

## 3 Die chemische Reaktion

An chemischen Reaktionen sind eine Vielzahl von Teilchen beteiligt. Die Gesetzmäßigkeiten chemischer Reaktionen sind Gesetzmäßigkeiten des Kollektivverhaltens vieler Teilchen. Zur quantitativen Beschreibung benötigen wir zunächst Definitionen über die an der Reaktion beteiligten Stoffportionen.

### 3.1 Stoffmenge, Konzentration, Anteil, Äquivalent

Für einen abgegrenzten Materiebereich wird der Begriff Stoffportion (nicht Stoffmenge) verwendet. Die Stoffportion ist qualitativ durch die Bezeichnung des Stoffs gekennzeichnet, quantitativ durch Größen wie Masse  $m$ , Volumen  $V$ , Teilchenanzahl  $N$  oder Stoffmenge  $n$ .

Die SI-Einheit der **Stoffmenge**  $n(X)$  ist das Mol (Einheitenzeichen: mol).

Ein Mol ist die Stoffmenge einer Substanz, in der so viele Teilchen enthalten sind wie Atome in 12 g des Kohlenstoffnuklids  $^{12}\text{C}$ . Die Teilchen können Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen oder Formeleinheiten sein. Die Teilchenanzahl, die ein Mol eines jeden Stoffes enthält, beträgt

$$N_{\text{A}} = 6,02217 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Sie wird als Avogadro-Konstante bezeichnet.

Beispiele:

$$n(\text{Na}) = 12 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2) = 3 \text{ mol}$$

Die Stoffmenge von Na beträgt 12 mol. Die Stoffmenge von  $\text{CO}_2$  beträgt 3 mol.

Der Chemiker rechnet vorzugsweise mit der Stoffmenge und nicht mit der Masse. Der Vorteil ist, dass gleiche Stoffmengen verschiedener Stoffe die gleiche Teilchenanzahl enthalten. Bei chemischen Reaktionen ist die Teilchenanzahl wichtig.

Die **molare Masse**  $M$  eines Stoffes X ist der Quotient aus der Masse  $m(X)$  und der Stoffmenge  $n(X)$  dieses Stoffes

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}$$

Die SI-Einheit ist  $\text{kg mol}^{-1}$ , die übliche Einheit  $\text{g mol}^{-1}$ .

Beispiele:

$$M(^{12}\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}M(\text{Na}) &= 22,99 \text{ g mol}^{-1} \\M(\text{CO}_2) &= 44,01 \text{ g mol}^{-1} \\M(\text{NaCl}) &= 58,44 \text{ g mol}^{-1}\end{aligned}$$

Die **relative Atommasse  $A_r$**  und die **relative Molekülmasse  $M_r$**  eines Stoffs in g sind gerade 1 mol. Die relative Molekülmasse ist gleich der Summe der relativen Atommassen der im Molekül enthaltenen Atome. Besteht die Verbindung nicht aus Molekülen, wie z. B. bei Ionenverbindungen, so wird der Begriff Formelmass verwendet.

Beispiele:

$$\begin{aligned}M_r(\text{CO}_2) &= A_r(\text{C}) + 2A_r(\text{O}) = 12,01 + 2 \cdot 16,00 = 44,01 \\M_r(\text{NaCl}) &= A_r(\text{Na}) + 2A_r(\text{Cl}) = 22,99 + 35,45 = 58,44\end{aligned}$$

Die **Stoffmengenkonzentration  $c(\text{X})$**  (oder einfacher Konzentration) ist die Stoffmenge  $n(\text{X})$ , die in einem Volumen  $V$  vorhanden ist.

$$c(\text{X}) = \frac{n(\text{X})}{V}$$

Die SI-Einheit ist mol/m<sup>3</sup>, die übliche Einheit mol/l. Mit wachsender Teilchenzahl pro Volumen wächst die Konzentration. Die Stoffmengenkonzentration kann für flüssige und feste Lösungen sowie für Gasmischungen benutzt werden.

Beispiel:

$$c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$$

In 1 l einer HCl-Lösung sind 0,1 mol gasförmiges HCl gelöst.

Bei wässrigen Lösungen wird das Lösungsmittel nicht angegeben. Bei nichtwässrigen Lösungen muss es z. B. heißen  $c(\text{LiAlH}_4 \text{ in Ether}) = 0,01 \text{ mol/l}$ .

Nicht mehr verwendet werden soll

- die Schreibweise 0,1 M HCl-Lösung
- die Bezeichnung 0,1 molare Salzsäure
- der Begriff Molarität statt Stoffmengenkonzentration

Eine andere Konzentrationsgröße ist die **Massenkonzentration**

$$\varrho(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{V}$$

Bei Konzentrationsgrößen bezieht man also die Größe eines Bestandteils X einer Lösung, z. B.  $m(\text{X})$ ,  $n(\text{X})$  auf das Gesamtvolumen der Lösung.

Die **Molalität  $b$**  ist der Quotient aus der Stoffmenge  $n(\text{X})$  und der Masse  $m$  des Lösungsmittels.

$$b(\text{X}) = \frac{n(\text{X})}{m}$$

Die SI-Einheit und die übliche Einheit ist mol/kg.

Beispiel:

$$b(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/kg}$$

In der NaOH-Lösung ist 0,1 mol NaOH in 1 kg Wasser gelöst.

Nicht mehr verwendet werden soll

- die Bezeichnung 0,1 molale Natronlauge

Die Molalität hat gegenüber der Stoffmengenkonzentration den Vorteil, dass sie unabhängig von thermisch bedingten Volumenänderungen ist.

Der **Massenanteil**  $w(\text{X})$  eines Stoffes X in einer Substanzportion ist die Masse  $m(\text{X})$  des Stoffes bezogen auf die Gesamtmasse.

$$w(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{\Sigma m}$$

Beispiel:

Eine verdünnte Schwefelsäure hat den Massenanteil  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9\%$ . 100 g der verdünnten Schwefelsäure enthalten 9 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 91 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Nicht mehr verwendet werden soll

- Masseprozent (Gewichtsprozent)

Der **Stoffmengenanteil** (Molenbruch)  $x(\text{X})$  eines Stoffes X in einer Substanzportion ist die Stoffmenge  $n(\text{X})$  des Stoffes bezogen auf die Gesamtstoffmenge

$$x(\text{X}) = \frac{n(\text{X})}{\Sigma n}$$

Nicht mehr verwendet werden soll

- Molprozent, Atomprozent

Beim Anteil wird also die Größe eines Bestandteils X z. B.  $m(\text{X})$ ,  $n(\text{X})$ ,  $V(\text{X})$  auf dieselbe Größe aller Bestandteile einer Stoffportion bezogen.

Für Neutralisationsreaktionen und Redoxreaktionen ist der Begriff des Äquivalentteilchens zweckmäßig, das abgekürzt einfach Äquivalent genannt wird.

Ein **Äquivalent** ist der Bruchteil  $\frac{1}{z^*}$  eines Teilchens X.

Bei Neutralisationsreaktionen liefert oder bindet es ein Proton (Neutralisationsäquivalent).

Beispiele:



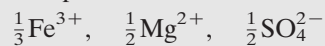
Bei Redoxreaktionen nimmt es ein Elektron auf oder gibt es ein Elektron ab (Redoxäquivalent).

Beispiele:



Ist X ein Ion, besitzt ein Äquivalent gerade eine Ladung (Ionenäquivalent).

Beispiele:



Die Anzahl der Äquivalente  $z^*$  eines Teilchens X wird Äquivalentzahl genannt.

**Stoffmenge von Äquivalenten**  $n\left(\frac{1}{z^*}\text{X}\right)$  (Äquivalent-Stoffmenge); Einheit mol.

Die Stoffmenge einer Stoffportion, bezogen auf Äquivalente, ist gleich dem Produkt der Äquivalentzahl  $z^*$  und der Stoffmenge, bezogen auf die Teilchen X.

$$n\left(\frac{1}{z^*}\text{X}\right) = z^* n(\text{X})$$

Beispiel:

Der Stoffmenge  $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$  mol, also bezogen auf  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moleküle, entspricht die Stoffmenge  $n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0,2$  mol, bezogen auf Äquivalente  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ . 0,1 mol Moleküle  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sind 0,2 mol Äquivalente  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Nicht mehr verwendet werden soll

- der Begriff Val
- die Angabe 0,2 Val  $\text{H}_2\text{SO}_4$

**Molare Masse von Äquivalenten**

$$M\left(\frac{1}{z^*}\text{X}\right) = \frac{m(\text{X})}{n\left(\frac{1}{z^*}\text{X}\right)} = \frac{M(\text{X})}{z^*} \quad \text{Übliche Einheit: g/mol}$$

Beispiel:

$$M\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 49 \text{ g/mol}$$

Nicht mehr verwendet werden sollen

- der Begriff Äquivalentmasse
- der Begriff Grammäquivalent

Für die **Äquivalentkonzentration** (Stoffmengenkonzentration von Äquivalenten) gilt

$$c\left(\frac{1}{z^*}\text{X}\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z^*}\text{X}\right)}{V} = z^* c(\text{X}) \quad \text{Übliche Einheit: mol/l}$$

Beispiel:

Eine  $\text{KMnO}_4$ -Lösung der Konzentration  $c(\text{KMnO}_4) = 0,04 \text{ mol/l}$  hat die Äquivalentkonzentration  $c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0,2 \text{ mol/l}$ .

Nicht mehr verwendet werden sollen

- der Begriff Normalität (für Äquivalentkonzentration)
- die Bezeichnung 0,2 normale  $\text{KMnO}_4$ -Lösung
- die Angabe 0,2 Val  $\text{KMnO}_4/\text{l}$
- die Schreibweise 0,2 N  $\text{KMnO}_4$ -Lösung

## 3.2 Ideale Gase

Da an vielen chemischen Reaktionen Gase teilnehmen, ist die Beschreibung des Gaszustandes wichtig. Im Gaszustand sind die Moleküle oder Atome, aus denen das Gas besteht, in regelloser Bewegung. **Ein Gas verhält sich ideal, wenn zwischen den Gasteilchen keine Anziehungskräfte wirksam sind und wenn das Volumen der Gasteilchen vernachlässigbar klein ist gegen das Volumen des Gasraums.** Für diesen Grenzfall gilt das **ideale Gasgesetz**

$$pV = nRT$$

Es bedeuten:  $p$  Druck des Gases,  $V$  Gasvolumen,  $n$  Stoffmenge,  $T$  thermodynamische Temperatur. Zwischen der thermodynamischen Temperatur  $T$  in Kelvin und der Celsius-Temperatur  $t$  in  $^\circ\text{C}$  besteht der Zusammenhang

$$T/\text{K} = t/^\circ\text{C} + 273,15$$

Dem absoluten Nullpunkt mit der Temperatur  $T = 0 \text{ K}$  entspricht also die Temperatur  $t = -273,15 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die tiefste in der Natur vorkommende Temperatur beträgt etwa  $3 \text{ K}$ , im Labor wurde mit  $10^{-9} \text{ K}$  der absolute Nullpunkt fast erreicht.

Die SI-Einheit des Drucks ist das Pascal (Pa). Auch die Einheit Bar (bar) darf verwendet werden.

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ Nm}^{-2}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

In der Chemie sind eine Reihe von Größen auf einen **Standarddruck** bezogen. Die bislang gebräuchlichste Druckeinheit war die Atmosphäre (atm). Als Standarddruck wurde deshalb  $1 \text{ atm}$  gewählt.

$$1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$$

Im SI beträgt der Standarddruck  $1,013 \text{ bar}$ .  $R$  nennt man **universelle Gaskonstante**. Sie hat den Wert

$$R = 0,083143 \text{ bar l K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Für konstante Temperaturen geht das ideale Gasgesetz in das Boyle-Mariott'sche Gesetz über (Abb. 3.1).

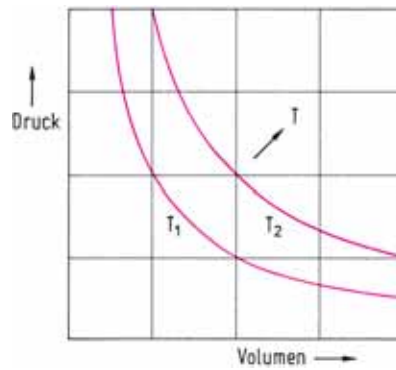


Abbildung 3.1 Boyle-Mariott'sches Gesetz. Bei konstanter Temperatur gilt für ideale Gase  $pV = \text{const}$ .

$$pV = \text{const}$$

Nach Gay-Lussac gilt für konstante Drücke

$$V = \text{const } T$$

und für konstante Volumina (Abb. 3.2)

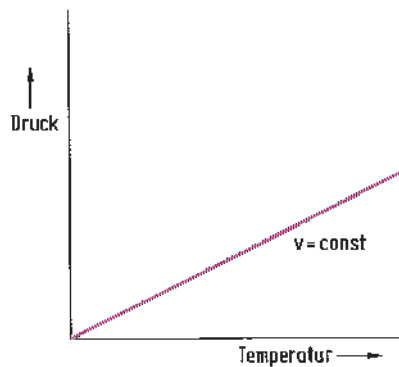


Abbildung 3.2 Gay-Lussac'sches Gesetz. Bei konstantem Volumen gilt für ideale Gase  $p = \text{const} \cdot T$ .

$$p = \text{const } T$$

Für ein Mol eines idealen Gases ( $n = 1$ ) gilt

$$V = \frac{RT}{p}$$

Bei allen idealen Gasen nimmt daher bei  $1,013 \text{ bar} = 1 \text{ atm}$  und  $0^\circ\text{C}$  ein Mol ein Volumen von  $22,414 \text{ l}$  ein. Dieses Volumen wird **molares Normvolumen** (früher Molvolumen) *des idealen Gases*  $V_0$  genannt. Es enthält  $N_A$  Teilchen, da ja ein Mol jeder Substanz  $N_A$  Teilchen enthält (vgl. Abschn. 3.1).

Schon 1811 hatte Avogadro auf empirischem Wege das **Avogadro-Gesetz** gefunden: Gleiche Volumina idealer Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viele Teilchen.

Je kleiner der Druck eines Gases und je höher seine Temperatur ist, umso besser sind die Voraussetzungen für ein ideales Verhalten erfüllt. Bei Drücken  $p \leq 1 \text{ bar}$  und Temperaturen  $T \geq 273 \text{ K}$  gehorchen beispielsweise Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, Methan, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonooxid und die Edelgase dem idealen Gasgesetz.

In einer Mischung aus idealen Gasen übt jede einzelne Komponente einen Druck aus, der als **Partialdruck** bezeichnet wird. Der Partialdruck einer Komponente eines Gasgemisches entspricht dem Druck, den diese Komponente ausüben würde, wenn sie sich allein in dem betrachteten Gasraum befände. Der Gesamtdruck des Gasgemisches  $p_{\text{gesamt}}$  ist gleich der Summe der Partialdrücke der einzelnen Komponenten (Abb. 3.3).

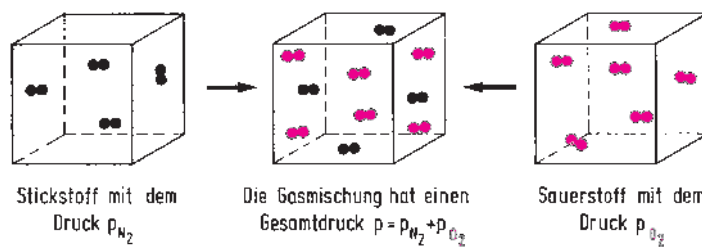


Abbildung 3.3 Stickstoff und Sauerstoff werden bei konstanter Temperatur und unter Konstanthaltung der Volumina der Gase vermischt. In der Gasmischung übt jede Komponente denselben Druck aus wie vor der Vermischung. Den Druck einer Komponente in der Gasmischung nennt man Partialdruck. Der Gesamtdruck des Gasgemisches ist daher gleich der Summe der Partialdrücke von Stickstoff und Sauerstoff.

$$p_{\text{gesamt}} = p_A + p_B + p_C + \dots$$

wobei  $p_A$ ,  $p_B$ ,  $p_C$  die Partialdrücke der Komponenten A, B, C bedeuten.

Beispiel:

Ein Liter Sauerstoff mit einem Druck von  $0,2 \text{ bar}$  und ein Liter Stickstoff mit einem Druck von  $0,8 \text{ bar}$  werden bei der konstanten Temperatur von  $300 \text{ K}$  in einem Gefäß von einem Liter vermischt. Die Partialdrücke betragen:  $p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$ ,  $p_{\text{N}_2} = 0,8 \text{ bar}$ . Das Gasgemisch hat einen Gesamtdruck von  $1 \text{ bar}$ .

Für eine Mischung aus idealen Gasen mit den Komponenten A und B gilt das ideale Gasgesetz sowohl für die einzelnen Komponenten als auch für die Gasmischung.

$$\begin{aligned}
 p_A V &= n_A RT \\
 p_B V &= n_B RT \\
 \underbrace{(p_A + p_B)}_p V &= \underbrace{(n_A + n_B)}_n RT
 \end{aligned}$$

$n_A$  und  $n_B$  sind die Stoffmengen von A und B,  $p_A$  und  $p_B$  die Partialdrücke,  $p$  ist der Gesamtdruck,  $n$  die Gesamtstoffmenge.

Aus  $p_A = n_A \frac{RT}{V}$

und  $p = (n_A + n_B) \frac{RT}{V}$

folgt  $p_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} p$

und entsprechend

$$p_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} p$$

Der Quotient  $x(A) = \frac{n_A}{n_A + n_B}$  heißt Stoffmengenanteil (Molenbruch) von A. Er ist das Verhältnis der Stoffmenge des Gases A zur Gesamtstoffmenge des Gasgemisches. **Der Partialdruck einer Komponente des Gasgemisches ist gleich dem Produkt aus Stoffmengenanteil und Gesamtdruck.**

Aus dem Gasgesetz folgt das **Chemische Volumengesetz** von Gay-Lussac (1808): Die Volumina gasförmiger Stoffe, die miteinander zu chemischen Verbindungen reagieren, stehen im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen zueinander. So verbinden sich z. B. zwei Volumenteile Wasserstoff mit einem Volumenteil Sauerstoff. Das ist natürlich eine Konsequenz der Tatsache, dass alle idealen Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck in gleichen Volumina gleich viele Teilchen enthalten. Der Umsatz führt zu zwei Volumenteilen  $\text{H}_2\text{O}$ -Gas. Daraus schloss Avogadro, dass Sauerstoff und Wasserstoff im Gaszustand nicht aus Atomen, sondern aus den Molekülen  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  bestehen. Wären im Gaszustand H-Atome und O-Atome vorhanden, dann könnte sich nur ein Volumenteil  $\text{H}_2\text{O}$  bilden (Abb. 3.4).

**Die makroskopischen Gaseigenschaften Druck und Temperatur können auf die mechanischen Eigenschaften der einzelnen Gasteilchen zurückgeführt werden.** Dies geschieht in der **kinetischen Gastheorie**. Die Gasteilchen befinden sich in dauernder schneller Bewegung. Sowohl zwischen den einzelnen Teilchen als auch zwischen den Teilchen und der Gefäßwand des Gases kommt es zu elastischen Zusammenstößen. In gasförmigem Wasserstoff unter Normalbedingungen erfährt z. B. ein  $\text{H}_2$ -Molekül durchschnittlich  $10^{10}$  Zusammenstöße pro Sekunde. Die durchschnittliche Entfernung, die ein Molekül zwischen zwei Zusammenstößen zurücklegt, wird mittlere freie Weglänge genannt, sie beträgt für Wasserstoff etwa  $10^{-5}$  cm.



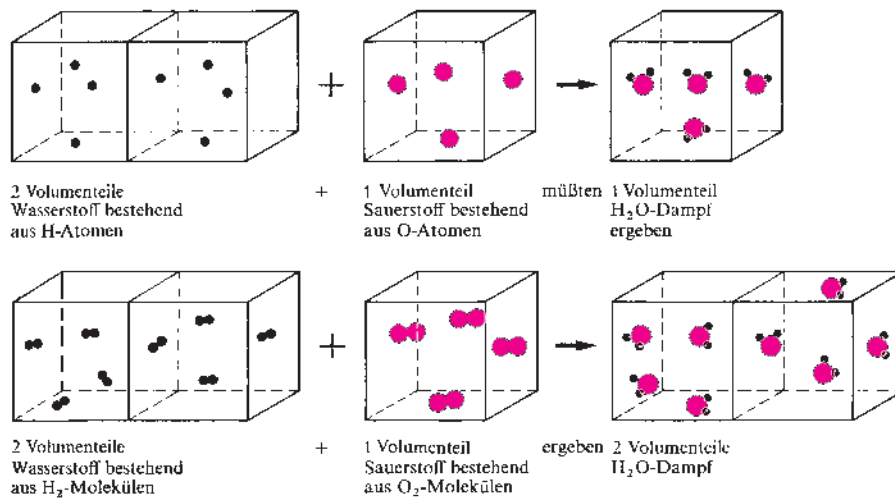


Abbildung 3.4 Gleiche Volumina idealer Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur dieselbe Anzahl Teilchen. Ein Volumenteil Sauerstoff reagiert mit zwei Volumenteilen Wasserstoff zu zwei Volumenteilen Wasserdampf. Wasserstoff und Sauerstoff müssen daher aus zweiatomigen Molekülen bestehen.

Der Druck des Gases entsteht durch den Aufprall der Gasmoleküle auf die Gefäßwand. Je größer die Anzahl der Moleküle pro Volumen ist und je höher die durchschnittlichen Molekülgeschwindigkeiten sind, umso größer ist der Druck eines Gases. Die genaue Beziehung ist

$$p = \frac{2N}{3V} \frac{mv^2}{2}$$

Es bedeuten:  $N$  Anzahl der Teilchen,  $m$  Masse der Teilchen,  $v^2$  Mittelwert aus den verschiedenen Geschwindigkeitsquadraten (nicht identisch mit dem Quadrat der mittleren Geschwindigkeit),  $\frac{mv^2}{2}$  mittlere kinetische Energie der Teilchen. Aus dem Gasgesetz folgt für 1 mol

$$\frac{3}{2}RT = N_A \frac{mv^2}{2}$$

Die Temperatur eines Gases ist ein Maß für die mittlere kinetische Energie der Moleküle. Je höher die Temperatur eines Gases ist, umso größer ist demnach die mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen. Da die Moleküle aller idealen Gase bei gegebener Temperatur die gleiche mittlere kinetische Energie besitzen, haben leichte Gasteilchen eine höhere mittlere Geschwindigkeit als schwere Gasteilchen. Die mittlere Geschwindigkeit beträgt bei  $20^\circ\text{C}$  z. B. für  $\text{H}_2$   $1760 \text{ m s}^{-1}$ , für  $\text{O}_2$   $440 \text{ m s}^{-1}$ . Die Geschwindigkeiten der Gasmoleküle sind über einen weiten Bereich verteilt. Die Gas-

teilchen haben eine von der Temperatur abhängige charakteristische Geschwindigkeitsverteilung. Die Abb. 3.5 enthält dafür Beispiele.

