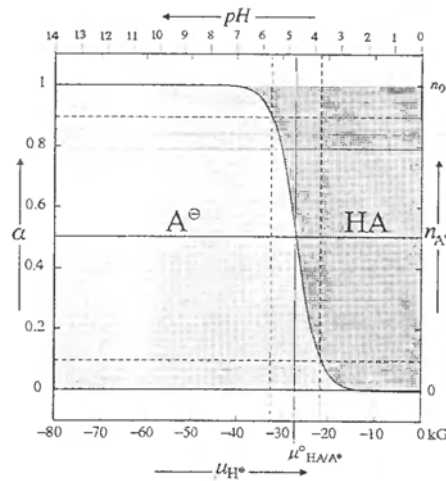


Abb.D1a

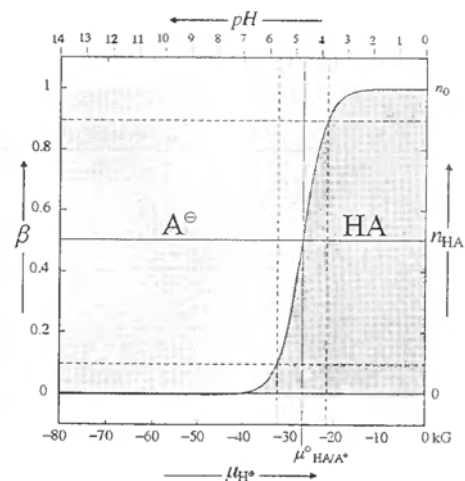


Abb.D1b

Bei $\mu_{\text{H}^\oplus} = -\Delta\mu^\ominus_{\text{HA}/\text{A}^\ominus}$ bzw. $\text{pH} = \text{p}K_{\text{S}}$ ist der Speicher mit Protonen halb gefüllt ($\alpha = \beta = \frac{1}{2}$). Links davon, also im basischeren Bereich überwiegen die Säurerestionen, rechts im saureren Bereich die Säuremoleküle. In einem Streifen von $2 \cdot \mu_d$ Breite um $-\Delta\mu^\ominus_{\text{HA}/\text{A}^\ominus}$ (2pH -Einheiten um $\text{p}K_{\text{S}}$), ändert sich der Füllstand von etwa 9% auf etwa 91%. In diesem Bereich werden also die meisten Protonen vom Speicher aufgenommen bzw. abgegeben. Das Säure-Base-Paar wirkt hier als **Puffer**, der bei Zufuhr bzw. Entzug von Protonen sein Protonpotential (pH -Wert) kaum ändert.*

Die Funktionsgraphen für den Protolysegrad α bzw. Protonierungsgrad β verschiedener Säure-Base-Paare sind alle von ähnlicher Form wie die oben dargestellten Funktionsgraphen. Sie sind nur entsprechend dem Wert von $\Delta\mu^\ominus_{\text{HA}/\text{A}^\ominus}$ ($\text{p}K_{\text{S}}$) parallel zur μ_{H^\oplus} -Achse verschoben. Darüber hinaus sind die

* Dreht man Abb.D1a um 90° im Uhrzeigersinn, so erhält man die Pufferkurven wie sie üblicherweise in den Chemiebüchern dargestellt werden.

Funktionsgraphen punktsymmetrisch zum Punkt mit den Koordinaten $\mu_{\text{H}^{\oplus}} = -\Delta\mu^{\circ}_{\text{HA/A}^{\ominus}}$ und $\alpha = \frac{1}{2}$ bzw. $\beta = \frac{1}{2}$. Zum Zeichnen dieser Funktion kann die folgende Tabelle dienen.

$\mu_{\text{H}^{\oplus}} + \Delta\mu^{\circ}_{\text{HA/A}^{\ominus}}$	-10	-7.5	-5	-2.5	0	2.5	5	7.5	10
α	0.983	0.954	0.883	0.733	0.5	0.267	0.117	0.046	0.017

Bei schwachen Säuren ergibt sich daraus eine einfache Möglichkeit den Wert von $\Delta\mu^{\circ}_{\text{HA/A}^{\ominus}}$ (pK_s) zu bestimmen: Man gibt gleiche Mengen einer Säure und ihres Salzes in Wasser und mißt den pH -Wert. Der Protonenstand des Speichers ist dann $\frac{1}{2}$, sodaß der pH -Wert dem pK_s -Wert entspricht.

V: Geben Sie 0,01mol Essigsäure und 0,01mol Natriumacetat in 100ml Wasser und Bestimmen Sie den Wert von $\Delta\mu^{\circ}_{\text{HAc/Ac}^{\ominus}}$.

5. Wasser als Protonenspeicher

Vor der Reaktion einer Säure oder Base in Wasser haben wir gleich viele $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ - und OH^{\ominus} -Ionen im Wasser, nämlich gerade 10^{-7} mol je Liter. Bringt man nun Säuremoleküle HA in die Lösung, so übertragen einige davon ihr Proton auf ein Wassermolekül, was zu einem Überschuß an $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ -Ionen bzw. Protonen in der Lösung führt. Dieser Überschuß an $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ -Ionen, nennen wir ihn $n_{\text{p,w}}$, ergibt sich aus der Differenz von $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ - und OH^{\ominus} -Ionen im Wasser:

$$n_{\text{p,w}} = n_{\text{H}_3\text{O}^{\oplus}} - n_{\text{OH}^{\ominus}} \quad (d.12)$$

Ein Protonenüberschuß führt zu einer Erhöhung des Protonopotential im Wasser. Den Zusammenhang von Protonpotential und Protonenüberschuß in Wasser erhalten wir aus den Gleichungen d.4 und d.5 unter Verwendung der Teilchenzahlen anstelle der Konzentrationen ohne Berücksichtigung von Einheiten (n : Zahlenwert in Mol, V : Zahlenwert in Liter).

$$\mu_{\text{H}^{\oplus}} = \mu_{\text{d}} \cdot \lg \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^{\oplus}}}{V}$$

$$\mu_{\text{H}^{\oplus}} = \mu^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^{\ominus}} - \mu_{\text{d}} \cdot \lg \frac{n_{\text{OH}^{\ominus}}}{V}$$

Auflösung dieser Gleichungen nach $n_{\text{H}_3\text{O}^{\oplus}}$ bzw. $n_{\text{OH}^{\ominus}}$ und Einsetzen in Gleichung d.12 ergibt den Überschuß an $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ -Ionen in Abhängigkeit vom Protonpotential:

$$n_{\text{p,w}} = V \cdot \left(10^{\frac{\mu_{\text{H}^{\oplus}}}{\mu_{\text{d}}}} - 10^{\frac{\mu^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^{\ominus}} - \mu_{\text{H}^{\oplus}}}{\mu_{\text{d}}}} \right) \quad (d.13)$$

Das Schaubild dieser Funktion ist in Abb.D2 dargestellt.

Oberhalb eines Protonopotential von -40kG ($pH = 7$) überwiegen die $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ -Ionen in der Lösung, d.h. $n_{\text{p,w}}$ ist positiv. Unterhalb dieses Protonopotential ist $n_{\text{p,w}}$ negativ, was einen Protonen-Mangel bzw. nach d.11 einen Überschuß an OH^{\ominus} -Ionen bedeutet.

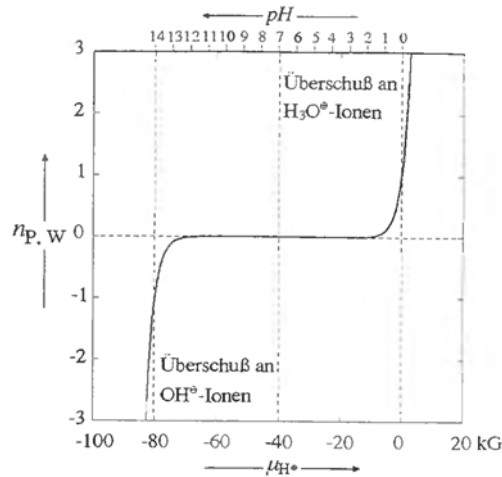


Abb.D2

6. Das Modell

Da bei Protolysen nur eine einzige Teilchensorte ausgetauscht wird, lassen sich Protolysen durch ein Modell beschreiben, bei dem Wasser das Verhalten der Protonen simuliert. Die verschiedenen Säure-Base-Paare, d.h. die Speicher für Protonen, werden durch unterschiedliche Gefäßformen dargestellt. Dem Protonendruck μ_{H^+} bei den Protolysen entspricht im Modell der hydrostatische Druck des Wassers am Boden der Gefäße, der wiederum zur Füllhöhe der Gefäße proportional ist. Die Gefäßformen sind so geartet, daß für sie ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Füllmenge (Wasservolumen) und hydrostatischem Bodendruck (Füllhöhe) besteht, wie bei den Säure-Base-Paaren zwischen Protonenüberschuß $n_{p,w}$ bzw. Protonenmenge im Speicher $n_{p,HA/A^{\ominus}} (= n_0 \cdot \beta)$ und dem Protonpotential μ_{H^+} . Die wichtigsten Gefäßformen sind in Abb.D3 dargestellt.

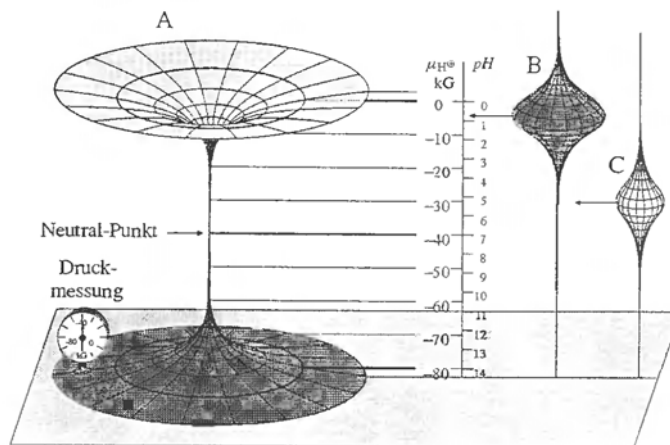


Abb.D3

Die linke Gefäßform A steht für den Protonenspeicher Wasser mit seiner Autoprotolyse. Das Gefäß ähnelt in der oberen und unteren Hälfte dem Fuß eines Sektglases bzw. einem Horn. Der untere Hohlraum ist durch die Bodenplatte abgeschlossen* und mit einem Manometer versehen, der den hydrostatischen Bodendruck anzeigt. Der Stiel, der die beiden Schalen verbindet ist innen hohl und in der Mitte extrem dünn, wie eine Kapillare. In diesem Bereich kann man den hydrostatischen Bodendruck bzw. die Füllhöhe durch Zugabe oder Entnahme sehr kleiner Wassermengen stark ver-

* Hier verlassen wir die Analogie.

ändern. Dagegen verändert sich der hydrostatische Bodendruck bzw. die Füllhöhe nur wenig, bei Zugabe oder Entnahme von Wasser, wenn die Wasseroberfläche im Bereich einer der weit ausladenden Schalen ist. Vergleichen Sie dies mit dem Verlauf des Graphen in Abb.D2 für den Protonenüberschuß n_p (horizontale Achse: Bodendruck (Füllhöhe)); vertikale Achse: Füllmenge). Dieses Gefäß ist bei neutraler Lösung bis zur halben Höhe (Pfeil) gefüllt.

Die Gefäßformen B und C sind Modelle für einprotonige Säuren. Sie erinnern an eine besondere Form von modernen Weihnachtskugeln, bei der jedoch das obere und untere Ende in eine immer enger werdende Kapillare mündet. Der Bauch des Gefäßes liegt in der Höhe von $-\Delta\mu_{HA/A^\ominus}^\ominus$ bzw. dem pK_S -Wert. Gefäß B stellt also eine stärkere Säure dar als Gefäß C. Außerdem ist das Gefäß C schlanker als B: Das Fassungsvermögen von B beträgt 1mol, das von C nur $\frac{1}{4}$ mol. Vergleichen Sie die Gefäßform mit dem Verlauf des Graphen in Abb.D1b für den Protonierungsgrad β . Folgt man der horizontalen Achse in diesem Diagramm von links nach rechts, so erhöht sich zunächst nur der Druck (die Füllhöhe) ohne nennenswerte Zugabe von Wasser innerhalb der unteren Kapillare. Im bauchigen Gefäßteil wird mit zunehmender Füllhöhe die Füllmenge deutlich gesteigert. Dies entspricht dem Pufferbereich des Säure-Base-Paares. In der oberen immer enger werdenden Kapillare ist trotz Druckzunahme keine nennenswerte Wassermenge mehr unterzubringen; der Speicher ist voll. In der Abbildung ist Gefäß B ganz gefüllt (dunkel) und Gefäß C leer (hell).

Die eigentliche Protolyse, d.h. der Protonenaustausch, wird dadurch simuliert, daß man die untere Kapillare des Säuregefäßes B wie in der folgenden Abb.D4 mit dem Gefäß A für Wasser verbindet.

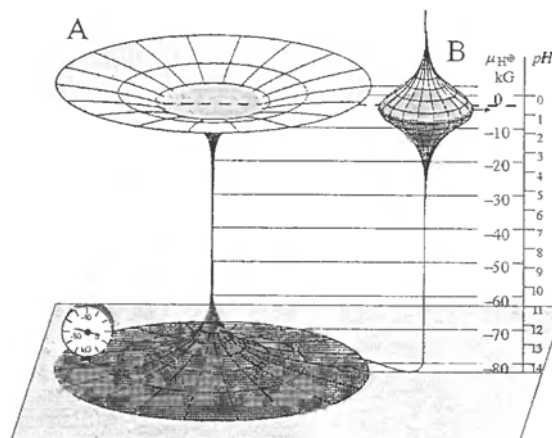


Abb.D4

Solange es einen hydrostatischen Druckunterschied gibt, fließt Wasser von einem Gefäß in das andere (die Säure gibt Protonen an das Wasser ab). Im Gleichgewicht ist der Wasserstand in beiden Gefäßen gleich. Das Beispiel in Abb.D4 entspricht einer einmolaren Lösung von Trichloressigsäure.

Wieviel Wasser vom Modellgefäß für die Säure in das für Wasser hinüberfließt hängt von seiner Höhe (pK_S -Wert) und seiner Schlankheit (n_0) ab.

7. Gleichgewicht in verdünnten Säurelösungen

Der *Überschuß* an H_3O^\oplus -Ionen muß (auch wegen der Ladungsneutralität) gerade der Anzahl von Säurerestionen A^\ominus entsprechen, welche sich wiederum aus dem Dissoziationsgrad ergibt:

$$n_{p,w} = n_{A^\ominus}$$

$$\text{mit } n_{A^\ominus} = \alpha \cdot n_0$$

Trägt man die Funktionen $n_{P,W}$ und $\alpha \cdot n_0$ in Abhängigkeit vom Protonpotential auf, wie in Abb.D1a und D2, so erhalten wir mit dem Schnittpunkt der beiden Funktionen das Protonpotential (den pH -Wert) im Gleichgewicht sowie den Protolysegrad der Säure.

In Abb.D5a ist dies für die Säure HNO_3 und in Abb.D5b für HF dargestellt, wobei $V = 1\ell$ und $n_0 = 1\text{mol}$ gewählt wurde.

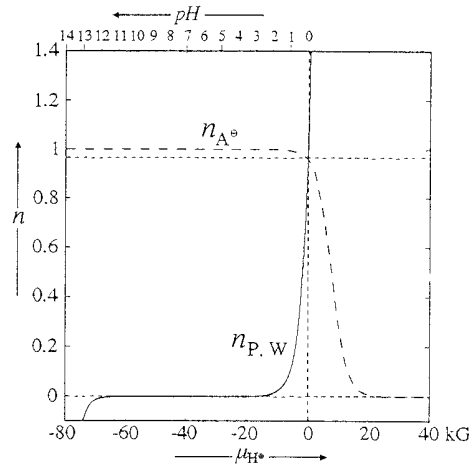


Abb.D5a

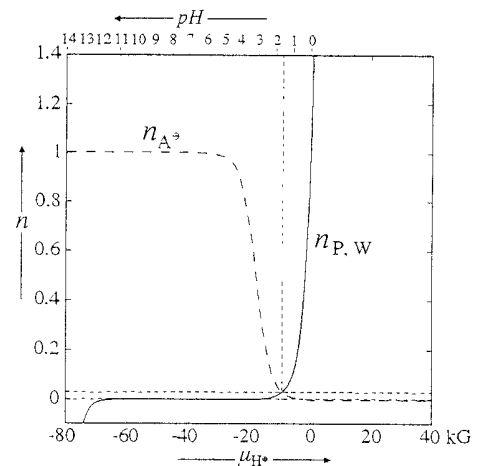


Abb.D5b

Einfache
Näherungen

Im Falle von HNO_3 oder einer noch stärkeren Säure ist $n_{A^\ominus} \approx n_0$, d.h. fast jedes Säuremolekül spaltet ein Proton ab, so daß $\alpha \approx 1$ und die Konzentration der H_3O^\oplus -Ionen gleich der Ausgangskonzentration c_0 der Säure ist.

Für Lösungen starker Säuren gilt im Gleichgewicht näherungsweise:

$$\mu_{H^\oplus} = \mu_d \cdot \lg [c_0]$$

$$\text{bzw. } pH = -\lg [c_0] \quad (d.14)$$

Im Falle von HF oder einer noch schwächeren Säure werden von dieser fast keine Protonen abgespalten ($\alpha \approx 0$). Mit der Näherung $n_0 - n_{A^\ominus} \approx n_0$ wird $[HA] \approx [c_0]$ und $[A^\ominus] \approx [H_3O^\oplus]$. In Gleichung d.7 eingesetzt erhält man

$$\mu_d \cdot \lg [H_3O^\oplus] = -\Delta\mu^\circ_{HA/A^\ominus} + \mu_d \cdot \lg \frac{[c_0]}{[H_3O^\oplus]}$$

$$\mu_d \cdot \lg [H_3O^\oplus] = -\Delta\mu^\circ_{HA/A^\ominus} + \mu_d \cdot \lg [c_0] - \mu_d \cdot \lg [H_3O^\oplus]$$

$$2 \cdot \mu_d \cdot \lg [H_3O^\oplus] = (-\Delta\mu^\circ_{HA/A^\ominus} + \mu_d \cdot \lg [c_0])$$

Die linke Seite der letzten Gleichung entspricht gerade dem doppelten Protonpotential. Daraus folgt:

Für Lösungen schwacher Säuren gilt im Gleichgewicht näherungsweise:

$$\mu_{H^\oplus} = \frac{-\Delta\mu^\circ_{HA/A^\ominus} + \mu_d \cdot \lg [c_0]}{2}$$

$$\text{bzw. } pH = \frac{pK_s - \lg [c_0]}{2} \quad (d.15)$$

Verdünnung von
Säurelösungen

V Für den folgenden Versuch benötigt man eine Küvette und zwei plattenförmige Kohlelektroden, die etwa die Breite der Seitenwände der Küvette ha-

ben. Die Kohleelektroden werden innen an den Seitenwänden der Küvette befestigt. Wichtig dabei ist, daß sie den Boden der Küvette berühren. Die ganze Küvette dient als Leitfähigkeitsmeßzelle. Die Küvette wird mit verdünnter Essigsäure so hoch befüllt, daß ein Leitfähigkeitsprüfer gerade eintaucht. Die Kohleelektrodenplatten und der Leitfähigkeitsprüfer werden jeweils an Netzgeräte mit Strom und Spannungsanzeige angeschlossen, und jeweils eine geeignete Spannung eingestellt. Während nun die Essigsäure mit Wasser verdünnt wird, verfolgt man die Stromstärke.

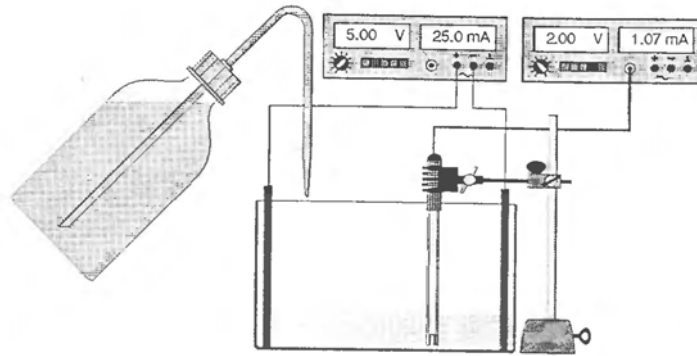


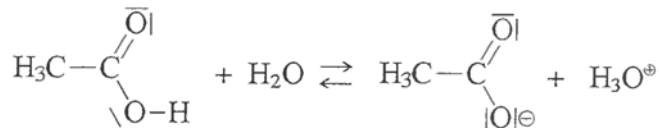
Abb.D6

Wir beobachten, daß die Stromstärke im Leitfähigkeitsprüfer abnimmt, während die zwischen den Kohleelektroden zunimmt. Vergößern wir das Lösungsvolumen um das 4-fache (9-fache), so sinkt die Stromstärke im Leitfähigkeitsprüfer auf die Hälfte (ein Drittel), während sich die Stromstärke zwischen den Kohleelektroden verdoppelt (verdreifacht).

Bedenkt man, daß zwischen den Kohleelektrodenplatten *alle* Ionen der Lösung zur Leitfähigkeit beitragen, so folgt aus der Beobachtung, daß sich die Gesamtzahl der Ionen beim Verdünnen vergrößert.*

Der Leitfähigkeitsprüfer hingegen mißt die Leitfähigkeit eines ganz bestimmten Lösungsvolumens. Aus dem Experiment ergibt sich, daß sich die Anzahl der Ionen im Leitfähigkeitsprüfer verringert. Die Konzentration (Teilchendichte) der Ionen nimmt beim Verdünnen ab.

Wir betrachten die durch die Volumenzunahme verursachte Änderung der chemischen Potentiale dieser Reaktion. Nehmen wir dazu an, das Volumen werde verzehnfacht, so bedeutet dies, daß alle Konzentrationen im Moment des Verdünnens auf ein Zehntel des ursprünglichen Gleichgewichtswertes sinken. Auf beiden Seiten nimmt dadurch das chemische Potential ab, auf der rechten Seite sinkt es jedoch um 5,7kG tiefer als links. Dies treibt die Reaktion nach rechts und führt zu der beobachteten Zunahme der Anzahl von Ionen in der Lösung.



Änderung von μ :	- 5,7kG	>	- 5,7 kG	+ - 5,7 kG
Teilchenzahl im Gleichgewicht	n_0		n	n

* Bei Betrachtungen der Leitfähigkeit muß immer auch die Beweglichkeit der einzelnen Ionensorten beachtet werden.

Von n_0 Säuremolekülen spalten n ihr Proton ab, sodaß $n = n_{A^\ominus}$ Säure-
restionen gebildet werden. Vernachlässigt man die Autoprotolyse des Was-
sers, so enthält die Lösung im Gleichgewicht n H_3O^\oplus -Ionen.

Die Konzentration der Reaktionspartner ergibt sich aus dem MWG:

$$\frac{[H_3CCOO^\ominus] \cdot [H_3O^\oplus]}{[H_3CCOOH]} = K_S$$

$$\frac{\frac{n}{V} \cdot \frac{n}{V}}{\frac{n_0 - n}{V}} = K_S$$

Essigsäure ist eine schwache Säure mit $K_S = 1,74 \cdot 10^{-5}$. In erster Näherung
kann man deshalb annehmen, daß nur sehr wenig Essigsäuremoleküle ihr
Proton abspalten, d.h. $n_0 - n \approx n_0$. Mit dieser Näherung erhält das MWG
die Form

$$\frac{n^2}{n_0 \cdot V} = K_S$$

mit der Lösung

$$n = \sqrt{K_S \cdot n_0 \cdot V} \quad (d.16)$$

Die letzte Gleichung ist nur eine andere Form von Gleichung d.15. Die An-
zahl der Acetat- und H^\oplus -Ionen steigt also proportional zu \sqrt{V} , wie wir be-
obachtet haben. Gibt man das Ausmaß der Protolyse durch den Protolyse-
grad $\alpha = \frac{n}{n_0}$ an, erhält man das **Ostwaldsche Verdünnungsgesetz**:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_S}{n_0} \cdot V}$$

$$\text{bzw. mit } c_0 = \frac{n_0}{V} : \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_S}{c_0}}$$

*Der Protolysegrad einer schwachen Säure nimmt mit zunehmender Ver-
dünnung zu.*

Bei 0,1 molarer Essigsäure erhält man einen Protolysegrad von $1,32 \cdot 10^{-2}$,
d.h. nur wenig mehr als 1% der Essigsäuremoleküle haben ihr Proton
abgespalten.

Die Konzentration c der Ionen erhält man durch Division der Gleichung
d.16 durch das Lösungsvolumen V :

$$c = \sqrt{\frac{K_S \cdot n_0}{V}}$$

Da $K_S \cdot n_0$ eine Konstante ist, muß die Konzentration der Ionen also mit $\frac{1}{\sqrt{V}}$
abnehmen, was unsere Messung mit dem Leitfähigkeitsprüfer bestätigt.

Führt man den Verdünnungsversuch mit 0,1M Salzsäure anstelle der Essig-
säure durch, so ändert sich die Stromstärke zwischen den Kohleelektroden
nicht merklich, während sich die Stromstärke im Leitfähigkeitsprüfer bei
Verdopplung des Volumens annähernd halbiert. Daraus entnehmen wir, daß
sich die Anzahl der in Lösung befindlichen Ionen nicht ändert und somit die
Konzentration der Lösung mit $\frac{1}{V}$ abnimmt. Verwunderlich ist dies nicht,
denn das Gleichgewicht liegt ganz rechts, d.h. nahezu alle HCl-Moleküle
haben ihr Proton bereits abgespalten. *Eine chemische Reaktion reagiert nur*

Eine verbesserte
Näherung
zur Berechnung
von Protolyse-
gleichgewichten

dann merklich auf eine Volumenänderung, wenn das Gleichgewicht der Reaktion nicht allzuweit links oder rechts liegt.

Die Näherungsformeln d.14 und d.15 gelten nur für starke bzw. schwache Säuren, während sie für milde Säuren recht ungenau werden. Auch bei sehr verdünnten Lösungen versagen sie. Berechnet man zum Beispiel mit d.14 den pH -Wert einer 10^{-9} molaren Salzsäure, so erhält man als Ergebnis den pH -Wert 9, also eine basische Lösung, was natürlich völlig unsinnig ist. Dies liegt daran, daß wir die Autoprotolyse des Wassers unberücksichtigt ließen. Aber auch bei stark verdünnten schwachen Säuren ist die angegebene Näherung unbrauchbar, da die Annahme, die Säuremoleküle würden fast keine Protonen abspalten, nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz nicht mehr erfüllt ist. Eine genaue Lösung muß also für alle Säuren gelten und die Autoprotolyse des Wassers berücksichtigen.

Im folgenden sei

- n_0 die ursprüngliche Anzahl aller Säuremoleküle,
- x die Zahl der Säuremoleküle, die ihr Proton abgeben,
- z die Zahl von OH^\ominus -Ionen bzw. $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ionen in neutraler Lösung, d.h. $z = 10^{-7}$ mol in einem Liter,
- $K_W = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$ die Gleichgewichtskonstante für die Autoprotolyse des Wassers
- K_S die Säurekonstante
- V das Lösungsvolumen.

Für die beiden gekoppelten Reaktionen gilt

	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^\ominus + \text{H}_3\text{O}^\oplus$	$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^\oplus + \text{OH}^\ominus$
vor der Reaktion:	n_0 0 z	z z
im Gleichgewicht:	$n_0 - x$ x $z + x - y$	$z + x - y$ $z - y$
MWG:	$\frac{x \cdot (z + x - y)}{(n_0 - x) \cdot V} = K_S$	$\frac{(z + x - y) \cdot (z - y)}{V^2} = K_W$

Dabei wurde berücksichtigt, daß, nachdem die Säure x Protonen an das Wasser abgegeben hat, ein Teil der so gebildeten $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ionen, nämlich y mol, durch die Autoprotolyse des Wassers von den OH^\ominus -Ionen neutralisiert wird.

Die beiden Gleichungen des MWG bilden ein Gleichungssystem mit zwei Unbekannten. Die Lösung dieses Gleichungssystems entpuppt sich als einigermaßen schwierig. Wir vereinfachen deshalb, indem wir die Neutralisation der wenigen $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ionen (es können ja nicht mehr sein als z) nicht berücksichtigen, d.h. wir nehmen $y \approx 0$ an. Dadurch fällt eine Unbekannte heraus, und es bleibt die linke Gleichung:

$$\frac{x \cdot (z + x)}{(n_0 - x) \cdot V} = K_S$$

Dies ergibt eine quadratische Gleichung in x mit der Lösung:

$$x = \frac{-(K_S \cdot V + z) + \sqrt{(K_S \cdot V + z)^2 + 4K_S \cdot n_0 \cdot V}}{2}$$

Für die Konzentration der $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ionen ergibt sich dann mit der Ausgangskonzentration der Säure c_0 und der Konzentration der $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ -Ionen in neutraler Lösung $c_p = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$:

$$c_{\text{H}_3\text{O}^\oplus} = \frac{-(K_S + c_p) + \sqrt{(K_S + c_p)^2 + 4K_S \cdot c_0}}{2}$$

In der Abbildung D7 ist der mit dieser verbesserten Näherung berechnete Gleichgewichts- pH -Wert in Abhängigkeit vom pK_S -Wert eingezeichnet. Links ist zum Vergleich die einfache Näherung nach Gleichung d.15 mit ins Diagramm aufgenommen. Im Diagramm rechts ist eine Kurvenschar für die Gleichgewichts- pH -Werte bei verschiedenen Konzentrationen der Säuren abgebildet.