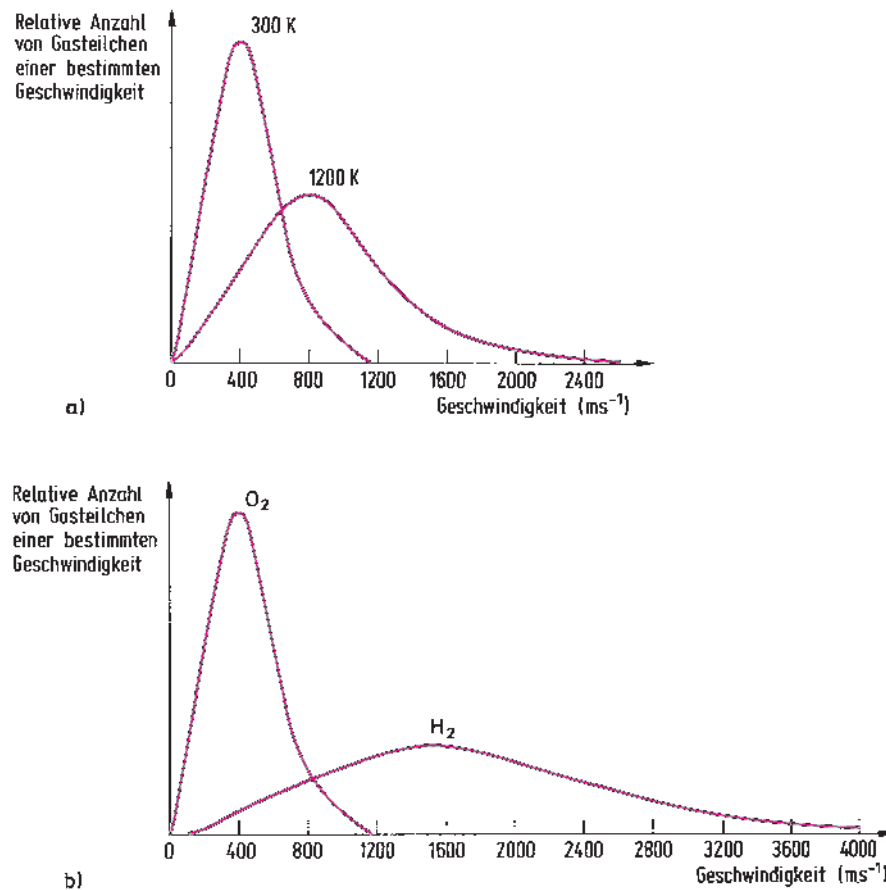


Abbildung 3.5 a) Geschwindigkeitsverteilung von Sauerstoffmolekülen bei zwei Temperaturen. Mit wachsender Temperatur erhöht sich die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle. Gleichzeitig wird die Geschwindigkeitsverteilung diffuser: der Geschwindigkeitsbereich verbreitert sich, die Anzahl von Molekülen mit Geschwindigkeiten im Bereich der mittleren Geschwindigkeit wird kleiner.

b) Geschwindigkeitsverteilung von Sauerstoffmolekülen und Wasserstoffmolekülen bei 300 K. Die mittlere Geschwindigkeit der leichteren Moleküle ist größer, die Geschwindigkeitsverteilung diffuser.

### 3.3 Zustandsdiagramme

Elemente und Verbindungen können in den drei Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig auftreten. Zum Beispiel kommt die Verbindung  $\text{H}_2\text{O}$  als festes Eis, als

flüssiges Wasser und als Wasserdampf vor. In welchem Aggregatzustand ein Stoff auftritt, hängt vom Druck und von der Temperatur ab. **Der Zusammenhang zwischen Aggregatzustand, Druck und Temperatur eines Stoffes lässt sich anschaulich in einem Zustandsdiagramm darstellen.** Als Beispiel soll das Zustandsdiagramm von Wasser (Abb. 3.6) besprochen werden.

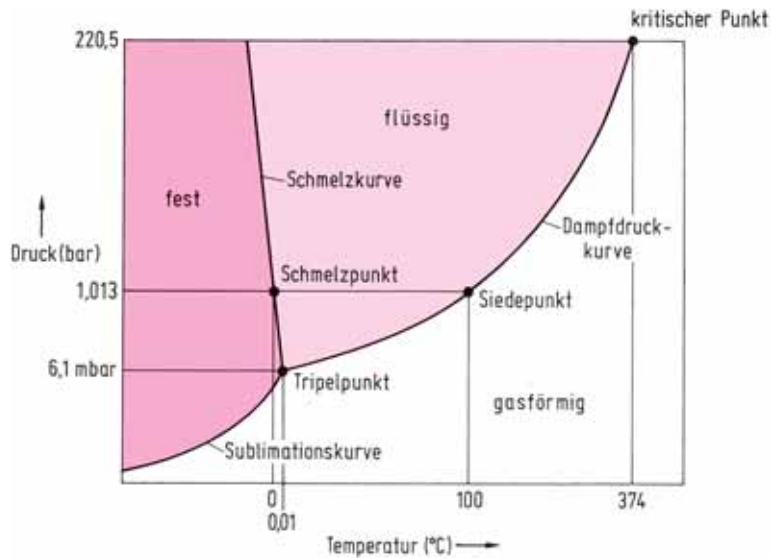


Abbildung 3.6 Zustandsdiagramm von Wasser (nicht maßstabsgerecht).

Aus der Oberfläche einer Flüssigkeit treten Moleküle dieser Flüssigkeit in den Gasraum über. Diesen Vorgang nennt man Verdampfung (vgl. Abb. 3.7a). Befindet

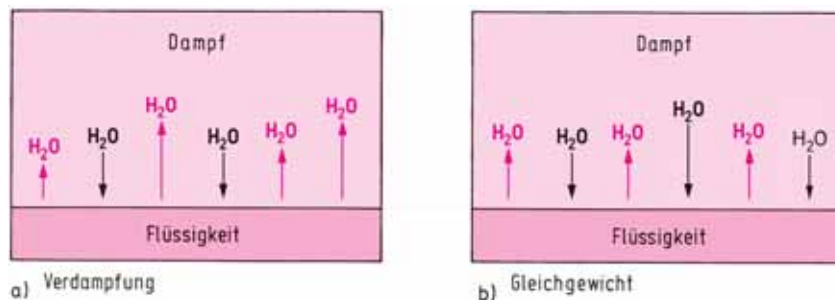


Abbildung 3.7 a) Es verdampfen mehr  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle als kondensieren. Der Dampfdruck ist kleiner als der Sättigungsdampfdruck. Ein verdampfendes  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül ist durch  $\text{H}_2\text{O}$ , ein kondensierendes durch  $\text{H}_2\text{O}$  symbolisiert.

b) Die Anzahl verdampfender und kondensierender  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle ist gleich. Es herrscht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen flüssiger Phase und Gasphase. Der im Gleichgewichtszustand vorhandene Dampfdruck heißt Sättigungsdampfdruck.

sich die Flüssigkeit in einem abgeschlossenen Gefäß, dann üben die verdampften Teilchen im Gasraum einen Druck aus, den man **Dampfdruck** nennt. Natürlich kehren aus der Gasphase auch Moleküle wieder in die Flüssigkeit zurück (Kondensation). Solange die Anzahl der die Flüssigkeitsoberfläche verlassenden Teilchen größer als die der zurückkehrenden ist, findet noch Verdampfung statt. Sobald aber die Anzahl der kondensierenden Moleküle und die Anzahl der verdampfenden Moleküle gleich geworden sind, befinden sich Flüssigkeit und Gasphase im dynamischen Gleichgewicht (Abb. 3.7b). Der im Gleichgewichtszustand auftretende Dampfdruck heißt **Sättigungsdampfdruck**. Er hängt von der Temperatur ab und steigt mit wachsender Temperatur. Den Zusammenhang zwischen Temperatur und Sättigungsdampfdruck gibt die **Dampfdruckkurve** an (Abb. 3.6).

Für eine bestimmte Temperatur gibt es nur einen Druck, bei dem die flüssige Phase und die Gasphase nebeneinander beständig sind. Ist der Dampfdruck kleiner als der Sättigungsdampfdruck, liegt kein Gleichgewicht vor, die Flüssigkeit verdampft. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn sich die Flüssigkeit in einem offenen Gefäß befindet. In einem offenen Gefäß verdampft eine Flüssigkeit vollständig. Erhitzt man eine Flüssigkeit an der Luft, und der Dampfdruck erreicht die Größe des Luftdrucks, beginnt die Flüssigkeit zu sieden. Die Temperatur, bei der der Dampfdruck einer Flüssigkeit gleich 1,013 bar = 1 atm beträgt, ist der **Siedepunkt** der Flüssigkeit. Für den Siedepunkt von Wasser ist die Temperatur von 100 °C festgelegt worden. Wird der Luftdruck verringert, sinkt die Siedetemperatur. In einem evakuierten Gefäß siedet Wasser schon bei Raumtemperatur.

Bei sehr hohen Dampfdrücken erreicht der Dampf die gleiche Dichte wie die Flüssigkeit (vgl. Abb. 3.8). Der Unterschied zwischen der Gasphase und der flüssigen Phase verschwindet, es existiert nur noch eine einheitliche Phase. Der Punkt, bei dem die einheitliche Phase entsteht und an dem die Dampfdruckkurve endet

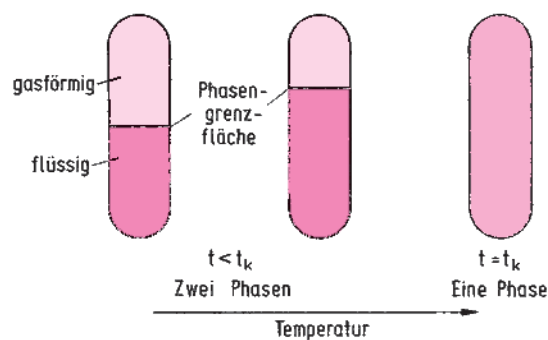


Abbildung 3.8 Kritischer Zustand. Eine Flüssigkeit wird in einem abgeschlossenen Gefäß erhitzt. Unterhalb der kritischen Temperatur  $t_k$  existieren die flüssige und die gasförmige Phase nebeneinander. Die flüssige Phase hat eine größere Dichte als die Gasphase. Wird die kritische Temperatur erreicht, verschwindet die Phasengrenzfläche. Es entsteht eine einheitliche Phase mit einer einheitlichen Dichte. Der bei der kritischen Temperatur auftretende Druck heißt kritischer Druck.

(vgl. Abb. 3.6), heißt **kritischer Punkt**. Der zum kritischen Punkt gehörige Druck heißt kritischer Druck  $p_k$ , die zugehörige Temperatur kritische Temperatur  $t_k$ . **Oberhalb der kritischen Temperatur können daher Gase auch bei beliebig hohen Drücken nicht verflüssigt werden.** In der Tabelle 3.1 sind für einige Stoffe die kritischen Daten angegeben.

Tabelle 3.1 Kritische Daten einiger Substanzen

Substanz	Kritischer Druck $p_k$ in bar	Kritische Temperatur $t_k$ in °C
H <sub>2</sub> O	220,5	+374
CO <sub>2</sub>	73,7	+ 31
N <sub>2</sub>	33,9	-147
H <sub>2</sub>	13,0	-240
O <sub>2</sub>	50,3	-119

Feste Phasen haben ebenfalls einen, allerdings geringeren Dampfdruck. Die Verdampfung einer festen Phase nennt man Sublimation. Den Gleichgewichtsdampfdruck für verschiedene Temperaturen gibt die **Sublimationskurve** an. Sie verläuft steiler als die Dampfdruckkurve.

Das Zustandsdiagramm von CO<sub>2</sub> z. B. (Abb. 3.9) zeigt, dass bei 1 bar festes CO<sub>2</sub> (Trockeneis) nicht verflüssigt werden kann. Der Übergang in die Gasphase erfolgt ohne Schmelzen durch Sublimation. Eine flüssige CO<sub>2</sub>-Phase kann erst oberhalb 5,2 bar auftreten. Auch bei festem H<sub>2</sub>O, z. B. Schnee, kann man beobachten, dass er bei tieferen Temperaturen ohne zu schmelzen durch Sublimation verschwindet.

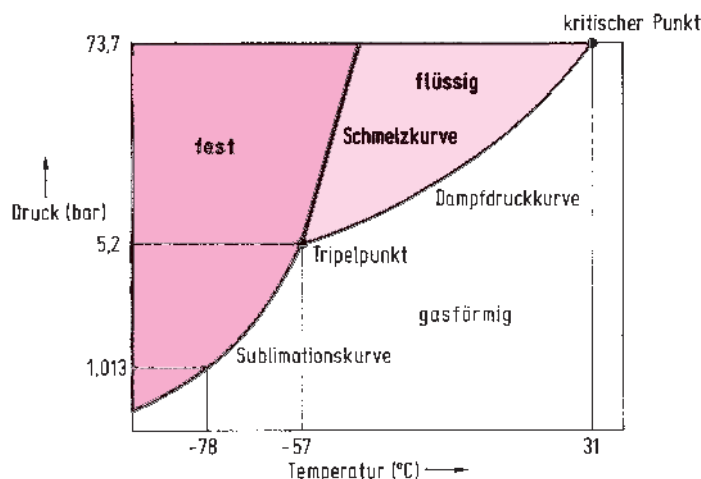


Abbildung 3.9 Zustandsdiagramm von Kohlenstoffdioxid (nicht maßstabsgerecht).

Die Gleichgewichtskurve zwischen fester und flüssiger Phase wird **Schmelzkurve** genannt. Die Temperatur, bei der die feste Phase unter einem Druck von 1,013 bar schmilzt, wird als **Schmelzpunkt** bezeichnet. Für den Schmelzpunkt von Eis ist die Temperatur  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  festgelegt worden. Der Schmelzpunkt ist mit dem Gefrierpunkt identisch. Die Schmelztemperatur von Eis sinkt mit steigendem Druck. Dies wird nur bei wenigen Substanzen wie Antimon, Bismut und Wasser beobachtet und ist eine Folge der Tatsache, dass sich die flüssige Phase beim Gefrieren ausdehnt (vgl. Abb. 3.6 und Abb. 3.9). Eis kann daher durch Druck verflüssigt werden. Beim Schlittschuhlaufen z. B. wird das Eis durch Druck gleitfähig.

Der Punkt, in dem sich Dampfdruckkurve, Sublimationskurve und Schmelzkurve treffen, heißt **Tripelpunkt**. Am Tripelpunkt sind alle drei Phasen nebeneinander beständig. Für  $\text{H}_2\text{O}$  liegt der Tripelpunkt bei 6,10 mbar und  $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ , für  $\text{CO}_2$  bei 5,2 bar und  $-57\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Zum Verdampfen, Schmelzen und Sublimieren muss Energie zugeführt werden. Die dafür notwendigen Energiebeträge bezeichnet man als **Verdampfungswärme**, **Schmelzwärme** und **Sublimationswärme**.

Energieumsätze von Vorgängen, die bei konstantem Druck ablaufen, heißen Enthalpieänderungen. Zugeführte Energien erhalten definitionsgemäß ein positives Vorzeichen (vgl. Abschn. 3.4). Für 1 mol  $\text{H}_2\text{O}$  beträgt die Schmelzenthalpie  $+6,0\text{ kJ}$ , die Verdampfungsenthalpie  $+40,7\text{ kJ}$ .

Den Übergang von der Gasphase in die flüssige Phase nennt man Kondensation, den Übergang von der flüssigen Phase in die feste Phase Kristallisation oder Erstarrung. Dabei wird Energie frei. Frei werdende Energien erhalten ein negatives Vorzeichen. Für 1 mol Wasser beträgt die Kondensationsenthalpie  $-40,7\text{ kJ}$  und die Kristallisationsenthalpie  $-6,0\text{ kJ}$ .

Die Änderung des Energieinhalts von  $\text{H}_2\text{O}$  in Abhängigkeit von der Temperatur ist in der Abb. 3.10 dargestellt.

### Phasengesetz

Es lautet: **Anzahl der Phasen  $P$  + Anzahl der Freiheitsgrade  $F$  = Anzahl der Komponenten  $K$  + 2**

$$P + F = K + 2$$

Beispiel Wasser:

Es gibt nur eine stoffliche Komponente:  $K = 1$ . Das Phasengesetz heißt dann  $P + F = 3$ .

Freiheitsgrade sind veränderliche Bestimmungsgrößen, also Druck, Temperatur, Konzentration. Wir können drei Fälle unterscheiden (vgl. Abb. 3.6).

$P = 3$ ,  $F = 0$ . Die drei Phasen Wasserdampf, flüssiges Wasser, Eis können nur bei einer einzigen Temperatur und einem einzigen Druck nebeneinander existieren (Tripelpunkt). Es existieren keine Freiheitsgrade.

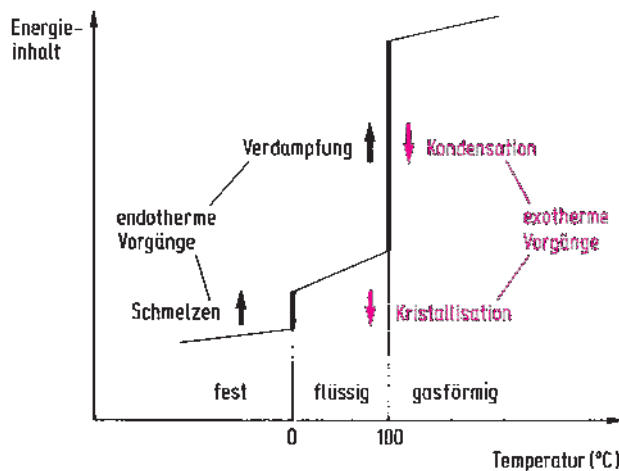


Abbildung 3.10 Änderung des Energieinhalts von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei den Phasenübergängen ändert sich der Energieinhalt sprunghaft. Schmelzen und Verdampfung sind endotherme Vorgänge, es muss Energie zugeführt werden. Kondensation und Kristallisation (Gefrieren) sind exotherme Vorgänge, bei denen Energie frei wird.

$P = 2, F = 1$ . Nur eine Größe, Druck oder Temperatur ist frei wählbar, wenn sich zwei Phasen im Gleichgewicht befinden (Dampfdruckkurve, Schmelzkurve, Sublimationskurve).

$P = 1, F = 2$ . Innerhalb des Existenzbereichs einer Phase können sowohl Druck als auch Temperatur variiert werden.

Beispiel Lösungen:

Die Lösung soll aus zwei Komponenten bestehen:  $K = 2$ . Das Phasengesetz lautet  $P + F = 4$ .

$P = 2, F = 2$ . Wir betrachten das Gleichgewicht Flüssigkeit-Dampf. Bei einer bestimmten Temperatur ist jetzt der Dampfdruck erst bei Wahl der Konzentration festgelegt (vgl. Abb. 3.11). Lösungen haben gegenüber dem reinen Lösungsmittel veränderte Dampfdrücke, die von der Konzentration abhängen.

Ist die Lösung gesättigt, also ein fester Bodenkörper vorhanden, erhält man

$P = 3, F = 1$ . Bei einer gewählten Temperatur ist also Sättigungskonzentration und Dampfdruck festgelegt.

### Dampfdruckerniedrigung von Lösungen, Gesetz von Raoult

Wenn man durch Auflösen nichtflüchtiger Stoffe in einem Lösungsmittel eine Lösung herstellt, so ist der Dampfdruck der Lösung kleiner als der des Lösungsmittels. Die Dampfdruckerniedrigung wächst mit zunehmender Konzentration der Lösung. **Als Folge der Dampfdruckerniedrigung treten bei einer Lösung eine Gefrierpunktniedrigung und eine Siedepunktserhöhung auf.** Dieser Effekt lässt sich mit Hilfe der Abb. 3.11 verstehen.

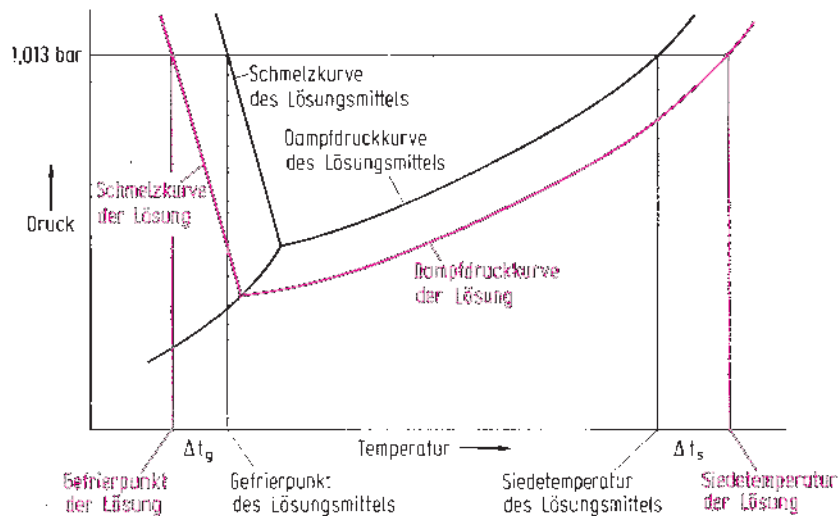


Abbildung 3.11 Bei einer Lösung ist der Sättigungsdampfdruck des Lösungsmittels niedriger als bei einem reinen Lösungsmittel. Dies hat eine Siedepunktserhöhung  $\Delta t_s$  und eine Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta t_g$  der Lösung zur Folge.

Verglichen mit dem reinen Lösungsmittel, wird wegen der Dampfdruckerniedrigung bei einer Lösung der Dampfdruck von 1,013 bar erst bei einer höheren Temperatur erreicht. Dies bedeutet eine Erhöhung des Siedepunktes. Die Dampfdruckkurve einer Lösung schneidet die Sublimationskurve bei einer tieferen Temperatur als die Dampfdruckkurve des Lösungsmittels. Dies bedeutet, dass der Gefrierpunkt (= Schmelzpunkt) erniedrigt wird. Die Verschiebung des Gefrierpunktes bzw. des Siedepunktes ist proportional der Molalität  $b$ , also proportional der Anzahl gelöster Teilchen:

$$\begin{aligned} \text{Gefrierpunktserniedrigung} & \quad \Delta t_g = E_g b \\ \text{Siedepunktserhöhung} & \quad \Delta t_s = E_s b \end{aligned}$$

Für  $b = 1$  ist  $\Delta t_g = E_g$ , die molale Gefrierpunktserniedrigung, und  $\Delta t_s = E_s$ , die molale Siedepunktserhöhung. Wenn 1 mol Substanz in 1000 g Wasser gelöst ist ( $b = 1 \text{ mol/kg}$ ), dann beträgt die Siedepunktserhöhung  $0,51 \text{ }^\circ\text{C}$ , die Gefrierpunktserniedrigung  $1,86 \text{ }^\circ\text{C}$ , unabhängig davon, welche Substanz gelöst ist.  $E_s$  und  $E_g$  sind Stoffkonstanten, die für jedes Lösungsmittel einen charakteristischen Wert aufweisen.

Beispiele:

	$E_s$ in $\text{K kg mol}^{-1}$	$E_g$ in $\text{K kg mol}^{-1}$
Wasser	0,51	-1,86
Ethanol	1,21	-1,99
Essigsäure	3,07	-3,90
Ammoniak	0,34	-1,32



Beim Lösen von Salzen ist die Dissoziation zu beachten. Im Falle einer NaCl-Lösung entstehen durch Dissoziation zwei Teilchen. Für die Gefrierpunktserniedrigung erhält man dadurch

$$\Delta t_g = 2 E_g b_{\text{NaCl}}$$

Aufgrund der Gefrierpunktserniedrigung, die durch Lösen von Salzen in Wasser auftritt, kann man aus Eis und Salz Kältemischungen herstellen. Die Verhinderung der Eisbildung auf den Straßen durch Streuen von Salz beruht ebenfalls auf der Gefrierpunktserniedrigung von Salzlösungen gegenüber reinem Wasser.

Die Gefrierpunktserniedrigung und die Siedepunktserhöhung sind nur dann unabhängig vom gelösten Stoff, wenn sich die Lösung ideal verhält. In idealen Lösungen mit den Komponenten A und B sind die Wechselwirkungen A–B nahezu gleich groß wie die Wechselwirkungen A–A und B–B in den reinen Komponenten. Für ideale Lösungen gilt das Gesetz von Raoult

$$p_A = x_A p_A^\circ$$

Der Partialdampfdruck  $p_A$  der Komponente A ist bei gegebener Temperatur gleich dem Produkt aus dem Stoffmengenanteil  $x_A$  von A und dem Dampfdruck  $p_A^\circ$  der reinen Komponente A.

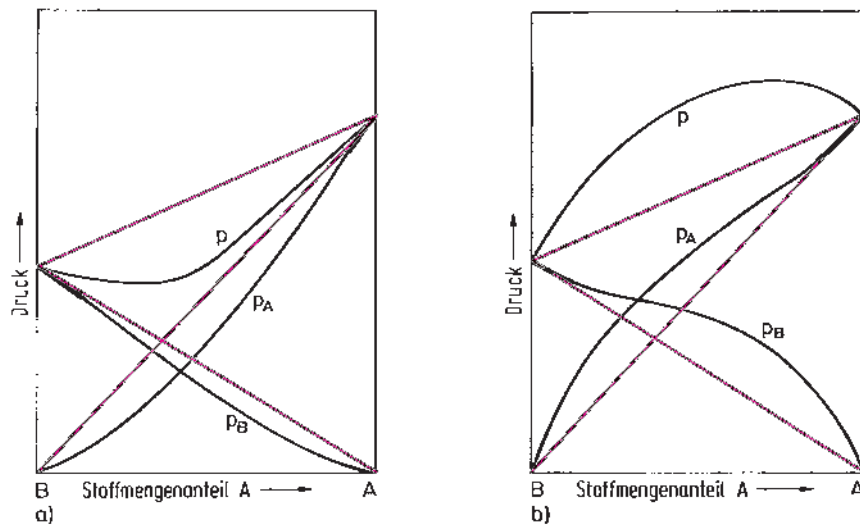


Abbildung 3.12 Dampfdruckkurven von Lösungen.

Die rot gezeichneten Kurven gelten für ideale Lösungen, die dem Gesetz von Raoult gehorchen. Dicke schwarze Linien bedeuten näherungsweise Gültigkeit des Raoult-Gesetzes.

a) Negative Abweichungen vom Raoult-Gesetz. Die Wechselwirkungen A–B sind größer als die der reinen Komponenten A–A und B–B. Die Lösungsenthalpien sind negativ (exothermer Vorgang).

b) Positive Abweichung vom Raoult-Gesetz. Die Wechselwirkungen A–B sind kleiner als die von A–A und B–B. Die Lösungsenthalpien sind daher positiv (endothermer Vorgang).

Entsprechend gilt für B

$$p_B = x_B p_B^\circ$$

und für den Gesamtdampfdruck (Abb. 3.12)

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^\circ + x_B p_B^\circ$$

Ist in der Lösung ein nichtflüchtiger Stoff B gelöst, der einen sehr kleinen Dampfdruck besitzt, so ist der Gesamtdampfdruck annähernd gleich dem Partialdruck  $p_A$  und für die Dampfdruckerniedrigung gilt

$$\Delta p = p_A^\circ - p_A = p_A^\circ - x_A p_A^\circ = (1 - x_A) p_A^\circ$$

und da  $x_A + x_B = 1$

folgt  $\Delta p = x_B p_A^\circ$

**Die Dampfdruckerniedrigung ist proportional dem Stoffmengenanteil der gelösten Substanz.**

Sind die Wechselwirkungen A–B von denen der reinen Komponenten A–A und B–B verschieden (Abb. 3.12), ist das Raoult-Gesetz nur auf verdünnte Lösungen anwendbar, für die noch annähernd ideales Verhalten gilt. Für

$$n_B \ll n_A$$

folgt  $x_B \approx \frac{n_B}{n_A}$

Berücksichtigt man die Beziehung für die molare Masse von A (vgl. Abschn. 3.1)

$$M_A = \frac{m_A}{n_A}$$

erhält man

$$x_B \approx \frac{n_B}{m_A} M_A = b_B M_A$$

Für verdünnte Lösungen besteht Proportionalität zwischen Stoffmengenanteil und Molalität. Dampfdruckerniedrigung, Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunkterhöhung sind also der Molalität des gelösten Stoffes proportional.

### 3.4 Reaktionsenthalpie, Standardbildungsenthalpie

Bei einer chemischen Reaktion findet eine Umverteilung von Atomen statt. Dabei erfolgt nicht nur eine stoffliche Veränderung, sondern damit verbunden ist gleichzeitig ein Energieumsatz. Mit den energetischen Effekten chemischer Reaktionen befasst sich die **Chemische Thermodynamik**.

Mit dem Begriff **System** wird ein Reaktionsraum definiert, der von seiner Umgebung durch physikalische oder nur gedachte Wände abgegrenzt ist und bei dem nur kontrollierte Einflüsse der Umgebung zugelassen sind (Abb. 3.13). Man unterscheidet:




Systemtyp	Beispiele
Abgeschlossen 	Verschlossene (ideale) Thermosflasche
Geschlossen 	<p>Isothermes System: Die Temperatur bleibt beim Energieaustausch konstant</p> <p>Adiabatisches System: Das System ist wärmeisoliert, es findet kein Wärmeaustausch statt.</p>
Offen 	Pflanzen, Tiere

Abbildung 3.13 Energie- und Materieaustausch eines Systems mit der Umgebung.

Isolierte oder abgeschlossene Systeme. Es findet weder ein Stoffaustausch noch ein Energieaustausch mit der Umgebung statt.

Geschlossene Systeme. Es wird zwar Energie, aber keine Materie mit der Umgebung ausgetauscht.

Offene Systeme. Sowohl Energie- als auch Stoffaustausch ist möglich.

Der jeweilige Zustand eines Systems kann mit **Zustandsgrößen** beschrieben werden.

Zustandsgrößen sind z. B. Druck, Temperatur, Volumen, Konzentration. Sie hängen nicht davon ab, auf welchem Wege der Zustand erreicht wurde.

Beispiel:

Für 1 mol eines idealen Gases gilt die Zustandsgleichung  $pV = RT$ . Der Zustand des Systems ist durch zwei Zustandsgrößen eindeutig bestimmt.

Eine wichtige Zustandsgröße ist der „Energieinhalt“ eines Systems, seine **innere Energie**  $U$ . Die innere Energie ändert sich, wenn vom System Wärme  $Q$  aus der Umgebung aufgenommen bzw. an die Umgebung abgegeben wird oder wenn vom System bzw. am System Arbeit  $W$  geleistet wird.

1. Hauptsatz der Thermodynamik: Die von einem geschlossenen System mit der Umgebung ausgetauschte Summe von Arbeit und Wärme ist gleich der Änderung der inneren Energie des Systems.

$$\Delta U = Q + W \quad (3.1)$$

$\Delta U$  bedeutet  $U_{\text{Endzustand}} - U_{\text{Anfangszustand}}$ . Werden Wärme und Arbeit vom System abgegeben, so ist  $Q$  und  $W$  negativ und die innere Energie  $U$  nimmt ab; werden sie dem System zugeführt, ist  $Q$  und  $W$  positiv und  $U$  nimmt zu.

Für ein abgeschlossenes System gilt

$$\Delta U = 0 \quad \text{und} \quad U = \text{const.}$$

Energie kann nicht vernichtet werden oder neu entstehen (Energieerhaltungssatz).

Ändert sich das Volumen eines Systems, so wird die **Volumenarbeit**

$$W = -p\Delta V$$

geleistet (Ist  $\Delta V$  positiv, erfolgt Volumenzunahme, ist  $\Delta V$  negativ, Volumenabnahme) (Abb. 3.14). Volumenarbeit ist bei solchen chemischen Reaktionen von Bedeutung, bei denen der Druck konstant bleibt.

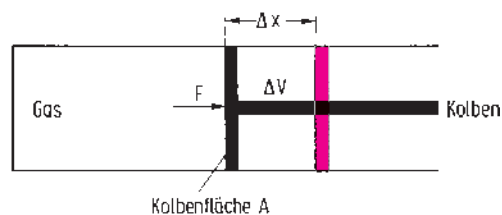


Abbildung 3.14 Volumenarbeit.

Das Gas in einem Zylinder dehnt sich aus. Dabei wird der Kolben um die Wegstrecke  $\Delta x$  bewegt. Dazu ist eine Kraft  $F$  erforderlich. Die geleistete (vom System verrichtete) Arbeit ist:

$$\begin{aligned} -W &= F\Delta x \\ -W &= \frac{F}{A}\Delta x \cdot A \\ W &= -p\Delta V \end{aligned}$$

Berücksichtigt man nur Volumenarbeit, so erhält man aus Gl. (3.1)

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q_V && \text{für } V = \text{const} \\ \Delta U &= Q_p - p\Delta V && \text{für } p = \text{const} \end{aligned}$$

Nimmt die innere Energie des Systems ab, so wird bei konstantem Volumen  $\Delta U$  nur in Form von Wärme abgegeben. Bei konstantem Druck des Systems kann nur noch ein Teil als Wärme abgegeben werden, der Rest muss für Volumenarbeit zur Verfügung stehen, um den Druck konstant zu halten.

Man definiert daher eine neue Zustandsgröße, die **Enthalpie  $H$**

$$H = U + pV$$

Für Enthalpieänderungen bei konstantem Druck erhält man

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V = Q_p$$

Die vom System bei konstantem Druck abgegebene Wärme ist nun gleich der Enthalpieabnahme  $\Delta H$  des Systems.

Es gibt chemische Reaktionen, bei denen Energie freigesetzt wird und andere, bei denen Energie verbraucht wird. **Die bei einer chemischen Reaktion pro Formelumsatz entwickelte oder verbrauchte Wärmemenge heißt Reaktionswärme.** Im SI werden die Reaktionswärmen normalerweise in kJ angegeben, die vorher übliche Einheit war die kcal

$$1 \text{ kcal} = 4,187 \text{ kJ}$$

**Die Reaktionswärme einer chemischen Reaktion, die bei konstantem Druck abläuft, bezeichnet man als Reaktionsenthalpie.** Das Symbol für die Reaktionsenthalpie ist  $\Delta H$ .

Bei den folgenden Beispielen läuft die chemische Reaktion in einem geschlossenen System ab. Bei der Reaktion soll im Reaktionsraum die Temperatur konstant (isothermes System) und der Druck konstant (isobares System) bleiben.

Unter einem Formelumsatz versteht man z. B. bei der Reaktion  $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$  den gesamten Umsatz von 3 mol Wasserstoff und 1 mol Stickstoff zu 2 mol Ammoniak. Dabei wird eine Reaktionswärme von 92,3 kJ entwickelt und an die Umgebung abgegeben. Der fortschreitende Umsatz kann mit der Umsatzvariablen  $\xi$  angegeben werden, sie hat die Einheit mol.  $\xi = 1$  entspricht *einem* Formelumsatz. Die Reaktionsenthalpie ist gleich der Enthalpieänderung pro Formelumsatz

$$\Delta H_{\text{Reaktion}} = \frac{\Delta H}{\xi} \quad \xi = 1 \text{ mol}$$

Die übliche Einheit der Reaktionsenthalpie ist kJ/mol.

Wird die Reaktionswärme an die Umgebung abgegeben, erhält der  $\Delta H$ -Wert definitionsgemäß ein negatives Vorzeichen. Die gesamte Reaktionsgleichung mit Stoff- und Energiebilanz lautet:



Bei der Bildung von 2 mol Stickstoffdioxid aus 1 mol Stickstoff und 1 mol Sauerstoff wird eine Reaktionswärme von 180,6 kJ verbraucht, also der Umgebung entzogen. Die aus der Umgebung aufgenommene Reaktionswärme erhält ein positives Vorzeichen. Die Reaktionsgleichung lautet:



**Reaktionen, bei denen  $\Delta H$  negativ ist, nennt man exotherm, Reaktionen, bei denen  $\Delta H$  positiv ist, endotherm** (Abb. 3.15).

Für eine bestimmte Reaktion bezieht sich die Größe der Reaktionsenthalpie natürlich immer auf die dazugehörige Gleichung, in der durch die stöchiometrischen Zahlen der jeweilige Formelumsatz angegeben wird.

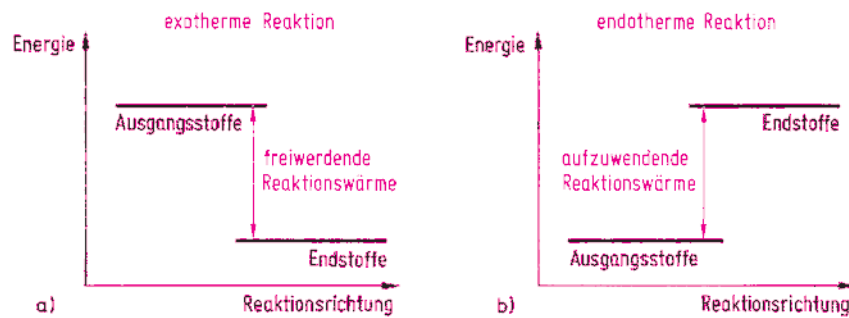


Abbildung 3.15 Schematische Energiediagramme.

a) Exotherme Reaktion. Der Energieinhalt der Endstoffe ist kleiner als der der Ausgangsstoffe, die Differenz wird als Reaktionswärme frei.  $\Delta H$  ist negativ.

b) Endotherme Reaktion. Der Energieinhalt der Endstoffe ist größer als der der Ausgangsstoffe. Diese Energiedifferenz muss während der Reaktion zugeführt werden.  $\Delta H$  ist positiv.

Beispiel:



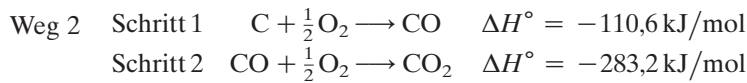
Die Größe der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  hängt von der Temperatur und dem Druck ab, bei denen die Reaktion abläuft. Man gibt daher die Reaktionsenthalpie für einen definierten Anfangs- und Endzustand der Reaktionsteilnehmer, den so genannten Standardzustand an. Als Standardzustände wählt man bei Gasen den idealen Zustand, bei festen und flüssigen Stoffen den Zustand der reinen Phase, jeweils bei 1,013 bar = 1 atm Druck. Für die Standardreaktionsenthalpie wird das Symbol  $\Delta H^\circ$  verwendet. Die jeweilige Reaktionstemperatur wird als Index angegeben.  $\Delta H_{293}^\circ$  bedeutet also die Standardreaktionsenthalpie bei 293 K. Im Allgemeinen gibt man  $\Delta H^\circ$  für die Standardtemperatur 25 °C an:  $\Delta H_{298}^\circ$ .  $\Delta H^\circ$ -Werte, bei denen zur Vereinfachung der Schreibweise die Temperaturangabe weggelassen ist, beziehen sich im Folgenden immer auf die Standardtemperatur 25 °C. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie kann mit Hilfe der Wärmekapazitäten berechnet werden (siehe Lehrbücher der physikalischen Chemie).

### Satz von Heß

Eine Verbindung kann auf verschiedenen Reaktionswegen entstehen. Betrachten wir als Beispiel die Bildung von Kohlenstoffdioxid (vgl. Abb. 3.16).  $\text{CO}_2$  kann direkt aus Kohlenstoff und Sauerstoff gebildet werden:



Ein anderer Reaktionsweg führt in zwei Reaktionsschritten über die Zwischenverbindung Kohlenstoffmonooxid zu  $\text{CO}_2$ .



Nach dem Satz von Heß hängt die Reaktionsenthalpie nicht davon ab, auf welchem Weg  $\text{CO}_2$  entsteht. Bei gleichem Anfangs- und Endzustand der Reaktion ist die Reaktionsenthalpie für jeden Reaktionsweg gleich groß und unabhängig davon, ob die Reaktion direkt oder in verschiedenen, getrennten Schritten durchgeführt wird. Für die Bildung von  $\text{CO}_2$  gilt danach

$$\Delta H_{\text{Weg1}}^\circ = \Delta H_{\text{Weg2}}^\circ$$

Der Satz von Heß lautet einfacher:  $\Delta H$  ist eine Zustandsgröße. Er ist ein Spezialfall des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik.

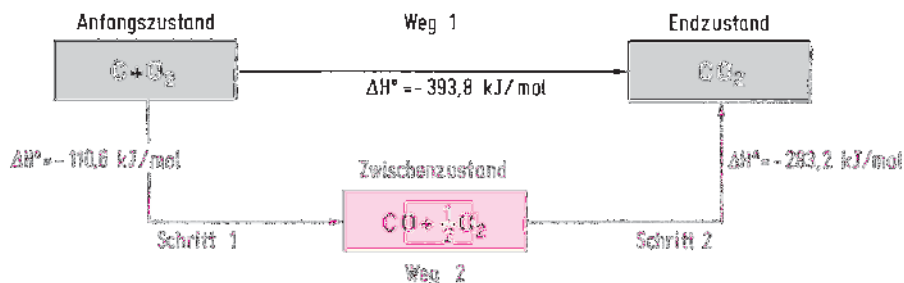


Abbildung 3.16 Nach dem Satz von Heß ist die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  eine Zustandsgröße, die nicht vom Reaktionsweg abhängig ist:  $\Delta H_{\text{Weg1}}^\circ = \Delta H_{\text{Weg2}}^\circ$ .

Aufgrund des Heß'schen Satzes können experimentell schwer bestimmbare Reaktionsenthalpien rechnerisch ermittelt werden. Die Reaktionsenthalpie der Reaktion  $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}$  ist experimentell schwierig zu bestimmen, kann aber aus den gut messbaren Reaktionsenthalpien der Oxidation von C und CO zu  $\text{CO}_2$  berechnet werden.

### Standardbildungsenthalpie

Da  $\Delta H$  eine Zustandsgröße ist, können wir die Reaktionsenthalpien von chemischen Reaktionen berechnen, wenn wir die Enthalpien der Endstoffe und Ausgangsstoffe kennen.

$$\Delta H = \Sigma H (\text{Endstoffe}) - \Sigma H (\text{Ausgangsstoffe})$$

Unglücklicherweise lassen sich aber nur Enthalpieänderungen messen, der Absolutwert der Enthalpie (Wärmeinhalt) eines Stoffes ist nicht messbar. Man muss daher eine Enthalpieskala mit Relativwerten der Enthalpien aufstellen. Für diese Enthalpieskala ist es notwendig, einen willkürlichen Nullpunkt festzulegen. Er ist folgendermaßen definiert: Die stabilste Form eines Elements bei 25 °C und einem Druck von

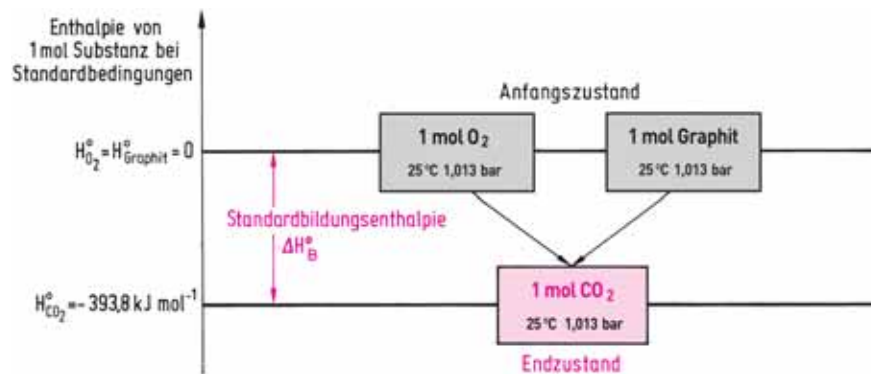


Abbildung 3.17 Die Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_B^{\circ}$  tritt auf, wenn 1 mol einer Verbindung im Standardzustand aus den Elementen bei Standardbedingungen entsteht. Bei Elementen mit mehreren Modifikationen ist  $\Delta H_B^{\circ}$  auf die bei 298 K und 1,013 bar thermodynamisch stabile Modifikation bezogen.

1,013 bar = 1 atm besitzt die Enthalpie null (vgl. Abb. 3.17). Die Enthalpie einer Verbindung erhält man nun aus der Reaktionswärme, die bei ihrer Bildung aus den Elementen auftritt. Die pro Mol der Verbindung unter Standardbedingungen auftretende Reaktionsenthalpie nennt man Standardbildungsenthalpie.

Die Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_B^{\circ}$  einer Verbindung ist die Reaktionsenthalpie, die bei der Bildung von 1 mol der Verbindung im Standardzustand aus den Elementen im Standardzustand bei der Reaktionstemperatur 25 °C auftritt.

Beispiel:

Standardbildungsenthalpie von  $\text{CO}_2$

$$\Delta H_B^{\circ}(\text{CO}_2) = -394 \text{ kJ/mol}$$

Dies bedeutet: Lässt man bei 25 °C 1 mol Sauerstoffmoleküle von 1,013 bar Druck und 1 mol Kohlenstoff unter 1,013 bar Druck zu 1 mol  $\text{CO}_2$  mit dem Druck 1,013 bar reagieren, so tritt die exotherme Reaktionsenthalpie von 394 kJ auf. Kohlenstoff muss als Graphit vorliegen, da bei 298 K und 1,013 bar die beständige Kohlenstoffmodifikation der Graphit und nicht der Diamant ist (vgl. Abb. 3.17).