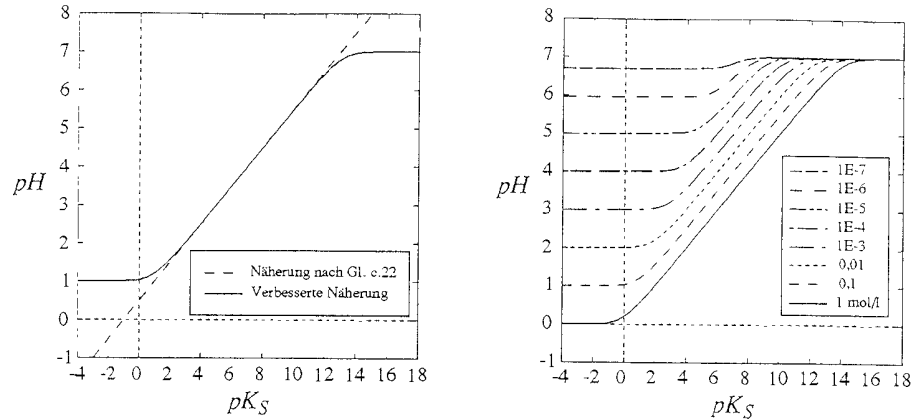


Abb.D7

Man sieht deutlich, daß bei kleinen Säure-Konzentrationen die einfache Näherung nur in einem sehr kleinen Bereich brauchbar ist. Der linke horizontale Bereich der Kurven entspricht der Näherung für starke Säuren. An der Kurvenschar erkennt man, daß bei abnehmender Konzentration dieser Bereich immer ausgedehnter wird. Bei zunehmender Verdünnung verhalten sich die milden Säuren wie starke Säuren, d.h. alle Säuremoleküle spalten ihr Proton ab. Der pH -Wert 7 ist natürlich eine obere Grenze für saure Lösungen.

Im Diagramm Abb.D8 ist die Änderung des pH -Werts mit zunehmender Verdünnung für verschiedene Säuren dargestellt. Beachten Sie, daß die Konzentrationswerte logarithmisch aufgetragen sind.

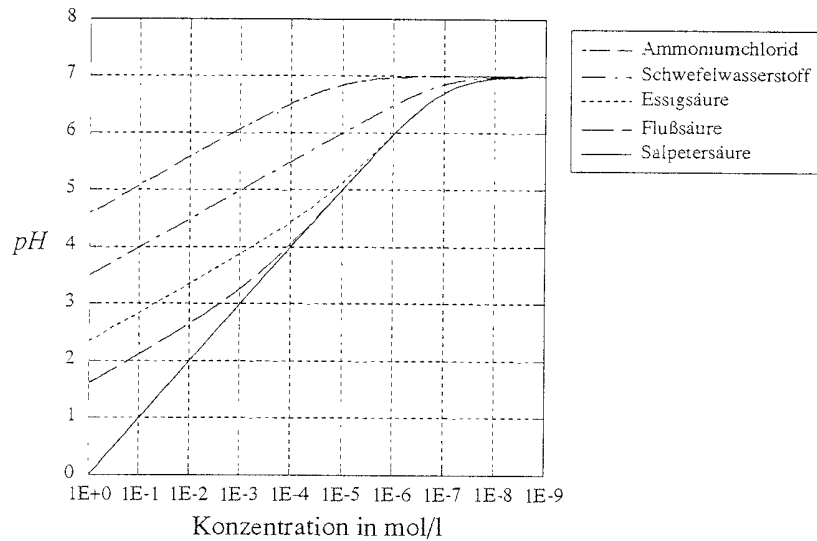


Abb.D8

A Analysieren Sie diese Diagramme, und vergleichen Sie mit den Näherungen für starke und schwache Säuren. Wie macht sich das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz hier bemerkbar?

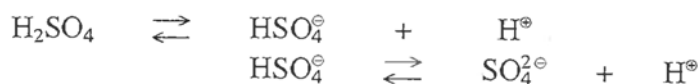
Exakte Lösungen für den Gleichgewichts- pH -Wert für beliebige Säuren und Konzentrationen erhält man mit numerischen Verfahren (z.B. Newton-Verfahren) zur Lösung von Gleichungen, in unserem Fall $n_{A^0}(\mu_{H^0}) - n_p(\mu_{H^0}) = 0$ was der Bestimmung des Schnittpunktes der beiden Funktionen entspricht. In den meisten Fällen ist die in den vorigen Abschnitten besprochene graphische Lösung im Hinblick auf die Meßgenauigkeit völlig ausreichend.

Mehrprotonige Säuren

Wenden wir uns den mehrprotonigen Säuren zu. Wie der Name schon andeutet sind sie in der Lage nacheinander mehrere Protonen abzugeben. Beispiele für zweiprotonige Säuren sind Schwefelsäure, Kohlensäure, Oxal-, Apfel- und Weinsäure und die protonierte Form von Aminosäuren wie Glycin um nur einige zu nennen. Zu den dreiprotonigen Säuren gehören z.B. die

Phosphorsäure und die Zitronensäure.

Am Beispiel der Schwefelsäure wollen wir die Einstellung des Protolysegleichgewichts in wässriger Lösung analysieren.



In Abb.D9a sind für diese Reaktionen die Zahl der Säurerestteilchen $n_{\text{HSO}_4^\ominus}$ und $n_{\text{SO}_4^{2\ominus}}$, im folgenden kurz mit n_1 und n_2 bezeichnet, über dem Protonpotential eingetragen, so als ob die beiden Reaktionen unabhängig voneinander ablaufen würden. Diese Teilchenzahlen ergeben sich wieder aus dem Dissoziationsgrad α_1 der ersten Protolysenstufe und α_2 der zweiten Protolysenstufe zu

$$n_1 = \alpha_1 \cdot n_0$$

$$n_2 = \alpha_2 \cdot n_0$$

wenn man von n_0 Säuremolekülen zu Beginn der Reaktion ausgeht. Liest man das Diagramm von rechts nach links, also in Richtung abnehmenden Protonpotentials, so sieht man, daß die erste Protolysenstufe nahezu vollständig abgelaufen ist ($n_1 = n_0$), bevor die zweite merklich einsetzt*.

In der ersten Protolysenstufe werden n_1 Protonen und in der zweiten n_2 Protonen abgespalten. Die Summe $n_1 + n_2$ in Abhängigkeit vom Protonpotential entspricht also dem Grad der 'Entleerung' des Speichers- H_2SO_4 , und somit dem Protonenüberschuß $n_{\text{p,w}}$ in der Lösung. So ergibt sich mit den obigen Gleichungen:

$$n_{\text{p,w}} = n_1 + n_2$$

$$n_{\text{p,w}} = n_0 \cdot (\alpha_1 + \alpha_2) \quad d.17$$

Abb.D9b zeigt den Funktionsverlauf $n_0 \cdot (\alpha_1 + \alpha_2)$ in Abhängigkeit vom Protonpotential für Schwefelsäure mit $n_0 = 1$ mol. Das Diagramm zeigt deutlich die beiden Protolysenstufen.

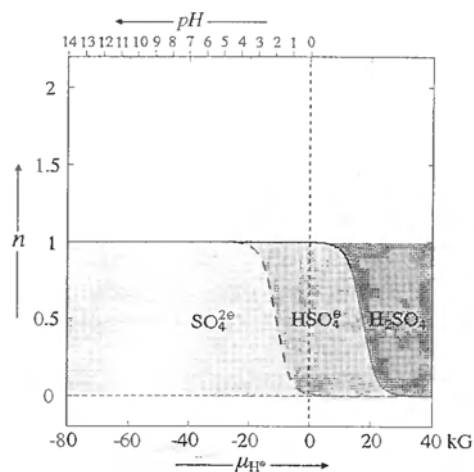


Abb.D9a

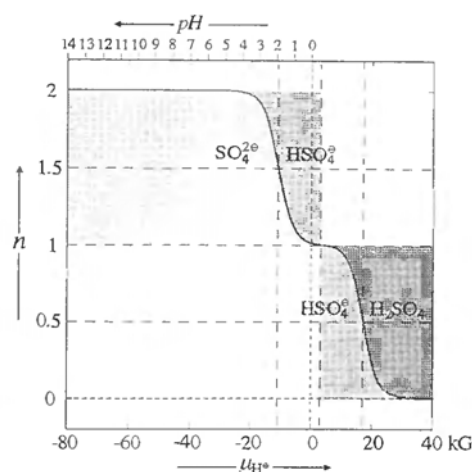


Abb.D9b

Bei niedrigem Protonpotential, d.h. im basischen Bereich, ist $n = 2$, was bedeutet, daß alle Schwefelsäuremoleküle beide Protonen abgegeben haben. In der Lösung befinden sich also nur Sulfationen. Bei einem Protonpotential

* Dies gilt immer wenn die pK_S -Werte der beiden Protolysenstufen, weit genug auseinanderliegen.

von $-\Delta\mu^\circ_{\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}} = -11 \text{ kG}$, d.h. wenn $pH = pK_{S2}$ ist, ist Halbstand der zweiten Protolysestufe erreicht. Bei $n = 1$ sind in der Lösung fast nur HSO_4^- - Ionen vorhanden. Bei einem Protonpotential $-\Delta\mu^\circ_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-} = 17 \text{ kG}$ ist Halbstand der ersten Protolysestufe erreicht. Bei noch höheren Protonpotentialen überwiegen die Schwefelsäuremoleküle. In wäßrigen Lösungen werden Protonpotentiale über 0 kG allerdings kaum erreicht, weshalb in verdünnten Schwefelsäurelösungen zumindest die erste Stufe der Protolyse vollständig abläuft.

Für eine dreiprotonige Säure erhält man entsprechend zu Gleichung d.17

$$n_{p,w} = n_1 + n_2 + n_3$$

$$n_{p,w} = n_0 \cdot (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$$

In Abb.D10 ist die linke und rechte Seite dieser Gleichung in Abhängigkeit vom Protonpotential für drei verschiedene mehrprotonige Säuren sowie für verschiedene Lösungsvolumina (unterschiedliche Konzentrationen) aufgetragen. Für alle Säuren wird $n_0 = 1 \text{ mol}$ angenommen. Zunächst erkennt man die zwei bzw. drei Protolysestufen der Säuren. Den Gleichgewichtszustand kann man wieder aus den Koordinaten des Schnittpunktes der Säurekurve mit der Autoprotolysekurve entnehmen.

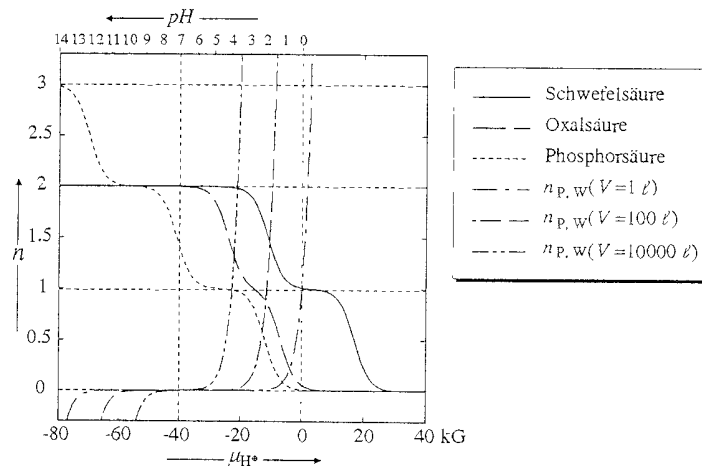


Abb.D10

Gehen wir von einem Lösungsvolumen von einem Liter d.h. bei einer Säurekonzentration von $c_0 = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ aus, so sieht man z.B. daß bei bei Schwefelsäure die erste Stufe der Protolyse vollständig abläuft und die zweite nur in sehr geringem Umfang. Phosphorsäure hingegen zeigt das Verhalten einer schwachen Säure; die erste Stufe der Protolyse läuft nur in sehr geringem Umfang ab.

Bei einem Lösungsvolumen von 10000 Litern bzw. einer Säurekonzentration von $c_0 = 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ haben fast alle Schwefelsäuremoleküle ihre beiden Protonen abgespalten. Unter diesen Bedingungen haben die Phosphorsäuremoleküle gerade ihr erstes Proton abgespalten. Hier sieht man wie das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz bei mehrprotonigen Säuren funktioniert.

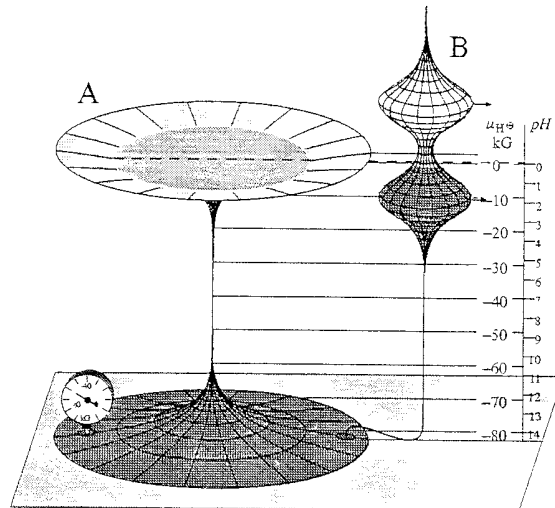


Abb.D11

In Abb.D11 ist das Modell für eine einmolare Schwefelsäurelösung abgebildet. Das Modellgefäß B für die Schwefelsäure ist erwartungsgemäß zweigeteilt. Aus diesem Gefäß hat sich soviel Wasser in das Modellgefäß A für Wasser ergossen, daß der obere Gefäßteil völlig und der untere nur geringfügig entleert ist.

8. Gleichgewicht in basischen Lösungen

Stoffe, die bei einer Reaktion Protonen aufnehmen, nennt man Basen. Im Gegensatz zu (protonenspendenden) Säuren kommen Basen selten als Moleküle vor, sondern meist in Form von Salzen, wie z.B. den Carbonaten, Sulfiden oder Phosphaten der Alkalimetalle, d.h. es sind die Säurereste schwacher Säuren. In wäßrigen Lösungen erhalten sie ihr Proton von Wassermolekülen, die hier also als Säure wirken. Im folgenden bezeichnen wir eine Base allgemein mit B und ihre konjugierte Säure als HB^{\oplus} , wobei die Ladungen im konkreten Fall dem tatsächlichen Säure-Base-Paar angepaßt werden muß. Die Protolyse läuft nach folgendem Reaktionsschema ab:

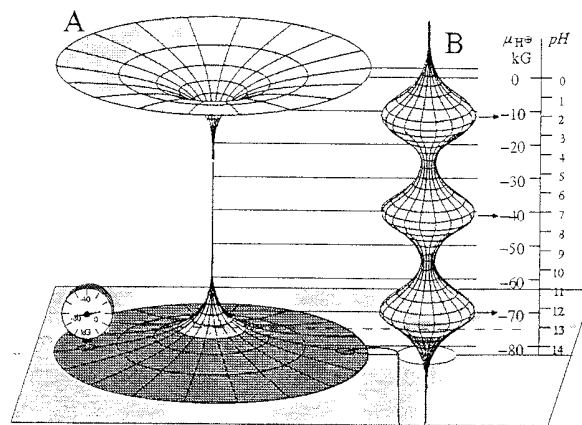
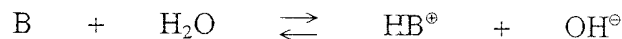


Abb.D12

In Abb.D12 ist als Beispiel das Modell für eine einmolare Lösung von Natriumphosphat Na_3PO_4 dargestellt. Da die Phosphorsäure eine dreiprotonige Säure ist, muß das Modellgefäß dreigeteilt sein. Vor der Protolyse gibt es

nur PO_4^{3-} -Ionen, was im Modell einem leeren Gefäß entspricht. Nach dem Anschluß an das Gefäß A fließt aus diesem Wasser in das Gefäß B, und füllt dort einen Teil des untersten Abschnitts: ein Teil der Phosphationen nimmt ein Proton von Wassermolekülen auf und wird zu Hydrogenphosphationen. Das Ausmaß der Protonierung der Base wird durch den schon bekannten Protonierungsgrad $\beta = \frac{n_{\text{HB}^{\ominus}}}{n_0}$ beschrieben, dessen Abhängigkeit vom Protonpotential in Abb.D1b dargestellt ist. Die Protonenabgabe des Wassers an die Base B führt zu einem Protonenmangel. Dieser Protonenmangel bei der Autoprotolyse des Wassers wird durch die Funktion $-n_{\text{p,w}}(\mu_{\text{H}^{\oplus}})$ beschrieben. Das Schaubild dieser Funktion erhält man durch Spiegelung an der horizontalen Achse bei $n = 0$ aus dem Schaubild der Abb.D2. Da $n_{\text{HB}^{\ominus}}$ nach dem Reaktionsschema gerade dem Protonenmangel $-n_{\text{p,w}}$ entspricht, läßt sich der Gleichgewichtszustand wieder graphisch aus dem Schnittpunkt der beiden Kurven ermitteln:

$$-n_{\text{p,w}} = \beta \cdot n_0$$

In Abb.D13a wurde als Beispiel eine einmolare Salzlösung von Natriumethanolat gewählt. Hierbei handelt es sich um eine sehr starke Base. Die Protolyse verläuft nahezu vollständig und in der Lösung finden wir fast nur noch die protonierte Form der Ethanolationen, das Ethanol.

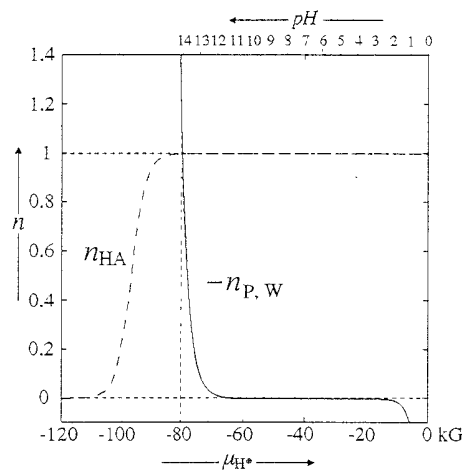


Abb.D13a

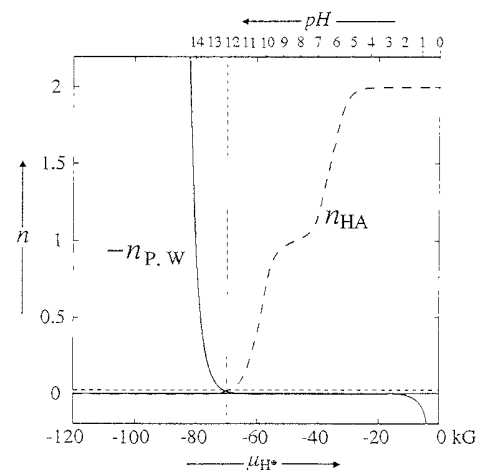


Abb.D13b

Einfache
Näherungen

Bei starken Basen ist also $\beta \approx 1$, so daß $-n_{\text{p,w}} \approx n_0$ wird. Bei nicht allzu verdünnten Lösungen entspricht $-\frac{n_{\text{p,w}}}{V}$ der Hydroxidionenkonzentration. Damit wird $[\text{OH}^{\ominus}] = [c_0]$.

Für Lösungen starker Basen gilt im Gleichgewicht

$$\mu_{\text{H}^{\oplus}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^{\ominus}}^{\circ} - \mu_{\text{d}} \cdot \lg [c_0]$$

$$\text{bzw. } \text{pH} = 14 + \lg [c_0] \quad (d.18)$$

Als zweites Beispiel sehen wir in Abb.D13b das Diagramm für eine einmolare Natriumcarbonatlösung. Mit den Carbonationen haben wir ein Beispiel für eine Base, die zwei Protonen aufnehmen kann, was im Diagramm durch die zweistufige Form des Funktionsgraphen zum Ausdruck kommt. In solchen Fällen, wenn die Base aus einem Salz einer mehrprotonigen Säure gebildet wird, gilt in Analogie zu Gleichung d.17

$$-n_{\text{p,w}} = n_0 \cdot (\beta_1 + \beta_2 + \dots)$$

Dem Diagramm entnehmen wir, daß die Protolyse von Carbonat zu Hydrogencarbonat nur in einem kleinen Umfang stattfindet; Carbonationen wirken nur schwach basisch.

Bei schwachen Basen bleibt die Konzentration der Base nahezu unverändert, während bei nicht allzu großer Verdünnung die Konzentrationen der Hydroxidionen und HB^\ominus -Ionen annähernd gleich sind. Das chemische Gleichgewicht der Basenreaktion wird bestimmt durch:

$$-\Delta\mu^\ominus_{\text{HB}^\ominus/\text{B}} + \mu_d \cdot \lg \frac{[\text{HB}^\ominus]}{[\text{B}]} = -\Delta\mu^\ominus_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\ominus} - \mu_d \cdot \lg [\text{OH}^\ominus]$$

Verwendet man die Näherungen $[\text{B}] \approx [c_0]$ und $[\text{HB}^\ominus] \approx [\text{OH}^\ominus]$ und wendet die Logarithmenregeln auf den ersten Logarithmus an, so folgt

$$-\Delta\mu^\ominus_{\text{HB}^\ominus/\text{B}} + \mu_d \cdot \lg [\text{OH}^\ominus] - \mu_d \cdot \lg [c_0] = -\Delta\mu^\ominus_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\ominus} - \mu_d \cdot \lg [\text{OH}^\ominus]$$

$$-\Delta\mu^\ominus_{\text{HB}^\ominus/\text{B}} + \mu^\ominus_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\ominus} - \mu_d \cdot \lg [c_0] = 2 \cdot (-\Delta\mu^\ominus_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\ominus} - \mu_d \cdot \lg [\text{OH}^\ominus])$$

Im zweiten Schritt wurde auf jeder Seite $\mu^\ominus_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\ominus}$ addiert. Der Ausdruck in Klammern auf der rechten Seite entspricht gerade wieder unserem Protonpotential. Wir lösen die Gleichung deshalb nach dieser Klammer auf.

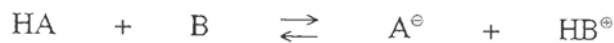
Für Lösungen schwacher Basen gilt im Gleichgewicht näherungsweise

$$\mu_{\text{H}^\oplus} = -\frac{1}{2} (\Delta\mu^\ominus_{\text{HB}^\ominus/\text{B}} + \Delta\mu^\ominus_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\ominus} + \mu_d \cdot \lg [c_0])$$

$$\text{bzw. } pH = \frac{1}{2} (pK_s + 14 + \lg [c_0]) \quad (d.19)$$

9. Allgemeine Protolysegleichgewichte

Wie Eingangs schon gezeigt, werden Protolysen allgemein durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben:



Die Basen A^\ominus und B konkurrieren dabei um die Protonen.

Laufen solche Protolysen in wäßrigem Medium ab, können sie wieder durch unser Modell beschrieben werden. Wie in Abb.D14 sind nun drei Gefäße miteinander verbunden: Das Gefäß A für den Protonenspeicher Wasser und die beiden Gefäße B und C für die Protonenspeicher $\text{HA}/\text{A}^\ominus$ und $\text{HB}^\oplus/\text{B}$. Vor der Protolyse ist eines dieser Gefäße leer und das andere gefüllt.

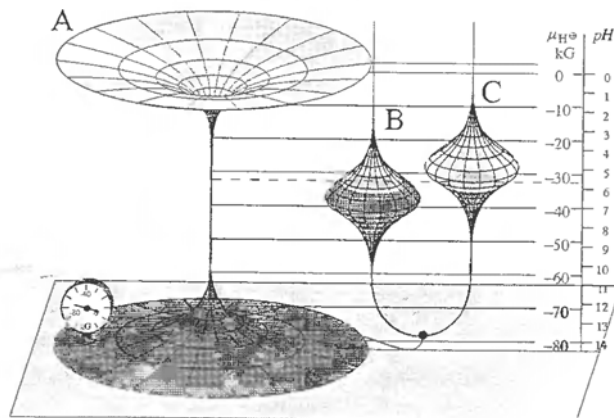


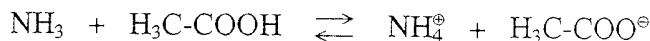
Abb.D14

Im abgebildeten Fall reagiert eine schwache Säure mit einer schwachen Ba-

Bsp.1:
Ammoniak +
Essigsäure

se. Wie man am Modell sieht, ist in diesem Fall der Wasseraustausch im wesentlichen auf die Gefäße B und C beschränkt, d.h. die Protolyse findet fast nur zwischen HA und B statt.

Wir wollen uns an zwei Beispielen mit allgemeinen Protolysegleichgewichten in wäßriger Lösung beschäftigen. Als erstes Beispiel soll die Reaktion von Ammoniak mit Essigsäure behandelt werden:



Vereinfachend wollen wir im folgenden das Acetation mit Ac^{\ominus} und die Essigsäure mit HAc abkürzen. Im Gleichgewicht müssen die Protonpotentiale gleich sein, wobei sich die Frage stellt, wie vollständig ist die Umsetzung und welches Protonpotential, bzw. welcher pH -Wert, stellt sich in der Lösung ein. Wir wollen davon ausgehen, daß äquivalente Mengen von beiden Reaktionspartnern zusammengebracht werden z.B. $n_0 = 1 \text{ mol}$.

Wie schon gesagt, haben wir es hier mit zwei Protonenspeichern zu tun, die um die Protonen konkurrieren. Außerdem können wir den Protonenaustausch mit Wasser vernachlässigen. Der Speicher $\text{NH}_4^{\oplus}/\text{NH}_3$ ist zu Beginn entleert und wird bei der Reaktion gefüllt. Den 'Füllstand' des Speichers beschreiben wir mit dem Protonierungsgrad β . Der Speicher $\text{HAc}/\text{Ac}^{\ominus}$ ist zu Beginn ganz gefüllt. Er entleert sich im Zuge der Reaktion, wobei wir den Grad der Entleerung dieses Speichers mit dem Dissoziationsgrad α beschreiben. Für die Teilchenzahlen gilt dabei

$$n_{\text{NH}_4^{\oplus}} = n_{\text{Ac}^{\ominus}}$$

$$n_0 \cdot \beta_{\text{NH}_4^{\oplus}/\text{NH}_3} = n_0 \cdot \alpha_{\text{HAc}/\text{Ac}^{\ominus}}$$

Die beiden Funktionsgraphen sind in Abb.D15 abgebildet. Der Schnittpunkt der beiden Kurven zeigt wieder den Gleichgewichtszustand. Wie man sieht, verläuft die Umsetzung nahezu vollständig. Das Protonpotential liegt im Gleichgewicht bei ca. -40 kG d.h. $pH = 7$.

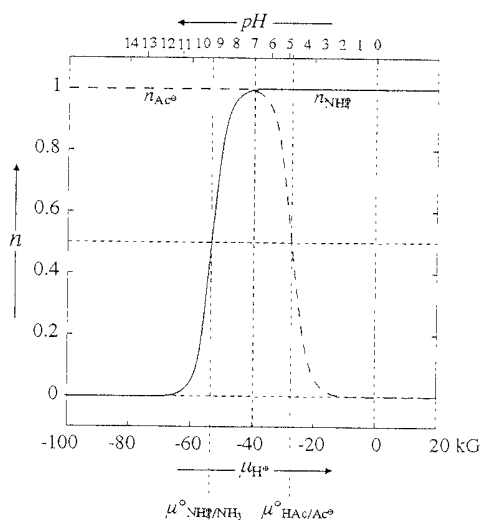


Abb.D15

Auf Grund der Symmetrie der beiden Kurven, sieht man, daß das Protonpotential genau zwischen $-\Delta\mu^{\circ}_{\text{NH}_4^{\oplus}/\text{NH}_3}$ und $-\Delta\mu^{\circ}_{\text{HAc}/\text{Ac}^{\ominus}}$ liegt.

$$\mu_{\text{H}^{\oplus}} = -\frac{1}{2} (\Delta\mu^{\circ}_{\text{NH}_4^{\oplus}/\text{NH}_3} + \Delta\mu^{\circ}_{\text{HAc}/\text{Ac}^{\ominus}})$$

$$\text{bzw. } pH = \frac{1}{2}(pK_{S, NH_4^+} + pK_{S, HA})$$

Dies läßt sich in folgendem Satz verallgemeinern:

Für die Lösung eines Salzes $HB^{\oplus}A^{\ominus}$ aus einer schwachen Säure HA und einer schwachen Base B gilt

$$\mu_{H^{\oplus}} = -\frac{1}{2}(\Delta\mu_{HB^{\oplus}/B}^{\ominus} + \Delta\mu_{HA/A^{\ominus}}^{\ominus})$$

$$\text{bzw. } pH = \frac{1}{2}(pK_{S, HB^{\oplus}} + pK_{S, HA}) \quad (d.20)$$

Bsp.2:
Ammoniak +
Schwefel-
wasserstoff

Als zweites Beispiel wollen wir die Reaktion von Ammoniak und Schwefelwasserstoff herausgreifen, mit der Frage, ob sich daraus in einer wäßrigen Lösung Ammoniumsulfid $(NH_4)_2S$ bilden läßt. Wir gehen dazu von äquivalenten Mengen der beiden Stoffe aus. Das bedeutet, daß wir, wegen der Zweiprotonigkeit des Schwefelwasserstoffs, von Ammoniak die doppelte Menge einsetzen müssen. Wir wählen $n_{0, H_2S} = 1 \text{ mol}$ und $n_{0, NH_3} = 2 \text{ mol}$ als Ausgangsmengen.

In diesem Fall konkurrieren die Systeme $H_2S/HS^{\ominus}/S^{2\ominus}$ und NH_4^{\oplus}/NH_3 um die Protonen. Während, wie im vorigen Beispiel, der Speicher NH_4^{\oplus}/NH_3 Protonen aufnimmt, entleert sich der Speicher $H_2S/HS^{\ominus}/S^{2\ominus}$, und zwar so, daß die Abnahme des Protonenstandes in diesem Speicher der Zunahme im anderen Speicher entspricht. Dies führt auf folgende Beziehung:

$$n_{0, H_2S} \cdot (\alpha_{H_2S/HS^{\ominus}} + \alpha_{HS^{\ominus}/S^{2\ominus}}) = n_{0, NH_3} \cdot \beta_{NH_4^{\oplus}/NH_3}$$

Dabei sind links die beiden Protolysestufen des Schwefelwasserstoffs berücksichtigt. In Abb.D16 sind diese Funktionen in Abhängigkeit vom chemischen Potential graphisch dargestellt. Wie man schon an der Zweistufigkeit sehen kann, stellt die gestrichelte Kurve den Dissoziationsgrad des Schwefelwasserstoffs dar.