In den Reaktionsgleichungen (3.2) und (3.3) sind die Standardreaktionsenthalpien für 298 K pro Formelumsatz angegeben. Die Standardbildungsenthalpien von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}$ , also jeweils für 1 mol Verbindung, sind daher (vgl. Abb. 3.17):

$$\Delta H_B^{\circ}(\text{NH}_3) = -46,1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_B^{\circ}(\text{NO}) = +90,3 \text{ kJ/mol}$$

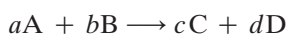
Weitere Standardbildungsenthalpien sind in der Tabelle 3.2 angegeben. Mit den  $\Delta H_B^{\circ}$ -Werten kann man die Reaktionsenthalpien einer Vielzahl von Reaktionen berechnen.



Tabelle 3.2 Standardbildungsenthalpien  $\Delta H_B^\circ$  einiger Verbindungen in kJ/mol

P <sub>4</sub> (g)	+ 59,0	CO	- 110,6	CaO(s)	- 636,0
S <sub>8</sub> (g)	+102,4	CO <sub>2</sub>	- 393,8	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1676,9
O <sub>3</sub>	+142,8	NH <sub>3</sub>	- 46,1	SiO <sub>2</sub> (s)	- 911,6
HF	-271,3	NO	+ 90,3	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	- 824,8
HCl	- 92,4	NO <sub>2</sub>	+ 33,2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	-1119,2
HBr	- 36,4	P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (s)	-2986,2	FeS <sub>2</sub> (s)	- 178,4
HI	+ 26,5	SO <sub>2</sub>	- 297,0	CuO(s)	- 157,4
H <sub>2</sub> O(g)	-242,0	SO <sub>3</sub> (g)	- 396,0	H	+ 218,1
H <sub>2</sub> O(l)	-286,0	NaCl(s)	- 411,3	O	+ 249,3
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g)	-136,3	NaF(s)	- 569,4	F	+ 79,5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187,9	MgO(s)	- 602,3	Cl	+ 121,8
H <sub>2</sub> S	- 20,6			N	+ 472,5

Für die allgemeine Reaktion



mit den Verbindungen A, B, C, D beträgt die Reaktionsenthalpie

$$\Delta H_{298}^\circ = d\Delta H_{298}^\circ(D) + c\Delta H_B^\circ(C) - b\Delta H_B^\circ(B) - a\Delta H_B^\circ(A)$$

Beispiel:

Für die Reaktion



erhält man die Reaktionsenthalpie

$$\Delta H_{298}^\circ = 3\Delta H_B^\circ(\text{CO}_2) - \Delta H_B^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 3\Delta H_B^\circ(\text{CO})$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 3(-393,8\text{ kJ mol}^{-1}) - 1(-824,8\text{ kJ mol}^{-1}) - 3(-110,6\text{ kJ mol}^{-1})$$

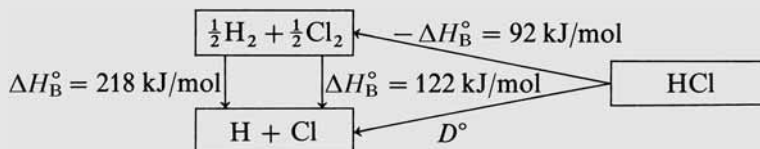
$$\Delta H_{298}^\circ = -24,8\text{ kJ/mol}$$

Die Bildungsenthalpie von Fe ist definitionsgemäß null.

Aus den Standardbildungsenthalpien können Bindungsenergien ermittelt werden.

Beispiel:

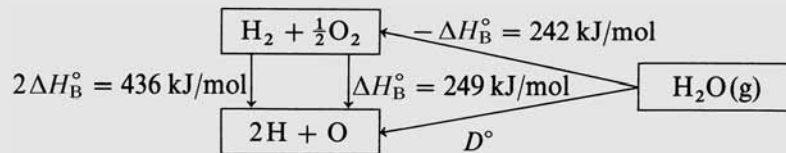
Dissoziationsenergie von HCl



$D^\circ = 432\text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Dissoziationsenergie ist gleich der Bindungsenergie (vgl. Tabelle 2.14). Bei mehratomigen Molekülen mit gleichen Bindungen erhält man eine mittlere Bindungsenergie

Beispiel:

Bindungsenergie O—H in H<sub>2</sub>O



$D^\circ = 927 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Daraus erhält man für die O—H-Bindung als mittlere Bindungsenergie  $D^\circ/2 = 463 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Beispiel:

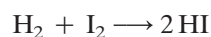
Bindungsenergie O—O in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Die Dissoziationsenergie  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O} + 2\text{H}$  beträgt  $D^\circ = 1070 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Im Molekül H—O—O—H existieren drei Bindungen. Zieht man von der Gesamtdissoziationsenergie  $D^\circ$  die beiden O—H-Bindungsenergien ab, so erhält man für die Bindungsenergie der O—O-Bindung  $144 \text{ kJ mol}^{-1}$  (s. auch Tabelle 2.14, Fußnote).

## 3.5 Das chemische Gleichgewicht

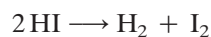
### 3.5.1 Allgemeines

Lässt man Wasserstoffmoleküle und Iodmoleküle miteinander reagieren, bildet sich Iodwasserstoff.



Es reagieren aber nicht alle H<sub>2</sub>- und I<sub>2</sub>-Moleküle miteinander zu HI-Molekülen, sondern die Reaktion verläuft unvollständig. Bringt man in ein Reaktionsgefäß 1 mol H<sub>2</sub> und 1 mol I<sub>2</sub>, so bilden sich z. B. bei 490 °C nur 1,544 mol HI im Gemisch mit 0,228 mol H<sub>2</sub> und 0,228 mol I<sub>2</sub>, die nicht miteinander weiterreagieren.

Bringt man in das Reaktionsgefäß 2 mol HI, so erfolgt ein Zerfall von HI-Molekülen in H<sub>2</sub>- und I<sub>2</sub>-Moleküle nach der Reaktionsgleichung



Auch diese Reaktion läuft nicht vollständig ab. Bei 490 °C zerfallen nur solange HI-Moleküle bis im Reaktionsgefäß wiederum ein Gemisch von 0,228 mol H<sub>2</sub>, 0,228 mol I<sub>2</sub> und 1,544 mol HI vorliegt.

Zwischen den Molekülen H<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> und HI bildet sich also **ein Zustand, bei dem keine weitere Änderung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches erfolgt**. Diesen Zustand **nennt man chemisches Gleichgewicht**. Wenn bei 490 °C im Reaktionsraum

0,228 mol H<sub>2</sub>, 0,228 mol I<sub>2</sub> und 1,544 mol HI nebeneinander vorhanden sind, liegt ein Gleichgewichtszustand vor. Dies ist in der Abb. 3.18 schematisch dargestellt.

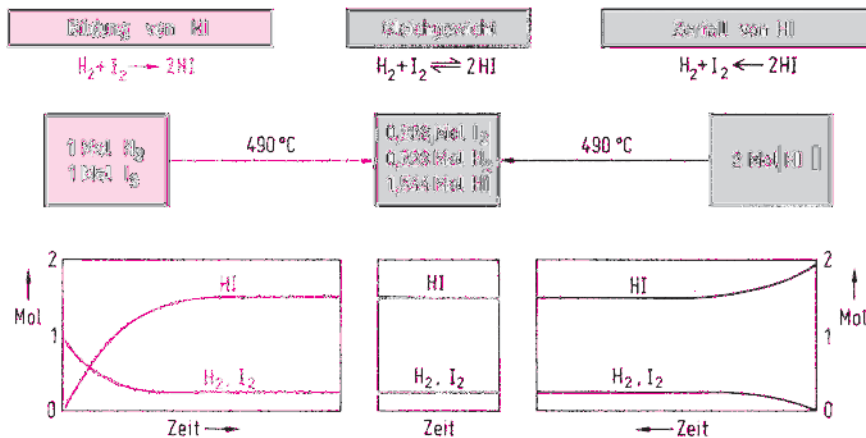
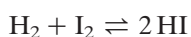


Abbildung 3.18 Chemisches Gleichgewicht. Bildung und Zerfall von HI führen zum gleichen Endzustand. Im Endzustand sind die drei Reaktionsteilnehmer in bestimmten Konzentrationen nebeneinander vorhanden. Diese Konzentrationen verändern sich mit fortschreitender Zeit nicht mehr. Ein solcher Zustand wird chemisches Gleichgewicht genannt.

**Der Gleichgewichtszustand ist kein Ruhezustand.** Nur makroskopisch sind im Gleichgewichtszustand keine Veränderungen feststellbar. Tatsächlich erfolgt aber auch im Gleichgewichtszustand dauernd Zerfall und Bildung von HI-Teilchen. Wie sich im Verlauf der Reaktion die Anzahl der pro Zeiteinheit gebildeten und zerfallenen HI-Moleküle ändert, zeigt schematisch Abb. 3.19.

Zu Beginn der Reaktion ist die Anzahl entstehender HI-Moleküle groß, sie sinkt im Verlauf der Reaktion, da die Konzentrationen der reagierenden H<sub>2</sub>- und I<sub>2</sub>-Moleküle abnehmen. Die Anzahl zerfallender HI-Moleküle ist zu Beginn der Reaktion natürlich null, da noch keine HI-Teilchen vorhanden sind. Je größer die Konzentration der HI-Moleküle im Verlauf der Reaktion wird, umso mehr HI-Moleküle zerfallen. Bildungskurve und Zerfallskurve nähern sich im Verlauf der Reaktion, bis schließlich die Anzahl zerfallender und gebildeter HI-Moleküle pro Zeiteinheit gleich groß ist, es ist Gleichgewicht erreicht. In der folgenden Zeit tritt keine makroskopisch wahrnehmbare Veränderung mehr ein.

Das Auftreten eines Gleichgewichts wird bei der Formulierung von Reaktionsgleichungen durch einen Doppelpfeil  $\rightleftharpoons$  wiedergegeben, wobei  $\rightarrow$  die Hinreaktion und  $\leftarrow$  die Rückreaktion symbolisiert.



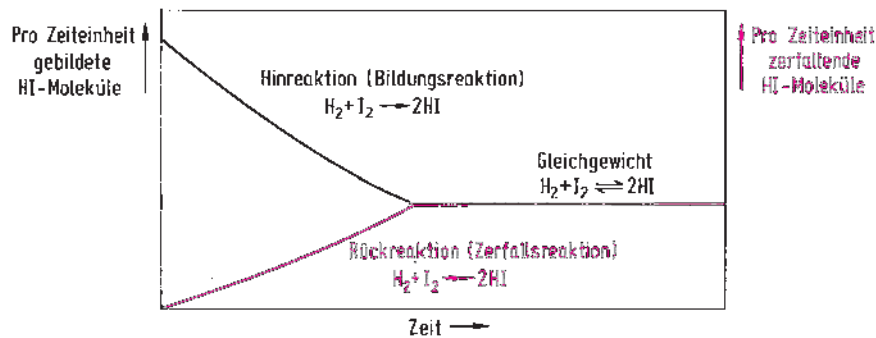
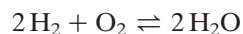


Abbildung 3.19 Bei der Reaktion von  $\text{H}_2$  mit  $\text{I}_2$  zu  $\text{HI}$  werden nicht nur  $\text{HI}$ -Moleküle gebildet, sondern gleichzeitig zerfallen auch gebildete  $\text{HI}$ -Moleküle wieder. Vor Erreichen des Gleichgewichtszustandes bilden sich pro Zeitintervall aber mehr  $\text{HI}$ -Moleküle als zerfallen, die Bildungsreaktion ist schneller als die Zerfallsreaktion. Im Gleichgewichtszustand ist die Anzahl sich bildender und zerfallender  $\text{HI}$ -Moleküle gleich groß geworden.

Bei vielen chemischen Reaktionen sind allerdings im Gleichgewicht überwiegend die Komponenten einer Seite vorhanden. Man sagt dann, dass das Gleichgewicht ganz auf einer Seite liegt. Bei der Reaktion



z. B. liegt das Gleichgewicht ganz auf der rechten Seite, d. h. im Gleichgewichtszustand sind praktisch nur  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle vorhanden.

### 3.5.2 Das Massenwirkungsgesetz (MWG)

Das MWG wurde 1867 von Guldberg und Waage empirisch gefunden. Es kann aber auf Grund thermodynamischer Gesetze exakt abgeleitet werden (vgl. Abschn. 3.5.4). Mit dem MWG wird die Lage eines chemischen Gleichgewichts beschrieben. Es lautet für die Gleichgewichtsreaktion



$$\frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}} = K_c$$

$c_{\text{HI}}$ ,  $c_{\text{I}_2}$  und  $c_{\text{H}_2}$  sind die Stoffmengenkonzentrationen von  $\text{HI}$ ,  $\text{I}_2$  und  $\text{H}_2$  im Gleichgewichtszustand. Eine große Konzentration bedeutet eine große Teilchenzahl pro Volumen.  $K_c$  wird **Gleichgewichtskonstante** oder **Massenwirkungskonstante** genannt. Sie ist definiert als Produkt der Konzentrationen der Endstoffe („Rechtsstoffe“) dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe („Linksstoffe“). Die Gleichgewichtskonstante hängt nur von der Reaktionstemperatur ab.

Für die Reaktion (3.4) erhält man den Wert der Gleichgewichtskonstante  $K_c$  für die Temperatur 490 °C aus den in Abschn. 3.5.1 angegebenen Gleichgewichtskonzentrationen. Hat das dort beschriebene Reaktionsgefäß ein Volumen von 1 Liter, erhält man

$$K_c = \frac{1,544^2 \text{ mol}^2/\text{l}^2}{0,228 \text{ mol/l} \cdot 0,228 \text{ mol/l}} = 45,9$$

Es gibt natürlich beliebig viele Kombinationen der  $\text{H}_2$ -,  $\text{I}_2$ - und  $\text{HI}$ -Konzentrationen, für die das MWG erfüllt ist. Lässt man z. B. 1 mol  $\text{I}_2$  mit 0,5 mol  $\text{H}_2$  reagieren, dann sind bei 490 °C im Gleichgewichtszustand 0,930 mol  $\text{HI}$ , 0,535 mol  $\text{I}_2$  und 0,035 mol  $\text{H}_2$  nebeneinander vorhanden

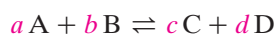
$$K_c = \frac{0,9296^2 \text{ mol}^2/\text{l}^2}{0,5352 \text{ mol/l} \cdot 0,0352 \text{ mol/l}} = 45,9$$

Für Gasreaktionen ist es zweckmäßig, das MWG in der Form

$$\frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{I}_2}} = K_p$$

zu schreiben.  $p_{\text{HI}}$ ,  $p_{\text{H}_2}$  und  $p_{\text{I}_2}$  sind die Partialdrücke (vgl. Abschn. 3.2) von  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{I}_2$  im Gleichgewichtszustand.

Für die allgemein geschriebene Reaktionsgleichung



lautet das MWG

$$\frac{c_{\text{C}}^c c_{\text{D}}^d}{c_{\text{A}}^a c_{\text{B}}^b} = K_c$$

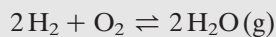
Im MWG sind die Konzentrationen der Stoffe multiplikativ verknüpft, die **stöchiometrischen Zahlen**  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  treten daher als Exponenten der Konzentrationen auf. Dies wird sofort klar, wenn man die Reaktion (3.4) in der Form  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{HI} + \text{HI}$  schreibt. Das MWG lautet dann

$$K_c = \frac{c_{\text{HI}} \cdot c_{\text{HI}}}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}} = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}}$$

Die Gleichgewichtskonstanten verschiedener chemischer Reaktionen können sehr unterschiedliche Werte haben.

**Ist  $K \gg 1$ , läuft die Reaktion nahezu vollständig in Richtung der Endprodukte ab.** Die Ausgangsstoffe sind im Gleichgewicht in so geringer Konzentration vorhanden, dass diese oft nicht mehr messbar ist.

Beispiel:



$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} = K_p$$

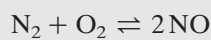
Bei 25 °C beträgt  $K_p = 10^{80} \text{ bar}^{-1}$ . Wasser zersetzt sich bei Normaltemperatur nicht.

Ist  $K \approx 1$ , liegen im Gleichgewichtszustand alle Reaktionsteilnehmer in vergleichbar großen Konzentrationen vor.

Ein Beispiel ist die schon besprochene Reaktion  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$ . Bei 490 °C ist  $K_p = 45,9$ .

Wenn  $K \ll 1$  ist, läuft die Reaktion praktisch nicht ab. Im Gleichgewichtszustand sind ganz überwiegend die Ausgangsprodukte vorhanden.

Beispiel:



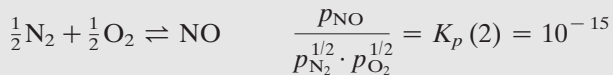
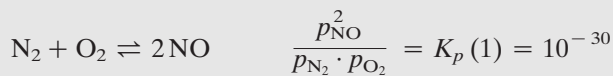
$$\frac{p_{\text{NO}}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{O}_2}} = K_p$$

Bei 25 °C beträgt  $K_p = 10^{-30}$ .

In der Luft sind praktisch nur  $\text{N}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Moleküle vorhanden.

Gleichgewichtskonstanten beziehen sich auf eine Reaktion mit bestimmter Stöchiometrie. Bei der Benutzung von Zahlenwerten muss man darauf achten, für welche Reaktion die Gleichgewichtskonstante angegeben ist.

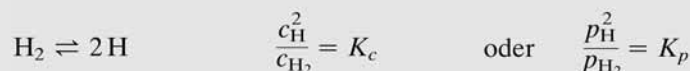
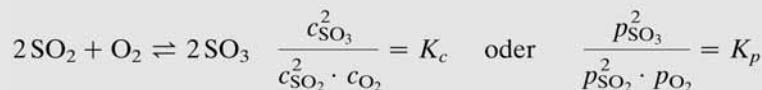
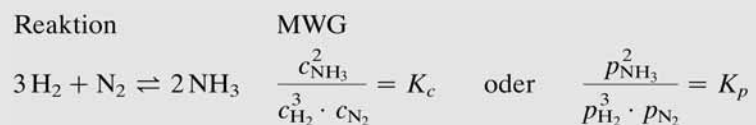
Beispiel:



$$K_p (1) = K_p^2 (2)$$

**Homogene Gleichgewichte** sind Gleichgewichte, bei denen alle an der Reaktion beteiligten Stoffe in derselben Phase vorhanden sind.

Beispiele für Reaktionen, bei denen alle Reaktionsteilnehmer gasförmig vorliegen:



Im MWG stehen die Konzentrationen solcher Teilchen, die in der Reaktionsgleichung auftreten. Bei der Oxidation von  $\text{SO}_2$  mit Sauerstoff tritt im MWG die Konzentration von Sauerstoffmolekülen  $c_{\text{O}_2}$  auf und nicht die von Sauerstoffatomen  $c_{\text{O}}$ . Bei der Dissoziation von Wasserstoffmolekülen treten im MWG sowohl die Konzentrationen von Wasserstoffmolekülen  $c_{\text{H}_2}$  als auch die von Wasserstoffatomen  $c_{\text{H}}$  auf.

**Heterogene Gleichgewichte** sind Gleichgewichte, an denen mehrere Phasen beteiligt sind. Beispiele für Reaktionen, bei denen feste (s) und gasförmige (g) Reaktionsteilnehmer auftreten:

Reaktion	MWG
$\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g})$	$\frac{c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{O}_2}} = K_c$
$\text{C(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$	$\frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = K_p$
$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$	$p_{\text{CO}_2} = K_p$

Die Gegenwart fester Stoffe wie C, CaO,  $\text{CaCO}_3$  ist zwar für den Ablauf der Reaktionen notwendig, aber es ist gleichgültig, in welcher Menge sie bei der Reaktion vorliegen. Sie haben keine veränderlichen Konzentrationen, **es treten daher im MWG für feste reine Phasen keine Konzentrationsglieder auf.**

Der Zusammenhang zwischen den Gleichgewichtskonstanten  $K_c$  und  $K_p$  lässt sich mit Hilfe des idealen Gasgesetzes ableiten. Betrachten wir zunächst die Reaktion  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ . Nach dem idealen Gasgesetz  $pV = nRT$  besteht zwischen der Konzentration und dem Partialdruck von  $\text{H}_2$  die Beziehung

$$p_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{V} RT = c_{\text{H}_2} RT$$

Entsprechend gilt für  $\text{I}_2$  und HI

$$p_{\text{I}_2} = c_{\text{I}_2} RT$$

und

$$p_{\text{HI}} = c_{\text{HI}} RT$$

Setzt man diese Beziehungen in das MWG ein, erhält man

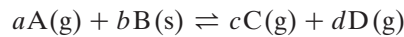
$$K_p = \frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{I}_2} \cdot p_{\text{H}_2}} = \frac{c_{\text{HI}}^2 (RT)^2}{c_{\text{I}_2} RT c_{\text{H}_2} RT} = K_c$$

Für Reaktionen, bei denen auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung die Gesamtstoffmenge der im MWG auftretenden Komponenten gleich groß ist, ist  $K_c = K_p$ . Dies ist dann der Fall, wenn die Summe der stöchiometrischen Zahlen dieser Komponenten auf beiden Seiten gleich groß ist. In allen anderen Fällen ist  $K_c$  ungleich  $K_p$ . Ein Beispiel dafür ist die Reaktion  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$ .

$$K_p = \frac{p_{\text{H}}^2}{p_{\text{H}_2}} = \frac{c_{\text{H}}^2 (RT)^2}{c_{\text{H}_2} RT}$$

$$K_p = K_c RT$$

Für das allgemein formulierte Gleichgewicht



gilt (B ist fest!)

$$K_p = K_c (RT)^{(c+d-a)}$$

### 3.5.3 Verschiebung der Gleichgewichtslage, Prinzip von Le Chatelier

Die Gleichgewichtslage chemischer Reaktionen kann durch Änderung folgender Größen beeinflusst werden: 1. Änderung der Konzentrationen bzw. der Partialdrücke der Reaktionsteilnehmer. 2. Temperaturänderung. 3. Bei Reaktionen, bei denen sich die Gesamtstoffmenge der gasförmigen Reaktionspartner ändert, durch Änderung des Gesamtdrucks.

Nur im ersten Fall erfolgt eine Änderung der Gleichgewichtslage durch Stoffaustausch des Reaktionssystems mit seiner Umgebung. Die Temperaturänderung und Druckänderung sind Zustandsänderungen, die im geschlossenen System (vgl. Abschn. 3.4) zu Änderungen der Gleichgewichtslage führen.

Die Verschiebung der Gleichgewichtslage durch Konzentrationsänderung soll am Beispiel der Reaktion  $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3$  erläutert werden. Die Anwendung des MWG auf diese Reaktion ergibt

$$\frac{c_{SO_3}}{c_{SO_2} \cdot c_{O_2}^{1/2}} = K_c$$

oder umgeformt

$$\frac{c_{SO_3}}{c_{SO_2}} = K_c c_{O_2}^{1/2} \quad (3.5)$$

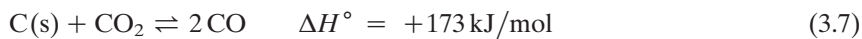
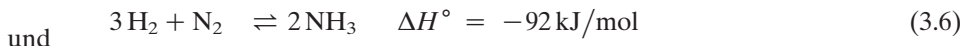
Wenn man die Konzentration von Sauerstoff erhöht, muss sich, wie Gl. (3.5) zeigt, das Konzentrationsverhältnis  $c_{SO_3}/c_{SO_2}$  im Gleichgewicht ebenfalls erhöhen. Man kann also eine Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung auf das erwünschte Reaktionsprodukt  $SO_3$  (erhöhter Umsatz von  $SO_2$ ) durch einen Sauerstoffüberschuss erreichen.

Die Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  und  $K_c$  ändern sich mit der Temperatur. Durch Temperaturänderung verschiebt sich daher auch das Gleichgewicht. Bei Reaktionen mit Stoffmengenänderung der im MWG auftretenden Komponenten hängt die Gleichgewichtslage vom Druck ab, bei dem die Reaktion abläuft. Die Gleichgewichtskonstanten  $K_c$  und  $K_p$  selbst sind aber nicht vom Druck abhängig. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichgewichtslage wird qualitativ durch das Le Chatelier'sche Prinzip beschrieben:

**Übt man auf ein System, das im Gleichgewicht ist, durch Druckänderung oder Temperaturänderung einen Zwang aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht, und zwar so, dass sich ein neues Gleichgewicht einstellt, bei dem dieser Zwang vermindert ist.**



Das Le Chatelier'sche Prinzip, auch Prinzip des kleinsten Zwangs genannt, soll auf die Reaktionen



angewendet werden.

Erfolgt eine Temperaturerhöhung, so versucht das System, dem Zwang der Temperaturerhöhung auszuweichen. Der Temperaturerhöhung wird entgegengewirkt, wenn das Gleichgewicht sich so verschiebt, dass dabei Wärme verbraucht wird. Bei der Reaktion (3.6) wird Wärme verbraucht, wenn  $\text{NH}_3$  in  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  zerfällt. Das Gleichgewicht verschiebt sich also in Richtung der Ausgangsstoffe. Bei der Reaktion (3.7) wird Wärme verbraucht, wenn sich  $\text{CO}$  bildet, das Gleichgewicht verschiebt sich in Richtung der Endprodukte.

Allgemein gilt: **Temperaturerhöhung führt bei exothermen chemischen Reaktionen zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Ausgangsstoffe, bei endothermen Reaktionen in Richtung der Endprodukte.**

Quantitativ wird die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante  $K_p$  durch die Gleichung

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

beschrieben (vgl. Abschn. 3.5.4). Nimmt man in erster Näherung an, dass  $\Delta H^\circ$  temperaturunabhängig ist, so erhält man durch Integration (vgl. Abb. 3.20)

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

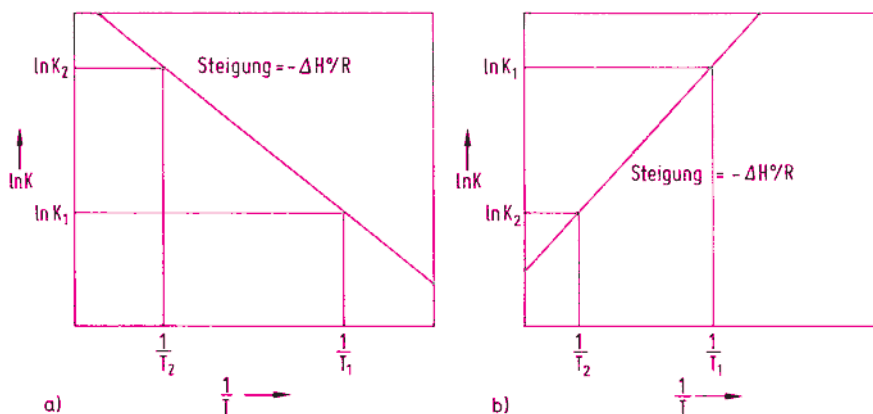


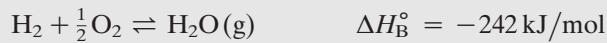
Abbildung 3.20 Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Temperatur.

a) endotherme Reaktionen,  $\Delta H^\circ$  ist positiv.

b) exotherme Reaktionen,  $\Delta H^\circ$  ist negativ.

Beispiel:

Für die Reaktion



beträgt bei 300 K die Gleichgewichtskonstante  $K_1$

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = K_1 = 10^{40} \text{ bar}^{-1/2}$$

Für die Gleichgewichtskonstante  $K_2$  bei 1000 K erhält man:

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = -\frac{-242 \text{ kJ mol}^{-1}}{2,30 \cdot 0,00831 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left( \frac{1}{1000 \text{ K}} - \frac{1}{300 \text{ K}} \right) = -29,5$$

$$\lg K_2 = -29,5 + \lg K_1 = -29,5 + 40 = 10,5$$

$$K_2 \approx 10^{10} \text{ bar}^{-1/2}.$$

Die Gleichgewichtskonstante verringert sich um 30 Zehnerpotenzen, die Gleichgewichtslage verschiebt sich in Richtung der Ausgangsstoffe.

Bei großen Temperaturänderungen muss für genaue Berechnungen die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta H^{\circ}$  berücksichtigt werden (vgl. Abschn. 3.5.4).

Aus der Gl. (3.8) lässt sich leicht das folgende Schema ableiten, das natürlich auch aus dem Prinzip von Le Chatelier folgt.

$\Delta T$	$\Delta H^{\circ}$	$\Delta K$	Verschiebung des Gleichgewichts
+	+	+	→
+	-	-	←

Die Reaktionen (3.6) und (3.7) verlaufen unter Stoffmengenänderung der gasförmigen Komponenten. Bei der Reaktion (3.6) entstehen aus 4 mol der Ausgangsstoffe 2 mol Endprodukt. Dem Zwang einer Druckerhöhung kann das System durch Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung des Endprodukts ausweichen, denn dadurch wird die Gesamtzahl von Teilchen im Reaktionsraum und damit der Druck vermindert. Umgekehrt entstehen bei der Reaktion (3.7) aus 1 mol gasförmigen Ausgangsprodukts 2 mol gasförmigen Endprodukts. Durch eine Druckerhöhung wird das Gleichgewicht nun in Richtung der Ausgangsstoffe verschoben. Bei Reaktionen ohne Stoffmengenänderung verschiebt sich die Gleichgewichtslage bei verändertem Druck nicht. Ein Beispiel dafür ist die Reaktion  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$ .

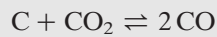
Allgemein gilt: **Bei Reaktionen mit Stoffmengenänderung der gasförmigen Komponenten verschiebt sich durch Druckerhöhung das Gleichgewicht in Richtung der Seite mit der kleineren Stoffmenge.**

$\Delta p$	$\Delta n = n_{\text{Endst.}} - n_{\text{Ausg. St.}}$	Verschiebung des Gleichgewichts
+	+	←
+	0	keine
+	-	→

Den quantitativen Einfluss der Druckänderung auf die Gleichgewichtslage kann man mit Hilfe des MWG berechnen.

Beispiel:

Für die Reaktion



beträgt bei 700 °C die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = K_p = 0,81 \text{ bar}$$

Wir wollen die Änderung der Gleichgewichtspartialdrücke  $p_{\text{CO}}$  und  $p_{\text{CO}_2}$  bei Änderung des Gesamtdrucks  $p$  berechnen. Aus der Kombination der Beziehung

$$p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = p$$

mit dem MWG erhalten wir

$$p_{\text{CO}}^2 + p_{\text{CO}}K_p - pK_p = 0$$

und daraus

$$p_{\text{CO}} = -\frac{K_p}{2} + \left( \frac{K_p^2}{4} + pK_p \right)^{\frac{1}{2}}$$

Für  $p = 1 \text{ bar}$  und  $p = 10 \text{ bar}$  erhält man unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes die folgenden Werte:

$t$ in °C	$p$ in bar	$p_{\text{CO}}$ in bar	$p_{\text{CO}_2}$ in bar	$p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$	$K_p$ in bar
700	1	0,58	0,42	0,72	0,81
700	10	2,47	7,53	3,05	0,81

In der Abb. 3.21 ist die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage der Reaktion  $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$  graphisch dargestellt. Abb. 3.22 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts der Reaktion  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}$ .

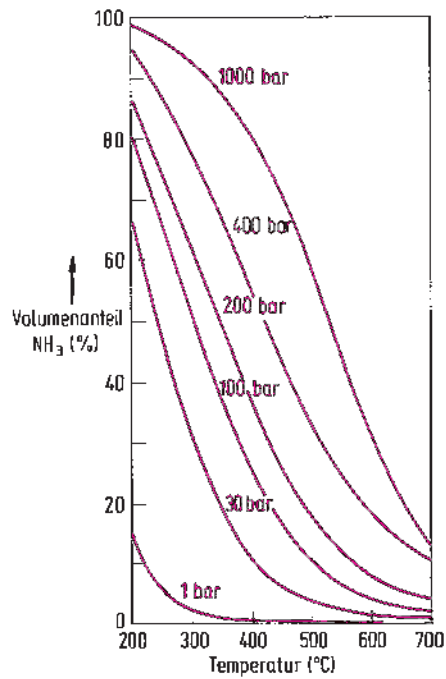


Abbildung 3.21 Druck- und Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage der Reaktion  $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ .

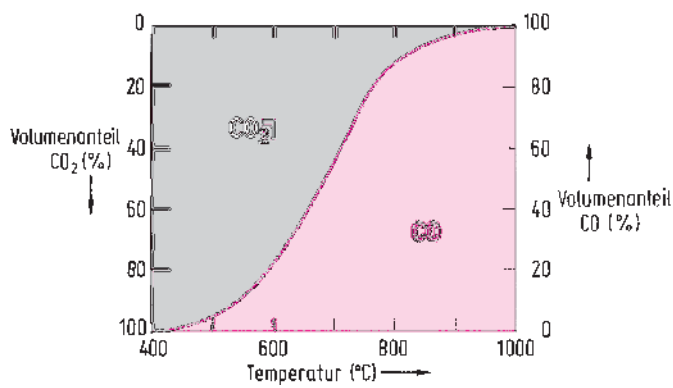


Abbildung 3.22 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage der Reaktion  $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$  beim Druck von 1 bar.

## 3.5.4 Berechnung von Gleichgewichtskonstanten

**Entropie**

Wir wissen aus Erfahrung, dass es Vorgänge gibt, die freiwillig nur in einer bestimmten Richtung ablaufen. So wird z. B. Wärme von einem wärmeren zu einem kälteren Körper übertragen, nie umgekehrt. Zwei Gase vermischen sich freiwillig, aber sie entmischen sich nicht wieder. Solche Prozesse sind irreversible Prozesse. Bei irreversiblen Prozessen nimmt der Ordnungsgrad ab. Eine Gasmischung z. B. befindet sich in einem Zustand größerer Unordnung als vor der Vermischung. Der Ordnungsgrad eines Stoffes oder eines Systems kann durch eine Zustandsgröße (vgl. Abschn. 3.4), die Entropie  $S$ , bestimmt werden. Je geringer der Ordnungsgrad eines Systems ist, umso größer ist seine Entropie. Aufgrund des **2. Hauptsatzes der Thermodynamik** gilt das folgende fundamentale Naturgesetz. **In einem energetisch und stofflich abgeschlossenen Reaktionsraum können nur Vorgänge ablaufen, bei denen die Entropie wächst. Ein solches System strebt einem Zustand maximaler Entropie, also maximaler Unordnung entgegen.**

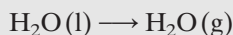
Im Gegensatz zur Enthalpie (vgl. Abschn. 3.4) können für die Entropie Absolutwerte berechnet werden, denn auf Grund des **3. Hauptsatzes der Thermodynamik** gilt: **Am absoluten Nullpunkt ist die Entropie einer idealen, kristallinen Substanz null. Als Standardentropie  $S^\circ$  ist die Entropie von einem Mol einer reinen Phase bei 25 °C und 1,013 bar = 1 atm festgelegt worden. Für Gase wird ideales Verhalten vorausgesetzt.**

Tabelle 3.3 Standardentropien einiger Stoffe ( $S^\circ$  in  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ )

Gasförmiger Zustand			Flüssiger Zustand		
		$\text{O}_3$	239,0		
H	114,7	$\text{H}_2\text{O}$	188,8	$\text{H}_2\text{O}$	70,0
$\text{H}_2$	130,7	$\text{H}_2\text{S}$	205,8		
F	158,8	$\text{SO}_2$	248,3	Fester Zustand	
$\text{F}_2$	202,8	$\text{SO}_3$	256,8	$\text{C}_{\text{Graphit}}$	5,7
Cl	165,2	CO	197,7	$\text{C}_{\text{Diamant}}$	2,4
$\text{Cl}_2$	223,1	$\text{CO}_2$	213,8	Ca	41,7
I	180,8	$\text{NH}_3$	192,5	Fe	27,3
$\text{I}_2$	260,8	NO	210,8	$\text{I}_2$	116,2
N	153,3	$\text{NO}_2$	240,1	$\text{P}_{\text{weiß}}$	41,1
$\text{N}_2$	191,6	HF	173,8	$\text{P}_{\text{rot}}$	22,8
O	161,1	HCl	186,9	S	31,8
$\text{O}_2$	205,2	HI	206,6	CaO	39,8
				$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	87,5

Tabelle 3.3 enthält die  $S^\circ$ -Werte einiger Stoffe. Mit den Standardentropien können die Entropieänderungen von Vorgängen bei Standardbedingungen berechnet werden.

Beispiele für Entropieänderungen bei Phasenumwandlungen:



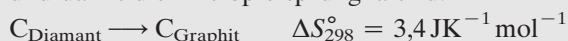
$$\Delta S_{298}^{\circ} = S^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - S^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 188,8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 70,0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 118,8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Die errechnete Entropieänderung würde auftreten, wenn der Phasenübergang  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  bei  $25^{\circ}\text{C}$  und 1,013 bar vor sich ginge. Man gibt also die Entropie von Wasserdampf für  $25^{\circ}\text{C}$  und 1,013 bar an, obwohl Wasser bei diesen Bedingungen flüssig ist. In der Tabelle 3.3 sind Standardentropien auch für andere fiktive, nur rechnerisch erfassbare, aber nicht tatsächlich existierende Standardzustände angegeben.

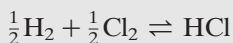


Ein Festkörper mit einer regelmäßigen Anordnung der Gitterbausteine hat einen höheren Ordnungsgrad als ein Gas mit unregelmäßig angeordneten, frei beweglichen Teilchen. Bei den Phasenübergängen fest-flüssig (Schmelzen), flüssig-gasförmig (Verdampfung) und fest-gasförmig (Sublimation) nimmt der Unordnungsgrad und damit die Entropie sprunghaft zu.



Die Modifikationen mit der höheren Gitterordnung Diamant und roter Phosphor besitzen die niedrigere Entropie.

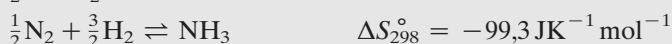
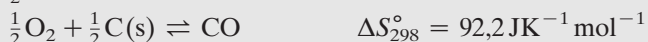
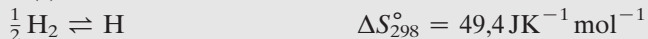
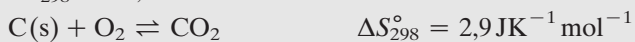
Beispiele für Entropieänderungen bei chemischen Reaktionen:



$$\Delta S_{298}^{\circ} = S^{\circ}(\text{HCl}) - \frac{1}{2}S^{\circ}(\text{H}_2) - \frac{1}{2}S^{\circ}(\text{Cl}_2)$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 186,9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} - \frac{1}{2} \cdot 130,7 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} - \frac{1}{2} \cdot 223,1 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 10,0 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



Große Entropieänderungen treten auf, wenn bei der Reaktion eine Änderung der Stoffmenge der gasförmigen Reaktionsteilnehmer erfolgt. Bei abnehmender Stoffmenge gasförmiger Stoffe nimmt die Entropie ab, bei zunehmender Stoffmenge nimmt sie zu. Aus der Änderung der Stoffmenge der gasförmigen Komponenten kann man ohne Kenntnis der Entropiewerte abschätzen, ob bei einer chemischen Reaktion eine Entropiezunahme oder eine Entropieabnahme erfolgt.

Wenn in einem System Reaktionen ablaufen, bei denen die Entropie abnimmt, so muss – auf Grund des 2. Hauptsatzes – in der Umgebung des Systems eine Entropiezunahme erfolgen. Damit insgesamt eine Entropiezunahme stattfindet, muss

$$\Delta S_{\text{Umgebung}} + \Delta S_{\text{System}} > 0$$

sein. Dies gilt für tatsächlich ablaufende Prozesse, also irreversible Prozesse.

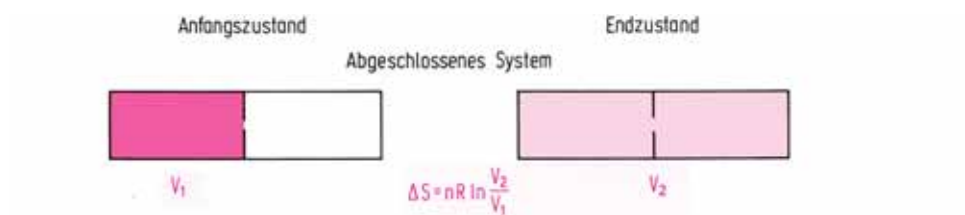
Gedanklich lassen sich Zustandsänderungen durchführen, die reversibel sind. Ein reversibler Vorgang lässt sich nicht experimentell verwirklichen, denn er verläuft unendlich langsam, es erfolgen nur unendlich kleine Änderungen der Zustandsgrößen, die jederzeit wieder umkehrbar sein müssen, so dass das System sich dauernd im Gleichgewichtszustand befindet.

**Finden in einem abgeschlossenen System nur reversible Prozesse statt, so bleibt die Entropie konstant.**

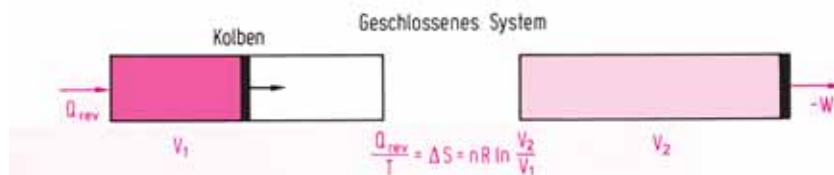
Bei isothermen reversiblen Vorgängen ist die Entropieänderung  $\Delta S$  gleich dem Quotienten aus der übertragenen Wärmemenge  $Q_{\text{rev}}$  und der Temperatur  $T$

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} \quad (3.9)$$

Damit kann man z. B. die Entropieänderung eines idealen Gases, das isotherm von  $V_1$  auf  $V_2$  expandiert, berechnen (Abb. 3.23).



Das Gas nimmt spontan das größere Volumen ein. Der Vorgang ist irreversibel. Die Entropie nimmt zu.



Dem System wird aus der Umgebung reversibel und isotherm die Wärme  $Q_{\text{rev}}$  zugeführt. Die Entropie des Systems nimmt um  $\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$  zu, die der Umgebung um  $\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$  ab. Die gesamte zugeführte Wärme wird vom System durch Arbeitsleistung an die Umgebung abgegeben. Nur dann bleibt  $T$  konstant.

Abbildung 3.23 Isotherme ( $T = \text{const}$ ) Expansion eines idealen Gases.

Reversible Expansion. Da bei idealen Gasen zwischen den Gasteilchen keine Wechselwirkungsenergie vorhanden ist, kann das Gas ohne Energieaufwand expandieren. Bei idealen Gasen ist die innere Energie  $U$  daher nicht vom Volumen, sondern

nur von der Temperatur abhängig. Bei der isothermen Expansion eines idealen Gases ist  $\Delta U = 0$  und auf Grund des 1. Hauptsatzes (Gl. (3.1)) ist

$$Q_{\text{rev}} = -W_{\text{rev}} \quad (3.10)$$

Von der Umgebung wird dem idealen Gas die Wärmemenge  $Q$  reversibel und isotherm zugeführt. Dies hat eine Entropiezunahme des Gases um  $+\frac{Q_{\text{rev}}}{T}$  und eine Entropieabnahme der Umgebung um  $-\frac{Q_{\text{rev}}}{T}$  zur Folge. Die Gesamtentropie bleibt konstant.

Bei der isothermen Expansion des idealen Gases muss vom System Volumenarbeit gegen den äußeren Druck geleistet werden (s. S 264).

$$-W_{\text{rev}} = \int_{V_1}^{V_2} p \, dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

Für die Entropiezunahme eines idealen Gases erhält man aus den Gl. (3.9) und (3.10)

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (3.11)$$

Irreversible Expansion. Das System ist abgeschlossen. Das Gas breitet sich aus einem Raum mit  $V_1$  in einem erweiterten Raum mit  $V_2$  aus. Der Vorgang ist irreversibel, er erfolgt isotherm und ohne Arbeitsleistung. Die Entropiezunahme des Gases beträgt wie bei der reversiblen isothermen Expansion

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

aber jetzt wird der Umgebung keine Entropie entnommen.

Die Umwandlung der gesamten zugeführten Wärme in Volumenarbeit ist nur bei der *reversiblen* isothermen Expansion möglich.

Da jeder tatsächliche Prozess mindestens teilweise irreversibel ist, ist die Volumenarbeit stets kleiner als die zugeführte Wärme  $Q$ . Die maximale Arbeit erhält man als Grenzfall für reversible Prozesse.

Die Entropieänderung bei der Verdampfung einer Flüssigkeit ist gleich dem Quotienten aus der Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_v$  und der Siedetemperatur.

$$\Delta S = \frac{\Delta H_v}{T_S}$$

Für viele Flüssigkeiten beträgt die molare Verdampfungsentropie ungefähr  $88 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (Trouton'sche Regel). Das bedeutet, dass sich der Unordnungsgrad bei der Verdampfung sprunghaft um den gleichen Wert erhöht.



**Freie Reaktionsenthalpie, freie Standardbildungsenthalpie**

Die Gleichgewichtslage einer chemischen Reaktion hängt sowohl von der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  als auch von der Reaktionsentropie  $\Delta S$  ab. Entropie und Enthalpie werden daher zu einer neuen Zustandsfunktion, der freien Enthalpie  $G$ , verknüpft. Für eine chemische Reaktion, die bei der Temperatur  $T$  abläuft, ist die freie Reaktionsenthalpie

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.12)$$

Wenn alle Reaktionsteilnehmer im Standardzustand (vgl. Abschn. 3.4) vorliegen, ist die pro Formelumsatz auftretende Änderung der freien Reaktionsenthalpie

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.13)$$

$\Delta G^\circ$  ist die **freie Standardreaktionsenthalpie**.