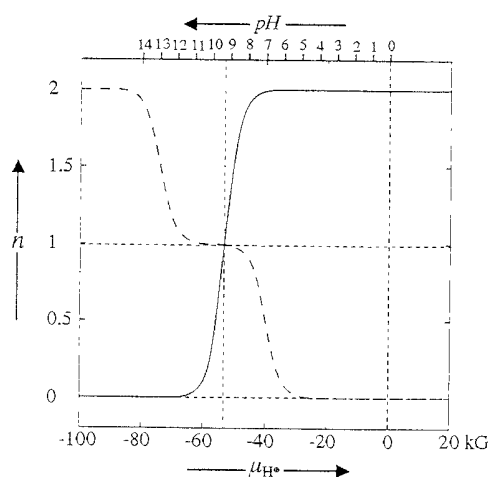
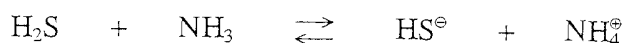
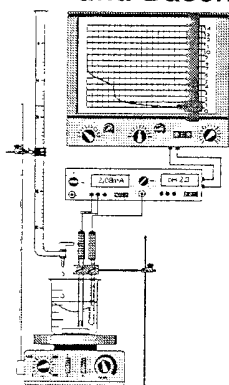


Abb.D16

Der Schnittpunkt zeigt wieder die Lage des Gleichgewichts. Dem Diagramm kann man nun entnehmen, daß nur die Hälfte des Ammoniaks protoniert wird. Die Protolyse des Schwefelwasserstoffs erreicht nur die erste Protolysestufe. Als Reaktionsgleichung geschrieben:



10. Titration von Säuren und Basen



Die Lösung kann man also am besten beschreiben als ein 1:1 Gemisch von gelöstem Ammoniumhydrogensulfid und Ammoniak. Sulfidionen findet man in dieser Lösung kaum.

Aus wäßriger Lösung läßt sich also kein Ammoniumsulfid gewinnen. Allerdings kann man es aus den Gasen durch direkte Protolyse bei -18°C als weiße Kristallmasse gewinnen*, die jedoch bei Zimmertemperatur in Ammoniak und Ammoniumhydrogensulfid zerfällt. Selbst das Ammoniumhydrogensulfid ist nicht ganz stabil, und zerfällt mit geringem Dampfdruck in die Gase Ammoniak und Schwefelwasserstoff.

A Berechnen Sie den Dampfdruck von festem Ammoniumhydrogensulfid

Um den Gehalt einer basischen Lösung zu bestimmen, wird diese mit der Lösung einer starken Säure bekannter Konzentration titriert. In vielen Fällen verwendet man einmolare Salzsäure, die man der basischen Lösung langsam aus einer Bürette zugibt. *Dieser Zusatz von Säure bedeutet, daß wir den Protonenstand in der Lösung kontrolliert erhöhen, und damit auch das Protonpotential der Lösung.* Das Protonpotential der Lösung bestimmen wir indirekt über den pH -Wert, d.h. wir nehmen den pH -Wert in Abhängigkeit von der zugesetzten Säuremenge auf. Aus der so gewonnenen Titrationskurve kann man den Gehalt der titrierten Lösung bestimmen.

Abb.D17 stellt als Beispiel die Titration einer Natriumcarbonatlösung in unserem Modell dar: Wir lassen Wasser in unser System verbundener Gefäße fließen, und messen den hydrostatischen Druck (die Füllhöhe) in Abhängigkeit von der zugeflossenen Wassermenge.

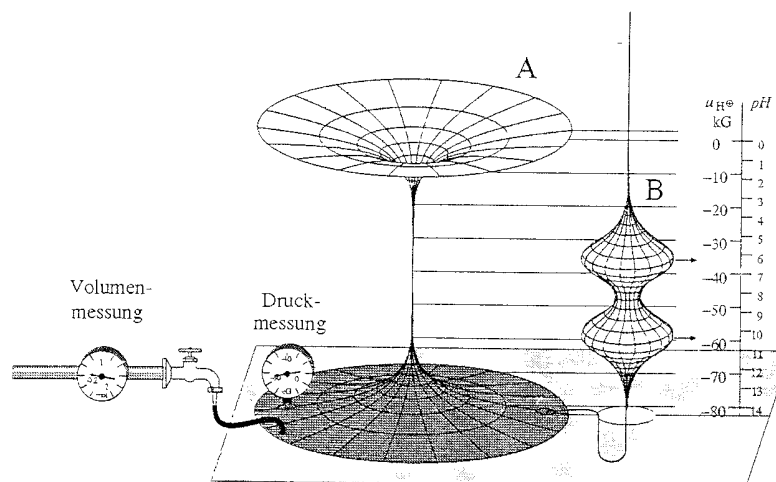


Abb.D17

Bsp.1:
Titration von
Natronlauge

Als erstes Beispiel betrachten wir die Titration einer 0,03 molaren Natronlauge. Im Modell wäre das Gefäß B nicht vorhanden. Der Protonenstand n_p dieser Lösung in Abhängigkeit vom Protonpotential ist $n_{p,w}$. Diese Funktion ist durch Gleichung d.13 gegeben und in Abb.D18a dargestellt. Nur der weiß unterlegte Bereich dieser Kurve ist bei der Titration von Interesse d.h. experimentell zugänglich.

Dreht man dieses Diagramm um 90° im Uhrzeigersinn, so erhält man die Titrationskurve Abb.D18b in der üblichen Darstellung. Hier ist das Protonpotential in Abhängigkeit vom Protonenstand der Lösung dargestellt. Da jeder Milliliter zugesetzter einmolarer Salzsäure den Protonenstand um ein

* Nach Hollemann Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie

Millimol erhöht, kann man anstelle des Protonenstandes n auch das Volumen der zugesetzten Salzsäure auf der n -Achse auftragen.

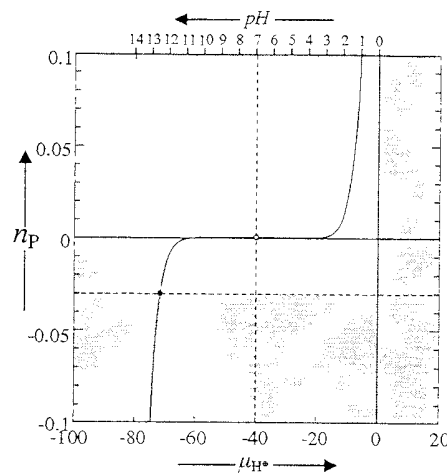


Abb.D18a

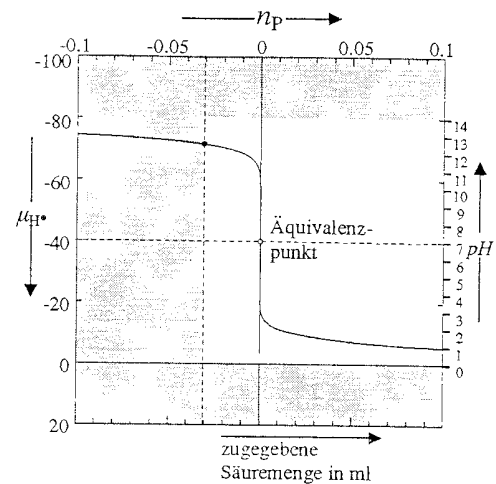


Abb.D18b

Der Äquivalenzpunkt ist erreicht, wenn eine äquivalente Menge Salzsäure zur Natronlauge zugesetzt wurde. Am Äquivalenzpunkt ist die Lösung neutral, d.h. das Protonpotential -40kG bzw. der pH -Wert 7. Wie man der Titrationskurve entnimmt, ändert sich am Äquivalenzpunkt das Protonpotential sehr stark mit der zugesetzten Säuremenge. Auf diese Weise läßt sich der Äquivalenzpunkt einer Natronlauge mit unbekannter Konzentration leicht bestimmen, und aus der bis zum Äquivalenzpunkt zugesetzten Säuremenge auf den Gehalt der Natronlauge schließen.

Für unser Modell wäre es sinnvoller den hydrostatischen Druck bzw. die Füllhöhe nach *oben* positiv aufzutragen, also gerade umgekehrt wie in Abb.D18b, so daß man direkt die Füllhöhe über der zugesetzten Wassermenge ablesen könnte.

Bsp.2:
Titration von
Natriumacetat-
Lösung

Im nächsten Beispiel soll eine 0,03 molare Natriumacetatlösung titriert werden. Der Protonenstand n_P in einer solchen Lösung setzt sich zusammen aus dem Protonenstand $n_{P,W}$ des Wassers und dem Protonenstand der Essigsäure HAc , der sich aus dem Protonierungsgrad ergibt:

$$n_P = n_{P,W} + n_{0, \text{Ac}^\ominus} \beta_{\text{HAc} / \text{Ac}^\ominus}$$

Diese Funktion ist in Abb.D19a dargestellt. Im Punkt A dieses Diagramms ist $n = 0$ bzw. $-n_{P,W} = n_{0, \text{Ac}^\ominus} \beta_{\text{HAc} / \text{Ac}^\ominus}$. Dies beschreibt die Gleichgewichtslage unserer Natriumacetatlösung, sodaß wir auf der μ -Skala das Protonpotential dieser Lösung ablesen können.

Im Punkt B ist Halbstand im Speicher $\text{HAc} / \text{Ac}^\ominus$ erreicht. Auf der μ -Skala lesen wir dort den Wert von $\mu_{\text{HAc} / \text{Ac}^\ominus}^\ominus$ ab und auf der pH -Skala den $\text{p}K_S$ -Wert der Essigsäure. Wie wir schon gesehen haben, ergibt sich das Titrationsdiagramm Abb.D19b wieder durch eine 90° Drehung des Diagramms in Abb.D19a. Den Äquivalenzpunkt erkennt man wieder deutlich an der starken Änderung des Protonpotentials bzw. pH -Werts bei Säurezugabe. Mit einer Titrationskurve läßt sich also nicht nur der Gehalt einer Lösung ermitteln, sondern auch der $\text{p}K_S$ -Wert des titrierten Säure-Base-Paares.

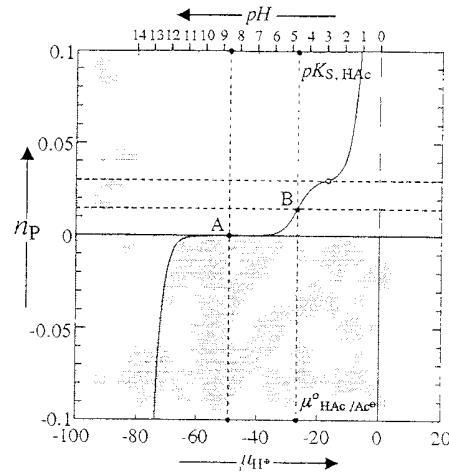
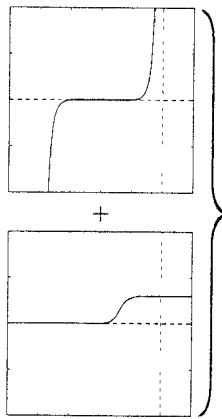


Abb.D19a

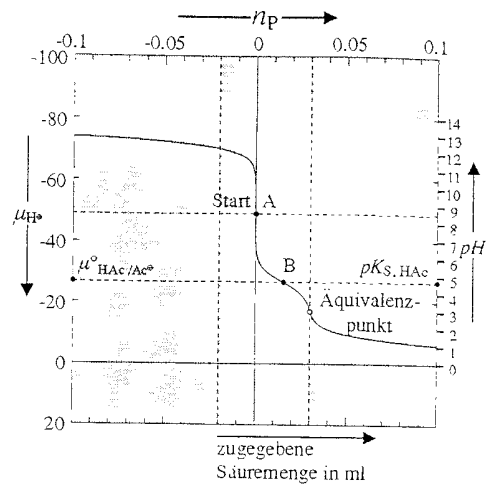


Abb.D19b

Will man den Verlauf der Titrationskurve auch jenseits der Gleichgewichtslage, also im grau unterlegten Bereich von Abb.D19b experimentell erfassen und aufzeichnen, so muß die Natriumacetatlösung vor der Titration mit Natronlauge versetzt werden.

Bsp.3:
Titration von
Natriumcarbonat-
lösung

Im letzten Beispiel betrachten wir die Titration von 0.03 molarer Natriumcarbonatlösung. Der Protonenstand n_p in dieser Lösung setzt sich zusammen aus dem Protonenstand $n_{p,w}$ des Wassers und dem Protonenstand des Speichers $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$ und $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, der sich aus dem Protonierungsgrad gemäß folgender Gleichung ergibt:

$$n_p = n_{p,w} + n_{0,\text{CO}_3^{2-}} \cdot (\beta_{\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-} + \beta_{\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}})$$

Diese Funktion ist in Abb.D20a dargestellt. Punkt A dieses Diagramms mit $n = 0$ bzw. $-n_{p,w} = n_{0,\text{CO}_3^{2-}} \cdot (\beta_{\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-} + \beta_{\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}})$ beschreibt wieder die Gleichgewichtslage unserer Natriumcarbonatlösung, sodaß wir auf der μ -Skala das zugehörige Protonpotential der Lösung ablesen können.

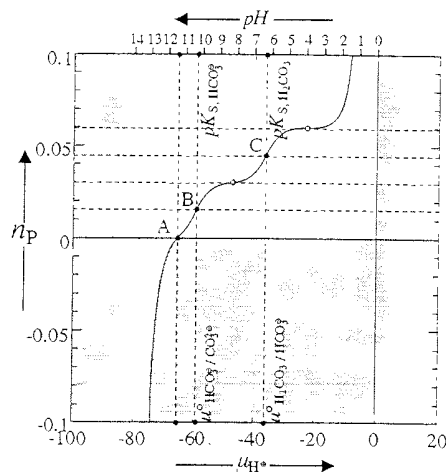


Abb.D20a

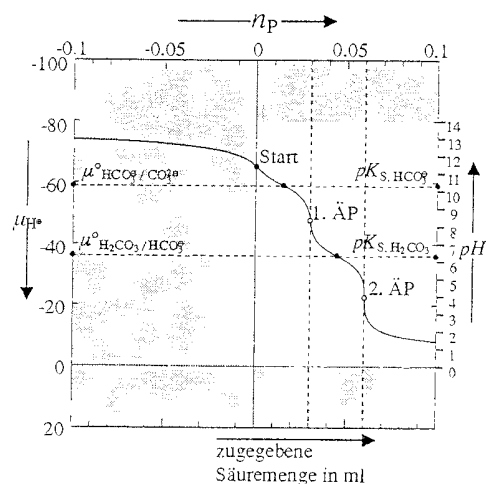


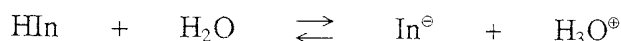
Abb.D20b

Drehung dieses Diagramms um 90° ergibt die Titrationskurve Abb.D20b. Wie man sieht erhält man zwei Äquivalenzpunkte. Der erste Äquivalenzpunkt ist erreicht, wenn der Speicher $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$ ganz gefüllt ist, und der zweite, wenn in der zweiten Protolysenstufe auch HCO_3^- vollständig zu

H_2CO_3 protoniert wurde, welches sich in Folge zu $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ umsetzt.

Indikatoren

Um den Äquivalenzpunkt einer Titration festzustellen, sowie für grobe Messungen des pH -Wertes einer Lösung, verwendet man häufig pH -Indikatoren. Das sind Säure-Base-Paare, bei denen das Säuremolekül eine andere Farbe hat wie der Säurerest. Diese Farbstoffe sind so intensiv, daß bereits die Zugabe sehr kleiner Mengen davon ausreicht, den Farbumschlag wahrzunehmen, ohne dabei wesentlich in das Protolysegleichgewicht der Lösung einzugreifen. Die Gleichgewichtslage der Indikatorreaktion



wird durch das Protonpotential der Lösung festgelegt. Der Farbumschlag ist deutlich erkennbar, wenn der Protonierungsgrad des Indikators sich von 10% auf 90% ändert. Das geschieht in einem Intervall des Protonpotentials von ca. 10kG um $\mu^\ominus_{\text{HIn/In}^\ominus}$ bzw. von 2 pH -Einheiten um den pK_S -Wert des Indikators. Der pK_S -Wert des verwendeten Indikators muß also etwa dem pH -Wert des Äquivalenzpunktes der Titration entsprechen. Gemische verschiedener Indikatoren erlauben es, pH -Wertmessungen in einem ausgehnteren pH -Intervall vorzunehmen.

11. Leitfähigkeits-titration

Bei den Titrationen des vorangehenden Abschnitts haben wir uns nur mit der Veränderung des Protonpotentials bzw. pH -Werts beschäftigt. Eine andere Größe, die sich bei der Titration ebenfalls verändert ist die elektrische Leitfähigkeit der Lösung. Man mißt sie mit einer Leitfähigkeitselektrode, die an ein Netzgerät mit konstanter Wechselspannung angeschlossen ist. Gemessen wird dabei letztlich die Stromstärke zwischen den Elektroden in der Lösung. Die Leitfähigkeit einer Lösung hängt im Wesentlichen von zwei Faktoren ab: Zum ersten von der Konzentration der verschiedenen Ionen in der Lösung, und zum zweiten von deren Beweglichkeit in der Lösung, der molare Ionenleitfähigkeit.

Die ionische Zusammensetzung der Lösung kann mit den bekannten Funktionen $n_{p,w}$, α und β berechnet werden. Will man die Konzentrationen genau ermitteln, dann empfiehlt sich zur Berechnung und Diagrammerstellung der Einsatz eines Tabellenkalkulationsprogramms.

Bei der Titration verändern wir durch Zugabe z.B. von Salzsäure den Gesamtprotonenstand n_p unserer Lösung. Wie man den Gesamtprotonenstand n_p in Abhängigkeit vom Protonpotential berechnen kann, haben wir im vorangehenden Abschnitt gesehen:

$$n_p(\mu_{\text{H}^\oplus}) = n_{p,w}(\mu_{\text{H}^\oplus}) + n_{0,\text{HA/A}^\ominus} \cdot \beta_{\text{HA/A}^\ominus}(\mu_{\text{H}^\oplus}) + (\text{weitere Protolysestufen})$$

Ebenso lassen sich die Konzentrationen aller gelösten Stoffe in Abhängigkeit vom Protonpotential angeben. Wir fassen sie hier noch einmal zusammen:

$$n_{\text{OH}^\ominus}(\mu_{\text{H}^\oplus}) = V \cdot 10^{\frac{\mu^\ominus_{\text{H}_2\text{O/OH}^\ominus} - \mu_{\text{H}^\oplus}}{\mu_d}}$$

$$n_{\text{A}^\ominus}(\mu_{\text{H}^\oplus}) = n_{0,\text{HA/A}^\ominus} \cdot \alpha_{\text{HA/A}^\ominus}(\mu_{\text{H}^\oplus})$$

$$n_{\text{H}_3\text{O}^\oplus}(\mu_{\text{H}^\oplus}) = V \cdot 10^{\frac{\mu_{\text{H}^\oplus}}{\mu_d}}$$

Um die Veränderung der Ionenkonzentration im Titrationsverlauf zu erhalten, müßten wir eigentlich die Konzentration z.B. der A^\ominus -Ionen in Abhängigkeit von der zugesetzten Säuremenge d.h. vom Gesamtprotonenstand n_p angeben. Um die Funktion $n_{\text{A}^\ominus}(n_p)$ zu erhalten, müßte man zunächst die

Funktion $n_p(\mu_{H^+})$ nach μ_{H^+} auflösen. Das ist jedoch nicht möglich. Den Funktionsgraphen der Funktion $n_{A^e}(n_p)$ kann man dennoch zeichnen oder besser, von einem Computerprogramm zeichnen lassen, und zwar als Funktion in Parameterdarstellung. Die einzelnen Punkte mit den Koordinaten $(n_p | n_{A^e})$ des Graphen werden dabei mit den oben angegebenen Funktionen in Abhängigkeit vom Protonpotential berechnet*.

Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß es für qualitative Aussagen über die Veränderung der ionischen Zusammensetzung bei der Titration häufig genügt, sich den Titrationsvorgang mit Hilfe unseres Modells wie z.B. in Abb.D17 zu veranschaulichen.

Im Folgenden wollen wir die Titrationsbeispiele des vorigen Abschnitts aufgreifen.

Bsp. 1
Titration von
Natronlauge

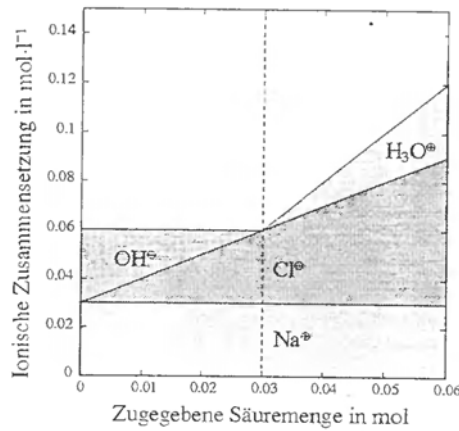


Abb. D21a

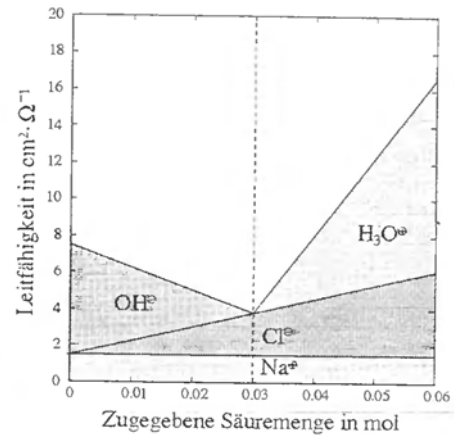


Abb. D21b

In diesem und den folgenden Beispielen zeigt das linke Diagramm die Veränderung der ionischen Zusammensetzung der Lösung in Abhängigkeit von der zugegebenen Säuremenge, d.h. vom Protonenstand n_p . Da die Summe aller Ionen die Leitfähigkeit beeinflusst, wurde die Form eines Stapeldiagramms gewählt.

Die Konzentration der Natriumionen aus der Natronlauge verändert sich im Verlauf der Titration nicht. Durch die ständige Zugabe von Salzsäure nimmt einerseits die Konzentration der Chloridionen linear zu. Andererseits neutralisieren die zugeführten Protonen bis zum Äquivalenzpunkt die Hydroxidionen. Am Äquivalenzpunkt liegt Kochsalzlösung vor. Im weiteren Verlauf der Titration steigt auch die Konzentration der H_3O^+ -Ionen linear an. (Die Salzlösung wird mit Salzsäure angereichert).

In der rechten Abbildung wurden die unterschiedlichen molaren Leitfähigkeiten der einzelnen Ionensorten berücksichtigt, und die Leitfähigkeitsbeiträge der verschiedenen Ionensorten zur Gesamtleitfähigkeit dargestellt. Die relativ große molare Leitfähigkeit der Hydroxidionen führt zu einer Abnahme der Gesamtleitfähigkeit bis zum Äquivalenzpunkt, obwohl bis dahin die Gesamtionenkonzentration konstant ist. Wichtig ist, daß die Leitfähigkeitskurve am Äquivalenzpunkt eine Richtungsänderung zeigt, und somit zur Ermittlung des Äquivalenzpunktes herangezogen werden kann.

- A1 Skizzieren Sie ein Diagramm der ionischen Zusammensetzung für die Titration von 0,01molarer Bariumhydroxidlösung mit Schwefelsäure. Bedenken Sie, daß bei dieser Titration schwerlösliches Bariumsulfat ausfällt. Was er-

* Das ist dasselbe Verfahren, mit dem wir in der Mechanik die Flugbahn eines Körpers gezeichnet haben, dessen Koordinaten $x(t)$ und $y(t)$ als Funktion der Zeit gegeben waren.

Bsp.2
Titration von
Natriumacetat-
lösung

warten Sie für eine Leitfähigkeit am Äquivalenzpunkt?

A2 Entnehmen Sie den Diagrammen das Verhältnis der molaren Leitfähigkeiten von Na^{\oplus} und Cl^{\ominus} .

Bei der Titration von Natriumacetatlösung werden zunächst die Acetationen protoniert, bis am Äquivalenzpunkt eine Kochsalzlösung mit Essigsäuremolekülen vorliegt. Letztere tauchen im Diagramm nicht auf, da sie nichts zur Leitfähigkeit beitragen.

Im Gegensatz zur Titration von Natronlauge nimmt hier die Gesamtleitfähigkeit schon vor dem Äquivalenzpunkt zu, was auf die geringere molare Leitfähigkeit der Acetationen im Vergleich zu den Chloridionen zurückzuführen ist.

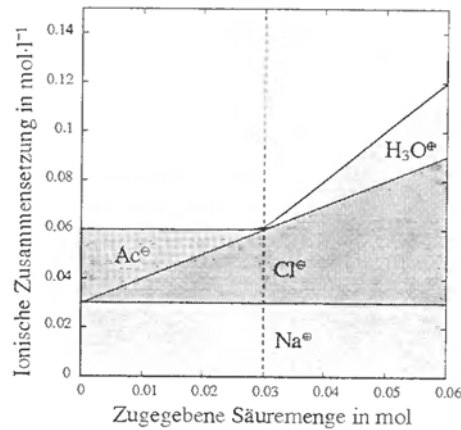


Abb.D22a

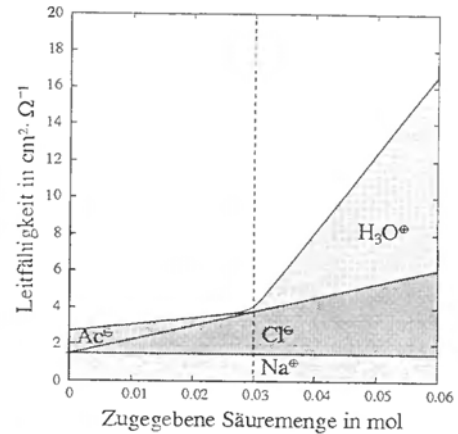


Abb.D22b

A1 Weshalb spielen die Hydroxidionen bei dieser Titration keine Rolle?

A2 Skizzieren Sie Abb.D22a unter Berücksichtigung der Essigsäuremoleküle neu. Stapeln Sie die Diagramme in folgender Reihenfolge von unten nach oben: Na^{\oplus} , Cl^{\ominus} , Ac^{\ominus} , HAc , $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$.

Bsp. 3
Titration von
Natriumcarbonat-
Lösung

Das letzte Beispiel in dieser Reihe ist wegen der Zweiprotonigkeit der entstehenden Kohlensäure etwas komplizierter. Betrachten Sie das Modell in Abb.D17 und das Diagramm Abb.D20b und vergleichen Sie es mit dem Diagramm für die ionische Zusammensetzung der Lösung in Abb.D23a. Zu Titrationsbeginn sind einige Hydroxidionen vorhanden, dafür sind aber bereits einige Carbonationen protoniert und liegen als Hydrogencarbonat in der Lösung vor. Zuerst werden also die Hydroxid- und Carbonationen protoniert, wodurch die Hydrogencarbonationen in der Lösung bis zum ersten Äquivalenzpunkt zunehmen. Bis zum zweiten Äquivalenzpunkt werden dann die Hydrogencarbonationen protoniert, bis auch sie durch die Bildung von Wasser und Kohlendioxid verschwunden sind.

Wenn Sie sich Abb.D9a ansehen, können Sie erkennen, wie man die Menge der $\text{CO}_3^{2\ominus}$ - und HCO_3^{\ominus} -Ionen in Abhängigkeit vom Protonpotential bestimmen kann:

$$n_{\text{CO}_3^{2\ominus}} = n_0 \cdot \alpha_{\text{HCO}_3^{\ominus} / \text{CO}_3^{2\ominus}}$$

$$n_{\text{HCO}_3^{\ominus}} = n_0 \cdot (\alpha_{\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 / \text{HCO}_3^{\ominus}} - \alpha_{\text{HCO}_3^{\ominus} / \text{CO}_3^{2\ominus}})$$

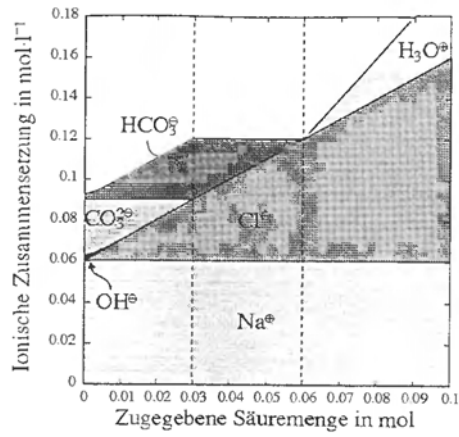


Abb.D23a

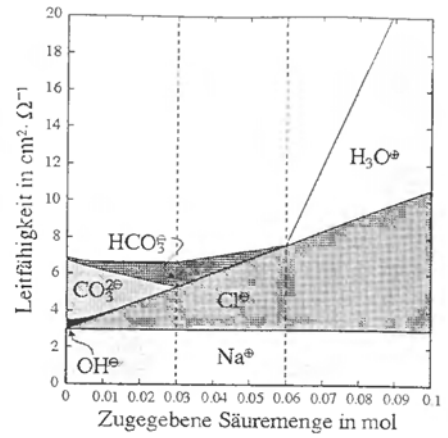


Abb.D23b

Der Verlauf des Leitfähigkeitsdiagramms läßt an den beiden Äquivalenzpunkten eine Richtungsänderung erkennen. Im Experiment wird allerdings die Leitfähigkeit durch entstehendes Kohlendioxidgas erheblich gestört.

H: Entropie und Statistik

1. Räumliche Verteilungen

Freie Expansion von Gasen



Wir greifen als einführendes Beispiel noch einmal die freie Expansion eines Gases auf. In Kapitel C.2 haben wir gesehen, daß sich bei der Expansion die Entropie eines Gases vergrößert, ohne daß sich dabei die Temperatur des Gases ändert. Die Temperaturkonstanz ist eine besondere Eigenschaft, die man bei idealen Gasen beobachtet. Wie die Entropie mit dem Volumen zusammenhängt, soll folgendes Gedankenexperiment zeigen.

Der links abgebildete einmalige Vorgang der Expansion eines Gases aus der linken Doppelhahnkugel in die rechte ist in Abb.H1 als kontinuierlicher Strömungsprozeß dargestellt. Der Reaktor dieses Strömungsprozesses ist in diesem Fall einfach ein Strömungswiderstand, so daß das Gas, das links unter einem hohen Druck in den Reaktor hineinströmt, rechts unter geringerem Druck wieder herausströmen kann. Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, daß die Temperatur, die bei diesem Vorgang wie gesagt unverändert bleibt, der Standardtemperatur T° entspricht. Der Druck auf der linken Seite sei p° und rechts p .



Abb.H1

Das chemische Potential des Gases auf der rechten Seite ist auf Grund des niedrigeren Druckes kleiner als links. Das Gefälle des chemischen Potentials könnte man z.B. in einer Art Brennstoffzelle zur Energiegewinnung nutzen. In diesem Fall wäre der dabei freisetzbare Energiestrom

$$\begin{aligned} (\mu_{\text{Gas links}} - \mu_{\text{Gas rechts}}) \cdot I_n &= (\mu^\circ - (\mu^\circ + r \cdot T^\circ \lg(\frac{p}{p^\circ}))) \cdot I_n \\ &= -r \cdot T^\circ \lg(\frac{p}{p^\circ}) \cdot I_n \end{aligned}$$

Diese Energie bleibt bei der freien Expansion ungenutzt und dient nur zur Entropieerzeugung, so daß gilt:

$$T^\circ \cdot I_{S, \text{erzeugt}} = -r \cdot T^\circ \lg(\frac{p}{p^\circ}) \cdot I_n$$

$$I_{S, \text{erzeugt}} = -r \lg(\frac{p}{p^\circ}) \cdot I_n$$

$I_{S, \text{erzeugt}}$ ist die Rate mit der die Entropie bei der Gasexpansion erzeugt wird. In der Zeitspanne Δt strömt das Gasvolumen V_0 in den Reaktor. In der gleichen Zeit verlassen im Volumen V die gleiche Zahl von Teilchen den Reaktor. Berücksichtigt man, daß für ideale Gase bei konstanter Temperatur

$$p^\circ \cdot V_0 = p \cdot V \quad \text{bzw.} \quad \frac{p}{p^\circ} = \frac{V_0}{V}$$

gilt, und multipliziert beide Seiten der Gleichung mit der Zeitspanne Δt , so erhält man die bei der Expansion des Gases von V_0 auf V erzeugte Entropie

$$S_{\text{erzeugt}} = N \cdot r \lg \frac{V}{V_0}$$

Die Temperaturkonstanz zeigt nun, daß diese Entropie nicht abgeführt wird, sondern zur Vergrößerung des Volumens benötigt wird. Es gilt also

$$S(V) - S(V_0) = N \cdot r \lg \frac{V}{V_0} \quad (h.1)$$

Bei der Expansion eines Gases auf das doppelte Volumen verteilen sich die Gasteilchen von ursprünglich einem Raumteil auf zwei Raumteile. Wir nehmen an, daß die Verteilung der Gasteilchen auf die zwei Raumteile zufällig erfolgt, also mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung und Statistik beschrieben werden kann. Dazu analysieren wir als ganz einfaches Beispiel ein Gas mit nur 10 Teilchen.

Statistische Verteilung auf zwei gleiche Zellen



Abb.H2

Zu Beginn sind alle Teilchen in der linken Zelle. Die Verteilung der Teilchen nach dem Öffnen der Zwischenwand ist rein zufällig entstanden, z.B. durch Schütteln. Sie stellt eine der Möglichkeiten dar, wie 10 Teilchen auf 2 Zellen verteilt werden können. Da die beiden Zellen gleich groß sind ist die Wahrscheinlichkeit dafür, ein Teilchen in der linken oder rechten Zelle anzutreffen gleich groß. Die Verteilung der Teilchen auf die zwei Zellen könnte man z.B. auch erwürfeln. Außer einem Würfel brauchen wir dazu die 10 Kugeln in einer Urne. Wir holen nacheinander die 10 Kugeln aus der Urne und würfeln jedesmal. Bei einer geraden Augenzahl kommt die gezogene Kugel in die linke, sonst in die rechte Zelle. Auf diese Weise erhält man verschiedene Verteilungen z.B. die Verteilung [2][8] das heißt zwei Kugeln in der linken und acht in der rechten Zelle, oder [7][3]. Insgesamt gibt es 10 verschiedene Verteilungen, die durchnummeriert werden. Die i -te Verteilung sei [10- i][i].

Wir wollen nun sehen, auf wieviele Arten die abgebildete Verteilung [6][4] realisiert werden kann. Dazu nehmen wir an, daß die Kugeln wie Billardkugeln gekennzeichnet sind z.B. mit den Buchstaben A bis J. Den Würfel benötigen wir diesmal nicht, denn wir haben über die Verteilung auf die Zellen ja schon entschieden, nämlich daß 6 Kugeln in die linke Zelle und vier in die rechte sollen. Wir ziehen einfach nacheinander die 10 Kugeln blind aus der Urne, und legen die ersten 6 in die linke Zelle und die restlichen vier in die rechte. Eine mögliche Ergebnis wäre z.B. [ABCDEF][GHIJ]. Die Kugeln gerade in alphabetischer Reihenfolge aus der Urne zu ziehen, scheint uns eher unwahrscheinlich. Eine andere Möglichkeit ist z.B. [CBJHAI][GEFD] oder [HGIEDJ][ACFB]. Die Wahrscheinlichkeit für das zweite oder dritte Ergebnis ist aber nicht größer als die der alphabetischen Anordnung. Wieviele mögliche Reihenfolgen für das Ziehen der Kugeln aus der Urne gibt es nun? Für die erste Kugel gibt es 10 Möglichkeiten, für die zweite 9, für die dritte 8 u.s.w.. Insgesamt erhält man

$$10! = 10 \cdot 9 \cdot 8 \cdot 7 \cdot 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 3\,628\,800$$

mögliche Reihenfolgen. Unter diesen findet man aber auch die Folgenden: [BACDEF][GHIJ] und [CBDAEF][GHIJ] und [FAEBDC][GHIJ]. Diese Verteilungen unterscheiden sich nur in der Reihenfolge in der die ersten 6 Kugeln gezogen wurden. Liegen die Kugeln einmal in der Zelle, kann man davon nichts mehr feststellen. Feststellen kann man nur, ob sich z.B. die Kugel A in der rechten oder linken Zelle befindet. Für das Ziehen der ersten 6 Kugeln ergeben sich 6! verschiedene Reihenfolgen. Dasselbe gilt na-

türlich für die vier zuletzt gezogenen Kugeln [GHIJ] die ebenfalls in verschiedenen Reihenfolgen auftreten können, z.B. [BACDEF][IGHJ] oder [BACDEF][JHIG]. Zu jeder Reihenfolge mit den Kugeln A bis F in der linken Zelle gibt es folglich $4!$ verschiedene Reihenfolgen mit den Kugeln I bis H. Sind also in der linken Zelle die Kugeln A,B,C,D,E und F und in der rechten die Kugeln G,H,I und J, so gibt es $6! \cdot 4!$ verschiedene Reihenfolgen, die nicht unterscheidbar sind. Von unseren $10!$ verschiedenen Anordnungen insgesamt ist also nur ein Bruchteil tatsächlich unterscheidbar, nämlich

$$\frac{10!}{6! \cdot 4!} = 210$$

Es gibt also 210 verschiedene Realisierungsmöglichkeiten 10 Kugeln so auf 2 Zellen zu verteilen, daß links 6 und rechts 4 Kugeln enthalten sind.

Die Anzahl möglicher Realisierungen aller anderen Verteilungen ergibt sich entsprechend. Zum Beispiel gibt es für die Verteilung $[8][2]$ $\frac{10!}{8! \cdot 2!} = 45$ mögliche Realisierungen. Die Anzahl von Realisierungsmöglichkeiten einer Verteilung bezeichnen wir mit Ω . In der folgenden Tabelle sind diese Werte für alle 10 möglichen Verteilungen aufgelistet. Daneben ist die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten Ω über der Anzahl Teilchen in der rechten Zelle als Balkendiagramm veranschaulicht.

n_1	n_2	Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten Ω_i
10	0	1
9	1	10
8	2	45
7	3	120
6	4	210
5	5	252
4	6	210
3	7	120
2	8	45
1	9	10
0	10	1

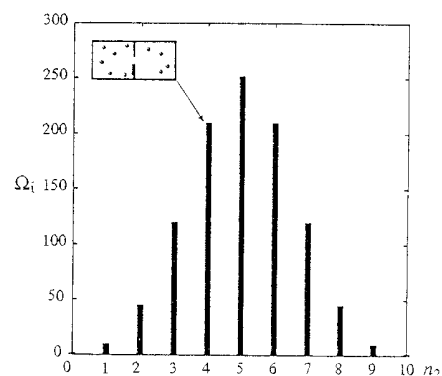


Abb.H3

Insgesamt ergeben sich 1024 verschiedene Realisierungsmöglichkeiten, wie man durch Aufsummieren leicht feststellt. Die größte Anzahl von Realisierungsmöglichkeiten ergibt sich, wenn links und rechts etwa gleich viele Teilchen vorkommen. Verteilungen mit nur 1 oder 2 Teilchen in einer der beiden Zellen kommen statistisch gesehen sehr selten vor.

Dies kommt unseren Vorstellungen zur Verteilung von Gasteilchen auf zwei Raumteile schon sehr nahe. Bei einem Gas würde man jedoch nicht erwarten, daß sich zu irgendeinem Zeitpunkt 20% aller Gasteilchen zufällig im linken Raumteil aufhalten, wie das hier bei 10 Teilchen mit einer Wahrscheinlichkeit von immerhin noch ca.4,5% passieren könnte. Allerdings haben wir es bei einem Gas mit einer viel größeren Zahl von Teilchen zu tun. Es bleibt also zu klären, wie sich eine Vergrößerung der Teilchenzahl auf die Verteilung auswirkt. Dazu verallgemeinern wir unsere Berechnungen.

Es seien n Teilchen auf zwei gleich große Zellen zu verteilen. Befinden sich in der rechten Zelle i Teilchen, so verbleiben für die linke Zelle $n-i$ Teilchen. Für die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten Ω_i der Verteilung $[n-i][i]$ gilt:

$$\Omega_i = \frac{n!}{(n-i)! \cdot i!} \quad (h.2)$$

Mit dieser Formel erhält man die Verteilungsdiagramme in Abb.H4 für 40, 160 und 640 Teilchen. Auf der x -Achse in diesen Diagrammen ist der Anteil aller Teilchen aufgetragen, die sich in der rechten Kiste befinden. Auf der y -Achse ist die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten der Verteilung in Relation zur maximalen Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten bei $x = 0,5$ aufgetragen. Dies dient der leichteren Vergleichbarkeit der Verteilungen. Die Anzahl der Realisierungen im Maximum ist über dem Diagramm angegeben. Bei 640 Teilchen ist das eine unerhört große Zahl mit 191 Stellen!

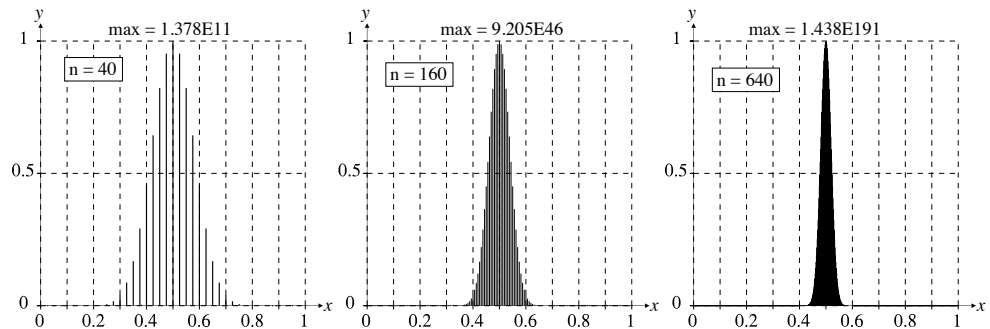


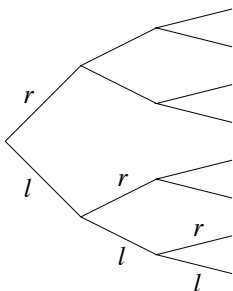
Abb.H4

Aus diesen Diagrammen entnehmen wir zwei Dinge:

- Je größer die Teilchenzahl ist, desto schärfer wird das Maximum bei Gleichverteilung auf die beiden Kisten ($x = 0,5$).
- Die Anzahl von Realisierungsmöglichkeiten im Maximum nimmt mit der Teilchenzahl dramatisch zu.

Mißt man in Abbildung H3 und H4 die Halbwertsbreite der Verteilung (Breite der Verteilung bei $y = 0,5$), so kann man feststellen, daß sie sich von einem Diagramm zum nächsten jeweils halbiert, wobei sich die Teilchenzahl jedesmal vervierfacht. Genaues Ausmessen der Diagramme zeigt, daß die Halbwertsbreite der Verteilung etwa mit $\frac{1}{\sqrt{n}}$ abnimmt.

Bei $6 \cdot 10^{23}$ Teilchen liegt eine Halbwertsbreite von $\frac{1}{\sqrt{6 \cdot 10^{23}}} \approx 10^{-12}$ vor, d.h. die Gleichverteilung auf beide Zellen wird mit einer Präzision von etwa $10^{-10} \%$ eingehalten. So einen dünnen Strich könnte man in einem Verteilungsdiagramm wie in Abb. H4 gar nicht mehr zeichnen, er wäre etwa so breit wie ein Atomkern. Bei einem Gas stellt sich die Gleichverteilung der Teilchen bei einer Expansion auf das doppelte Volumen statistisch gesehen einfach deshalb ein, weil es für diese Verteilung die bei weitem größte Anzahl von Realisierungsmöglichkeiten gibt.



Die Gesamtzahl aller möglichen Realisierungen Ω bei der Verteilung auf zwei gleich große Zellen kann man durch Addition aller Ω_i der einzelnen Verteilungen nach Gleichung h.2 berechnen. Bei großen Teilchenzahlen ist das jedoch recht mühsam. Es geht aber auch einfacher. Jedesmal wenn wir eine Kugel ziehen, entscheiden wir mit einem Würfel, in welche der Zellen sie kommen soll. Bei der ersten Kugel haben wir zwei Möglichkeiten, bei der zweiten und allen folgenden ebenso. Das Ganze kann man als Baumdiagramm zeichnen. Die Anzahl der Ausgänge verdoppelt sich bei jedem Zug. Bei n zu verteilenden Kugeln erhält man folglich als Gesamtzahl aller möglichen Realisierungen Ω :

$$\Omega = \sum_i \Omega_i = 2^n \quad (h.3)$$

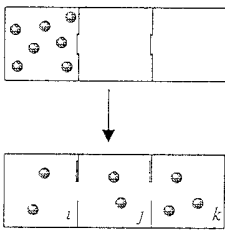
In unserem Beispiel mit den 10 Teilchen sind dies $2^{10} = 1024$ Realisierungsmöglichkeiten, was mit der Summe der Tabellenwerte übereinstimmt. Wir nehmen an, daß jede Realisierungsmöglichkeit mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auftritt.

$$W = \frac{1}{\Omega} \quad (h.4)$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß sich alle Teilchen in der linken Zelle befinden ist demnach $W = \frac{1}{\Omega} = 9,76 \cdot 10^{-4}$.

Bei einem Gas mit $6 \cdot 10^{23}$ Teilchen ergibt sich dafür, alle Teilchen in der linken Hälfte des Gefäßes anzutreffen, eine Wahrscheinlichkeit von $W = 10^{-1,8 \cdot 10^{23}}$, eine Zahl bei der erst nach der 10^{23} sten Stelle nach dem Komma eine von 0 verschiedene Ziffer auftaucht. Unser Weltall ist dagegen erst etwa 10^{17} bis 10^{18} Sekunden alt. Daß also eine solche Verteilung jemals eintritt, ist ausgesprochen unwahrscheinlich. Bedenken wir aber, jede andere unserer realisierbaren Verteilungen kommt mit derselben winzigen Wahrscheinlichkeit vor.

Statistische Verteilung auf drei gleiche Zelle



Wir verteilen nun die Kugeln von einer Zelle auf drei Zellen, entsprechend einer Gasexpansion auf das dreifache Volumen. Als einführendes Beispiel nehmen wir 7 Kugeln, die statistisch auf die drei Zellen zu verteilen sind. Eine mögliche Verteilung ist die links gezeichnete. Die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten dieser Verteilung berechnet man auf ähnliche Weise wie bei der Verteilung auf zwei Zellen. Für das Ziehen der Kugeln gibt es $7! = 5040$ verschiedene Reihenfolgen. Für die Kugeln in der linken und der mittleren Kiste gibt es jeweils $2!$ verschiedene Reihenfolgen und für die Kugeln in der rechten Kiste $3!$ verschiedene Reihenfolgen, die nicht unterscheidbar sind. Von den $7!$ möglichen Reihenfolgen gibt es folglich

$$\frac{7!}{2! \cdot 2! \cdot 3!} = 210$$

unterscheidbare Verteilungen bzw. Realisierungsmöglichkeiten.

Befinden sich in der mittleren Zelle j und in der rechten Zelle k Kugel, so verbleiben für die linke Zelle $n - j - k$ Kugeln. Allgemein berechnet man die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten einer bestimmten Verteilung von n Teilchen auf drei gleich große Kisten mit der Formel

$$\Omega_i = \frac{n!}{(n - j - k)! \cdot j! \cdot k!} \quad (h.5)$$

Die folgende Tabelle enthält die damit berechneten Zahlenwerte für unser Beispiel.

Von den 36 verschiedenen Verteilungen haben drei die meisten Realisierungsmöglichkeiten. Eine davon ist die oben analysierte mit $j = 2$ und $k = 3$, hier grau unterlegt. Die anderen beiden unterscheiden sich von dieser nur dadurch, daß die drei Kugeln einmal in der linken und einmal in der mittleren Kiste auftauchen während die anderen beiden Kisten jeweils 2 Kugeln enthalten. Diese Verteilungen kommen einer Gleichverteilung auf die drei Zellen am nächsten.

$k \setminus j$	0	1	2	3	4	5	6	7
0	1	7	21	35	35	21	7	1
1	7	42	105	140	105	42	7	
2	21	105	210	210	105	21		
3	35	140	210	140	35			
4	35	105	105	35				
5	21	42	21					
6	7	7						
7	1							

In Abb.H5 ist das zugehörige Verteilungsdiagramm dargestellt. Jeder Gitterpunkt im hinteren Dreieck der j - k -Ebene stellt eine mögliche Verteilung dar. Die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten einer Verteilung wird durch eine Stecknadel entsprechender Länge repräsentiert.

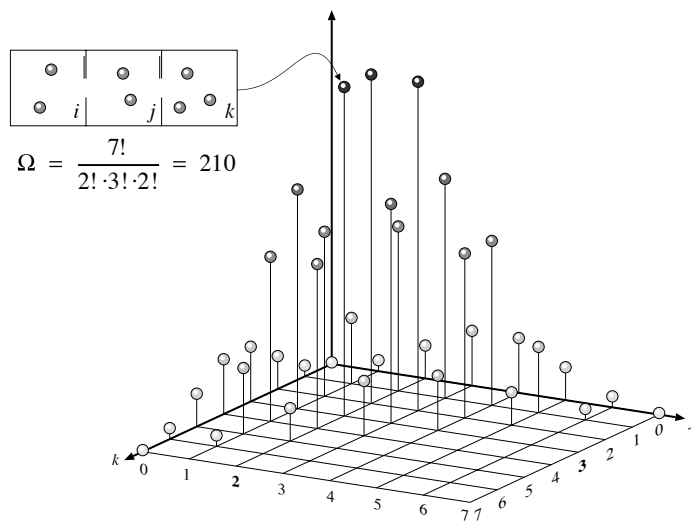


Abb.H5

Die Gesamtzahl an Realisierungsmöglichkeiten ergibt sich aus folgender Überlegung: Verteilt man die Kugeln nacheinander auf die drei Kisten, so hat man bei der ersten Kugel 3 Möglichkeiten, bei der zweiten wieder 3 u.s.w. , d.h. bei jedem Zug verdreifacht sich die Anzahl der Möglichkeiten. Bei n Kugeln erhält man die Anzahl aller Realisierungsmöglichkeiten mit der Gleichung:

$$\Omega = \sum_i \Omega_i = 3^n \quad (h.6)$$

Wie sich die Verteilung verändert, wenn man die Teilchenzahl vergrößert, ist für 21 und 63 Teilchen in der Abb.H6 dargestellt.

Wie schon bei der Verteilung auf zwei Zellen ist auch hier wieder zu beobachten, wie die Schärfe der Maxima mit wachsender Teilchenzahl zunimmt. Die meisten Realisierungsmöglichkeiten ergeben sich, wenn in jeder Kiste ein Drittel der Teilchen sind. Das Verhalten von Gasteilchen kann offensichtlich rein statistisch erklärt werden. Es ist einfach wahrscheinlicher das System im Gleichgewicht anzutreffen als im Ungleichgewicht, insbesondere wenn die Teilchenzahl sehr groß ist.

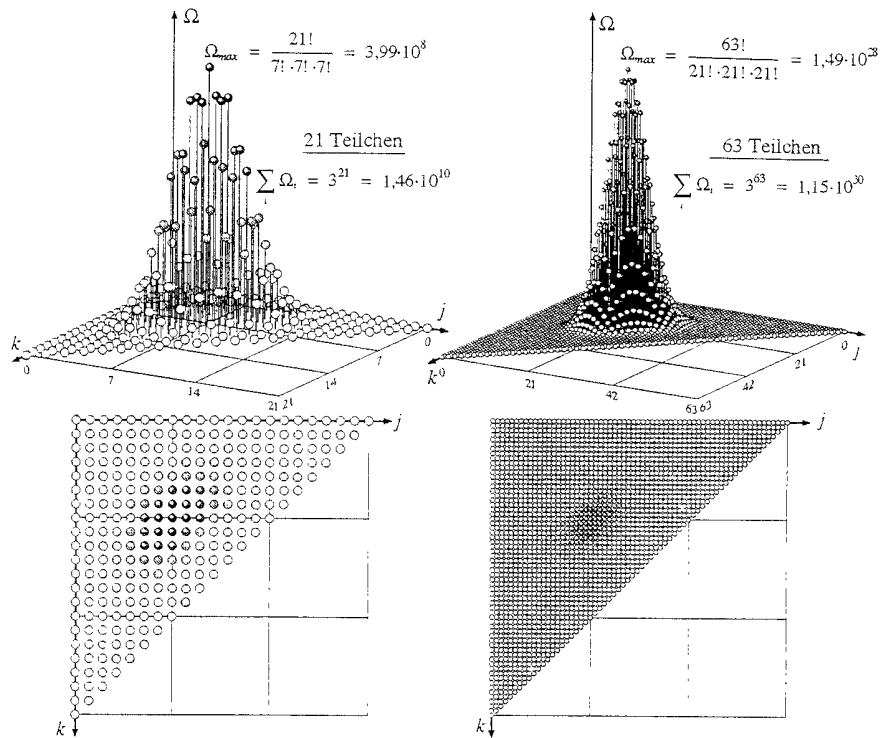


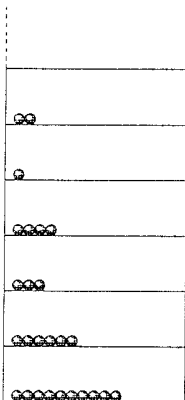
Abb.H6

Tatsächlich kann man die Entropieänderung bei der Expansion zur Gesamtzahl aller Realisierungsmöglichkeiten für die verschiedenen Verteilungen i in Beziehung setzen. Um dies zu sehen, stellen wir die mit Gleichung h.1 berechneten Entropieänderungen und die Gesamtzahl aller Realisierungsmöglichkeiten Ω für verschiedene Volumenzunahmen einander gegenüber.

$V_o \rightarrow 2V_o$	$V_o \rightarrow 3V_o$
$S(2V_o) - S(V_o) = N \cdot r \lg 2$	$S(3V_o) - S(V_o) = N \cdot r \lg 3$
$\Omega = 2^N$	$\Omega = 3^N$

Bildet man den Logarithmus von Ω , so erhält man bis auf den Faktor r die Entropieänderung bei der Expansion. Dies legt für die Entropieänderung eine logarithmische Abhängigkeit von Ω nahe von der Form $\Delta S = r \cdot \lg \Omega$.

2. Energieverteilungen



Wir erinnern uns, daß Stoffe am absoluten Nullpunkt keine Entropie besitzen, wenn sich der Stoff in seiner stabilsten Modifikation befindet. In diesem Zustand gibt es für den Stoff nur eine einzige Realisierungsmöglichkeit: Alle Atome sitzen unbeweglich in einem regelmäßigen Kristallgitter. Nun beginnen wir den Stoff zu erwärmen. Zunächst werden beim Festkörper nach und nach immer energiereichere Schwingungen des Kristallgitters angeregt. Das ist etwa so, als würde man eine Saite zum Schwingen anregen, nur ein wenig komplexer, da beim Festkörper die Schwingungen in drei Dimensionen erfolgen können. Zuerst wird die Grundschwingung angeregt und dann so nach und nach kommen immer kurzwelligere Oberschwingungen dazu. Könnte man das hörbar machen, würde man zunächst tiefe Brummtöne hören, zu denen sich nach und nach immer höhere Töne gesellen, bis schließlich ein ganzes Orchester braust. (Hierzu fällt mir immer wieder Maurice Ravel's Bolero ein.) Irgendwann löst sich dann die Kristallstruktur auf und der Feststoff schmilzt. Danach beginnen

die Teilchen sich unabhängig voneinander immer heftiger zu bewegen bis zum Siedepunkt, bei dem die Teilchenbewegung so heftig geworden ist, daß die zwischenmolekularen Kräfte die Teilchen nicht mehr zusammenhalten können. In der Gasphase werden die Translationsbewegungen der Gasteilchen immer energiereicher. Bei Molekülen werden Schwingungen und Rotationen angeregt, bis schließlich elektronische Anregungen stattfinden. Erhitzt man noch weiter, werden Bindungen gespalten und die Teilchen werden ionisiert. Wir sind damit im vierten Aggregatzustand, dem Plasmazustand. Die Energien all dieser Vorgänge sind gequantelt, d.h. jeder dieser Zustände hat eine ganz bestimmte Energie. Die Besetzung immer höherer Energiestufen bei der Temperaturerhöhung kann man als Expansion auffassen, aber nicht in den Raum sondern eben in die Energiestufen der Materie. Um in unseren Bildern zu sprechen: Es ist so, als ob man die Kisten, in die hinein die Verteilung von Kugeln stattfindet, nicht nebeneinander sondern übereinander plaziert. Anders als im Bild der räumlichen Expansion braucht man jedoch Energie, um von einer Zelle in eine der darüberliegenden zu gelangen. Bei der Expansion in immer höhere Energiezustände steigt die Entropie des Stoffes. Boltzmann hat gezeigt, daß die Entropie statistisch interpretiert werden kann. Es gilt:

$$S = k \cdot \ln \sum_i \Omega_i \quad (h.7)$$

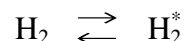
Summiert wird dabei über alle erreichbaren Realisierungsmöglichkeiten des Systems. Im folgenden Abschnitt werden wir uns mit Energieverteilungen befassen und diesen Zusammenhang im Rahmen unserer Möglichkeiten eingehender untersuchen.

*Verschiedene
Sorten von
Wasserstoff*

Betrachten wir irgend ein Gas, z.B. chemisch reinen Wasserstoff und schließen dabei aus, daß neben Wasserstoffatomen ^1H noch andere Isotope des Wasserstoffs vorkommen. Selbst dieser isotopenreine Wasserstoff stellt physikalisch gesehen ein Gemisch verschiedener Wasserstoffsorten dar. Die verschiedenen Wasserstoffsorten unterscheiden sich z.B.

- in ihrer elektronischen Anregung
- in der Art der Schwingung der H-Atome längs der Bindungsachse
- in der Art der Rotation der Moleküle
- oder darin, daß die Kernspins der beiden H-Atome in dieselbe Richtung oder aber in entgegengesetzte Richtung zeigen.

All diese Wasserstoffsorten können sich ineinander umwandeln und stehen im chemischen Gleichgewicht miteinander. Betrachten wir ein solches Gleichgewicht von Wasserstoffmolekülen im Grundzustand (H_2) und Wasserstoff in irgend einem angeregten Zustand (H_2^*) z.B. in einem höheren Schwingungsniveau



Im Gleichgewicht gilt dann :

$$\mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}_2^*}$$

$$\mu_{\text{H}_2}(T) + r \cdot T \cdot \lg \{ \text{H}_2 \} = \mu_{\text{H}_2^*}(T) + r \cdot T \cdot \lg \{ \text{H}_2^* \}$$

Zum Anregen des Wasserstoffs benötigt man pro mol die Energie ε . Das chemische Potential des angeregten Wasserstoffs ist deshalb um diesen Energiebetrag ε größer als das des nicht angeregten Wasserstoffs.

$$\mu_{H_2}(T) + r \cdot T \cdot \lg \{H_2\} = \mu_{H_2}(T) + \varepsilon + r \cdot T \cdot \lg \{H_2^*\}$$

$$-\frac{\varepsilon}{r \cdot T} = \lg \frac{\{H_2^*\}}{\{H_2\}}$$

Das Verhältnis der Partialdrucke der Gase entspricht dem Teilchenzahlverhältnis. Damit erhalten wir

$$\frac{n_{H_2^*}}{n_{H_2}} = 10^{-\frac{\varepsilon}{r \cdot T}} = e^{-\frac{\varepsilon}{R \cdot T}} \quad (h.8)$$

Dies bedeutet, daß mit zunehmender Temperatur immer mehr angeregte Wasserstoffmoleküle vorliegen. Je kleiner die (molare) Anregungsenergie ε ist, um so stärker ist die Zunahme angeregter Moleküle mit wachsender Temperatur. Das Teilchenzahlverhältnis bleibt jedoch stets unter eins, egal wie hoch man die Temperatur auch wählt.