Gewinnt man bei einem chemischen Prozess Arbeit, so kann bei einer isotherm ( $T = \text{const}$ ) ablaufenden chemischen Reaktion ihr Betrag maximal  $\Delta G$  sein (**maximale Arbeit**). Dies ergibt sich aus folgender Überlegung: Nimmt bei einer Reaktion die Entropie um  $\Delta S$  ab, dann muss der Umgebung mindestens die Entropie  $\Delta S$  zugeführt werden, damit insgesamt keine Entropieabnahme erfolgt. Von der frei werdenden Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  muss daher mindestens der Anteil  $T\Delta S$  an die Umgebung abgegeben werden, und nur der Rest steht zur Arbeitsleistung zur Verfügung. Nimmt bei einer Reaktion die Entropie um  $\Delta S$  zu, so kann bei insgesamt konstanter Entropie auch noch die der Umgebung entnommene Wärme  $T\Delta S$  in Arbeit umgewandelt werden. Da bei allen tatsächlich ablaufenden Vorgängen die Entropie wächst, ist die maximale Arbeit ein praktisch nicht erreichbarer Grenzwert, der nur für reversible Prozesse gilt, bei denen die Gesamtentropie konstant ist. Für reale Prozesse ist  $W < \Delta G$ . Bei elektrochemischen Reaktionen ist die maximale Arbeit mit der elektromotorischen Kraft (EMK)  $\Delta E$  der Reaktion wie folgt verknüpft (vgl. Abschn. 3.8.4).

$$\Delta G = -zF\Delta E \quad (3.14)$$

$zF$  ist die bei vollständigem Umsatz transportierte Ladungsmenge (vgl. Abschn. 3.8.5). Für Standardbedingungen erhält man aus  $\Delta G^\circ$  die Standard-EMK (vgl. S. 350).

$$\Delta G^\circ = -zF\Delta E^\circ \quad (3.15)$$

Ebenso wie Absolutwerte der Enthalpie (vgl. Abschn. 3.4) sind auch Absolutwerte der freien Enthalpie nicht messbar. Man setzt daher die freie Enthalpie der Elemente in ihren Standardzuständen null und bestimmt die freie Bildungsenthalpie chemischer Verbindungen, die bei ihrer Bildung aus den Elementen auftritt. **Die freie Standardbildungsenthalpie  $\Delta G_B^\circ$  ist die freie Bildungsenthalpie, die bei der Bildung von 1 mol einer Verbindung im Standardzustand aus den Elementen im Standardzustand auftritt.**

Beispiel:



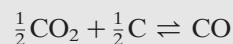
Die Aussage  $\Delta G_B^\circ = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$  bedeutet, dass die freie Enthalpie von 1 mol  $\text{CO}_2$  bei  $25^\circ \text{C}$  und 1,013 bar um 394 kJ kleiner ist als die Summe der freien Enthalpie von 1 mol  $\text{C}_{\text{Graphit}}$  und 1 mol  $\text{O}_2$  unter gleichen Bedingungen (vgl. Abb. 3.17).

Tabelle 3.4 Freie Standardbildungsenthalpien ( $\Delta G_B^\circ$  in kJ/mol)

$\text{P}_4$ (g)	+ 24,5	CO	- 137,2	CaO (s)	- 604,6
$\text{S}_8$ (g)	+ 49,7	$\text{CO}_2$	- 394,6	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (s)	- 1583,5
$\text{O}_3$	+ 163,3	$\text{NH}_3$	- 16,5	$\text{SiO}_2$ (s)	- 857,3
HF	- 273,4	NO	+ 86,6	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (s)	- 742,8
HCl	- 95,4	$\text{NO}_2$	+ 51,3	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ (s)	- 1016,2
HBr	- 53,5	$\text{P}_4\text{O}_{10}$ (s)	- 2699,8	$\text{FeS}_2$ (s)	- 167,1
HI	+ 1,7	$\text{SO}_2$	- 300,4	CuO (s)	- 129,8
$\text{H}_2\text{O}$ (g)	- 228,7	$\text{SO}_3$ (g)	- 371,3	H	+ 203,4
$\text{H}_2\text{O}$ (l)	- 237,3	NaCl (s)	- 384,3	O	+ 231,9
$\text{H}_2\text{O}_2$ (l)	- 120,5	NaF (s)	- 541,4	F	+ 62,0
$\text{H}_2\text{S}$	- 33,6	MgO (s)	- 570,0	Cl	+ 105,8
				N	+ 455,9

Die  $\Delta G_B^\circ$ -Werte einiger Verbindungen sind in der Tabelle 3.4 angegeben. Mit den  $\Delta G_B^\circ$ -Werten lassen sich die freien Enthalpien  $\Delta G^\circ$  chemischer Reaktionen für Standardbedingungen berechnen.

Beispiel:



$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta G^\circ(\text{CO}) - \frac{1}{2} \Delta G_B^\circ(\text{C}) - \frac{1}{2} \Delta G_B^\circ(\text{CO}_2)$$

$$\Delta G_{298}^\circ = 1(-137,2 \text{ kJ mol}^{-1}) - 0 - \frac{1}{2}(-394,6 \text{ kJ mol}^{-1})$$

$$\Delta G_{298}^\circ = 60,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

In einem abgeschlossenen System sind nur Vorgänge möglich, bei denen die Entropie zunimmt. Ein chemisches Reaktionssystem ist normalerweise nicht abgeschlossen, mit der Umgebung kann Energie ausgetauscht werden. Bei isotherm und isobar ablaufenden chemischen Reaktionen führt der Austausch der Reaktionsenthalpie zu einer Entropieänderung der Umgebung um

$$\Delta S_{\text{Umgebung}} = - \frac{\Delta H_{\text{Reaktion}}}{T}$$

An die Umgebung abgegebene Reaktionsenthalpie ( $\Delta H$  negativ) führt zu einer Entropiezunahme der Umgebung ( $\Delta S$  positiv). Ist die Reaktion endotherm ( $\Delta H$  positiv), nimmt die Entropie der Umgebung ab ( $\Delta S$  negativ). Für die Entropie des Gesamtsystems gilt

$$\Delta S_{\text{Gesamtsystem}} = \Delta S_{\text{Reaktion}} + \Delta S_{\text{Umgebung}} > 0$$

Für das chemische Reaktionssystem folgt daraus

$$\Delta S_{\text{Reaktion}} - \frac{\Delta H_{\text{Reaktion}}}{T} > 0 \quad \text{und} \quad \Delta G_{\text{Reaktion}} < 0$$

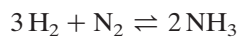
Die Entropie des Gesamtsystems kann nur zunehmen, wenn die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  negativ ist. Die Größe von  $\Delta G$ , die sich nur auf das chemische Reaktionssystem und nicht auch auf seine Umgebung bezieht, entscheidet also darüber, ob eine Reaktion möglich ist.

Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck kann eine chemische Reaktion nur dann freiwillig ablaufen, wenn dabei die freie Enthalpie  $G$  abnimmt.

- $\Delta G < 0$  Die Reaktion läuft freiwillig ab, es kann Arbeit gewonnen werden.
- $\Delta G > 0$  Die Reaktion kann nur durch Zufuhr von Arbeit erzwungen werden.
- $\Delta G = 0$  Es herrscht Gleichgewicht.

Mit Hilfe dieser Gleichgewichtsbedingung kann man das MWG und eine Beziehung zwischen  $K_p$  und  $\Delta G^\circ$  ableiten.

Wir betrachten dazu die Reaktion



Der Endzustand soll bei konstanter Temperatur auf zwei verschiedenen Wegen erreicht werden (Abb. 3.24). Auf dem Weg 1 erfolgt beim Umsatz von 3 mol  $\text{H}_2$  mit dem Druck  $p_{\text{H}_2}$  und 1 mol  $\text{N}_2$  mit dem Druck  $p_{\text{N}_2}$  zu 2 mol  $\text{NH}_3$  mit dem Druck  $p_{\text{NH}_3}$  eine Änderung der freien Enthalpie um  $\Delta G$ . Auf dem Weg 2 werden zunächst  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  in den Standardzustand überführt. Bei der isothermen Expansion oder Kompression eines idealen Gases ist  $\Delta H = 0$ , da  $H$  nur von der Temperatur abhängt, und für  $\Delta G$  folgt aus den Gl. (3.11) und (3.12)

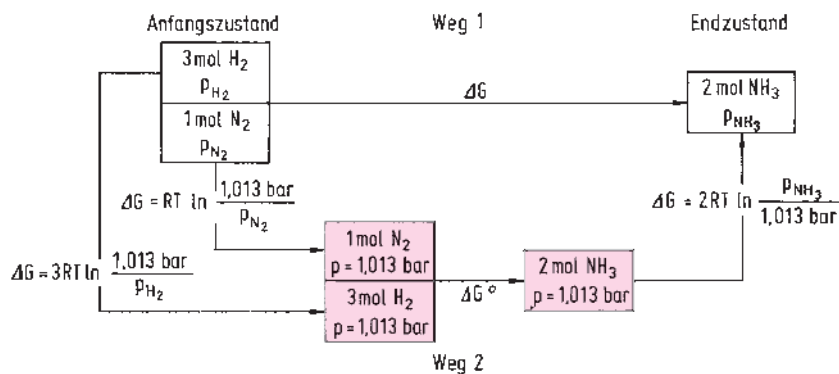


Abbildung 3.24 Sind in einem Reaktionsgemisch  $p_{\text{H}_2}$ ,  $p_{\text{N}_2}$  und  $p_{\text{NH}_3}$  Gleichgewichtspartialdrücke, dann existiert für die Reaktion  $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$  keine Triebkraft, und  $\Delta G = 0$ . Da  $\Delta G$  eine Zustandsgröße ist, erhält man unter der Voraussetzung, dass die Partialdrücke des Anfangs- und des Endzustandes Gleichgewichtspartialdrücke sind, als Bilanz der freien Enthalpien für die beiden Reaktionswege die wichtige Beziehung  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$ , in der freie Standardreaktionsenthalpie und Gleichgewichtskonstante verknüpft sind.

$$\Delta G = -T\Delta S = nRT \ln \frac{p_{\text{Endzustand}}}{p_{\text{Anfangszustand}}}$$

Stickstoff und Wasserstoff im Standardzustand werden zu Ammoniak im Standardzustand umgesetzt, dabei tritt die freie Standardreaktionsenthalpie  $\Delta G^\circ$  auf.  $\text{NH}_3$  wird aus dem Standardzustand in den Endzustand überführt. Da die freie Enthalpie eine Zustandsgröße ist, gilt

$$\Delta G_{\text{weg 1}} = \Delta G_{\text{weg 2}}$$

und

$$\Delta G_{298}^\circ = RT \ln \frac{p_{\text{N}_2}^\circ}{p_{\text{N}_2}} + 3RT \ln \frac{p_{\text{H}_2}^\circ}{p_{\text{H}_2}} + \Delta G^\circ + 2RT \ln \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{NH}_3}^\circ}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{NH}_3}^2 \cdot p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{N}_2}^\circ}{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{NH}_3}^2}$$

Wird  $p$  in bar angegeben, dann betragen die Standarddrücke  $p_{\text{N}_2}^\circ = p_{\text{H}_2}^\circ = p_{\text{NH}_3}^\circ = 1,013$  bar.

Wählt man die Drücke  $p_{\text{N}_2}$ ,  $p_{\text{H}_2}$  und  $p_{\text{NH}_3}$  so, dass die freie Enthalpie des Anfangszustands gleich der des Endzustands ist ( $\Delta G = 0$ ), dann sind diese Drücke gleich den Partialdrücken eines Reaktionsgemisches, das sich im Gleichgewicht befindet. Bei der Bildung oder dem Zerfall von  $\text{NH}_3$  unter Gleichgewichtsbedingungen tritt keine freie Enthalpie auf,  $\Delta G = 0$ . Dies wäre z. B. in einem sehr großen Reaktionsraum möglich, in dem sich bei der Reaktion die Gleichgewichtspartialdrücke nicht ändern. Für Gleichgewichtsbedingungen gilt also

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{p_{\text{NH}_3}^2 \cdot p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{N}_2}^\circ}{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{NH}_3}^2}$$

Da  $\Delta G^\circ$  nur von der Temperatur abhängt, folgt daraus das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{N}_2}} = K_p \quad \text{und} \quad \Delta G^\circ = -RT \ln \frac{K_p}{K_p^\circ} \quad (3.16)$$

Aus den Beziehungen (3.13) und (3.16) folgt:

**Je mehr Reaktionswärme frei wird und je mehr die Entropie zunimmt, umso weiter liegt bei einer chemischen Reaktion das Gleichgewicht auf der Seite der Endstoffe.**

Die Gleichgewichtskonstante  $K$  hängt von der Wahl des Standardzustands ab. Bei Gasen ist der Standardzustand durch den Druck 1,013 bar festgelegt, die Gleichgewichtskonstante  $K = K_p$  wird durch die Partialdrücke der Reaktionsteilnehmer in bar ausgedrückt. Bei Reaktionen in Lösungen ist der Standardzustand als eine Lösung der Konzentration  $c = 1$  mol/l bei 25 °C definiert, die Massenwirkungskonstante  $K = K_c$  ist durch die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer in mol l<sup>-1</sup> gegeben. Für die Beziehung zwischen  $\Delta G^\circ$  und  $K_c$  gilt

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{K_c}{K_c^\circ} \quad (3.17)$$

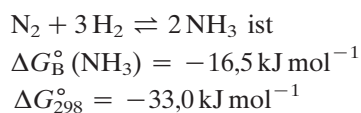
Damit in den Gl. (3.16) und (3.17) als Argument des Logarithmus nur Zahlenwerte auftreten, müssen die Massenwirkungskonstanten durch  $K_p^\circ$  bzw.  $K_c^\circ$  dividiert werden, die sich aus der Reaktionsgleichung und den Standarddrücken  $p^\circ = 1,013 \text{ bar}$  bzw. den Standardkonzentrationen  $c^\circ = 1 \text{ mol l}^{-1}$  ergeben.

Für elektrochemische Prozesse erhält man unter Berücksichtigung der Gl. (3.14) und (3.15) für die elektromotorische Kraft einer Reaktion (vgl. Abschn. 3.8.4 und S. 285) aus

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{K}{K^\circ}$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{K}{K^\circ}$$

Für die Reaktion



Aus Gl. (3.16) erhält man

$$\lg \frac{K_p(298)}{K_p^\circ} = -\frac{\Delta G^\circ}{2,303 \cdot RT} = 5,78$$

$$K_p(298) = 6 \cdot 10^5 \text{ bar}^{-2}.$$

Für den Umsatz von 3 mol  $\text{H}_2$  und 1 mol  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  bei Standardbedingungen (298 K; 1,013 bar) erhält man aus  $K_p$  die Partialdrücke und Stoffmengen der Komponenten im Gleichgewichtszustand

	Partialdrücke $p$ in bar	$n$ in mol
$\text{NH}_3$	0,9522	1,938
$\text{H}_2$	0,0456	0,093
$\text{N}_2$	0,0152	0,031
	1,013	2,062

Die Umsätze von  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  und  $-T\Delta S$  im Verlauf der Reaktion sind in der Abb. 3.25 dargestellt. **Der Gleichgewichtszustand ist der Endzustand, bei dem die gewonnene freie Enthalpie  $\Delta G$  am größten ist,  $G$  erreicht ein Minimum.** Zur Berechnung von  $\Delta G$  zerlegt man die Reaktion gedanklich in einzelne Schritte. Zunächst erfolgt Bildung von  $n$  mol  $\text{NH}_3$  bei Standardbedingungen, dabei wird  $n \Delta G_B^\circ$  frei. Aus den im Standardzustand vorliegenden Gasen wird eine Gasmischung hergestellt. Bei der Vermischung von Gasen wächst die Unordnung, die Entropie erhöht sich. Bei der Überführung eines Gases aus dem Standardzustand mit  $p^\circ = 1,013 \text{ bar}$  in das Reaktionsgemisch mit dem Partialdruck  $p$  wächst die Entropie um

$$\Delta S = n R \ln \frac{p^\circ}{p}$$

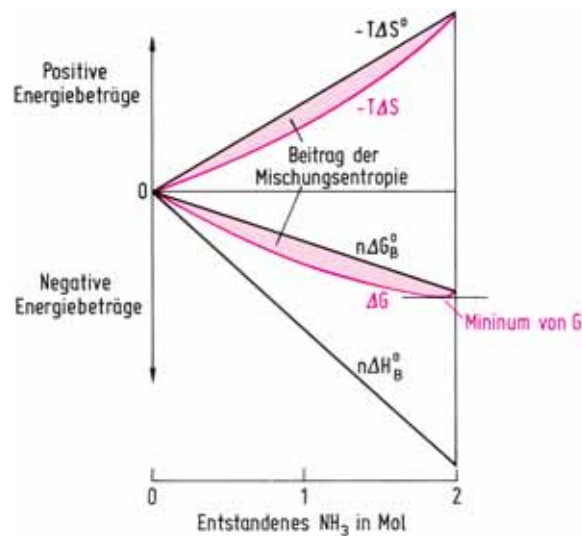


Abbildung 3.25 Umsatz von  $\Delta H$ ,  $T\Delta S$  und  $\Delta G$  im Verlauf der bei  $T = 298 \text{ K}$  und  $p = 1,013 \text{ bar}$  ablaufenden Reaktion  $3 \text{ H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ NH}_3$ .  $\Delta G = n\Delta H_B^\circ - T\Delta S$ . Sobald  $G$  ein Minimum erreicht, besitzt die Reaktion keine Triebkraft mehr, es herrscht Gleichgewicht. Der Grund dafür, dass die Reaktion nicht vollständig abläuft und für  $G$  ein Minimum existiert, ist der durch die Mischungsentropie verursachte Beitrag zu  $\Delta G$ .

Bei der Vermischung von idealen Gasen bleibt die Enthalpie konstant,  $\Delta H = 0$ , die freie Enthalpie verringert sich daher um

$$\Delta G = -T\Delta S = nRT \ln \frac{p}{p^\circ}$$

Danach erhält man beim Übergang vom Anfangszustand in den Gleichgewichtszustand

$$\Delta G = n_{\text{NH}_3} \Delta G_B^\circ + n_{\text{NH}_3} RT \ln \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{NH}_3}^\circ} + n_{\text{H}_2} RT \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}^\circ} + n_{\text{N}_2} RT \ln \frac{p_{\text{N}_2}}{p_{\text{N}_2}^\circ}$$

$$\Delta G = 1,938 \text{ mol } \Delta G_B^\circ + 1,938 \text{ mol } RT \ln 0,94 + 0,093 \text{ mol } RT \ln 0,045 + 0,031 \text{ mol } RT \ln 0,015$$

$$\Delta G_{298} = -31,98 \text{ kJ} - 0,30 \text{ kJ} - 0,71 \text{ kJ} - 0,32 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_{298} = -33,31 \text{ kJ}$$

Verglichen mit dem Endzustand bei vollständigem Umsatz, erhält man beim Umsatz bis zum Gleichgewichtszustand einen zusätzlichen Gewinn an freier Enthalpie von  $\Delta G = -0,31 \text{ kJ}$ . Daher sind Reaktionen mit positiven Standardreaktionsenthalpien  $\Delta G^\circ$ , z. B. die Zersetzung von  $\text{NH}_3$ , möglich; die bei der Reaktion entstehende Mischphase führt zu einem Entropiezuwachs und damit zu einem Gewinn an  $\Delta G$ .

Bei der Zersetzung von 2 mol  $\text{NH}_3$  sind im Gleichgewichtszustand 0,062 mol  $\text{NH}_3$  zu 0,031 mol  $\text{N}_2$  und 0,093 mol  $\text{H}_2$  zerfallen. Die freie Enthalpie setzt sich aus den folgenden Beträgen zusammen:

$$\Delta G = 0,062 \text{ mol} \cdot \Delta G_{\text{B}}^{\circ} + 1,938 \text{ mol} \cdot RT \ln 0,94 + \\ + 0,093 \text{ mol} \cdot RT \ln 0,045 + 0,031 \text{ mol} \cdot RT \ln 0,015$$

$$\Delta G_{298} = +1,02 \text{ kJ} - 0,30 \text{ kJ} - 0,71 \text{ kJ} - 0,32 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_{298} = -0,31 \text{ kJ}$$

Chemische Reaktionen mit großen negativen  $\Delta G^{\circ}$ -Werten laufen nahezu vollständig ab, bei solchen mit großen positiven  $\Delta G^{\circ}$ -Werten findet nahezu keine Reaktion statt. Liegt  $\Delta G^{\circ}$  im Bereich von etwa  $-5 \text{ kJ/mol}$  bis  $+5 \text{ kJ/mol}$ , dann existieren Gleichgewichte, bei denen alle Reaktionsteilnehmer in Konzentrationen gleicher Größenordnung vorhanden sind.

Aus den  $\Delta G_{\text{B}}^{\circ}$ -Werten erkennt man daher sofort, ob sich bei Normaltemperatur eine Verbindung aus den Elementen bilden kann.

Beispiele:

$$\Delta G_{\text{B}}^{\circ}(\text{NO}) = +86,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Zwischen  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  findet keine Reaktion statt. NO ist bei Zimmertemperatur thermodynamisch instabil.

$$\Delta G_{\text{B}}^{\circ}(\text{HCl}) = -95,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Ein Gemisch aus  $\text{H}_2$  und  $\text{Cl}_2$  ist thermodynamisch instabil. Das Gleichgewicht liegt auf der Seite von HCl.

Die  $\Delta G$ -Werte sagen aber nichts darüber aus, wie schnell eine Reaktion abläuft. Oft erfolgt die Gleichgewichtseinstellung sehr langsam, so dass thermodynamisch instabile Zustände beständig sind. NO ist bei Zimmertemperatur beständig und auch das Gemisch aus  $\text{H}_2$  und  $\text{Cl}_2$  reagiert nicht (vgl. Abschn. 3.6.5).

### Temperatur und Gleichgewichtslage

Bei einer genauen Berechnung der Temperaturabhängigkeit von  $K_p$  muss man die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta H^{\circ}$  und  $\Delta S^{\circ}$  berücksichtigen. In erster Näherung kann man aber annehmen, dass die Reaktionsentropie und die Reaktionsenthalpie unabhängig von  $T$  und gleich der Standardreaktionsentropie und der Standardreaktionsenthalpie bei  $25^{\circ}\text{C}$  sind. Für die Temperatur  $T$  erhält man dann

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T\Delta S_{298}^{\circ} \quad (3.18)$$

und

$$\Delta G_T^{\circ} = -RT \ln \frac{K_p(T)}{K_p^{\circ}} \quad (3.19)$$

Aus den Beziehungen (3.18) und (3.19) erhält man für die Temperaturen  $T_2$  und  $T_1$  die Gleichungen

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p^\circ} = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{R} \quad (3.20)$$

$$\ln \frac{K_p(T_1)}{K_p^\circ} = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{R} \quad (3.21)$$

Die Kombination von Gl. (3.20) und (3.21) ergibt

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Wenn die Gleichgewichtskonstante bei  $T_1$  bekannt ist, kann man bei Kenntnis von  $\Delta H_{298}^\circ$  die Gleichgewichtskonstante für die Temperatur  $T_2$  berechnen (vgl. Rechenbeispiel Abschn. 3.5.3 und Abb. 3.20).