Druck und Teilchendichte in der Atmosphäre

Eine ganz ähnliche Verteilung zeigen auch die Gasteilchen in einer isothermen Atmosphäre, d.h. wenn die Temperatur sich mit der Höhe nicht ändert. Daß der Druck und damit die Teilchendichte am Boden größer ist als in höheren Regionen ist allgemein bekannt. Üblicherweise erklärt man es damit, daß über einem Luftpaket am Boden mehr Luft lastet als über einem Luftpaket in größerer Höhe. Durch das Gewicht der höheren Luftsäule über dem Boden wird die Luft am Boden stärker zusammengedrückt.

Es gibt noch eine andere Erklärung für die Druckabnahme mit wachsender Höhe über dem Boden, und die geht so: Stellen wir uns vor, wir würden ein Luftpaket oder gleich einen Luftstrom von unten nach oben schicken. Dieser Luftstrom stellt einerseits einen Teilchenstrom I_n und andererseits ein Massestrom I_m dar. Über beide Ströme wird Energie transportiert, die Energie $\mu \cdot I_n$ mit dem Teilchenstrom und $g \cdot h \cdot I_m$ mit dem Massestrom. Die Energiestrombilanz für einen Luftstrom von der Höhe h_1 auf die Höhe h_2 bei der Temperatur T lautet damit:

$$P = [\mu(T, h_2) \cdot I_n + g \cdot h_2 \cdot I_m] - [\mu(T, h_1) \cdot I_n + g \cdot h_1 \cdot I_m]$$

Mit dem Massestrom gibt man dabei an, wieviel Kilogramm pro Sekunde strömen. Nun läßt sich die Masse durch die Teilchzahl und die Molmasse M (bzw. hier die mittlere Molmasse) des strömenden Stoffes ausdrücken: $m = M \cdot n$ *. Den Massestrom kann man daher auch als Teilchenstrom schreiben: $I_m = M \cdot I_n$. Setzen wir dies in die obere Gleichung ein und klammern I_n aus, so ergibt dies

$$P = \{[\mu(T, h_2) + M \cdot g \cdot h_2] - [\mu(T, h_1) + M \cdot g \cdot h_1]\} \cdot I_n$$

Der Term in der geschweiften Klammer stellt den Gesamtantrieb für einen vertikalen Teilchenstrom in der Atmosphäre dar. Da zwischen verschiedenen hohen Luftschichten ein ständiger Luftaustausch stattfinden kann, ist die Atmosphäre in einem Gleichgewicht, wir nennen es ein gravitochemisches Gleichgewicht. Der Antrieb für den Teilchenstrom muß im Gleichgewicht verschwinden, d.h. :

$$\mu(T, h_2) + M \cdot g \cdot h_2 = \mu(T, h_1) + M \cdot g \cdot h_1$$

$$\mu(T) + r \cdot T \cdot \lg \{p_2\} + M \cdot g \cdot h_2 = \mu(T) + r \cdot T \cdot \lg \{p_1\} + M \cdot g \cdot h_1$$

$$r \cdot T \cdot \lg \frac{p_2}{p_1} = -M \cdot g \cdot (h_2 - h_1)$$

* Da die Masse in kg gemessen wird muß man die Molmasse in kg/mol angeben.

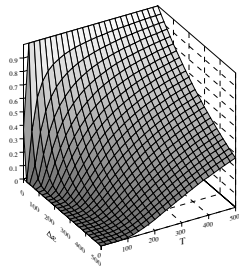
$$\frac{p_2}{p_1} = 10^{-\frac{M \cdot g \cdot (h_2 - h_1)}{r \cdot T}} \quad (h.9)$$

Diese Gleichung nennt man die barometrische Höhenformel. In einer isothermen Atmosphäre nimmt der Druck exponentiell mit der Höhe ab. Dasselbe gilt für die Teilchendichte bzw. das Teilchenzahlverhältnis

$$\frac{n_2}{n_1} = 10^{-\frac{M \cdot g \cdot (h_2 - h_1)}{r \cdot T}} \quad (h.10)$$

Boltzmannverteilung

Gleichung h.8 und h.10 sind von gleicher Art. Der Term im Zähler des Exponenten stellt immer einen Energieunterschied zwischen zwei Zuständen dar: angeregter und nicht angeregter Zustand beim Wasserstoff, potentielle Energie in den verschiedenen Höhen beim letzten Beispiel. Energieverteilungen dieser Art nennt man Boltzmannverteilung. In der Regel schreibt man sie nicht mit der Basis 10 sondern mit der Basis e . Verwendet man diese Basis und gibt die Energieunterschiede pro Teilchen an statt wie bisher bezogen auf ein mol, so erhält man die



Boltzmannverteilung

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{k \cdot T}} \quad (h.11)$$

mit der Boltzmannkonstanten $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Weshalb im thermischen Gleichgewicht die Boltzmannverteilung bevorzugt auftritt, soll im nächsten Abschnitt an einem einfachen statistischen Modell untersucht werden.

3. Modellsystem mit 3 Energieniveaus

auf 3 Energieniveaus

Da reale Systeme in der Regel zu komplex sind, denken wir uns ein einfaches hypothetisches Modellsystem aus:

- Die Energieabstände der aufeinanderfolgenden Energieniveaus seien alle gleich ε . So etwas findet man z.B. bei den Energieniveaus von Molekülschwingungen.
- Es gibt nur drei Energieniveaus: einen Grundzustand und zwei angeregte Zustände, damit die Sache übersichtlich bleibt.
- Es gibt zunächst nur 21 Teilchen.

3.1 Verteilungen mit scharfer Energie

Zu Beginn hat das System keine Energie und alle 21 Teilchen sitzen im Grundzustand. Wir führen dem System nun Energie zu, z.B. 12 Energiequanten, mit jeweils der Energie ε , so daß das System die Energie auch aufnehmen kann. Damit könnte man z.B. 12 der 21 Teilchen vom Grundzustand in den ersten Anregungszustand versetzen. Ausgehend von dieser Verteilung erhält man nun alle anderen Realisierungen mit genau derselben Energie, indem man vom mittleren Energieniveau jeweils ein Teilchen in den Grundzustand und zugleich eines in den zweiten angeregten Zustand versetzt. Insgesamt erhält man so die 7 möglichen Verteilungen, die in Abb.H7 dargestellt sind.

1.Bsp.: Die wahrscheinlichste Verteilung

Die Frage ist nun, welche der 7 Verteilungen die meisten Realisierungsmöglichkeiten hat. Zur Berechnung der Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten können wir auf Gleichung h.5 zurückgreifen. Für die Rechnung ist es nämlich unerheblich ob die Teilchen auf drei nebeneinander liegende Zellen oder drei übereinander angeordnete Zellen bzw. Energienive-

aus verteilt werden. Bezeichnet man mit i die Anzahl von Teilchen im Grundzustand, mit j die Anzahl von Teilchen im ersten angeregten Zustand und mit k die Anzahl von Teilchen im zweiten angeregten Zustand, so ergibt sich die Anzahl von Realisierungsmöglichkeiten dieser Verteilung mit

$$\Omega_i = \frac{n!}{(n-j-k)! \cdot j! \cdot k!}$$

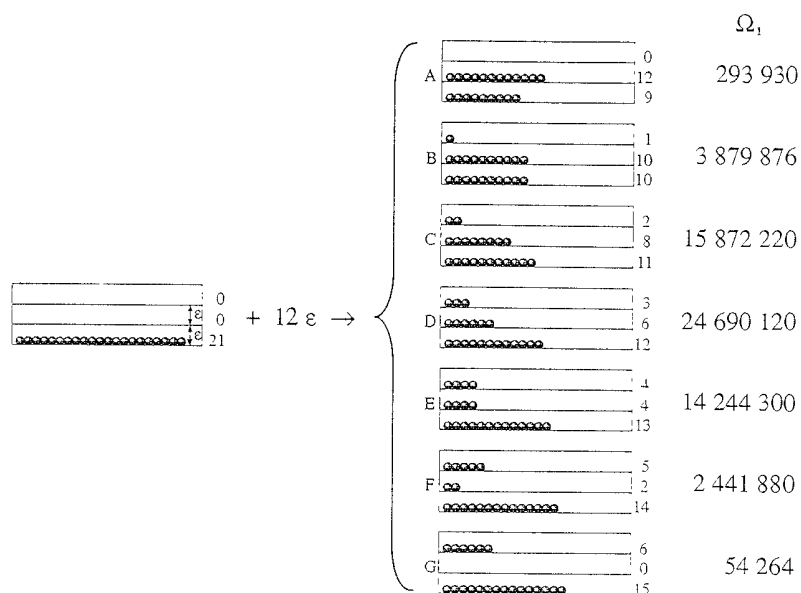


Abb.H7

Die Rechenergebnisse für die verschiedenen Verteilungen sind in Abb.H8 graphisch durch ein Nadeldiagramm veranschaulicht.

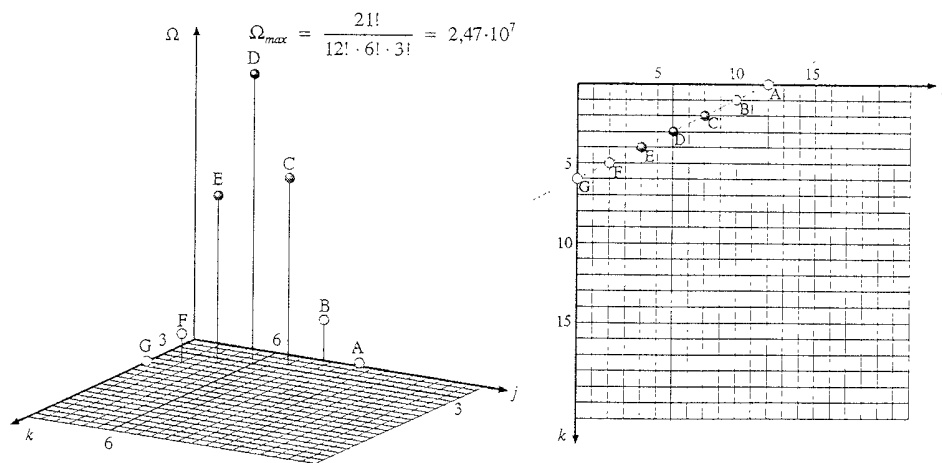


Abb.H8

Wie man sieht, hat die Verteilung D die höchste Anzahl von Realisierungsmöglichkeiten und ist damit die wahrscheinlichste. Gegenüber allen anderen Verteilungen weist diese Verteilung eine weitere Besonderheit auf. Das Verhältnis der Besetzungszahlen benachbarter Energieniveaus ist gleich:

$$\frac{k}{j} = \frac{j}{i} = 0,5$$

Das ist deshalb so interessant, weil es genau der Boltzmannverteilung entspricht. Bei einer bestimmten Temperatur und gleichem Abstand der Energiestufen ist bei der Boltzmannverteilung das Teilchenzahlverhältnis in aufeinanderfolgenden Energiestufen nämlich konstant.

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{\epsilon}{kT}} = \text{const.} \quad (h.12)$$

Das Gleichgewicht in Form der Boltzmannverteilung stellt sich offensichtlich deshalb ein, weil bei vorgegebener Energie dafür die meisten Realisierungsmöglichkeiten existieren.

**2.Bsp.:
Vervielfachung
der Teilchenzahl**

Wir vergrößern nun das System auf das vierfache, d.h. wir erhöhen die Zahl der Teilchen auf 84 und die der Energiequanten auf 48. Ein entsprechendes Verteilungsdiagramm ist in Abb.H9 dargestellt. Wie zu erwarten liegt das Maximum der Realisierungsmöglichkeiten beim vierfachen der vorherigen Werte: $i = 48$, $j = 24$ und $k = 12$. Das Bestzungszahlverhältnis benachbarter Energiestufen ist also wieder 0,5. Nur die *Schärfe* der Verteilung hat wieder zugenommen. Bei Teilchenzahlen um 10^{23} hat man im Verteilungsdiagramm an der Stelle der Boltzmannverteilung einen nadel-scharfen Peak.

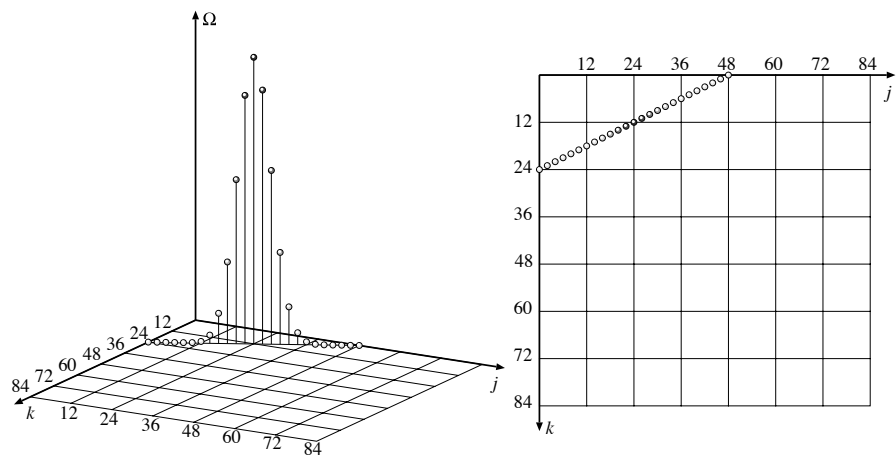
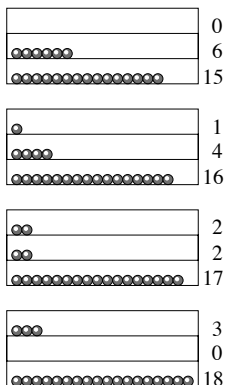


Abb.H9

**3.Bsp.: Halbierung
der Energie**



In diesem Beispiel gehen wir wieder von 21 Teilchen aus, geben aber diesmal nur 6 Energiequanten zu, also nur die Hälfte der Energie, die wir im ersten Beispiel zugeführt haben. Ähnlich wie im ersten Beispiel kommen zunächst 6 Teilchen vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand. Von dieser Verteilung ausgehend nehmen wir nacheinander jeweils wieder zwei aus dem ersten angeregten Zustand und setzen eines in den Grundzustand und eines in den zweiten angeregten Zustand. Das ergibt die neben abgebildeten Verteilungen mit dem zugehörigen Verteilungsdiagramm in Abb.H10. Die Verteilung mit $i = 16$, $j = 4$ und $k = 1$ hat die meisten Realisierungsmöglichkeiten.

Daß dies auch wieder eine Boltzmanverteilung ist, sieht man an der Konstanz der Besetzungszahlverhältnisse benachbarter niveaus:

$$\frac{k}{j} = \frac{j}{i} = 0,25$$

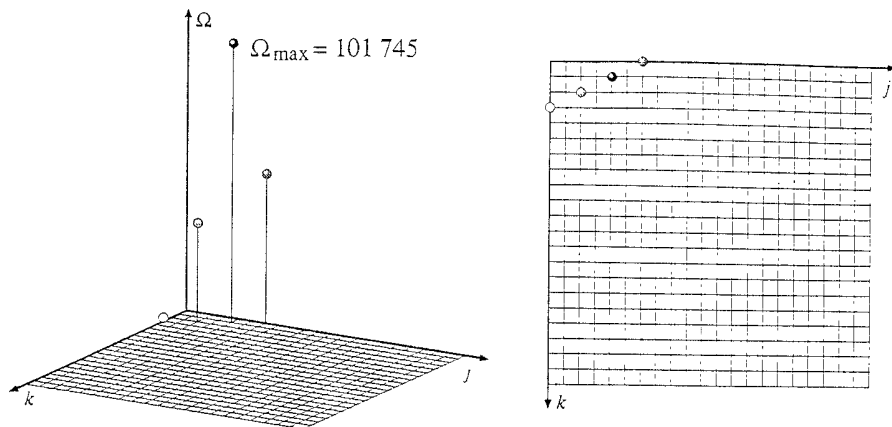


Abb.H10

Aber diesmal ist das Verhältnis kleiner als im ersten Beispiel. Bei geringerer Energiezufuhr können eben die höheren Energieniveaus nicht so stark besetzt werden. Die geringere Energieaufnahme des Systems müßte eigentlich eine niedrigere Temperatur zur Folge haben. Berechnen läßt sich diese mit dem Verteilungsgesetz von Boltzmann, indem man beide Seiten der Gleichung h.12 logarithmiert und nach T auflöst:

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{\epsilon}{k \cdot T}} \Rightarrow \ln \frac{n_2}{n_1} = -\frac{\epsilon}{k \cdot T}$$

$$T = \frac{\epsilon}{k} \cdot \frac{1}{\ln \frac{n_1}{n_2}} \quad (h.13)$$

In Gleichung h.13 ist n_1 die Besetzungszahl des unteren niveaus und n_2 die des nächst höheren. Für das erste Beispiel erhält man damit eine Temperatur von $T = 1,44 \frac{\epsilon}{k}$ und für das letzte Beispiel tatsächlich eine tiefere Temperatur $T = 0,72 \frac{\epsilon}{k}$.

Temperatur und Entropie

Im zweiten Beispiel haben wir gesehen, daß das Verhältnis der Besetzungszahlen sich nicht ändert, wenn man das System vergrößert. Nehmen wir an, wir hätten ein System mit einigen 10^{23} Teilchen, das sich im thermischen Gleichgewicht befindet. Entnimmt man diesem System an verschiedenen Stellen immer wieder eine Probe von z.B. etwa 10^{10} Teilchen und untersucht das Verhältnis der Besetzungszahlen auf den verschiedenen Energieniveaus, so wird man immer wieder dieselbe Verteilung vorfinden. Genau dies aber ist eine Eigenschaft der Temperatur: Im thermischen Gleichgewicht mißt man überall im System denselben Wert. Daraus ergibt sich eine Definition für die Temperatur.

Die Temperatur eines Systems drückt sich im Verhältnis der Besetzungszahlen von Energieniveaus aus.

- A1 Welche Verteilungen ergeben sich bei 26 Teilchen mit 10 Energiequanten? Berechnen Sie zu jeder Verteilung die Anzahl an Realisierungsmöglichkeiten. Prüfen Sie, ob die wahrscheinlichste Verteilung einer Boltzmannverteilung entspricht.
- A2 Nehmen Sie an, unser System habe fünf Energieniveaus die mit $n = 31$ Teilchen zu besetzen sind. Gehen Sie von einer Boltzmannverteilung aus mit den Besetzungszahlen (i ist der Grundzustand) $i = 16$, $j = 8$, $k = 4$, $l = 2$ und $m = 1$. Wieviele Energiequanten enthält das System? Stellen sie weitere mögliche Verteilungen mit derselben Energie auf, die sich nur wenig von

der vorgegebenen Boltzmannverteilung unterscheiden. Berechnen Sie die Realisierungsmöglichkeiten dieser Verteilungen mit folgender Formel: $\Omega = \frac{n!}{i!j!k!l!m!}$. Was stellen Sie fest?

Wenden wir uns nun der Entropie unserer Beispielsysteme zu. Das System des letzten Beispiels mit 6 Energiequanten und der tieferen Temperaturen müßte weniger Entropie beinhalten als das des ersten Beispiels mit 12 Energiequanten. Gemäß Gleichung h.7 nimmt die Entropie nach Boltzmann mit wachsender Zahl von Realisierungsmöglichkeiten zu. In den Verteilungsdiagrammen H.8 und H.10 ist jeweils die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten für die wahrscheinlichste Verteilung angegeben. Allein diese Werte von Ω_{max} zeigen, daß die Realisierungsmöglichkeiten im dritten Beispiel bei der tieferen Temperatur um mindestens 2 Zehnerpotenzen kleiner sind als bei der höheren Temperatur im ersten Beispiel. *Nach Boltzmann ist demnach bei höherer Temperatur auch die Entropie größer.*

Bevor wir nun die Entropiewerte der einzelnen Beispiele berechnen, müssen wir noch einmal genauer über die Verteilung nachdenken.

4.Bsp.: Welche Temperatur hat das System?

Nehmen wir an, wir hätten wieder ein System mit 21 Teilchen. Aber diesmal führen wir nicht 6 oder 12 Energiequanten zu, sondern 9 Energiequanten. Wie man die einzelnen Verteilungen erhält und die Realisierungsmöglichkeiten berechnet, wissen wir schon. In Abb.H11 ist gleich das Ergebnis dargestellt.

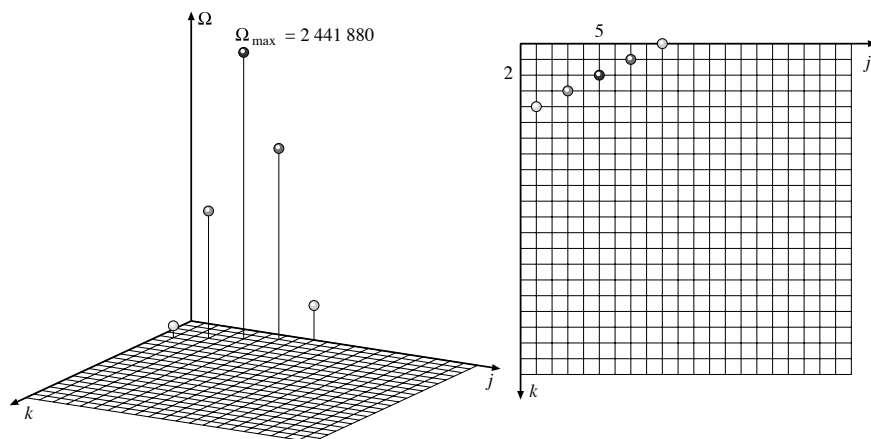


Abb.H11

Die wahrscheinlichste Verteilung hat die Besetzungszahlen $i = 14$, $j = 5$ und $k = 2$. Die Verhältnisse dieser Zahlen, zeigen, daß dies keine Boltzmannverteilung ist, ihr aber nahe kommt.

$$\frac{j}{i} = 0,357 \quad ; \quad \frac{k}{j} = 0,400$$

Wenn die Zahlenverhältnisse nicht gleich sind, was hat dann dieses System für eine Temperatur? Offensichtlich ist die Temperatur hier nicht klar definiert. Genau genommen war sie dies auch bei den anderen Systemen nicht, es ist uns dort nur nicht aufgefallen, weil die Zahlen so geschickt gewählt wurden.

3.2 Verteilungen mit scharfer Temperatur

Vielleicht ist Ihnen schon aufgefallen, daß sich die Verteilungsdiagramme in Abb.H5 und H6 für räumliche Verteilungen von den Energieverteilungsdiagrammen H8 bis H11 stark unterscheiden. In letzteren findet man bei der Draufsicht die möglichen Verteilungen alle auf einer Geraden. Der Grund

dafür ist, daß wir bislang gefordert haben, daß die Energie des Systems einen bestimmten, scharfen Wert hat. Dies läßt eben nur eine kleine Anzahl von Verteilungen zu. Wenn das System eine scharfe Temperatur haben soll, müssen wir diese Forderung fallen lassen.

Wenn man ein System mit sehr wenig Teilchen hat, und möchte dem System eine bestimmte Temperatur aufprägen, so muß man es in Kontakt mit einem Wärmereservior bringen, also mit einem System, das sehr viele Teilchen hat. Zwischen den beiden Systemen findet ein ständiger Austausch von Energie statt, durch Wärmeleitung über die Wände oder durch Wärmestrahlung. Ständig wechseln Energiequanten die Systemgrenze. Im thermischen Gleichgewicht ist der Energiefluß im zeitlichen Mittel gleich Null. Aber unser System mit den wenigen Teilchen treffen wir bisweilen mit etwas mehr oder weniger Energiequanten an. Es werden daher auch Verteilungen vorkommen, deren Energie nicht genau dem bislang geforderten scharfen Wert entspricht. Die Energie hat keinen scharfen Wert mehr, wir können nur noch ihren mittleren Wert angeben. Das hat zur Folge, daß die Besetzung der Energieniveaus nun mit bestimmten Wahrscheinlichkeiten erfolgt. Die Temperatur bzw. die mittlere Energie regelt dabei, wie groß diese Wahrscheinlichkeiten sind, mit denen die einzelnen Energieniveaus besetzt werden. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten folgen der Boltzmannverteilung.

In unseren Beispielen mit drei Energieniveaus bezeichnen wir die Wahrscheinlichkeiten, mit denen diese besetzt werden, mit p_i , p_j und p_k . Die Summe der drei Besetzungswahrscheinlichkeiten ist immer eins:

$$p_i + p_j + p_k = 1 \quad (h.14)$$

Außerdem ist nach Boltzmann das Besetzungszahlverhältnis benachbarter Energieniveaus bei gleichem Energieabstand der niveaus gleich, entsprechend Gleichung h.12. Statt der Teilchenzahlverhältnisse auf benachbarten niveaus nehmen wir aber nun das Verhältnis der Besetzungswahrscheinlichkeiten:

$$\frac{p_j}{p_i} = \frac{p_k}{p_j} = e^{-\frac{\epsilon}{kT}} = \alpha(T) \quad (h.15)$$

Für dieses Verhältnis schreiben wir im weiteren kurz α . Aus h.15 folgt:

$$p_j = \alpha \cdot p_i \quad \text{und} \quad p_k = \alpha \cdot p_j = \alpha^2 \cdot p_i$$

Eingesetzt in h.14 ergibt dies:

$$p_i + \alpha \cdot p_i + \alpha^2 \cdot p_i = 1$$

Aus den letzten beiden Gleichungen gewinnt man die einzelnen Besetzungswahrscheinlichkeiten:

$$p_i = \frac{1}{1 + \alpha + \alpha^2} ; \quad p_j = \frac{\alpha}{1 + \alpha + \alpha^2} ; \quad p_k = \frac{\alpha^2}{1 + \alpha + \alpha^2} \quad (h.16)$$

Die Summe im Nenner der Brüche nennt man Zustandssumme.

Stellen wir uns einmal vor, die drei Energieniveaus seien drei Felder unterschiedlicher Größe, in die wir Münzen hineinwerfen, wobei die Münzen immer in irgend einem der drei Felder landen sollen. Die Trefferwahrscheinlichkeiten für die drei Felder seien p_i , p_j und p_k . Die Wahrscheinlichkeit bei einem Wurf einmal in das erste Feld zu treffen ist also p_i . Die Wahrscheinlichkeit bei zwei Würfeln zweimal zu treffen ist p_i^2 und bei n Würfeln n -mal zu treffen eben p_i^n . Bei n Würfeln werden wir aber selten nur

in das erste Feld treffen, es sei denn die anderen beiden sind winzig klein. Nehmen wir an, von den n Münzen landen i Münzen im ersten Feld, j Münzen im zweiten und k Münzen im dritten Feld, wobei $i + j + k = n$ ist. An Hand eines Baumdiagramms kann man sich leicht klarmachen, daß die Wahrscheinlichkeit, mit der ein solches Ergebnis eintritt, das Produkt der Trefferwahrscheinlichkeiten für die einzelnen Felder ist, d.h. $p_i^i \cdot p_j^j \cdot p_k^k$. Dabei haben wir uns noch nicht darum gekümmert, welche der Münzen z.B. im ersten Feld gelandet sind. Sind die Münzen nämlich unterscheidbar, so gibt es wie in den vorhergehenden Beispielen auch $\frac{n!}{i! \cdot j! \cdot k!}$ verschiedene Ergebnisse (Realisierungen), die zur selben Verteilung gehören. Die Wahrscheinlichkeit mit der eine bestimmte Verteilung auftritt, berechnet man folglich mit

$$W_V = p_i^i \cdot p_j^j \cdot p_k^k \cdot \frac{n!}{i! \cdot j! \cdot k!} \quad \text{mit } i + j + k = n . \quad (h.17)$$

5. Bsp.:
 $n = 21$; $\alpha = 0,5$

Wie im ersten Beispiel wählen wir wieder 21 Teilchen und $\alpha = 0,5$. Mit Gleichung h.16 erhält man so für die Besetzungswahrscheinlichkeiten die Werte

$$p_i = 0,571 \quad , \quad p_j = 0,286 \quad \text{und} \quad p_k = 0,143 .$$

Im Mittel sind dann $n \cdot p_i = 12$ Teilchen im Grundzustand, $n \cdot p_j = 6$ Teilchen im ersten angeregten Zustand und $n \cdot p_k = 3$ Teilchen im zweiten angeregten Zustand. Die mittlere Gesamtenergie dieses Systems erhält man mit der Gleichung

$$\bar{E} = n \cdot p_j \cdot \varepsilon + n \cdot p_k \cdot 2\varepsilon = 12\varepsilon$$

Diese Mittelwerte entsprechen den Werten für die wahrscheinlichste Verteilung aus dem ersten Beispiel, was uns nicht überraschen dürfte.

Das Verteilungsdiagramm bei scharfer Temperatur für 21 Teilchen mit im Mittel 12 Energiequanten sieht wie in Abb.H12 aus. Nur Verteilungen, die in der Draufsicht auf der eingezeichneten Geraden liegen, haben *exakt* 12 Energiequanten (Vgl. Abbildung H8). Verteilungen oberhalb der Geraden haben weniger Energiequanten, solche unterhalb mehr Energiequanten, aber eben gerade so, daß es sich ausgleicht. Das Maximum an Realisierungsmöglichkeiten hat nach wie vor die Verteilung [12][6][3], die einer Boltzmannverteilung entspricht.

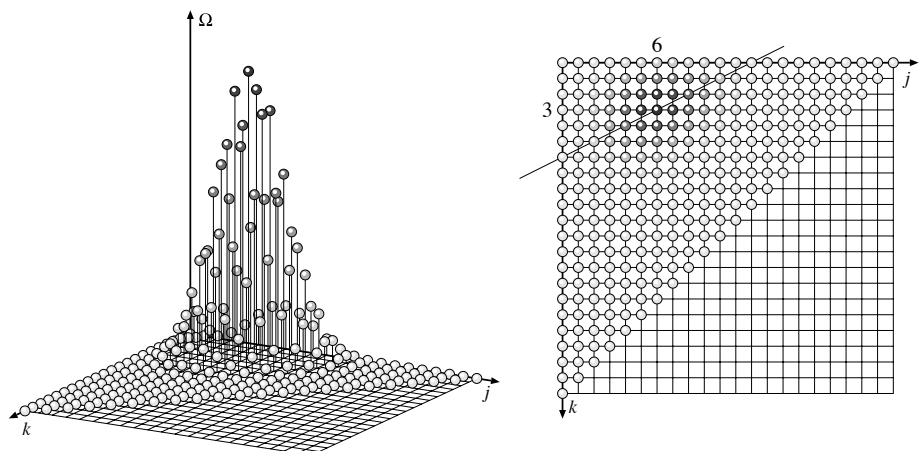


Abb.H12

Entropie des Systems

Um die Anzahl aller Realisierungsmöglichkeiten, die wir zur Berechnung der Entropie benötigen, zu gewinnen gehen wir von folgender Überlegung aus: Nehmen wir an es gibt Ω Realisierungen für ein System. Sind die einzelnen Realisierungen gleich wahrscheinlich so ist die Wahrscheinlichkeit für eine der Realisierungen $W = \frac{1}{\Omega}$. Kennt man also die Wahrscheinlichkeit einer Realisierung, so läßt sich daraus umgekehrt auf die Gesamtzahl aller Realisierungen schließen. Als Realisierung wählen wir *eine* von denen, die zur wahrscheinlichsten Verteilung gehört.

Kommen wir nochmal auf unser Beispiel mit den Münzwürfen in die drei Felder zurück. Die Trefferwahrscheinlichkeit für ein Feld sei p . Wirft man die Münze n mal, so ist die Anzahl der Treffer in dieses Feld im Mittel $p \cdot n$. Die mittlere Trefferwahrscheinlichkeit bei n Würfeln ist also $p^{p \cdot n}$.

Eine Verteilung von n Teilchen hat im Mittel die Besetzungszahlen $i = n \cdot p_i$, $j = n \cdot p_j$ und $k = n \cdot p_k$. Die *mittlere Wahrscheinlichkeit* für das Eintreten einer Realisierung, die zur wahrscheinlichsten Verteilung gehört ist damit

$$\overline{W}_R = p_i^{n \cdot p_i} \cdot p_j^{n \cdot p_j} \cdot p_k^{n \cdot p_k} = (p_i^{p_i} \cdot p_j^{p_j} \cdot p_k^{p_k})^n$$

Tatsächlich erhält man daraus die Anzahl aller Realisierungen eines Systems im thermischen Gleichgewicht.

$$\sum_R \Omega_R = \frac{1}{\overline{W}_R} = \left(\frac{1}{p_i^{p_i} \cdot p_j^{p_j} \cdot p_k^{p_k}} \right)^n \quad (h.18)$$

Die Entropie des Systems läßt sich nun berechnen nach Gleichung h.7

$$\begin{aligned} S &= k \cdot \ln \sum \Omega \\ &= k \cdot \ln \left(\frac{1}{p_i^{p_i} \cdot p_j^{p_j} \cdot p_k^{p_k}} \right)^n \\ &= -n \cdot k \cdot (p_i \cdot \ln p_i + p_j \cdot \ln p_j + p_k \cdot \ln p_k) \end{aligned} \quad (h.19)$$

Die Entropie ist wie zu erwarten proportional zur Teilchenzahl.

6.Bsp.:
 $n = 7$; $\bar{E} = 4 \epsilon$

An Hand einiger Tabellen, soll nun gezeigt werden, wie das Ganze funktioniert. Das betrachtete System besteht aus nur 7 Teilchen mit 4 Energiequanten. Die erste Tabelle zeigt die Anzahl an Realisierungen der möglichen Verteilungen bei scharfer Energie, so wie in den ersten drei Beispielen.

$k \setminus j$	0	1	2	3	4	5	6	7
0	0	0	0	0	35	0	0	0
1	0	0	105	0	0	0	0	0
2	21	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0	0	0

Tab.1

Wie man sieht gibt es nur drei mögliche Verteilungen mit einem Maximum

an Realisierungsmöglichkeiten bei 2 Teilchen im 1. angeregten Zustand und einem Teilchen im 2. angeregten Zustand. Dies entspricht einer Boltzmannverteilung mit $\alpha = 0,5$.

Die zweite Tabelle zeigt die Wahrscheinlichkeiten der Verteilungen bei scharfer Temperatur berechnet nach Gleichung h.17. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten p_i, p_j, p_k haben bei $\alpha = 0,5$ dieselben Werte wie im vierten Beispiel. Das Maximum liegt wieder bei der Verteilung [4][2][1]. Die Summe aller Wahrscheinlichkeiten für die einzelnen Verteilungen ist natürlich eins.

$k \setminus j$	0	1	2	3	4	5	6	7
0	0.020	0.070	0.104	0.087	0.044	0.013	0.002	0.000
1	0.035	0.104	0.131	0.087	0.033	0.007	0.001	
2	0.026	0.065	0.065	0.033	0.008	0.001		
3	0.011	0.022	0.016	0.005	0.001			
4	0.003	0.004	0.002	0.000				
5	0.000	0.000	0.000					
6	0.000	0.000						
7	0.000							

Tab.2

Die Anzahl an Realisierungsmöglichkeiten der einzelnen Verteilungen erhält man aus den Zahlen der Tabelle 2 durch Multiplikation mit $\sum \Omega = 804,2$ berechnet nach Gleichung h.18. Hier tauchen u.A. auch wieder die Zahlenwerte aus Tab.1 auf, die für einen scharfen Energiewert berechnet wurden.

$k \setminus j$	0	1	2	3	4	5	6	7
0	16.00	56.00	84.00	70.00	35.00	10.50	1.75	0.13
1	28.00	84.00	105.00	70.00	26.25	5.25	0.44	
2	21.00	52.50	52.50	26.25	6.56	0.66		
3	8.75	17.50	13.13	4.38	0.55			
4	2.19	3.28	1.64	0.27				
5	0.33	0.33	0.08					
6	0.03	0.01						
7	0.00							

Tab.3

Die beiden folgenden Tabellen befassen sich mit der Energie des Systems. In Tabelle 4 sind die Energiewerte der einzelnen Verteilungen angegeben. Sie ergeben sich aus dem Produkt von $\varepsilon \cdot (j + 2k)$ mit der Wahrscheinlichkeit der entsprechenden Verteilung. Die Summe aller hier auftretenden Werte entspricht der Gesamtenergie 4ε des Systems. Das entspricht der mittleren Gesamtenergie des Systems, die sich ganz einfach mit folgender Gleichung berechnen läßt:

$$\bar{E} = n \cdot p_j \cdot \varepsilon + n \cdot p_k \cdot 2\varepsilon = 4\varepsilon$$

$k \setminus j$	0	1	2	3	4	5	6	7
0	0.000	0.070	0.209	0.261	0.174	0.065	0.013	0.001
1	0.070	0.313	0.522	0.435	0.196	0.046	0.004	
2	0.104	0.326	0.392	0.228	0.065	0.007		
3	0.065	0.152	0.131	0.049	0.007			
4	0.022	0.037	0.020	0.004				
5	0.004	0.004	0.001					
6	0.000	0.000						
7	0.000							

Tab.4

Die fünfte Tabelle zeigt die Abweichungen der Energie der einzelnen Verteilungen von der mittleren Energie. Berechnet wird sie als Produkt aus $\varepsilon \cdot (j + 2k - 4)$ und der Wahrscheinlichkeit der entsprechenden Verteilung. Nur die Verteilungen [0][4][0], [4][2][1] und [2][0][2] haben den exakten Energiewert, d.h. Abweichung Null (Vgl. mit Tab.1) Der Beitrag der negativen Werte wird durch den Beitrag der positiven Werte in dieser Tabelle gerade kompensiert.

$k \setminus j$	0	1	2	3	4	5	6	7
0	-0.080	-0.209	-0.209	-0.087	0.000	0.013	0.004	0.000
1	-0.070	-0.104	0.000	0.087	0.065	0.020	0.002	
2	0.000	0.065	0.131	0.098	0.033	0.004		
3	0.022	0.065	0.065	0.027	0.004			
4	0.011	0.020	0.012	0.002				
5	0.002	0.003	0.001					
6	0.000	0.000						
7	0.000							

Tab.5

Temperatur und Energie des Modellsystems

Kommen wir noch einmal auf das vierte Beispiel zurück. Hier sollten 9 Energiequanten auf 21 Teilchen verteilt werden. Bei scharfer Energie war der Temperaturwert nicht klar definiert. Wir nehmen nun an, daß die Temperatur des Systems scharf sei, und das System im Mittel 9 Energiequanten besitzt. Die Temperatur des Systems läßt sich aus der Kenntnis der mittleren Energie wie folgt ableiten:

Im Mittel enthalte das System x Energiequanten

$$\bar{E} = x \cdot \varepsilon = n \cdot p_j \cdot \varepsilon + n \cdot p_k \cdot 2\varepsilon,$$

wobei die Besetzungswahrscheinlichkeiten nach Gleichung h.16 berechnet werden:

$$p_j = \frac{\alpha}{1 + \alpha + \alpha^2} ; \quad p_k = \frac{\alpha^2}{1 + \alpha + \alpha^2} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{p_j}{p_i} = \frac{p_k}{p_j} = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

Einsetzen von p_j und p_k in die obere Gleichung führt auf eine quadratische Gleichung

$$x \cdot \varepsilon = n \cdot \varepsilon \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha + \alpha^2} + \frac{2\alpha^2}{1 + \alpha + \alpha^2} \right)$$

$$\frac{x}{n} \cdot (1 + \alpha + \alpha^2) = (\alpha + 2\alpha^2)$$

$$\left(\frac{x}{n} - 2\right) \cdot \alpha^2 + \left(\frac{x}{n} - 1\right) \cdot \alpha + \frac{x}{n} = 0$$

mit der Lösung

$$\alpha = \frac{1 - \frac{x}{n} - \sqrt{1 + 6\frac{x}{n} - 3\left(\frac{x}{n}\right)^2}}{2\frac{x}{n} - 4} \quad (h.20)$$

(Die zweite Lösung ist unbrauchbar, weil sie negative Werte für α liefert.)

Für die Temperatur erhält man dann aus

$$\alpha = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

$$T = -\frac{\varepsilon}{k} \cdot \frac{1}{\ln \alpha} \quad (h.21)$$

Temperatur-
ausgleich

Im Fall $n = 21$ und $x = 9$ ist $\alpha = 0,37116$ und $T = 1,009\frac{\varepsilon}{k}$. Hat man erst einmal α , so können auch die Besetzungswahrscheinlichkeiten mit den Gleichungen h.16 und die Entropie mit Gleichung h.19 berechnet werden. Die Werte für unsere bislang betrachteten Beispiele (jetzt bei scharfer Temperatur) sollen hier noch einmal in einer Tabelle zusammengefaßt werden:

	A	B	C
n	21	21	21
x	6	9	12
α	0,2500	0,3712	0,500
p_i	0,7619	0,6627	0,5714
p_j	0,1905	0,2460	0,2857
p_k	0,0476	0,0913	0,1429
T	0,721	1,008	1,443
S	14,03	17,56	20,07

Bringt man das System A mit dem System C in Kontakt, so wird man am Ende in beiden Systemen im mittel 9 Energiequanten finden, d.h. beide entsprechen dann dem System B. Die Entropie des Systems C nimmt dabei ab, die des Systems A nimmt zu. Dies entspricht unserer Aussage, daß Entropie von Stellen hoher Temperatur zu Stellen tieferer Temperatur fließt, also von C nach A.

Vergleicht man die Entropien der Systeme vor und nach dem Temperaturausgleich, so findet man, daß die Summe der Entropien von A und C um $1,02 \cdot k$ kleiner ist als das Doppelte des Systems B. Offensichtlich hat sich die Entropie bei diesem Vorgang vermehrt. Genau das aber ist zu erwarten, denn der Vorgang des Temperaturausgleichs verläuft irreversibel, d.h. es findet dabei Entropieerzeugung statt.

Übersicht über die
Eigenschaften des
Modellsystems

Mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogramms kann man, ausgehend von der Teilchenzahl n und der Anzahl der Energiequanten x , eine Reihe interessanter Zusammenhänge unseres Modellsystems finden. Diese sind in den folgenden Diagrammen dargestellt. Die Teilchenzahl wurde dabei wie in den vorhergehenden Beispielen auf 21 festgelegt, die Anzahl der Energiequanten x von Null auf 21 gesteigert und jeweils die dazugehörigen Werte von α , p_i , p_j , p_k , T und S berechnet. Die Temperatur ist jeweils in Vielfachen

von $\frac{\epsilon}{k}$ angegeben und die Entropie in Vielfachen der Boltzmannkonstanten k . Das Diagramm in Abb.H13a zeigt, wie sich die Energie des Systems, gemessen in Vielfachen eines Energiequants ϵ , mit der Temperatur verändert. Man sieht, daß sich die Energie asymptotisch einem Grenzwert annähert. Bei unendlich hoher Temperatur ist das Maximum mit 21ϵ erreicht.

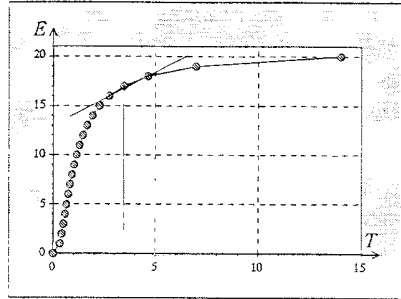


Abb.H13a

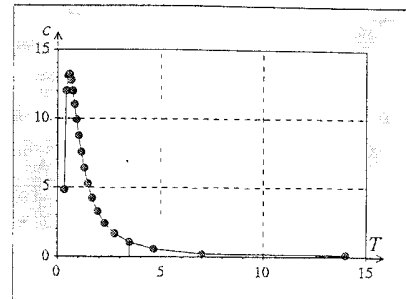


Abb.H13b

Die Änderungsrate $\frac{\Delta E}{\Delta T}$ (Steigung der $E - T$ -Funktion), mit der die Energie bei Temperaturerhöhung zunimmt, entspricht der Wärmekapazität c des Systems. Mit der Wärmekapazität wird angegeben, wieviel Energie nötig ist, um eine bestimmte Stoffmenge um ein Grad Kelvin zu erwärmen. Dieser Zusammenhang ist für unser Modellsystem in Abb.H13b dargestellt. Vielleicht haben Sie sich schon gefragt, weshalb die Mischungstemperatur der beiden Systeme A und C im letzten Beispiel nicht mit dem Mittelwert der Temperaturen dieser beiden Systeme übereinstimmt. Der Mittelwert der Temperatur stellt sich nur dann ein, wenn die Wärmekapazität im betrachteten Temperaturbereich konstant ist. Für unser Modellsystem trifft dies jedoch nicht zu, wie wir aus Abb.H13b ersehen können.

In den folgenden Diagrammen sind links in Abb.H14a die Besetzungswahrscheinlichkeiten der drei Energiestufen und rechts in Abb.H14b die Entropie über der Temperatur aufgetragen. Mit zunehmender Temperatur nähern sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten dem Wert $\frac{1}{3}$ an, also der Gleichverteilung. Bei Gleichverteilung auf die Energieniveaus erreicht die Entropie ihren Maximalwert, allerdings erst bei unendlich hoher Temperatur.

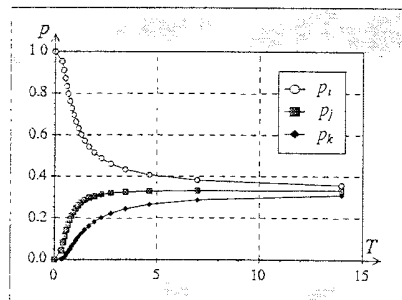


Abb.H14a

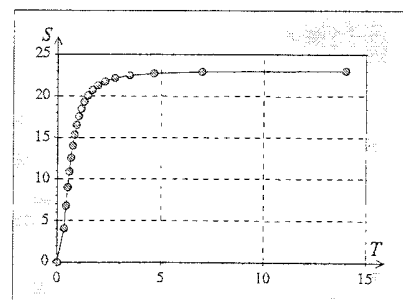


Abb.H14b

Kopfstehende Verteilungen

Wie man sieht, kann unser Modellsystem thermisch nicht mehr als 21 Energiequante aufnehmen. Dann sind alle drei Energiestufen mit 7 Teilchen gleichstark besetzt. Nun ist es aber durchaus denkbar, daß ein Teilchen im Grundzustand oder im ersten angeregten Zustand noch ein weiteres Energiequant aufnimmt. Und nicht nur das, das Modellsystem könnte insgesamt sogar bis zu 42 Energiequante aufnehmen. Dann erst würden sich alle

Teilchen im zweiten angeregten Zustand befinden. Bei Verteilungen mit mehr als 21 Energiequanten sind die unteren Energieniveaus schwächer besetzt sind als die oberen. Die Verteilungen sind kopfstehend, mit α -Werten größer als eins. In diesen Fällen liefert die Gleichung h.21 negative Temperaturwerte, was ja eigentlich ausgeschlossen ist.

In Diagramm Abb.H15 ist die Entropie des Modellsystems über der Anzahl der Energiequanten aufgetragen. Wie man sieht, nimmt die Entropie bis 21 Energiequanten zu, um darüberhinaus symmetrisch wieder auf Null abzunehmen.

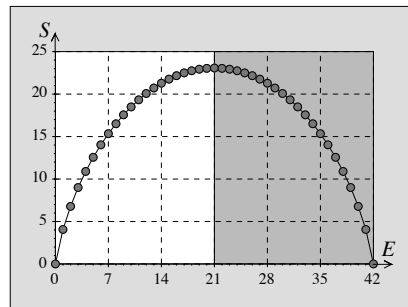


Abb.H15

Nur Zustände im weiß unterlegten Bereich sind im thermischen Gleichgewicht erreichbar. Verteilungen im grau unterlegten Bereich sind u.U. für kurze Zeit ebenfalls erreichbar. Sie sind jedoch nicht im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung und gehen nach kurzer Zeit durch Abgabe überschüssiger Energie wieder in einen thermisch stabilen Zustand über. Umgekehrte Verteilungen kann es natürlich nur in Systemen mit begrenzter Anzahl von Energieniveaus geben.

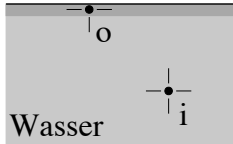
*Bsp. Spinsysteme
und NMR
Spektroskopie*

Sicherlich fragen Sie sich nun, wie kommt man denn überhaupt zu solchen kopfstehenden Verteilungen und wo kommt so etwas in der Realität vor. Ein Beispiel dafür sind Spinsysteme. Sowohl Protonen als auch Elektronen besitzen einen Spin, d.h. sie haben einen Drehimpuls und daran gekoppelt ein magnetisches Moment. Diese Elementarteilchen tragen also nicht nur eine elektrische Ladung, sondern sind überdies kleine Elementarmagnete. Von diesen Elementarmagneten merkt man nur selten etwas, weil sie meist paarweise auftreten: z.B. besetzen je zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin eine Elektronenwolke und neutralisieren dadurch ihre magnetische Wirkung. Interessant sind nun solche Systeme bei denen ein Spin ungepaart bleibt. Dies ist z.B. der Fall bei einem Wasserstoffatom, dessen Kern nur ein einzelnes Proton ist. Bringt man eine Wasserstoffverbindung in ein Magnetfeld, so haben die Spins der Protonen nur zwei Möglichkeiten sich zu orientieren: entweder in Richtung des äußeren Feldes oder entgegen der äußeren Feldrichtung. Diese beiden Zustände unterscheiden sich in ihrer Energie, und zwar um so mehr, je stärker das angelegte Magnetfeld am Ort des Protons ist. Im thermischen Gleichgewicht liegt für die Spinrichtungen eine Verteilung nach Boltzmann vor: Der größere Teil der Kernspins ist in Feldrichtung orientiert, was energetisch dem Grundzustand entspricht.

Grenzflächen von Flüssigkeiten

Oberflächen- spannung

Luft



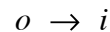
Wasser

Am Beispiel des Wassers wollen wir uns mit der Oberfläche, genauer gesagt der Grenzfläche zwischen Wasser und Luft auseinandersetzen.

Betrachtet man ein Teilchen im Innern der Flüssigkeit, so erkennt man, dass es zwischenmolekulare Bindungen nach allen sechs Raumrichtungen eingehen kann, wohingegen ein Teilchen an der Flüssigkeitsoberfläche, nur nach fünf Seiten hin durch zwischenmolekulare Bindungen gehalten wird. Auf Grund ihrer verschiedenen Umgebung sind sie damit nicht mehr gleichwertig, d.h. sie unterscheiden sich in ihrem chemischen Potential. Teilchen im Innern (mit i bezeichnet) haben auf Grund ihrer stärkeren Bindung an die ihre Umgebung ein niedrigeres chemisches Potential als Teilchen an der Oberfläche (mit o bezeichnet).

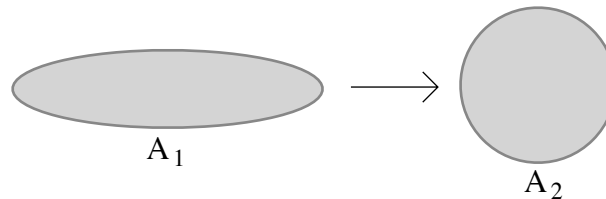
$$\mu_o > \mu_i$$

Daraus resultiert ein Reaktionsantrieb für die Reaktion:



Die Teilchen streben also danach möglichst ins Innere der Flüssigkeit zu gelangen. Da nicht alle Teilchen ins Flüssigkeitsinnere können, resultiert daraus das Streben der Flüssigkeit eine möglichst kleine Oberfläche zu bilden.

Betrachten wir die Umwandlung eines Tropfens mit der Oberfläche A_1 in einen Tropfen mit der Oberfläche A_2 .



Für die Energiebilanz der Formänderung ergibt sich nun

$$\Delta E = (\mu_i - \mu_o) \cdot \Delta N$$

wobei ΔN die Anzahl der Teilchen darstellt, die von der Oberfläche nach Innen wandern, das ist die Differenz der Teilchen auf A_1 und A_2 .

Zur Berechnung dieser Differenz führen wir die Besetzungsdichte der Oberfläche mit Teilchen ein:

$$\tilde{n} = \frac{N_o}{A}$$

Sie gibt die Anzahl der Teilchen pro Quadratmeter Oberfläche an. Bei einer Formänderung des Tropfens bleibt diese Größe natürlich konstant, so dass gilt:

$$\begin{aligned} \Delta N &= N_{A_1} - N_{A_2} \\ &= \tilde{n} \cdot (A_1 - A_2) \\ &= -\tilde{n} \cdot \Delta A \end{aligned}$$

Das negative Vorzeichen ergibt sich daraus, dass die Oberfläche kleiner wird, d.h. $\Delta A < 0$ ist, wenn Teilchen nach innen wandern, d.h. $\Delta N > 0$ ist. Damit ergibt sich für den Energiegewinn:

$$\Delta E = -(\mu_i - \mu_o) \cdot \tilde{n} \cdot \Delta A$$

Die Konstanten $-(\mu_i - \mu_o) \cdot \vec{n}$ fasst man in einer Größe σ , der Oberflächenspannung zusammen, so dass man für die Energieänderung vereinfacht schreiben kann:

$$\Delta E = \sigma \cdot \Delta A$$

Da in unserem Fall $\mu_o > \mu_i$ ist, muss σ positiv sein. Die Oberflächenspannung σ gibt an, wieviel Energie zur Vergrößerung der Oberfläche einer Flüssigkeit um 1m^2 notwendig ist.

Stoff gegen Luft	Oberflächenspannung σ in J/m^2
Wasser	$7,3 \cdot 10^{-2}$
Benzol	$2,9 \cdot 10^{-2}$
Quecksilber	$47,2 \cdot 10^{-2}$

Zur Vergrößerung der Oberfläche einer Flüssigkeit ist Energie notwendig.

Versuche

Folgerungen: Minimalflächen, Kugelform, ...

Druck in einer Seifenblase

Im Innern einer Flüssigkeit soll eine Gasblase gebildet werden. Dazu muss unter Energieaufwand neue Oberfläche geschaffen werden. Dies führt zu einem Überdruck \hat{p} im Innern der Gasblase. Wie dieser Überdruck vom Radius der Gasblase abhängt soll im Folgenden abgeleitet werden.

Energiesatz

$$\hat{p} \cdot \Delta V = \sigma \cdot \Delta A$$

$$\hat{p} = \sigma \cdot \frac{\Delta A}{\Delta V}$$

in differentieller Form geschrieben: $\hat{p} = \sigma \cdot \frac{dA}{dV}$

Wie ändert sich die Oberfläche einer Kugel mit ihrem Volumen?

$$\begin{aligned} A &= 4\pi r^2 & V &= \frac{4}{3}\pi r^3 \\ \frac{dA}{dr} &= 8\pi r & \frac{dV}{dr} &= 4\pi r^2 \\ dA &= 8\pi r dr & dV &= 4\pi r^2 dr \end{aligned}$$

$$\frac{dA}{dV} = \frac{8\pi r dr}{4\pi r^2 dr} = \frac{2}{r}$$

$$\hat{p}(r) = \frac{2\sigma}{r}$$

Je kleiner eine Blase in einer Flüssigkeit ist, desto größer ist der Überdruck in der Blase. Dies gilt insbesondere für Dampfblasen in einer Flüssigkeit.

Bsp.: Gasblase in Wasser $r = 0,01 \text{ mm}$, $\hat{p} = 0,15 \text{ bar}$.

Folgen: Siedeverzug, ..

Umgekehrt gilt für kleine Tröpfchen:

Je kleiner ein Flüssigkeitströpfchen ist, desto größer ist sein Dampfdruck.

Folgen: Dampfübersättigung, (stabilisierung von Dämpfen)

Kondensation nur an Staub und elektrisch geladenen Partikeln (Nebelkammer, Kondensstreifen, Impfen übersättigter Lösungen mit Kristallen,...)

Anhang

B1 Absolute und herkömmliche μ -Skala

Jede chemische Verbindung läßt sich als ein Punkt in einem etwa 100-dimensionalen Koordinatensystem für die 100 verschiedenen Elemente darstellen. Um den Übergang von der absoluten zur herkömmlichen μ -Skala zu veranschaulichen, betrachten wir die Verbindungen von Blei und Sauerstoff, d.h. zwei von den 100 Koordinatenachsen aus der Welt der Stoffe (Abb. B1a).

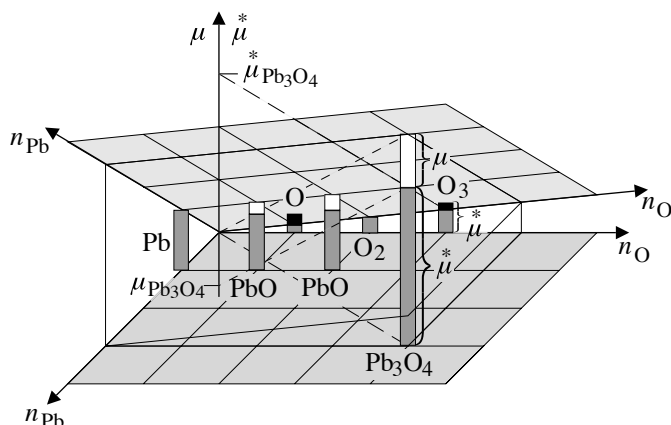


Abb. B1a

Auf der Grundebene (untere dunkle Ebene) sind an den entsprechenden Gitterpunkten die verschiedenen Bleioxide, sowie die Elemente aufgetragen. Über diesen Punkten sind die absoluten chemischen Potentiale μ^* (alle positiv) als graue Balken eingezeichnet, selbstverständlich nicht maßstäblich. Die Bezugsebene für die herkömmlichen (relativen) chemischen Potentiale μ (obere hellere Ebene) geht durch den Nullpunkt und die Oberkante der μ^* -Balken von Pb und O₂.

Relativ zu dieser Bezugsebene sind die μ -Werte der Bleioxide negativ (weiße Balken) und die μ -Werte von atomarem Sauerstoff sowie Ozon positiv. Betrachten wir die Verbindung Pb₃O₄. Aus der Zeichnung kann man entnehmen, daß

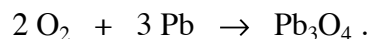
$$\mu^*_{Pb_3O_4} - \mu_{Pb_3O_4} = 2\mu^*_{O_2} + 3\mu^*_{Pb}$$

Das Minuszeichen auf der linken Seite rührt daher, daß $\mu_{Pb_3O_4}$ selbst negativ ist, die weiße Balkenhöhe jedoch positiv gerechnet wird.

Bringt man alle μ^* nach rechts folgt

$$\mu_{Pb_3O_4} = \mu^*_{Pb_3O_4} - (2\mu^*_{O_2} + 3\mu^*_{Pb}) .$$

Die rechte Seite der Gleichung ist gerade das chemische Potentialgefälle $\Delta\mu^*_R$ der Reaktion



Das chemische Potentialgefälle der Reaktion $\Delta\mu_R$ in der herkömmlichen Skala ist

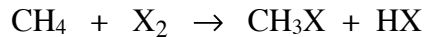
$$\Delta\mu_R = \mu_{Pb_3O_4} - (2\mu_{O_2} + 3\mu_{Pb}) .$$

Da aber $\mu_{O_2} = 0$ und $\mu_{Pb} = 0$ gesetzt wird, ist $\Delta\mu_R = \mu_{Pb_3O_4}$. Damit ist

$$\Delta\mu_R = \Delta\mu^*_R .$$

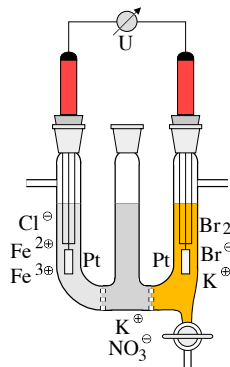
Ein Wechsel des Bezugssystems ändert also nichts am chemischen Antrieb.