Beispiel:

Dissoziationsgleichgewicht von Wasserdampf:  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

$$\Delta H_{\text{B}}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -242,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298}^\circ = +484,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 2S^\circ(\text{H}_2) + S^\circ(\text{O}_2) - 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$$

$$\Delta S_{298}^\circ = 2 \cdot 130,7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 205,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 2 \cdot 188,85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{298}^\circ = +0,0889 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ$$

$$\Delta G_{298}^\circ = +484,0 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \cdot 0,0889 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 457,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg \frac{K_p(T)}{K_p^\circ} = -\frac{\Delta G_T^\circ}{2,303 RT}$$

$$\lg \frac{K_p(298)}{K_p^\circ} = -\frac{457,5 \text{ kJ mol}^{-1}}{2,303 \cdot 298 \text{ K} \cdot 0,008314 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = -80,2$$

$$\Delta G_{1500}^\circ = +484,0 \text{ kJ mol}^{-1} - 1500 \text{ K} \cdot 0,0889 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 350,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\lg \frac{K_p(1500)}{K_p^\circ} = -\frac{350,6 \text{ kJ mol}^{-1}}{2,303 \cdot 1500 \text{ K} \cdot 0,008314 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = -12,2$$

Einen Vergleich berechneter und experimentell bestimmter  $K_p$ -Werte des Gleichgewichts  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$  zeigt die folgende Tabelle. Selbst bei hohen Temperaturen liefert die einfache Näherung relativ gute Werte.

$T$ in K	$\lg K_p/K_p^\circ$ (ber.)	$\lg K_p/K_p^\circ$ (gem.)
290	-82,5	-82,3
298	-80,2	-
1500	-12,2	-11,4
2505	-5,4	-4,3



Mit der Gleichung

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

kann man die Beziehung zwischen  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $T$  und Gleichgewichtslage diskutieren. Bei sehr niedrigen Temperaturen ist  $T\Delta S \ll \Delta H$ , daraus folgt

$$\Delta G \approx \Delta H$$

Bei tiefen Temperaturen laufen nur exotherme Reaktionen freiwillig ab. Bei sehr hohen Temperaturen ist  $T\Delta S \gg \Delta H$  und demnach

$$\Delta G \approx -T\Delta S$$

Bei sehr hohen Temperaturen können nur solche Reaktionen ablaufen, bei denen die Entropie der Endstoffe größer als die der Ausgangsstoffe ist.

Nach den Vorzeichen von  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  lassen sich chemische Reaktionen in verschiedene Gruppen einteilen (Energiegrößen in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

#### 1. $\Delta H^\circ$ negativ, $\Delta S^\circ$ positiv

Reaktion	$\Delta H_{298}^\circ$	$-T\Delta S_{298}^\circ$		$\Delta G_{298}^\circ$	$\Delta G_{1300}^\circ$	$\lg K_p / K_p^\circ$	
		298 K	1300 K			298 K	1300 K
$\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{HCl}$	- 92,4	- 3,0	- 13,0	- 95,4	- 105,4	+ 16,7	+ 4,2
$\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$	- 393,8	- 0,9	- 3,8	- 394,6	- 397,4	+ 69,2	+ 15,9

Die Gleichgewichtslage verschiebt sich zwar mit steigender Temperatur in Richtung der Ausgangsstoffe, aber bis zu hohen Temperaturen sind die Verbindungen thermodynamisch stabil.

#### 2. $\Delta H^\circ$ positiv, $\Delta S^\circ$ negativ

Reaktion	$\Delta H_{298}^\circ$	$-T\Delta S_{298}^\circ$		$\Delta G_{298}^\circ$	$\Delta G_{1300}^\circ$	$\lg K_p / K_p^\circ$	
		298 K	1300 K			298 K	1300 K
$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{ClO}_2$	+ 102,6	+ 17,9	+ 77,9	+ 120,6	+ 180,5	- 21,1	- 7,2
$\frac{3}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_3$	+ 142,8	+ 20,5	+ 89,4	+ 163,6	+ 232,2	- 28,6	- 9,3
$\frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$	+ 33,2	+ 18,1	+ 79,2	+ 51,3	+ 112,4	- 9,0	- 4,5

Das Gleichgewicht liegt bei allen Temperaturen weitgehend auf der Seite der Ausgangsstoffe.  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$  sind bei allen Temperaturen thermodynamisch instabil und bei tieferen Temperaturen nur deswegen existent, weil die Zersetzungsgeschwindigkeit sehr klein ist (vgl. Abschn. 3.6). Wird bei höherer Temperatur die Zersetzungsgeschwindigkeit ausreichend groß, dann zerfallen diese Verbindungen rasch oder sogar explosionsartig.

3.  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  haben das gleiche Vorzeichen.

Reaktion	$\Delta H_{298}^\circ$	$-T\Delta S_{298}^\circ$		$\Delta G_{298}^\circ$	$\Delta G_{1300}^\circ$	$\lg K_p / K_p^\circ$	
		298 K	1300 K			298 K	1300 K
$\frac{1}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$	+218,1	-14,7	-64,2	+203,4	+153,9	-35,6	-6,2
$\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}$	+90,3	-3,7	-16,1	+86,6	+74,2	-15,2	-3,0
$\frac{1}{2}\text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{C} \rightleftharpoons \text{CO}$	+86,3	-26,2	-114,4	+60,1	-28,1	-10,5	+1,1
$\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$	-46,1	+29,6	+129,1	-16,5	+83,0	+2,9	-3,3
$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	-242,1	+13,2	+57,7	-228,8	-184,3	+40,1	+7,4

Wenn  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta S^\circ$  das gleiche Vorzeichen haben, dann wirken sie auf die Gleichgewichtslage gegensätzlich. Je nach Temperatur können Ausgangsstoffe oder Endstoffe stabil sein (Abb. 3.26). Bei tiefen Temperaturen bestimmt  $\Delta H$  die Gleichgewichtslage, bei hohen Temperaturen  $\Delta S$  (vgl. Gl. (3.22) und (3.23)). Stark endotherme Reaktionen mit Entropieerhöhung laufen teilweise erst bei sehr hohen Temperaturen ab. Zum Beispiel ist bei 2000 °C nur 1% NO im Gleichgewicht mit  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$ . Beim Boudouard-Gleichgewicht (vgl. Abb. 3.22) ist schon bei 1300 K  $\text{CO}_2$  weitgehend zu CO umgesetzt, da wegen des größeren  $\Delta S^\circ$ -Wertes  $\Delta G_{1300}^\circ$  bereits negativ ist.

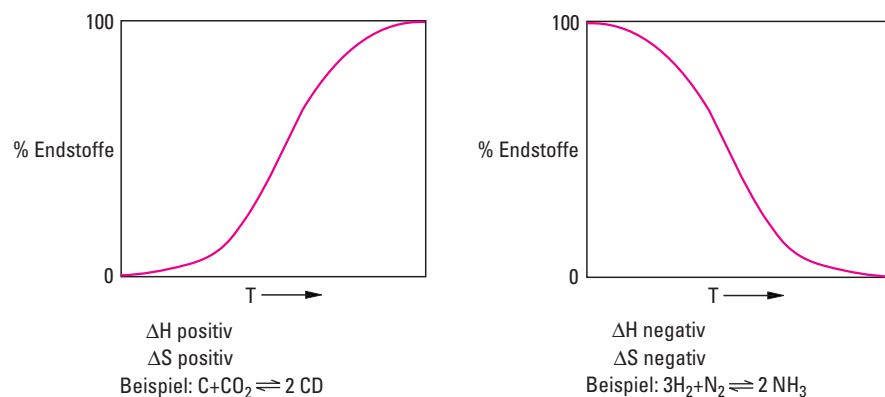


Abbildung 3.26 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage für Reaktionen mit gleichen Vorzeichen der Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie.

Verbindungen, bei denen  $\Delta H^\circ$  negativ ist, zersetzen sich bei hoher Temperatur, wenn bei der Zersetzung die Entropie wächst. Bei 1 bar ist schon bei 500 °C nur noch 0,1%  $\text{NH}_3$  im Gleichgewicht mit  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2$  (vgl. Abb. 3.21). Die thermische Zersetzung von  $\text{H}_2\text{O}$  erfolgt erst bei weit höheren Temperaturen (vgl. Rechenbeispiel), da  $\Delta H^\circ$  erst bei höheren Temperaturen von  $T\Delta S^\circ$  kompensiert wird.

## 3.6 Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

### 3.6.1 Allgemeines

Chemische Reaktionen verlaufen mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit. Je nach Reaktionsgeschwindigkeit wird daher die Gleichgewichtslage bei verschiedenen chemischen Reaktionen in sehr unterschiedlichen Zeiten erreicht.

Beispiele sind die Reaktionen



und



Bei beiden Reaktionen liegt das Gleichgewicht ganz auf der rechten Seite. Wassermoleküle reagieren mit Fluormolekülen sehr schnell zu Fluorwasserstoff, so dass die Gleichgewichtslage der Reaktion (3.24) momentan erreicht wird. Chlormoleküle und Wasserstoffmoleküle reagieren bei Normalbedingungen nicht miteinander, so dass bei der Reaktion (3.25) sich das Gleichgewicht nicht einstellt. Die Gleichgewichtslage hat also keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Für die praktische Durchführung chemischer Reaktionen, besonders technisch wichtiger Prozesse, muss nicht nur die Lage des Gleichgewichts günstig sein, sondern auch die Reaktionsgeschwindigkeit ausreichend schnell sein. Wodurch nun kann man die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion in gewünschter Weise beeinflussen?

Die Erfahrung zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer und von der Temperatur abhängt. So erfolgt z. B. in reinem Sauerstoff schnellere Oxidation als in Luft. Bei Erhöhung der Temperatur wächst die Oxidationsgeschwindigkeit. Nach einer Faustregel wächst die Geschwindigkeit einer Reaktion um das 2–4fache, wenn die Temperatur um 10 K erhöht wird.

Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit kann auch durch so genannte Katalysatoren erreicht werden.

Mit der Geschwindigkeit und den Mechanismen chemischer Reaktionen befasst sich die **Chemische Kinetik**.

### 3.6.2 Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

In welcher Weise die Geschwindigkeit einer Reaktion von der Konzentration der Reaktionspartner abhängt, muss experimentell ermittelt werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  ist die zeitliche Änderung der Konzentration jedes Reaktionsteilnehmers  $\frac{dc}{dt}$  bezogen auf die stöchiometrische Zahl  $\nu$ :  $r = \frac{1}{\nu} \frac{dc}{dt}$ .

Für die Reaktionsprodukte ist  $\frac{dc}{dt} > 0$ ,  $\nu > 0$ , also  $r$  positiv. Für die Ausgangspro-

dukte ist  $\frac{dc}{dt} < 0$ ,  $\nu < 0$ , also  $r$  ebenfalls positiv. Für die Reaktion  $2A + B \rightarrow C + 2D$  ist z. B.

$$r = -\frac{1}{2} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_C}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_D}{dt}$$

Für die Spaltung von Distickstoffoxid  $N_2O$  in Sauerstoff und Stickstoff entsprechend der Reaktionsgleichung



gilt die Geschwindigkeitsgleichung (Abb. 3.27)

$$r = -\frac{1}{2} \frac{dc_{N_2O}}{dt} = k c_{N_2O}$$

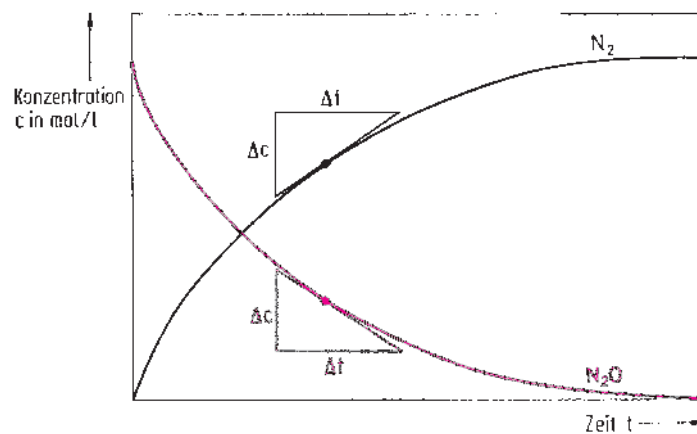


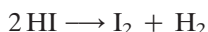
Abbildung 3.27 Änderung der Konzentration von  $N_2O$  und  $N_2$  mit der Reaktionszeit für die Reaktion  $N_2O \rightarrow N_2 + \frac{1}{2}O_2$ .

Die Änderung der Konzentration mit der Zeit  $\frac{dc}{dt}$  zu irgendeinem Zeitpunkt  $t$  ist gleich der Steigung der Tangente der Konzentration-Zeit-Kurve bei  $t$ . Bei zunehmender Konzentration ist die Steigung positiv,  $\frac{dc_{N_2}}{dt} > 0$ . Bei abnehmender Konzentration ist die Steigung negativ,  $\frac{dc_{N_2O}}{dt} < 0$ . Die Absolutwerte der Steigungen sind gleich, da für jedes verschwindende  $N_2O$ -Molekül ein  $N_2$ -Molekül entsteht. Für die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  gilt  $r = \frac{1}{\nu} \frac{dc}{dt}$ . Da  $\nu_{N_2} = 1$  und  $\nu_{N_2O} = -1$  folgt  $r = \frac{dc_{N_2}}{dt} = -\frac{dc_{N_2O}}{dt}$ .

Diese Gleichung sagt aus, dass die Abnahme der Konzentration von  $N_2O$  pro Zeiteinheit proportional der Konzentration an  $N_2O$  ist. In der Geschwindigkeitsgleichung

tritt also die Konzentration mit dem Exponenten +1 auf. Reaktionen, die diesem Zeitgesetz gehorchen, werden als **Reaktionen erster Ordnung** bezeichnet. Der radioaktive Zerfall ist ebenfalls eine Reaktion erster Ordnung (vgl. Abschn. 1.3.1).  $k$  wird als **Geschwindigkeitskonstante** der Reaktion bezeichnet. Sie ist für eine bestimmte Reaktion eine charakteristische Größe und kann für verschiedene Reaktionen sehr unterschiedlich groß sein.

Der Zerfall von Iodwasserstoff in Iod und Wasserstoff erfolgt nach der Gleichung



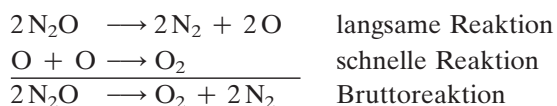
Die dafür gefundene Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$r = -\frac{1}{2} \frac{dc_{\text{HI}}}{dt} = k c_{\text{HI}}^2$$

Hier tritt die Konzentration mit dem Exponenten 2 auf, es liegt eine **Reaktion zweiter Ordnung** vor.

**Chemische Bruttogleichungen geben nur die Anfangs- und Endprodukte einer Reaktion an**, also die Stoffbilanz, **aber nicht den molekularen Ablauf**, den Mechanismus der Reaktion. Trotz ähnlicher Bruttogleichungen zerfallen  $\text{N}_2\text{O}$  und HI nach verschiedenen Reaktionsmechanismen.

$\text{N}_2\text{O}$  reagiert in zwei Schritten:



Liegt eine Folge von Reaktionsschritten vor, bestimmt der **langsamste Reaktionsschritt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion**. Geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt für die Reaktion (3.26) ist der Zerfall von  $\text{N}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2 + \text{O}$ . Bei diesem Reaktionsschritt erfolgt an einer Goldoberfläche spontaner Zerfall von  $\text{N}_2\text{O}$ -Molekülen (vgl. Abb. 3.28). Für den Zerfall ist ein Zusammenstoß mit anderen Molekülen nicht erforderlich. Solche Reaktionen nennt man **monomolekulare Reaktionen**. Monomolekulare Reaktionen sind Reaktionen erster Ordnung. Der Zerfall von  $\text{N}_2\text{O}$  verläuft daher nach einem Zeitgesetz erster Ordnung.

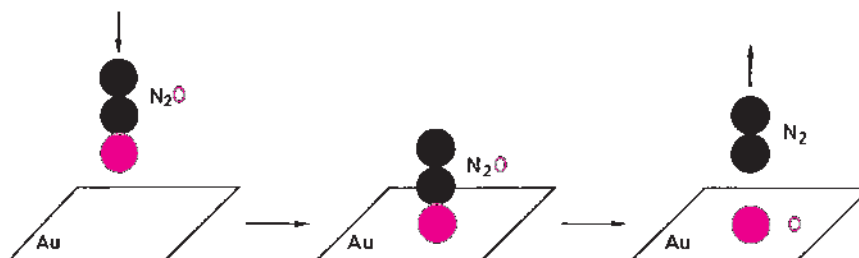


Abbildung 3.28 Beispiel einer monomolekularen Reaktion.  $\text{N}_2\text{O}$ -Moleküle zerfallen nach Anlagerung an einer Goldoberfläche in  $\text{N}_2$ -Moleküle und O-Atome. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Zerfalls ist proportional der  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration. Monomolekulare Reaktionen sind Reaktionen erster Ordnung.

Da HI nach einem Zeitgesetz zweiter Ordnung zerfällt, liegt beim HI-Zerfall offenbar ein anderer Reaktionsmechanismus vor. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Reaktion zweier HI-Moleküle zu  $H_2$  und  $I_2$  durch einen Zusammenstoß der beiden HI-Moleküle, einen Zweierstoß:  $HI + HI \rightarrow H_2 + I_2$ . Eine solche Reaktion nennt man **bimolekulare Reaktion** (vgl. Abb. 3.29). Das Zeitgesetz dafür hat die Ordnung zwei.

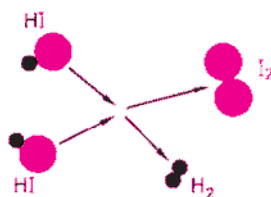


Abbildung 3.29 Beispiel einer bimolekularen Reaktion. Zwei HI-Moleküle reagieren beim Zusammenstoß zu einem  $H_2$ - und einem  $I_2$ -Molekül. Die Reaktionsgeschwindigkeit des HI-Zerfalls ist proportional dem Quadrat der HI-Konzentration. Bimolekulare Reaktionen sind Reaktionen zweiter Ordnung.

Bei einer **trimolekularen Reaktion** erfolgt ein gleichzeitiger Zusammenstoß dreier Teilchen. Da Dreierstöße weniger wahrscheinlich sind als Zweierstöße, sind trimolekulare Reaktionen als geschwindigkeitsbestimmender Schritt selten.

Aus der experimentell bestimmten Reaktionsordnung kann nicht ohne weiteres auf den Reaktionsmechanismus geschlossen werden. Eine experimentell bestimmte Reaktionsordnung kann durch verschiedene Mechanismen erklärt werden und zwischen den möglichen Mechanismen muss aufgrund zusätzlicher Experimente entschieden werden.

Ein Beispiel ist die HI-Bildung aus  $H_2$  und  $I_2$ . Als Zeitgesetz wird eine Reaktion zweiter Ordnung gefunden. Dieses Zeitgesetz könnte durch die bimolekulare Reaktion



als geschwindigkeitsbestimmender Schritt zustande kommen. Wie die folgenden Gleichungen zeigen, ist der Reaktionsmechanismus aber komplizierter.



Zunächst erfolgt als schnelle Reaktion die Dissoziation eines  $I_2$ -Moleküls in I-Atome, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen  $I_2$  und I ausbildet. Es folgt als geschwindigkeitsbestimmender Schritt eine langsame trimolekulare Reaktion, also ein Dreierstoß von zwei I-Atomen und einem  $H_2$ -Molekül (Abb. 3.30) Die Konzentration der I-Atome ist durch das MWG gegeben.

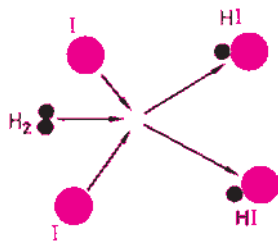


Abbildung 3.30 Beispiel einer trimolekularen Reaktion. Bei einem Dreierstoß zwischen einem  $\text{H}_2$ -Molekül und zwei I-Atomen bilden sich zwei HI-Moleküle. Trimolekulare Reaktionen sind Reaktionen dritter Ordnung.

$$\frac{c_{\text{I}}^2}{c_{\text{I}_2}} = K \quad (3.28)$$

Die Geschwindigkeitsgleichung der trimolekularen Reaktion ist 3. Ordnung und lautet:

$$\frac{1}{2} \frac{d c_{\text{HI}}}{d t} = k c_{\text{I}}^2 c_{\text{H}_2} \quad (3.29)$$

Setzt man Gl. (3.28) in (3.29) ein, erhält man

$$\frac{1}{2} \frac{d c_{\text{HI}}}{d t} = K k c_{\text{I}_2} c_{\text{H}_2} = k' c_{\text{I}_2} c_{\text{H}_2} \quad (3.30)$$

Gl. (3.30) ist identisch mit der Geschwindigkeitsgleichung, die für die Reaktion (3.27) bei einem bimolekularen Reaktionsmechanismus zu erwarten wäre.

### 3.6.3 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen nimmt mit wachsender Temperatur stark zu. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben.

$$k = k_0 e^{-E_{\text{A}}/RT}$$

$k_0$  und  $E_{\text{A}}$  sind für jede chemische Reaktion charakteristische Konstanten. Für die Geschwindigkeitsgleichung des HI-Zerfalls z. B. erhält man danach

$$r = k_0 e^{-E_{\text{A}}/RT} c_{\text{HI}}^2$$

Diese Gleichung kann folgendermaßen interpretiert werden: Würde bei jedem Zusammenstoß zweier HI-Moleküle im Gasraum eine Reaktion zu  $\text{H}_2$  und  $\text{I}_2$  erfolgen, wäre die Reaktionsgeschwindigkeit die größtmögliche. Die Reaktionsgeschwindigkeit müsste dann aber viel höher sein als beobachtet wird. Tatsächlich führt nur ein Teil der Zusammenstöße zur Reaktion. Dabei spielen zwei Faktoren eine Rolle, die Aktivierungsenergie und der sterische Faktor.

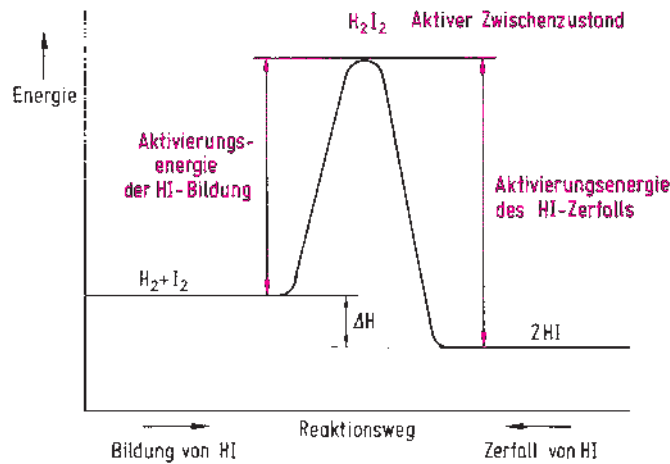


Abbildung 3.31 Energiediagramm der Gleichgewichtsreaktion  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$ . Beim Zusammenstoß von Teilchen im Gasraum kann nur dann eine Reaktion stattfinden, wenn sich ein energiereicher aktiver Zwischenzustand ausbildet. Nur solche Zusammenstöße sind erfolgreich, bei denen die Teilchen die dazu notwendige Aktivierungsenergie besitzen. Dies gilt für beide Reaktionsrichtungen. Aktive Zwischenzustände sind extrem kurzlebig, ihre Dynamik muss im Femtosekunden-Bereich ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) untersucht werden (Femtochemie).