- 1) Verdünnte Lösungen von NaJ und $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ werden zusammengegeben. Dabei fällt festes HgJ_2 aus. Welche der beiden Modifikationen (rot oder gelb) des Quecksilberiodids wird sich bei 25°C bilden?
- 2) Bestimmen Sie den Reaktionsantrieb für die Reaktion von Methan mit den Halogenen (X) Chlor, Brom, Iod. Interpretieren Sie das Ergebnis.



- 3) a) Zeichne eine Versuchsanordnung zur Bestimmung des Redoxpotentials von Cu/Cu^{2+} , und beschrifte sie. Berechnen Sie das Redoxpotential der Kupferhalbzelle aus den chemischen Potentialen, und geben Sie die Polarität der Elektroden sowie die Gesamtreaktion in der Zelle an?
- b) Welche Leistung hat diese Zelle, wenn die elektrische Stromstärke 20mA beträgt. Um wieviel Gramm hat sich die Masse der Kupferelektrode bei dieser Stromstärke in 2 Stunden geändert?
- 4) a) Gegeben Sei das Daniell-Element $\text{Zn} / \text{Zn}^{2+} // \text{Cu} / \text{Cu}^{2+}$.
Geben Sie mit Hilfe der Standard-Redoxpotentiale die Polarität der Elektroden, die Gesamtreaktion, die Gesamtspannung der Zelle an und berechnen Sie daraus den Reaktionsantrieb der Reaktion.
- b) Nehmen Sie an, daß 20% der chemischen Energie bei der Erzeugung von Entropie in der Zelle verloren gehen. Welche Spannung hat die Zelle dann?
- c) Wie verändern sich die Redoxpotentiale der beiden Halbzellen im Laufe der Reaktion. Begründen Sie ihre Aussage.

5)



- a) Wie müßte eine Halbzelle aufgebaut sein für das Redoxsystem $\text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 5 \text{e}^-$?
- b) Bestimmen Sie mit Hilfe der Tabelle der chemischen Potentiale die Spannung, die die neben abgebildete galvanische Zelle haben müßte. Welche Reaktion spielt sich insgesamt ab? Welchen Wert haben die Standard-Redoxpotentiale der beiden Halbzellen und welche Polarität haben sie?
- c) Bestimmen Sie mit den chemischen Potentialen das Redoxpotential des Redoxsystems $\text{I}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{IO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{e}^-$

- 6) a) Welche Oxidationsmittel sind geeignet Chloridionen zu Chlor zu oxidieren?
- b) Was geschieht, wenn man zu einer basischen Lösung von Kaliumpermanganat Natriumsulfid gibt? Stellen Sie mit Hilfe der Redoxreihe die Reaktionsgleichung auf, und berechnen Sie den Reaktionsantrieb.
- 7) Beim Mischen zweier Lösungen stellt man fest, daß die Temperatur konstant bleibt. Bleibt die Entropie beim Mischen konstant oder ändert sie sich? Argumentieren Sie.
- 8) a) Wieviel Entropie muß bei der Brennstoffzelle pro mol gebildeten Wassers mit dem Wärmereservoir ausgetauscht werden, wenn keine Entropie erzeugt wird? Wie groß ist die mit der Entropie transportierte Energie? Benutze die Tabelle der chem. Potentiale und Entropien.
- b) Bei der kalorimetrischen Bestimmung der Verbrennungswärme von einem Liter Wasserstoffgas wurde eine Verbrennungswärme von 11,7 kJ gemessen. Bestimmen Sie damit $\Delta H^\circ_{\text{R}}$ für die Bildung von einem mol Wasser. (das Molvolumen bei 25°C ist 24,45ℓ
Die Zellspannung der Brennstoffzelle beträgt 1,23V. Bestimmen Sie daraus $\Delta \mu^\circ_{\text{R}}$ und mit $\Delta H^\circ_{\text{R}}$ die Reaktionsentropie.

Chemische Potentiale und Entropien ausgewählter Stoffe

Die Werte gelten für die Temperatur 298K (25°C) und den Druck 1bar bei Gasen bzw. die Konzentration von 1mol/l bei Lösungen.

Substanz	Zustand	μ° [kJ/mol]	S° [J/mol·K]	H_f° [kJ/mol]
Ag	s	0	42,55	0
Ag [⊕]	aq	77,12	72,68	106,0
AgF	s	-184,9	83,7	-202,9
AgCl	s	-109,80	96,23	-127,0
AgCl (undissoziiert)	aq	-72,80	-153,97	
AgBr	s	-95,9	107,1	-99,5
AgI	s	-66,19	115,48	-62,4
Ag ₂ O	s	-11,21	121,34	-30,8
Ag ₂ S (α)	s	-40,3	145,6	-31,8
Ag ₂ S (β)	s	-39,2	150,2	-29,3
[Ag(NH ₃) ₂] [⊕]	aq	-17,24	245,18	
AgNO ₃	s	-32,2	140,9	-123,1
[Ag(CN) ₂] [⊖]	aq	301,5	205,0	269,9
Ag ₂ CrO ₄	s	-621,7	216,7	-712,1
Ag CH ₃ COO (Acetat)	s	-308	150	-399
Ag ₂ C ₂ O ₄ (Oxalat)	s	-584	209	-673
Al	s	0	28,32	0
Al	g	283,7	164,4	324,4
Al ^{3⊕}	aq	-481,1	-313,3	-524,6
AlF ₃	s	-1425	66	-1504
[AlF ₆] ^{3⊖}	aq	-2267,6		-2522,4
AlCl ₃	s	-628,9	110,7	-704,2
AlCl ₃ ·6H ₂ O	s	-2279	377	2692
AlBr ₃	s	-505,0	184,1	-527,2
Al ₂ O ₃ (Korund)	s	-1581,88	50,94	-1675,7
[Al(OH) ₄] [⊖]	aq	-1308,2		-1490,2
Al ₂ (SO ₄) ₃	s	-3100,1	239,3	-3440,8
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·6H ₂ O	s	-4622,6	469,0	-5311,7
AlN	s	-287	20	-318
AlPO ₄	s	-1601	91	-1734
Al ₄ C ₃	s	-196	89	-209
B	s	0	5,87	0
BH ₃	g	110,85	187,78	
B ₂ H ₆	g	91,8	233,09	
Ba	s	0	66,94	0
Ba	g	146	170	180
Ba ^{2⊕}	aq	-560,66	12,55	538,3
BaF ₂	s	-1184,5	96,2	-1200,4
BaCl ₂	s	-810,9	125,5	-860,2

© NHauf

Substanz	Zustand	μ° [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	S° [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	H_f° [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]
BaCl ₂ ·2H ₂ O	s	-1295,8	202,9	-1461,9
BaO	s	-528,4	70,3	-558,1
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	s	-2793	427	-3342
BaSO ₄	s	-1353,11	132,21	-1465,2
Ba(NO ₃) ₂	s	-795,0	213,8	-728,0
BaCO ₃	s	-1138,88	112,13	-1218,8
Ba(HCO ₃) ₂	aq	-1734,7	200,8	-1920,5
BaC ₂ O ₄ ·2H ₂ O (Oxalat)	s	-1742,2		-1966,5
BaCrO ₄	s	-1345	159	-1446
Br₂	l	0	151,6	0
Br ₂	g	3,1	245,4	31,9
Br ₂	aq	4	130	-3
Br (atomar)	g	82	175	112
Br [⊖]	aq	-103,9	82,4	-121,4
Br ₃ [⊖]	aq	-107,0	215,5	-125,7
Br ₅ [⊖]	aq	-103,7	316,7	-142,2
HBr	g	-53,2	198,5	-36,2
BrO ₃ [⊖]	aq	1,7	163,2	-83,6
C (Graphit)	s	0	5,69	0
C (Diamant)	s	2,90	2,38	1,9
C (atomar)	g	669,6	158,0	714,7
CO	g	-137,3	197,9	-110,5
CO ₂	g	-394,4	213,6	-393,5
CO ₂	aq	-386,00	113,00	
CO ₂	in Venenblut	-401,40	für tatsächliche Konz.	
Ca	s	0	41,6	0
Ca	g	145,53	154,77	176,6
Ca ^{2⊕}	aq	-553,04	-55,23	543,0
CaF ₂	s	-1161,9	69,0	-1214,6
CaCl ₂	s	-748,12	104,60	-795,0
CaO	s	-604,2	39,7	-635,5
Ca(OH) ₂	s	-896,8	76,1	-986,6
CaS	s	-477,4	56,5	-482,4
CaSO ₄ (Anhydrit)	s	-1320,5	106,7	-1432,6
CaSO ₄ ·½H ₂ O (gebrannter Gips)	s	-1435,1	130,5	1575,3
CaSO ₄ ·2H ₂ O (Gips)	s	-1795,8	194,1	2021,3
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (β)	s	-3899,5	236,0	-4137,6
CaC ₂ (Carbid)	s	-67,8	70,3	-62,8
CaCO ₃ (Kalkspat)	s	-1128,76	92,88	-1206,9
CaCO ₃ (Aragonit)	s	-1127,7	88,7	1207,0
CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O (Oxalat)	s	-1508,8	156,1	-1669,8
Cd	s	0	51,8	0

© N.Hauf

Substanz	Zustand	μ° [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	S° [$\frac{\text{CJ}}{\text{mol}}$]	H_f° [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]
Cd ^{2⊕}	aq	-77,6	-61,0	-72,3
CdCl ₂	s	-344	115	-391
CdCl ₂ ·2½H ₂ O.....	s	-944	227	-1132
CdO.....	s	-225,1	54,8	-254,8
Cd(OH) ₂	s	-474	96	-561
CdS.....	s	-140,6	71,1	-144,3
CdSO ₄	s	-926,2	137,2	-820,0
Cl₂.....	g	0	233,0	0
Cl ₂	aq	7	121	-23
Cl (atomar).....	g	105	165	121
Cl [⊖]	aq	131,2	56,5	-167,1
HCl.....	g	-95,3	186,7	-92,3
HCl.....	aq	-96,44	56	-167
Co.....	s	0	30	0
Co ^{2⊕}	aq	-51,8	-155,1	-67,3
CoCl ₂	s	-282,4	106,3	-325,5
CoCl ₂ ·6H ₂ O.....	s	-1725	343	-2115
Co(OH) ₂	s	-454	80	-540
CoSO ₄	s	-761,9	113,4	-868,2
CoSO ₄ ·6H ₂ O.....	s	-2236	368	-2684
Cr.....	s	0	23,8	0
Cr ^{2⊕}	aq	-164,7		-138,8
Cr ^{3⊕}	aq	-204,9		5481,0
CrCl ₃	s	-485	123	-556
Cr ₂ O ₃	s	-1046,8	81,2	-1128,4
CrO₃.....	s	-513	72	-590
CrO ₄ ^{2⊖}	aq	-706,2	38,5	-863,1
HCrO ₄ [⊖]	aq	-742,6	69,0	-890,3
Cr ₂ O ₇ ^{2⊖}	aq	-1257,2	213,8	-1460,5
Cu.....	s	0	33,11	0
Cu [⊕]	aq	50,4	-26,3	51,9
Cu ^{2⊕}	aq	65,52	-99,58	64,4
CuCl.....	s	-118,0	84,5	-136,0
CuCl ₂	s	-176	108	-220
Cu ₂ O.....	s	-147,69	92,93	-166,7
CuO.....	s	-128,12	42,59	-155,2
Cu(OH) ₂	s	-373	108	-450
Cu ₂ S.....	s	-86,2	120,9	-79,5
CuS.....	s	-53,56	66,53	-48,5
CuSO ₄ (wasserfrei).....	s	-661,91	108,78	-769,9
CuSO ₄ ·H ₂ O.....	s	-918,22	146,02	
CuSO ₄ ·3H ₂ O.....	s	-1400,18	221,33	
CuSO ₄ ·5H ₂ O.....	s	-1880,06	300,41	-2278,2
[Cu(NH ₃) ₄] ^{2⊕}	aq	-111,29	273,63	
F₂.....	g	0	202,7	0
F (atomar).....	g	61,83	158,64	79
F [⊖]	aq	-278,82	-13,81	-332,5
HF.....	g	-274,64	173,67	-271,1
Fe.....	s	0	27,2	0
Fe ^{2⊕}	aq	-78,87	-137,65	-89

© NHauf

Substanz	Zustand	μ° [kJ/mol]	S° [kJ/mol]	H_f° [kJ/mol]	Substanz	Zustand	μ° [kJ/mol]	S° [kJ/mol]	H_f° [kJ/mol]
Fe ³⁺	aq	-4,60	-315,89	-49	Hg ₂ ²⁺	aq	164,43	-32,22	171
FeCl ₂	s	-302,1	119,7	-341,0	Hg ₂ ²⁺	aq	153,55	84,52	172
FeCl ₃	s	-334,1	142,3	-399,3	Hg ₂ Cl ₂ (Kalomel)	s	-210,52	192,54	-264,8
FeO	s	-251	61	-272	HgCl ₂	s	-178,7	146,0	224,3
Fe ₃ O ₄ (Magnetit)	s	-1014,2	146,4	-1117,1	Hg ₂ l ₂	s	-111,3	239,3	-120,9
Fe ₂ O ₃ (Hämatit)	s	-743,58	87,40	-822,2	Hgl ₂ (rot)	s	-101,67	179,91	-105
Fe(OH) ₂	s	-483,7	87,9	-568,2	Hgl ₂ (gelb)	s	100,10		
Fe(OH) ₃	s	-706,6	106,7	-824,2	HgO (rot)	s	-58,50	70,27	-90,7
FeS	s	-100,4	60,3	-100,0	HgS (schwarz)	s	-47,70	88,28	-54,0
FeS ₂ (Pyrit)	s	-167	53	-178	HgS (rot, Zinnober)	s	-50,63	82,42	-58,2
FeSO ₄	s	-821,0	107,5	-928,4	I ₂	s	0	116,14	0
FeSO ₄ ·7H ₂ O	s	-2510,3	309,2	-3014,6	I ₂	g	19,38	260,58	2,3
Fe ₃ C	s	20	105	25	I ₂	aq	16,40	137,24	23
FeCO ₃	s	-666,7	92,9	-740,7	I ₂	in Chloroform	4,24		
[Fe(CN) ₆] ³⁻	aq	719,6		640,2	I (atomar)	g	70,29	180,68	107
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	aq	686,2			I ⁻	aq	-51,59	111,29	-13,2
H ₂	g	0	130,6	0	I ₃ ⁻	aq	-51,4	239,3	-51,4
H ₂	aq	18,00	49,00		HI	g	1,57	206,48	26,5
H (atomar)	g	203,3	114,6	218	IO ₃ ⁻	aq	-127,9	118,4	-221,2
H	in Palladium	-10,00			K	s	0	64,67	0
H ⁺	aq	0	0	0	K	g	60,67	160,23	89,6
H ⁺	g	1517	109	1537	K ⁺	aq	-283,26	102,51	-252,3
H ⁻	g	133	109	140	KH	g	103	198	123
Hg	l	0	76,03	0	KF	s	-533,1	66,6	-562,6
Hg	g	31,84	174,87	61,3	KCl	s	-408,78	82,55	-435,9

© N.Hauf

Substanz	Zustand	μ° [kJ/mol]	S° [CJ/mol]	H_f° [kJ/mol]
KClO ₃	s	-289,9	143,0	-391,2
KClO ₄	s	-304,2	151,0	-433,5
KBr	s	-379,2	96,4	-392,2
KI	s	-322,3	104,3	-327,6
K ₂ O	s	-322	98	-361
K ₂ O ₂	s	-430	113	-496
KO ₂	s	-238	117	-283
KOH	s	-379	79	66
K ₂ SO ₄	s	-1316	176	-1434
KNO ₃	s	-393,1	132,9	-492,7
K ₂ CO ₃	s	-1061	156	-1146
KCN	s	-102	128	-113
KMnO ₄	s	-713,8	171,5	-813,4
Li	s	0	29,1	0
Li	g	128,04	138,67	161
Li [⊕]	aq	-293,80	14,23	-278,3
LiH	s	-68,46	20,04	-90,4
LiH	g	117,84	170,80	
LiCl	s	-384,03	59,3	-402
Li ₂ O	s	-560	38	-596
LiOH	s	-441	43	-487
Li ₃ N	s	-154	38	-197
Mg	s	0	32,7	0
Mg	g	114,4	148,6	149,0
Mg ^{2⊕}	aq	-455,9	-117,9	-461,8
MgCl ₂	s	-592,3	89,5	-641,8
MgBr ₂	s	-504	117	-524
MgI ₂	s	-358	130	-364
MgO	s	-569,4	26,8	-601,7
Mg(OH) ₂	s	-833,7	63,1	-924,7
MgS	s	-342	50	-346
MgSO ₄	s	-1173,6	91,6	-1278,2
Mg ₃ N ₂	s	-401	88	-461
MgCO ₃	s	-1029,3	65,7	-1112,9
Mn	s	0	32,0	0
Mn ^{2⊕}	aq	-223,03	-73,64	-218,7
MnCl ₂	s	-441,4	117,2	-482,4
MnO	s	-363,2	60,2	-384,9
Mn ₃ O ₄	s	-1280,3	148,5	-1386,6
Mn ₂ O ₃	s	-893,3	110,5	-971,1
MnO ₂	s	-465,18	53,05	520,9
MnO ₄ ^e	aq	-447,27	191,21	-518,3
MnS	s	-208,8	78,2	-204,2
N₂	g	0	191,50	0
N ₂	aq	18,19		
N (atomar)	g	455,51	153,18	473
NH ₃	g	-16,38	192,59	-46,0
NH ₃ (undissoziiert)	aq	-26,57	-111,29	
NH ₄ [⊕]	aq	-79,37	113,39	-132,4
NH ₄ Cl	s	-203,19	94,98	-315,5

© NHauf

Substanz	Zustand	μ° [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	S° [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	H_f° [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]
NH ₄ Br	s	-175,3	113,0	-270,3
NH ₄ I	s	-112,5	117,2	-201,4
NH ₄ NO ₃	s	-184,0	151,1	-365,6
N ₂ H ₄ (Hydrazin)	l	149,2	121,2	50,6
N ₂ H ₄ (Hydrazin)	g	159	238	95
N ₂ O (Lachgas)	g	104,2	219,7	82,0
NO	g	86,60	210,65	90,4
N ₂ O ₃	g	139,4	312,2	83,8
NO ₂	g	51,24	239,91	33,2
N ₂ O ₄	g	97,8	304,2	9,2
N ₂ O ₅	f	113,8	178,2	-43,1
NO ₂ [⊖]	aq	-37,1	140,2	-104,5
HNO ₃	l	-81	156	-174
NO ₃ [⊖]	aq	-111,34	146,44	-207,3
Na	s	0	51,45	0
Na	l	0,50	57,85	
Na	g	77,30	153,61	108,3
Na [⊕]	aq	-261,89	59,0	-240,0
NaH	s	-33	40	-56
NaF	s	-545,09	51,21	-569,0
NaCl	s	-384,0	72,4	-411,0
NaCl	l	-365,68	95,06	
NaCl	g	-201,32	229,70	
Na ₂ Cl ₂	g	-565,94	325,52	
NaBr	s	-347	84	-360
NaI	s	-284,57	98,32	-288
N ₂ O	s	-376,6	72,8	-415,9
Na ₂ O ₂	s	-451	95	-515
NaOH	s	-380,19	64,43	-427
Na ₂ S	s	-363	98	-373
Na ₂ SO ₃	s	-1002	146	-1090
Na ₂ SO ₄	s	-1266,8	149,5	-1384,5
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O (Glaubersalz)	s	-3644,0	591,9	-4324,1
NaHSO ₄	s	-990,00		-1126
NaNO ₂	s	-365,9	120,5	-359,4
NaNO ₃	s	-365,9	116,3	-466,7
Na ₂ CO ₃	s	-1048,08	136,78	1130,9
NaHCO ₃	s	-851,9	102,1	-947,7
Ni	s	0	29,87	0
Ni ^{2⊕}	aq	-46,3	-159,3	-63,9
NiCl ₂	s	-259	98	-305
NiCl ₂ ·6H ₂ O	s	-1714	344	-2103
NiO	s	-216,3	38,6	244,3
Ni(OH) ₂	s	-453,1	79,5	-678,2
NiS	s	-80	53	-82
NiSO ₄	s	-760	92	-873
NiSO ₄ ·7H ₂ O	s	-2462	379	-2976
O₂	g	0	205,02	0
O ₂	aq	16,44		
O ₂	in Arterienblut	-5,03 für tatsächliche Konz.		
O ₂	in Venenblut	-7,30 " " "		

Substanz	Zustand	μ° [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	S° [$\frac{\text{CJ}}{\text{mol}}$]	H_f° [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]
O (atomar)	g	231,77	160,96	249
O ₃ (Ozon)	g	163,16	238,02	142,3
H ₂ O	s	-236,59	44,77	
H ₂ O	l	-237,18	69,91	-285,9
H ₂ O	g	-228,60	188,72	-241,8
H ₂ O	in ges. MnCl ₂ -Lsg	-239,95		
H ₂ O	in ges. NaOH-Lsg	-237,90		
H ₂ O	in konz. H ₂ SO ₄	-259,40		
OH (Radikal)	g	34,76	183,59	
OH [⊖]	aq	-157,2	-10,7	-229,9
H ₃ O [⊕]	aq	-237,2	70,0	-285,9
H ₂ O ₂	l	-118,0	109,6	-187,6
HO ₂ [⊖]	aq	-67,3	23,8	-160,2
P₄ (weiß)	s	0	41,09	0
P ₄	g	24	280	59
P (rot)	s	-12,01	22,80	-18
P (schwarz)	s	-33	23	-39
P (atomar)	g	278	163	315
PH ₃ (Phosphin)	g	13,4	210,1	5,4
PH ₄ [⊕]	aq	67,8		
PH ₄ Br	s	-48	110	-128
PCl ₃	l	-272,4	217,1	-319,7
PCl ₃	g	-268	312	-287
PCl ₅	s	-305	364	-375
POCl ₃	l	-520,9	222,5	-597,1
PO ₂	g	-305	254	-291
P ₄ O ₁₀	s	-2724	228	-3008
H ₃ PO ₄	s	-1126	110	-1286
PO ₄ ^{3⊖}	aq	-1020,8	221,7	-1279,8
HPO ₄ ^{2⊖}	aq	-1091,5	-33,4	-1294,3
H ₂ PO ₄ [⊖]	aq	-1132,6	90,3	-1298,5
PN	g	150	211	172
Pb	s	0	64,79	0
Pb	l	2,22	71,72	
Pb ^{2⊕}	aq	-24,39	10,46	-2
PbCl ₂	s	-314,1	136,0	-359,4
PbBr ₂	s	-261,9	161,5	-278,7
PbI ₂	s	-173,41	175,18	-175,5
PbO	s	-187,9	68,7	-217,3
Pb ₃ O ₄	s	-601,2	211,3	-718,4
PbO ₂	s	-212,42	76,57	
PbS	s	-98,74	91,21	
PbSO ₄	s	-813,20	148,57	
PbCO ₃	s	-625,51	130,96	
S₈ (rhombisch)	s	0	32,07	0
S ₈ (monoklin)	s	0,04	32,75	0,3
S ₈	l	0,39	35,31	
S ₈	g	49,14	430,21	
S ₂	g	80,07	228,07	
H ₂ S	g	-33,56	205,69	-20,6

© NHauf

Substanz	Zustand	μ° [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	S° [$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$]	H_f° [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]
H ₂ S	aq	-27,4	122,2	-39,3
HS [⊖]	aq	-11,9	62,8	-17,5
S ^{2⊖}	aq	85,77	14,64	33,1
S ₂ ^{2⊖}	aq	79,5	28,5	30,1
SO ₂	g	-300,16	248,11	-296,9
HSO ₃ [⊖]	aq	-527,7	139,7	-626,1
SO ₃ ^{2⊖}	aq	-486,5	-29,2	-635,4
SO ₃	g	-371,07	256,66	-396
H ₂ SO ₄	l	-960,06	156,90	-814,0
H ₂ SO ₄	aq	-738,88		
HSO ₄ [⊖]	aq	-756,01	131,80	-887,2
SO ₄ ^{2⊖}	aq	-744,63	20,08	-909,2
S ₂ O ₃ ^{2⊖}	aq	-518,7	121,3	-652,2
S ₂ O ₈ ^{2⊖}	aq	1110	248	1339
Si	s	0	-18,82	0
SiO ₂ (β-Quarz)	s	-856,48	41,46	
Sn (grau)	s	0,13	44,14	-2
Sn (weiß)	s	0	51,55	0
Sn ^{2⊖}	aq	-26,2		-8,7
Sn ^{4⊖}	aq	15,3		30,5
SnCl ₄	l	-440,2	258,6	-511,3
SnBr ₄	s	-350,2	264,4	-377,4
SnO	s	-256,9	56,5	-285,8
SnO ₂	s	-519,7	52,3	-580,7
Sn(OH) ₂	s	-492	155	-561
SnS	s	-98,3	77,0	-100,4
SnS ₂	s	-159	87	-167
Sr	s	0	52,3	0
Sr ^{2⊖}	aq	-557,2	-39,2	-545,5
SrCl ₂	s	-781,2	117,2	-828,4
SrCl ₂ ·6H ₂ O	s	-2241	391	-2624
SrO	s	-562	54	-592
SrSO ₄	s	-1341	117	-1454
Sr(NO ₃) ₂	s	-780	195	-978
SrCO ₃	s	-1137,6	97,1	-1218,4
Zn	s	0	41,63	0
Zn ^{2⊖}	aq	-147,03	112,13	-152,3
ZnCl ₂	s	-369,4	108,4	-415,9
ZnI ₂	s	-208,95	161,08	-208
ZnO	s	-318,2	43,9	-348,0
Zn(OH) ₂	s	-555,13	81,59	-642
[Zn(OH) ₄] ^{2⊖}	aq	-863,5	57,74	
ZnS (Zinkblende)	s	-201,29		
ZnSO ₄	s	-874	120	-983
ZnSO ₄ ·6H ₂ O	s	-2325	364	-2777
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	s	-2563	389	-3078
[Zn(NH ₃) ₄] ^{2⊖}	s	-304,1		
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	aq	-1773	437	-2307
ZnCO ₃	s	-731,57	82,42	-812,5

© N.Hauf

Substanz	Zustand	μ° [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	S° [$\frac{\text{CJ}}{\text{mol}}$]	H_f° [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]
n- und i-Alkane				
CH ₄ (Methan)	g	-50,81	186,10	-74,8
CH ₃ • (Methylradikal)	g	147,92	194,05	145,69
CH ₃ CH ₃ (Ethan)	g	-32,62	229,50	-84,6
CH ₃ CH ₂ CH ₃ (Propan)	g	-23,43	269,90	-103,8
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃ (Butan)	g	-15,62	310,00	-126,1
(CH ₃) ₂ CHCH ₃ (i-Butan)	g	-17,92	294,60	-134,5
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃ (Pentan)	g	-8,20	348,40	-146,44
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃ (Pentan)	l	-9,6	261,2	-173,2
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₃	g	-15	344	-155
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₃	fl	-15,1	260,4	-179,7
C(CH ₃) ₄	g	-15,2	306,4	-165,9
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃ (Hexan)	g	-0,3	388	-167
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃ (Hexan)	l	-4,4	295,9	-198,8
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ CH ₃	g	-5	381	-174
CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	g	-2	380	-172
(CH ₃) ₃ CCH ₂ CH ₃	g	-10	358	-186
(CH ₃) ₂ CHCH(CH ₃) ₂	g	-4	366	-178
CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃ (Heptan)	g	8	428	-188
CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃ (Heptan)	l	1,0	328,5	-224,4
CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃ (Octan)	g	16	467	-208
CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃ (Octan)	l	6,4	361,1	-249,9
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃ (Nonan)	g	25	506	-229
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃ (Nonan)	l	11,8	393,7	-275,5
CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃ (Decan)	g	33	545	-250
CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃ (Decan)	l	17,2	425,9	-301,0
Cycloalkane				
CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃ (Undecan)	g	42	584	-270
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃ (Dodecan)	g	50	623	-291
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃ (Hexadecan)	g	84	778	-373
CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃ (Eicosan)	g	117	934	-456
CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃ (Eicosan)	l	71,6	751,7	-556,6
CH ₃ (CH ₂) _n CH ₃ (Polyethylen)	s	4,40	25,34	
Alkene				
CH ₂ =CH ₂ (Ethen)	g	68,36	219,22	52,3
CH ₃ CH=CH ₂ (Propen)	g	62,7	266,9	20,4
CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂ (1-Buten)	g	71,1	305,6	-0,1
CH ₃ CH=CHCH ₃ (cis-2-Buten)	g	67,20	300,80	-7,0
CH ₃ CH=CHCH ₃ (trans-2-Buten)	g	64,16	296,50	-11,2
CH ₃ CH=C=CH ₂ (1,2-Butadien)	g	198,4	293,0	162,2
CH ₂ =CHCH=CH ₂ (1,3-Butadien)	g	150,6	278,7	110,1
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH=CH ₂ (1-Penten)	g	79	346	-21
CH ₂ =CHC(CH ₃)=CH ₂ (Isopren)	g	146	316	76
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH ₂ (1-Hexen)	g	87	385	-42
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CH ₂ (1-Hepten)	g	96	424	-62

© NHauf

Substanz	Zustand	μ° [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	S° [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	H_f° [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]
Alkine				
HC \equiv CH	g	209,17	200,85	226,8
CH ₃ C \equiv CH	g	193,8	248,1	185,4
CH ₃ CH ₂ C \equiv CH	g	202	291	165
CH ₃ C \equiv CCCH ₃	g	185	283	146
Halogenalkane und -alkene				
CH ₃ Cl	g	-57,4	234,3	-80,8
CH ₂ Cl ₂	g	-69	270	-95
CH ₂ Cl ₂	l	-67,3	177,8	-121,4
CHCl ₃	g	-69	296	-101
CHCl ₃	l	-73,7	201,8	-134,5
CCl ₄	g	-58	310	-100
CCl ₄	l	-69,3	216,4	-135,5
CH ₃ Br	g	-25,9	246,2	-35,2
CH ₃ J	g	16	254	14
CH ₃ J	l	13,4	163,2	-15,5
CH ₃ CH ₂ Cl	g	-60	276	-112
CH ₃ CH ₂ Br	g	-26	288	-64
CH ₃ CH ₂ Br	l	-27,8	198,7	-92,0
CH ₃ CH ₂ I	g	21	296	-8
BrCH ₂ CH ₂ Br	g	-11	330	-39
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl	g	-51	319	-130
CH ₃ CHClCH ₃	g	-63	304	-146
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	g	-23	331	-88
CH ₃ CHBrCH ₃	g	-27	316	-97
Alkohole				
CH ₂ =CHCl (Vinylchlorid)	g	52	264	35
CH ₃ OH	g	-161,96	239,81	-200,66
CH ₃ OH	l	-166,27	126,8	-238,66
CH ₃ CH ₂ OH	g	-168,49	282,70	-235,10
CH ₃ CH ₂ OH	l	-174,78	160,7	-277,69
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	g	-163	325	-258
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	l	-171,3	196,6	-304,0
CH ₃ CHOHCH ₃	g	-173	310	-272
CH ₃ CHOHCH ₃	l	-180,3	180,5	-317,9
CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	g	-151	363	-274
CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	l	-168,9	228,0	-327,1
CH ₃ (CH ₂) ₄ OH	g	-150	403	-302
CH ₃ (CH ₂) ₄ OH	l	-161,6	259,0	-357,1
Ether				
CH ₃ OCH ₃	g	-112,8	266,7	-184,1
CH ₃ OCH ₂ CH ₃	g	-118	311	-216
CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	g	-122	343	-252
CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	l	-122,7	251,9	-279,6
Aldehyde und Ketone				
HCHO (Formaldehyd)	g	-102,53	218,77	-108,57
CH ₃ CHO (Acetaldehyd)	g	-128,86	250,3	-166,19
CH ₃ CHO (Acetaldehyd)	l	-128,12	160,2	-192,30
CH ₃ CH ₂ CHO (Propionaldehyd)	g	-131	305	-192

© N.Hauf

Substanz	Zustand	μ° [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	S° [$\frac{\text{C}_\text{p}}{\text{mol}}$]	H_f° [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]
CH ₃ CH ₂ CHO (Propionaldehyd) ...	l	-142,1		-221,3
CH ₃ COCH ₃ (Aceton) ...	g	-153	295	-218
CH ₃ COCH ₃ (Aceton) ...	l	-155,4	200,4	-248,1
Carbonsäuren und ihre Derivate				
HCOOH (Ameisensäure) ...	g	-351	249	-379
HCOOH ...	l	-361,35	128,95	-424,72
HCOO [⊖] (Formiat) ...	aq	-334,6	91,6	-409,9
CH ₃ COOH (Essigsäure) ...	g	-377	283	-435
CH ₃ COOH ...	l	-389,9	159,8	-484,5
CH ₃ COOH ...	aq	-396,46	178,7	-485,76
CH ₃ COO [⊖] (Acetat) ...	aq	-369,31	86,6	-486,01
CH ₂ (NH ₂)COOH (Glycin) ...	s	-373,4	103,5	-532,9
CH ₃ COCl (Essigsäurechlorid) ...	l	-208,0	200,8	273,8
HOOC [⊖] COOH (Oxalsäure) ...	s	-701	120	-830
HOOC [⊖] COO [⊖] ...	aq	-699,0	153,6	-817,9
[⊖] OOCCOO [⊖] ...	aq	-674,8	51,0	824,1
CH ₃ CH ₂ COOH (Propionsäure) ...	l	-383,5		-509,2
CH ₃ CHOHCOOH (Milchsäure) ...	l	-518	192	-675
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH (Buttersäure) ...	l	-378	226	-534
HOOC(CH ₂) ₂ COOH (Bernsteinsäure) ...	s	-747	176	-941
HOOCCH=CHCOOH cis ...	s	-631	159	-791
HOOCCH=CHCOOH trans ...	s	-654	166	-811
Ester				
HCOOCH ₃ ...	g	-297	301	-350
CH ₃ COOCH ₂ CH ₃ ...	g	-327	363	-443

Substanz	Zustand	μ° [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	S° [$\frac{\text{C}_\text{p}}{\text{mol}}$]	H_f° [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]
CH ₃ COOCH ₂ CH ₃ ...	l	-332,7	259,4	-479,0
org. Stickstoffverbindungen				
CO(NH ₂) ₂ Harnstoff ...	s	-197,33	104,60	-333,51
CH ₃ NH ₂ ...	g	32,16	243,41	-22,97
NH(CH ₃) ₂ ...	g	68,4	280,5	-18,5
N(CH ₃) ₃ ...	g	98,9	287,0	-24,3
Aromaten				
C ₆ H ₆ (Benzol) ...	g	129,72	269,31	82,93
C ₆ H ₆ (Benzol) ...	l	124,3	173,3	49,0
C ₆ H ₅ CH ₃ (Toluol) ...	g	122,0	320,7	50,0
C ₆ H ₅ CH ₃ (Toluol) ...	l	115,5	319,7	12,1
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ (o-Xylol) ...	l	110,3	246,5	-24,4
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ (m-Xylol) ...	l	107,6	252,1	-25,4
C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ (p-Xylol) ...	l	110,1	247,4	-24,4
C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃ (Ethylbenzol) ...	g	131	361	30
C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂ (Cumol) ...	g	137	389	4
C ₆ H ₅ OH (Phenol) ...	g	-33	316	-96
C ₆ H ₅ OH (Phenol) ...	s	-50,9	146,0	-165,0
C ₆ H ₅ COOH (Benzoesäure) ...	s	-245,3	167,6	-385,1
C ₆ H ₅ (COOH) ₂ (o-Phthalsäure) ...	s	-592	208	-782
C ₆ H ₅ NO ₂ (Nitrobenzol) ...	l	146	224	16
Zucker				
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ Rohrzucker ...	s	-1543,52	360,00	
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ Rohrzucker ...	aq	-1550,63		

Tabelle der
Säurestärken

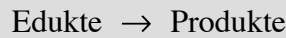
HA	\rightleftharpoons	A [⊖]	+ H [⊕]	$\mu^{\circ}_{\text{HA/A}^{\ominus}}$ (kJ)	pK _S	
HClO ₄		ClO ₄ [⊖]	+ H [⊕]	57 ¹	-10	A
HI		I [⊖]	+ H [⊕]	54 ¹	-9,5	:
HBr		Br [⊖]	+ H [⊕]	51 ¹	-9	:
HCl		Cl [⊖]	+ H [⊕]	35	-6,1	:
H ₂ SO ₄		HSO ₄ [⊖]	+ H [⊕]	17	-3	:
HNO ₃		NO ₃ [⊖]	+ H [⊕]	8	-1,4	:
H ₃ O [⊕]		H ₂ O	+ H [⊕]	0	0	A
HOOC-COOH		HOOC-COO [⊖]	+ H [⊕]	-7	1,2	B
SO ₂ + H ₂ O		HSO ₃ [⊖]	+ H [⊕]	-10	1,7	:
HSO ₄ [⊖]		SO ₄ ^{2⊖}	+ H [⊕]	-11	1,9	:
H ₃ PO ₄		H ₂ PO ₄ [⊖]	+ H [⊕]	-12	2,1	:
HF		F [⊖]	+ H [⊕]	-18	3,2	:
HNO ₂		NO ₂ [⊖]	+ H [⊕]	-19	3,3	:
H-COOH		H-COO [⊖]	+ H [⊕]	-21	3,7	B
HOOC-COO [⊖]		[⊖] OOC-COO [⊖]	+ H [⊕]	-24	4,2	C
CH ₃ -COOH		CH ₃ -COO [⊖]	+ H [⊕]	-27	4,7	:
CO ₂ + H ₂ O		HCO ₃ [⊖]	+ H [⊕]	-36	6,3	:
H ₂ S		HS [⊖]	+ H [⊕]	-40	7	C
HSO ₃ [⊖]		SO ₃ ^{2⊖}	+ H [⊕]	-41	7,2	D
H ₂ PO ₄ [⊖]		HPO ₄ ^{2⊖}	+ H [⊕]	-41	7,2	:
H ₃ BO ₃		H ₂ BO ₃ [⊖]	+ H [⊕]	-53	9,2	:
NH ₄ [⊕]		NH ₃	+ H [⊕]	-53	9,2	:
HCN		CN [⊖]	+ H [⊕]	-53	9,2	:
C ₆ H ₅ OH		C ₆ H ₅ O [⊖]	+ H [⊕]	-57	10	:
HCO ₃ [⊖]		CO ₃ ^{2⊖}	+ H [⊕]	-59	10,4	D
HPO ₄ ^{2⊖}		PO ₄ ^{3⊖}	+ H [⊕]	-70	12,3	E
HS [⊖]		S ^{2⊖}	+ H [⊕]	-74	13	:
H ₂ O		OH [⊖]	+ H [⊕]	-80	14	E
CH ₃ -CH ₂ -OH		CH ₃ -CH ₂ -O [⊖]	+ H [⊕]	-91 ¹	16	F
NH ₃		NH ₂ [⊖]	+ H [⊕]	-130	22,8	:
OH [⊖]		O ^{2⊖}	+ H [⊕]	-137 ¹	24	F

¹ unsichere Werte

Zusammenfassung

Antrieb und Richtung chemischer Reaktionen

Eine chemische Reaktion läuft, sich selbst überlassen, nur dann ab, wenn der Umwandlungstrieb der Edukte größer ist, als der der Produkte:



$$\sum \mu_{\text{Edukte}} > \sum \mu_{\text{Produkte}}$$

$$\text{mit } \sum \mu_{\text{Edukte}} = a \cdot \mu_A + b \cdot \mu_B + \dots, \quad \sum \mu_{\text{Produkte}} = c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D + \dots$$

Der Betrag des chemischen Potentialgefälles

$$\Delta\mu_R = \sum \mu_{\text{Produkte}} - \sum \mu_{\text{Edukte}} \quad (b.6)$$

stellt den *Antrieb* \mathcal{A} einer chemischen Reaktion dar

$$\mathcal{A} = |\Delta\mu_R|$$

Wegen b.5 gilt

$$P_{\text{freigesetzt}} = -\Delta\mu_R \cdot I_{n(R)}$$

Normierung chemischer Potentiale

- Da μ von Temperatur und Druck bzw. Konzentration abhängt, werden alle chemischen Potentiale bei *Standardbedingung* angegeben

$$T^\circ = 298 \text{ K}, \quad p^\circ = 1 \text{ bar } (\approx 1 \text{ atm}), \quad c^\circ = 1 \text{ mol/l}$$

- Den Elementen, in ihrer stabilsten Modifikation bei Standardbedingung, wird das chemische Potential Null zugewiesen.

$$\mu^\circ_{\text{Element}} = 0$$

- Dem $\text{H}^{\oplus}_{\text{aq}}$ -Ion in einmolarer wässriger Lösung wird das chemische Potential Null zugewiesen.

$$\mu^\circ_{\text{H}^{\oplus}_{\text{aq}}} = 0$$

Messung chemischer Potentiale

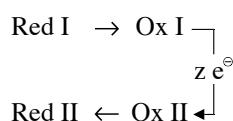
Bei galvanischen Zellen wird der chemische Reaktionsantrieb auf einen elektrischen Antrieb übertragen. Fließen pro Formelumsatz z mol Elektronen von der einen Elektrode in die andere, so berechnet sich der chemische Antrieb der Reaktion aus der elektrischen Spannung der Zelle nach

$$\mathcal{A} = -\Delta\mu_R = U \cdot z \cdot F \quad (b.11)$$

Das Redoxpotential

Jedes Redoxsystem $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + z \cdot e^\ominus$ entwickelt auf Grund seines Umwandlungstriebes einen bestimmten 'Elektronendruck', der sich in der Elektrode einer Halbzelle als elektrisches Potential bemerkbar macht. Dieses elektrische Potential gegenüber einer geerdeten Normalwasserstoffelektrode gemessen, nennt man Redoxpotential $\phi^\circ_{\text{Red/Ox}}$.

$$\phi^\circ_{\text{Red/Ox}} = \frac{\mu^\circ_{\text{Ox}} - \mu^\circ_{\text{Red}}}{z \cdot F} \quad (b.12)$$



Das Redoxpaar mit dem negativeren Redoxpotential (dem größeren 'Elektronendruck' bzw. Oxidationsantrieb) gibt die Elektronen an das Redoxpaar mit dem positiveren Redoxpotential ab.

**Redoxreihe bzw.
Spannungsreihe**

Reduzierte Form	\rightleftharpoons	Oxidierter Form	+ z e [⊖]	φ° [V]	pH
Li	\rightleftharpoons	Li [⊕]	+ 1 e [⊖]	-3,03	
K	\rightleftharpoons	K [⊕]	+ 1 e [⊖]	-2,92	
Ca	\rightleftharpoons	Ca ^{2⊕}	+ 2 e [⊖]	-2,76	
Na	\rightleftharpoons	Na [⊕]	+ 1 e [⊖]	-2,71	
Mg	\rightleftharpoons	Mg ^{2⊕}	+ 2 e [⊖]	-2,40	
Al	\rightleftharpoons	Al ^{3⊕}	+ 3 e [⊖]	-1,69	
SO ₃ ^{2⊖} + 2 OH [⊖]	\rightleftharpoons	SO ₄ ^{2⊖} + H ₂ O	+ 2 e [⊖]	-0,90	14
H ₂ + 2 OH [⊖]	\rightleftharpoons	2 H ₂ O	+ 2 e [⊖]	-0,85	14
Zn	\rightleftharpoons	Zn ^{2⊕}	+ 2 e [⊖]	-0,76	
Cr	\rightleftharpoons	Cr ^{3⊕}	+ 3 e [⊖]	-0,74	
S ^{2⊖}	\rightleftharpoons	S	+ 2 e [⊖]	-0,51	
Fe	\rightleftharpoons	Fe ^{2⊕}	+ 2 e [⊖]	-0,44	
H ₂ + 2 H ₂ O	\rightleftharpoons	2 H ₃ O [⊕]	+ 2 e [⊖]	-0,42	7
Pb + SO ₄ ^{2⊖}	\rightleftharpoons	PbSO ₄	+ 2 e [⊖]	-0,36	
Ni	\rightleftharpoons	Ni ^{2⊕}	+ 2 e [⊖]	-0,25	
Sn	\rightleftharpoons	Sn ^{2⊕}	+ 2 e [⊖]	-0,16	
Pb	\rightleftharpoons	Pb ^{2⊕}	+ 2 e [⊖]	-0,13	
H ₂ + 2 H ₂ O	\rightleftharpoons	2 H ₃ O [⊕]	+ 2 e [⊖]	0,00	0
NO ₂ [⊖] + 2 OH [⊖]	\rightleftharpoons	NO ₃ [⊖] + H ₂ O	+ 2 e [⊖]	0,01	14
Cu [⊕]	\rightleftharpoons	Cu ^{2⊕}	+ 1 e [⊖]	0,17	
Ag + Cl [⊖]	\rightleftharpoons	AgCl	+ 1 e [⊖]	0,22	
Cu	\rightleftharpoons	Cu ^{2⊕}	+ 2 e [⊖]	0,35	
4 OH [⊖]	\rightleftharpoons	O ₂ + 2 H ₂ O	+ 2 e [⊖]	0,40	14
S + 7 H ₂ O	\rightleftharpoons	H ₂ SO ₃ + 4 H ₃ O [⊕]	+ 4 e [⊖]	0,45	0
2 I [⊖]	\rightleftharpoons	I ₂	+ 2 e [⊖]	0,58	
H ₂ O ₂ + 2 H ₂ O	\rightleftharpoons	O ₂ + 2 H ₃ O [⊕]	+ 2 e [⊖]	0,68	0
Fe ^{2⊕}	\rightleftharpoons	Fe ^{3⊕}	+ 1 e [⊖]	0,75	
Ag	\rightleftharpoons	Ag [⊕]	+ 1 e [⊖]	0,81	
NO ₂ + 3 H ₂ O	\rightleftharpoons	NO ₃ [⊖] + 2 H ₃ O [⊕]	+ 1 e [⊖]	0,82	0
6 H ₂ O	\rightleftharpoons	O ₂ + 4 H ₃ O [⊕]	+ 4 e [⊖]	0,82	14
Hg	\rightleftharpoons	Hg ^{2⊕}	+ 2 e [⊖]	0,86	
NO + 6 H ₂ O	\rightleftharpoons	NO ₃ [⊖] + 4 H ₃ O [⊕]	+ 3 e [⊖]	0,95	0
2 Br [⊖]	\rightleftharpoons	Br ₂	+ 2 e [⊖]	1,07	
MnO ₂ + 4 OH [⊖]	\rightleftharpoons	MnO ₄ [⊖] + 2 H ₂ O	+ 3 e [⊖]	1,23	14
Cr ^{3⊕} + 12 H ₂ O	\rightleftharpoons	CrO ₄ ^{2⊖} + 8 H ₃ O [⊕]	+ 3 e [⊖]	1,30	0
2 Cl [⊖]	\rightleftharpoons	Cl ₂	+ 2 e [⊖]	1,36	
Au	\rightleftharpoons	Au ^{3⊕}	+ 3 e [⊖]	1,38	
Mn ^{2⊕} + 12 H ₂ O	\rightleftharpoons	MnO ₄ [⊖] + 8 H ₃ O [⊕]	+ 5 e [⊖]	1,50	0
PbSO ₄ + 6 H ₂ O	\rightleftharpoons	PbO ₂ + SO ₄ ^{2⊖} + 4 H ₃ O [⊕]	+ 2 e [⊖]	1,69	
4 H ₂ O	\rightleftharpoons	H ₂ O ₂ + 2 H ₃ O [⊕]	+ 2 e [⊖]	1,77	0
2 F [⊖]	\rightleftharpoons	F ₂	+ 2 e [⊖]	2,85	

Die Entropie

Die tiefste Temperatur, die ein Körper erreichen kann ist 0 K (-273,15°C). Bei dieser Temperatur enthält der Körper keine Entropie mehr.

Je höher die Temperatur eines Stoffes ist, desto mehr Entropie enthält er. Außerdem erhöht sich der Entropieinhalt eines Stoffes bei jedem Phasenübergang von fest nach flüssig und von flüssig nach gasförmig.

Bei der Standardtemperatur $T^\circ = 298\text{ K}$ kommt jedem Stoff ein bestimmter Entropieinhalt pro Mol zu, den man molare Standardentropie \hat{S}° nennt. Die Maßeinheit für die Standardentropie ist $\frac{\text{Ct}}{\text{mol}}$.

Für die Entropie, die in einer beliebigen Menge eines Stoffes A bei T° enthalten ist, bzw. mit dieser Stoffmenge mitströmt, gilt:

$$S = \hat{S}_A \cdot n \quad \text{bzw.} \quad I_S = \hat{S}_A \cdot I_{n(A)} \quad c.2$$

Entropie kann erzeugt, aber nicht vernichtet werden.

Die Entropie eines Gases ist bei konstanter Temperatur um so größer, je größer sein Volumen ist.

$$P = T \cdot I_S \quad c.3$$

$$\Delta \hat{S}_R = (c \cdot \hat{S}_C + d \cdot \hat{S}_D) - (a \cdot \hat{S}_A + b \cdot \hat{S}_B) \quad c.9$$

$\Delta \hat{S}_R$ stellt den Entropieanspruch der Reaktion bei einem Formelumsatz dar. Ist $\Delta \hat{S}_R > 0$, so hat die Reaktion einen Entropiebedarf, bei $\Delta \hat{S}_R < 0$ einen Entropieüberschuß.

Die Enthalpie

$$\Delta \hat{H}_R = \Delta \mu_R + T^\circ \cdot \Delta \hat{S}_R \quad c.10$$

oder

$$\Delta \hat{H}_R = (c \cdot \hat{H}_C + d \cdot \hat{H}_D) - (a \cdot \hat{H}_A + b \cdot \hat{H}_B) \quad c.11$$

Produkte *Edukte*

$\Delta \hat{H}_R$ stellt den Wärmeenergiebedarf der Reaktion bei irreversibler Reaktionsführung für einen Formelumsatz dar.

$\Delta \hat{H}_R < 0$: exotherme Reaktion (neg. Bedarf = Überschuß)

$\Delta \hat{H}_R > 0$: endotherme Reaktion

Das Ausbreitungsbestreben der Stoffe

Mit abnehmender Konzentration sinkt das chemische Potential eines Stoffes A, und zwar bei hinreichender Verdünnung beliebig tief.

$$\mu_A(c_1) > \mu_A(c_2) \quad \text{wenn } c_1 > c_2$$

Gelöste Stoffe

Das chemische Potential eines gelösten Stoffes A bei 298K in Abhängigkeit von seiner Konzentration ist gegeben durch

$$\mu_A(c) = \mu_A^\circ + 5,7\text{ kG} \cdot \lg \frac{c_A}{c^\circ} \quad (d.1)$$

Bei jeder Verkleinerung der Konzentration des Stoffes um eine Zehnerpotenz sinkt dessen chemisches Potential um 5,7kG (Dekadenpotential).

$$\mu_d = 5,7\text{ kG}$$

Vereinfachend schreiben wir für d.1

$$\mu_A = \mu_A^\circ + \mu_d \cdot \lg [A] \quad (d.2)$$

Dabei ist $[A] = \frac{c_A}{c^\circ}$ die relative Konzentration, d.h. der Zahlenwert der Konzentration in mol/l.

Gase

Für die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials von Gasen gilt

$$\mu_A(p) = \mu_A^\circ + 5,7 \text{ kG} \cdot \lg \frac{p_A}{p^\circ} \quad (d.5)$$

oder mit dem relativen Druck $\{A\} = \frac{p_A}{p^\circ}$

$$\mu_A = \mu_A^\circ + \mu_d \cdot \lg \{A\} \quad (d.6)$$

$$\mu_d = R_d \cdot T \quad (d.7)$$

$$R_d = 2,303 \cdot R \text{ (allgemeine Gaskonstante)}$$

$$= 19,1446 \frac{\text{G}}{\text{K}}$$

Flüssigkeiten und Feststoffe

Das chemische Potential von Festkörper und Flüssigkeiten ändert sich mit dem Druck gemäß:

$$\mu_A(p) = \mu_A^\circ + \hat{V}_A \cdot (p - p^\circ) \quad (d.8)$$

Da die Änderungen sehr klein sind, kann man sie in den meisten Fällen vernachlässigen: $\mu_A(p) \approx \mu_A^\circ$

Gemische

Sei A das Lösungsmittel und B der gelöste Stoff, so gilt für das chemische Potential des Lösungsmittels

$$\mu_A = \mu_A^\circ + \mu_d \cdot \lg x_A \quad (d.9)$$

Die Größe x_A stellt den Molenbruch dar. Er gibt an, welchen molaren Anteil der Stoff A an der Lösung hat

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (d.10)$$

Der Molenbruch kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Für sehr verdünnte Lösungen ist $x_A \approx 1$, sodaß das chemische Potential des Lösungsmittels sehr nahe bei μ_A° liegt.

Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials

Für die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials eines Stoffes A gilt in erster Näherung:

$$\mu_A(T) = \mu^\circ - S_A^\circ \cdot (T - T^\circ) \quad d.11$$

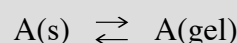
Da die Entropie von allen Stoffe, einzelne Ionen einmal ausgenommen, positiv ist, muß das chemische Potential, d.h. die Umwandlungsneigung, bei allen Stoffe mit wachsender Temperatur abnehmen.

Gleichgewichte

Chemische Reaktionen laufen so lange ab, bis der Reaktionsantrieb zu Null wird. Vorausgesetzt wird, daß die Reaktion nicht gehemmt ist.

Lösung eines Stoffes

Für die Auflösung eines Stoffes A



berechnet sich die Sättigungskonzentration von A mit

$$c_A = 1 \text{ mol/l} \cdot 10^{\frac{\mu_{A(s)}^\circ - \mu_{A(\text{gel})}^\circ}{\mu_d}} \quad (c.2)$$

Dampfdruck eines Stoffes

Der Gleichgewichtsdampfdruck (Sättigungsdampfdruck) des Stoffes A bei 298K ist gegeben durch:

$$p_A = 1 \text{ bar} \cdot 10^{\frac{\mu_{A(l)}^\circ - \mu_{A(g)}^\circ}{\mu_d}} \quad (c.3)$$

Verteilungsgleichgewicht

Verteilt sich ein Stoff A zwischen zwei Phasen 1 und 2, so ist das Verhältnis seiner Konzentrationen in den beiden Phasen konstant:

$$\frac{c_2}{c_1} = K \quad (c.5)$$

$$K = 10^{\frac{(\mu_{A1}^\circ - \mu_{A2}^\circ)}{\mu_d}}$$

Löslichkeit von Gasen

$$\frac{[A(\text{gel})]}{\{A(g)\}} = K \quad (c.6)$$

$$K = 10^{\frac{(\mu_{A(g)}^\circ - \mu_{A(\text{gel})}^\circ)}{\mu_d}}$$

Die Löslichkeit eines Gases ist bei gegebener Temperatur proportional zu seinem Druck

$$c_A = p_A \cdot K \cdot \frac{\text{mol/l}}{\text{bar}}$$

Bei verdünnten Lösungen ist der Dampfdruck des gelösten Stoffes proportional zu seiner Konzentration.

Löslichkeit von Salzen

In einer gesättigten Lösung des Salzes A_xB_y ist das Produkt der Konzentrationen der Ionen konstant. Die Konstante nennt man das Löslichkeitsprodukt K_L des Salzes (oft auch mit L bezeichnet).

$$[A^{m\oplus}]^x \cdot [B^{n\ominus}]^y = K_L \quad (c.15)$$

$$K_L = 10^{\frac{\Delta\mu^\circ}{\mu_d}}$$

wobei

$$\Delta\mu^\circ = \mu_{A_xB_y(s)}^\circ - (x \cdot \mu_{A^{m\oplus}(aq)}^\circ + y \cdot \mu_{B^{n\ominus}}^\circ)$$

den Standardantrieb für den Lösungsvorgang darstellt.

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

Das Massenwirkungsgesetz

Allgemein wird das chemische Gleichgewicht einer Reaktion durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben:

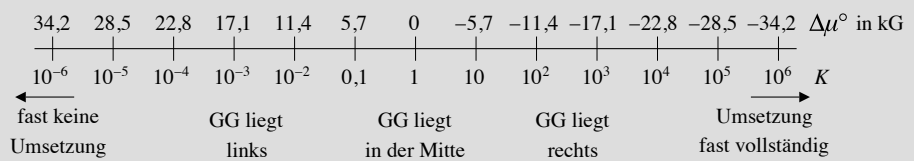
$$\frac{\prod [\text{Endstoffe}]}{\prod [\text{Ausgangsstoffe}]} = K \quad (c.13)$$

$$K = 10^{\frac{\sum \mu_{\text{Ausgangsstoffe}}^\circ - \sum \mu_{\text{Endstoffe}}^\circ}{\mu_d}} \quad (c.14)$$

Nach Gleichung c.13 ist im Gleichgewicht das Produkt der Konzentrationen der Endstoffe durch das Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe eine Konstante, deren Wert nach c.14 vom Standard-Antrieb $\Delta\mu^\circ$

Störung chemischer Gleichgewichte

der Reaktionspartner abhängt. Der Wert von $\Delta\mu^\circ$ bzw. K entscheidet über die Lage des Gleichgewichts (GG).



Ferner gelten folgende Regeln:

- (1) Bei verdünnten Lösungen kann die Konzentration des Lösungsmittels als konstant angesehen werden, so daß sie auf der linken Seite von c.13 nicht erscheint.
- (2) Tritt ein Stoff in der Reaktion gasförmig auf, so ist in c.14 seine Konzentration durch seinen Partialdruck zu ersetzen.
- (3) Feste Stoffe und flüssige Stoffe, die eine jeweils eigene Phase bilden, tauchen in c.13 nicht auf, da deren Konzentration in der Lösung, in der die Reaktion stattfindet, der Sättigungskonzentration entspricht. Anders ausgedrückt entspricht ihr μ -Wert in der Lösung dem μ° -Wert des reinen Stoffes.

Auf der linken Seite von c.13 stehen also nur die gelösten bzw. gasförmigen Stoffe, wohingegen die Gleichgewichtskonstante nach c.14 von *allen* an der Reaktion beteiligten Stoffen abhängt.

Wird einem im Gleichgewicht befindlichen chemischen System ein Reaktionspartner zugeführt (entzogen), so baut sich der dadurch entstandene chemische Antrieb wieder ab, indem der zugeführte (entzogene) Reaktionspartner zum Teil wieder verbraucht (gebildet) wird.

Vergrößert (verkleinert) man das Volumen einer in Lösung ablaufenden Reaktion, so baut sich der dadurch entstandene chemische Antrieb wieder ab, indem sich bei der nachfolgenden Reaktion die Zahl gelöster Teilchen vergrößert (verkleinert), bis ein neues Gleichgewicht erreicht ist.

Vergrößert (verkleinert) man den Druck einer in der Gasphase ablaufenden Reaktion, so bewirkt der entstehende chemische Antrieb eine Reaktion in der Richtung, in der sich die Gasteilchenzahl verkleinert (vergrößert), bis das Gleichgewicht wieder erreicht ist.

Bei Temperaturerhöhung (-erniedrigung) verschiebt sich das Gleichgewicht in endotherme (exotherme) Richtung, wobei sich der Wert der Gleichgewichtskonstanten in entsprechender Weise ändert.