Es können nur solche HI-Moleküle miteinander reagieren, die beim Zusammenstoß einen aktiven Zwischenzustand bilden, der eine um  $E_A$  größere Energie besitzt als der Durchschnitt der Moleküle. Man nennt diesen Energiebetrag  $E_A$  daher **Aktivierungsenergie** der Reaktion (vgl. Abb. 3.31). Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dadurch um den Faktor  $e^{-E_A/RT}$  verkleinert. Je kleiner  $E_A$  und je größer  $T$  ist, umso mehr Zusammenstöße sind erfolgreiche Zusammenstöße, die zur Reaktion führen.

Der Einfluss der Aktivierungsenergie und der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist mit der schon behandelten Geschwindigkeitsverteilung der Gasmoleküle anschaulich zu verstehen. In der Abb. 3.32 ist die Energieverteilung für ein Gas bei zwei Temperaturen dargestellt. **Bei einer bestimmten Temperatur besitzt nur ein Teil der Moleküle die zu einer Reaktion notwendige Mindestenergie. Je größer die Aktivierungsenergie ist, umso weniger Moleküle sind zur Reaktion befähigt. Erhöht man die Temperatur, wächst die Zahl der Moleküle, die die zur Reaktion notwendige Aktivierungsenergie besitzen, die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zu.**

Der Faktor  $e^{-E_A/RT}$  gibt den Bruchteil der Zusammenstöße an, bei denen die Energie gleich oder größer als die Aktivierungsenergie  $E_A$  ist. Die Größe des Einflusses der Aktivierungsenergie und der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion  $2 \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  zeigen die folgenden Zahlenwerte.

Reaktion	$E_A$ in $\text{kJ mol}^{-1}$	$k_0$ in $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$e^{-E_A/RT}$		
			300 K	600 K	900 K
$2 \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	184	$10^{11}$	$10^{-32}$	$10^{-16}$	$10^{-11}$



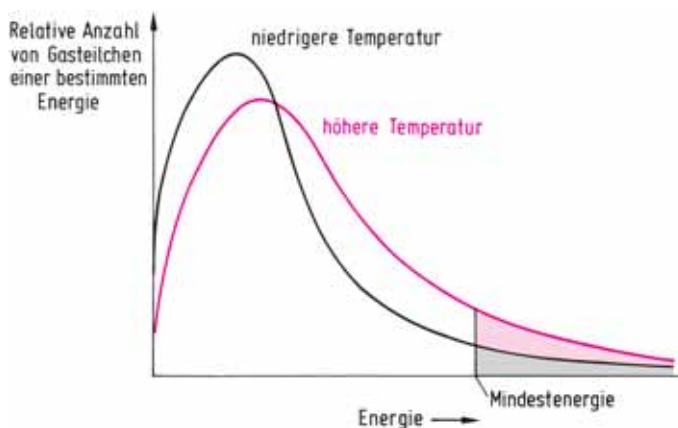


Abbildung 3.32 Einfluss der Aktivierungsenergie und der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Nur ein Bruchteil der Moleküle besitzt die notwendige Mindestenergie, um bei einem Zusammenstoß einen aktiven Zwischenzustand zu bilden. Mit zunehmender Temperatur wächst der Anteil dieser Moleküle, die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht sich.

Bei einer Konzentration von 1 mol/l HI würde das Gleichgewicht in  $10^{-11}$  s erreicht, wenn alle Zusammenstöße der HI-Moleküle zur Reaktion führten. Die Aktivierungsenergie verringert die Reaktionsgeschwindigkeit so drastisch, dass bei 300 K praktisch keine Reaktion stattfindet. Bei 600 K zerfallen  $10^{-5}$  mol  $l^{-1}$   $s^{-1}$ , bei 900 K wird das Gleichgewicht in etwa 1 s erreicht.

Aber nicht alle Zusammenstöße, bei denen eine ausreichende Aktivierungsenergie vorhanden ist, führen zur Reaktion. Die zusammenstoßenden Moleküle müssen auch in einer bestimmten räumlichen Orientierung aufeinander treffen (Abb. 3.33). Beim HI-Zerfall führen nur etwa 50% der Zusammenstöße mit ausreichender Aktivierungsenergie zur Reaktion.

Man kann dies in der Arrhenius-Gleichung durch einen sterischen Faktor  $p$  berücksichtigen.

$$k = pk_{\max} e^{-E_A/RT}$$

Für den HI-Zerfall ist  $p = 0,5$ .

Beim Übergang der Reaktanden in den aktivierten Komplex erfolgt eine Änderung der molekularen Ordnung, es findet eine Entropieänderung statt. Zwischen dieser Aktivierungsentropie  $\Delta S$  und dem sterischen Faktor  $p$  existiert nach der Theorie des Übergangszustands die Beziehung

$$pk_{\max} = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S/R}$$

$k_B$  Boltzmann-Konstante,  $h$  Planck-Konstante

Aktive Zwischenzustände können sich durch Reaktion von Elektronen bindender MOs des einen Reaktionspartners mit leeren antibindenden MOs des anderen Reak-

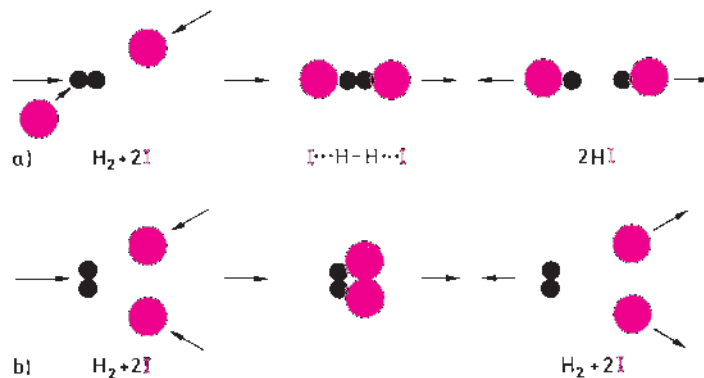


Abbildung 3.33 Einfluss sterischer Bedingungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

a) Erfolgreicher Zusammenstoß zwischen einem  $\text{H}_2$ -Molekül und zwei I-Atomen. Aufgrund der günstigen räumlichen Orientierung der Teilchen zueinander erfolgt Reaktion zu zwei HI-Molekülen.

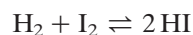
b) Unwirksamer Zusammenstoß zwischen einem  $\text{H}_2$ -Molekül und zwei I-Atomen. Bei einer ungünstigen räumlichen Orientierung bilden sich trotz ausreichend vorhandener Aktivierungsenergie keine HI-Moleküle.

tionspartners bilden. Sie können sich jedoch nur dann bilden, wenn die Orbitale aus Symmetriegründen überlappen können, andernfalls sind sie symmetrieverboten.

Die Bildung eines aktivierten Komplexes aus  $\text{H}_2$ - und  $\text{I}_2$ -Molekülen ist symmetrieverboten, denn sowohl die Kombination des bindenden  $\text{H}_2$ -MOs mit dem antibindenden  $\text{I}_2$ -MO als auch die Kombination des bindenden  $\text{I}_2$ -MOs mit dem antibindenden  $\text{H}_2$ -MO führt zur Überlappung null (Abb. 3.34). Der aktivierte Komplex  $\text{H}_2\text{I}_2$  (Abb. 3.34) entsteht daher aus zwei I-Radikalen und einem  $\text{H}_2$ -Molekül in einer trimolekularen Reaktion (vgl. Abschn. 3.6.2). Aus dem gleichen Grund sind auch die Reaktionen von  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  mit  $\text{H}_2$  radikalische Mehrstufenprozesse (vgl. S. 305).

### 3.6.4 Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht

Im Gleichgewichtszustand bleiben die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer konstant. Die Geschwindigkeit der Hinreaktion muss also gleich der Geschwindigkeit der Rückreaktion sein. Für die Gleichgewichtsreaktion



findet man für die Bildungsgeschwindigkeit  $r_{\text{Bildung}}$  von HI die Beziehung

$$r_{\text{Bildung}} = k_{\text{Bildung}} c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}$$

und für die Zerfallsgeschwindigkeit  $r_{\text{Zerfall}}$  von HI

$$r_{\text{Zerfall}} = k_{\text{Zerfall}} c_{\text{HI}}^2$$

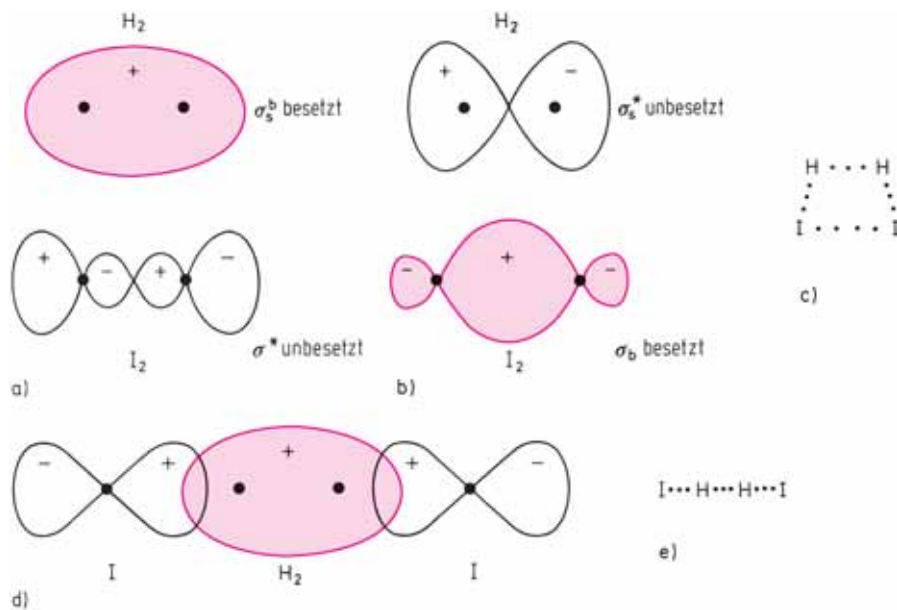


Abbildung 3.34 Bildung des aktiven Zwischenzustands  $\text{H}_2\text{I}_2$ . Die in a) und b) dargestellte Wechselwirkung besetzter bindender MOs mit leeren antibindenden MOs führt zur Überlappung null. Die Bildung des aktivierten Komplexes c) ist symmetrieverboten. Existiert für die Hin-Reaktion ein Symmetrieverbot, dann gilt dies auch für die Rück-Reaktion. d) Die halb gefüllten p-Orbitale der I-Atome können Elektronen des besetzten bindenden MOs des  $\text{H}_2$ -Moleküls aufnehmen. Die Bildung des aktivierten Komplexes e) ist symmetrieeerlaubt. Der Einfluss der Geometrie des aktivierten Zustands  $\text{H}_2\text{I}_2$  auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist in der Abbildung 3.33 dargestellt.

Im Gleichgewichtszustand gilt daher

$$k_{\text{Zerfall}} c_{\text{HI}}^2 = k_{\text{Bildung}} c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2} \quad (3.31)$$

Daraus folgt

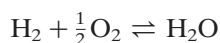
$$\frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}} = \frac{k_{\text{Bildung}}}{k_{\text{Zerfall}}} = K_c$$

Danach ist die Massenwirkungskonstante  $K_c$  durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten gegeben. **Das MWG lässt sich also kinetisch deuten.** Ist die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion viel größer als die der Rückreaktion, dann wird  $K_c$  groß, das Gleichgewicht liegt auf der rechten Seite. Dies bedeutet, dass die kinetische Bedingung des Gleichgewichts der Gleichung 3.31 dadurch erreicht wird, dass die kleinere Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls mit einer hohen Konzentration der Endstoffe multipliziert werden muss, die größere Geschwindigkeitskonstante der Bildung mit einer kleineren Konzentration der Ausgangsstoffe.

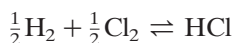
Da die Aktivierungsenergien  $E_A$  für die Bildung und den Zerfall von HI verschieden sind, ist die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{Bildung}}$  und  $k_{\text{Zerfall}}$  unterschiedlich. Daher ist der Quotient und damit  $K_c$  temperaturabhängig.

### 3.6.5 Metastabile Systeme

Ist die Aktivierungsenergie  $E_A$  einer Reaktion sehr groß, so kann bei Normaltemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit nahezu null werden. Bei den Reaktionen



und



liegen die Gleichgewichte ganz auf der rechten Seite (vgl. Abschn. 3.5.4). Wegen der sehr kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten sind aber bei Normaltemperatur Mischungen aus  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  (Knallgas) und Mischungen aus  $\text{H}_2$  und  $\text{Cl}_2$  (Chlorknallgas) beständig und reagieren nicht zu  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{HCl}$ , wie es aufgrund der Gleichgewichtslage zu erwarten wäre. Im Unterschied zu stabilen Systemen, die sich im Gleichgewicht befinden, nennt man solche Systeme metastabil. **Metastabile Systeme sind also kinetisch gehemmte Systeme** (vgl. Abb. 3.35). Sie lassen sich aber durch Aktivierung zur Reaktion bringen und in den stabilen Gleichgewichtszustand überführen. **Die Aufhebung der kinetischen Hemmung, die Aktivierung, kann durch Zuführung von Energie oder durch Katalysatoren erfolgen.**

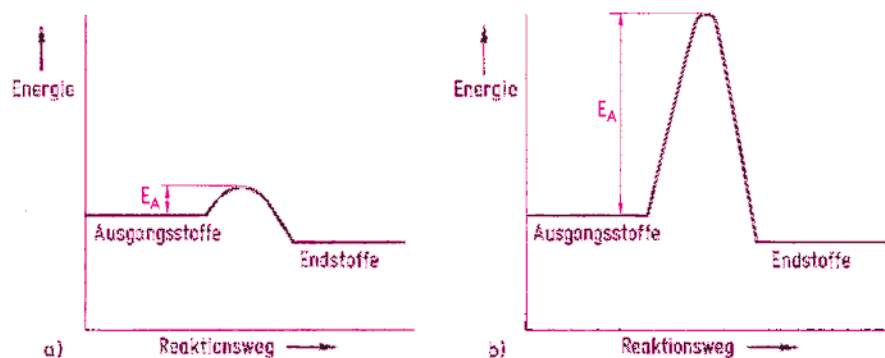
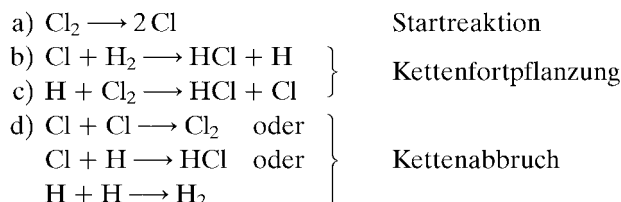


Abbildung 3.35 Mögliche Energiediagramme für eine chemische Reaktion. Im Fall a) ist auf Grund der kleinen Aktivierungsenergie die Reaktionsgeschwindigkeit groß, so dass sich das Gleichgewicht rasch einstellt. Im Fall b) ist die Aktivierungsenergie sehr groß und bei Normaltemperatur die Reaktionsgeschwindigkeit so gering, dass sich der Gleichgewichtszustand nicht einstellt. Solche kinetisch gehemmten Systeme nennt man metastabil.

Bei der Zündung von Knallgas mit einer Flamme erfolgt explosionsartige Reaktion. Diese explosionsartige Reaktion kann bei Normaltemperatur auch durch einen Platin-katalysator ausgelöst werden. Die Bildung von HCl aus Chlorknallgas erfolgt durch eine **Kettenreaktion**, bei der die folgenden Reaktionsschritte auftreten:



Als erster Reaktionsschritt erfolgt eine Spaltung von  $\text{Cl}_2$ -Molekülen in Cl-Atome (a). Dazu ist eine Aktivierungsenergie von 243 kJ/mol erforderlich. Die Cl-Atome reagieren schnell mit  $\text{H}_2$ -Molekülen nach b weiter. Die bei der Reaktion b entstehenden H-Atome reagieren mit  $\text{Cl}_2$ -Molekülen nach c weiter. Die beiden Schritte b und c wiederholen sich solange (Kettenfortpflanzung), bis durch zufällige Reaktion zweier Cl-Atome oder zweier H-Atome miteinander oder eines H-Atoms mit einem Cl-Atom die Kette abbricht (d).

In einer Reaktionskette werden durch Kettenfortpflanzung etwa  $10^6$  Moleküle HCl gebildet. Die Aktivierungsenergie für die Startreaktion kann in Form von Wärmeenergie oder in Form von Lichtquanten (vgl. Abschn. 1.4.2) zugeführt werden. Lichtquanten haben die erforderliche Energie bei Wellenlängen kleiner 480 nm. Bestrahlt man Chlorknallgas mit blauem Licht (450 nm), erfolgt explosionsartige Reaktion zu HCl.

Analog verläuft die Bildung von HBr aus  $\text{H}_2$  und  $\text{Br}_2$ . Bei HI verläuft die radikalische HI-Bildung erst oberhalb 500 °C, da die Reaktion  $\text{I} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HI} + \text{H}$  stark endotherm ist. Unterhalb 500 °C erfolgt die HI-Bildung nach dem in Abschn. 3.6.2 beschriebenen Mechanismus.

Ursache von **Explosionen**. Bei sehr rasch ablaufenden exothermen Reaktionen kann die frei werdende Reaktionswärme nicht mehr abgeleitet werden. Es kommt zu einer fortlaufenden Temperaturerhöhung und Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit (Zerfall von  $\text{O}_3$  und  $\text{ClO}_2$ ). Eine andere Ursache für explosionsartig ablaufende Reaktionen sind Kettenreaktionen mit Kettenverzweigung, bei denen sich dadurch im Verlauf der Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit exponentiell steigert (vgl. Knallgas Abschn. 4.2.3).

Eine große Zahl chemischer Verbindungen sind bei Normaltemperatur nur deswegen existent, weil sie metastabil sind. Ein Beispiel ist Stickstoffmonoxid NO, das bei Normaltemperatur nicht zerfällt, obwohl das Gleichgewicht  $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$  fast vollständig auf der rechten Seite liegt (vgl. Abschn. 3.5.2).

Diamant ist die bei Normalbedingungen metastabile Modifikation von Kohlenstoff. Die stabile Modifikation ist Graphit (vgl. Abschn. 4.7.3.1).

## 3.6.6 Katalyse

Manche Reaktionen können beschleunigt werden, wenn man dem Reaktionsgemisch einen Katalysator zusetzt. **Katalysatoren sind Stoffe, die in den Reaktionsmechanismus eingreifen, aber selbst durch die Reaktion nicht verbraucht werden** und die daher in der Bruttoreaktionsgleichung nicht auftreten. **Die Lage des Gleichgewichts wird durch einen Katalysator nicht verändert.**

Die Wirkungsweise eines Katalysators besteht darin, dass er den Mechanismus der Reaktion verändert. Die katalysierte Reaktion besitzt eine kleinere Aktivierungsenergie als die nicht katalysierte (Abb. 3.36), dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante größer und die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleicher Konzentration und gleicher Temperatur ist ein Maß für die **Katalysatoraktivität**.

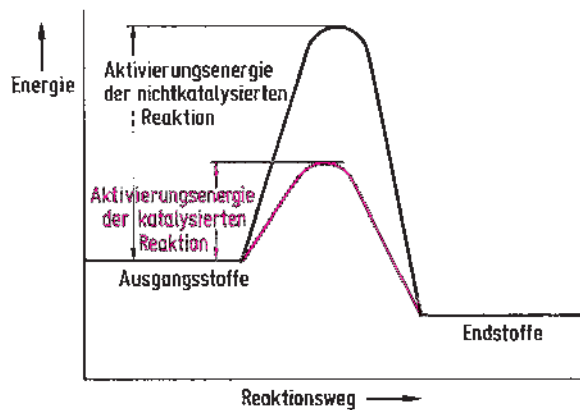
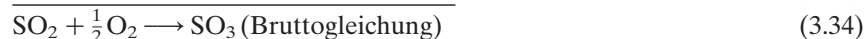


Abbildung 3.36 Energiediagramm einer katalysierten und einer nicht katalysierten Reaktion. Durch die Gegenwart eines Katalysators wird der Mechanismus der Reaktion verändert. Die katalysierte Reaktion besitzt eine kleinere Aktivierungsenergie als die nicht katalysierte. Dadurch steigt die Zahl der Moleküle, die die zur Reaktion notwendige Aktivierungsenergie besitzen, stark an, die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht sich.

Ein Beispiel ist die Oxidation von Schwefeldioxid  $\text{SO}_2$  mit Sauerstoff  $\text{O}_2$  zu Schwefeltrioxid  $\text{SO}_3$ . Diese Reaktion wird durch Stickstoffmonoxid  $\text{NO}$  katalytisch beschleunigt. Die katalytische Wirkung von  $\text{NO}$  kann schematisch durch die folgenden Gleichungen beschrieben werden:



Die Oxidation von  $\text{SO}_2$  erfolgt in Gegenwart des Katalysators nicht direkt mit  $\text{O}_2$ , sondern durch  $\text{NO}_2$  als Sauerstoffüberträger. Der Ausgangsstoff  $\text{O}_2$  bildet mit dem

Katalysator NO die reaktionsfähige Zwischenverbindung  $\text{NO}_2$ , die dann mit dem zweiten Reaktionspartner unter Freisetzung von NO zum Reaktionsprodukt  $\text{SO}_3$  weiterreagiert. Die Teilreaktionen (3.32) und (3.33) verlaufen schneller als die direkte Reaktion, da die Aktivierungsenergien der Reaktionen (3.32) und (3.33) kleiner sind als die Aktivierungsenergie der Reaktion (3.34). Bereits Anfang des 19. Jhs. wurde diese Katalyse für die Herstellung von Schwefelsäure mit dem Bleikammerverfahren industriell genutzt.

Man unterscheidet **homogene Katalyse** und **heterogene Katalyse**. Bei der homogenen Katalyse liegen die reagierenden Stoffe und der Katalysator in der gleichen Phase vor. Das Bleikammerverfahren ist eine homogene Katalyse. Bei der heterogenen Katalyse werden Gasreaktionen und Reaktionen in Lösungen durch feste Katalysatoren (**Kontakte**) beschleunigt. Dabei spielt die Oberflächenbeschaffenheit des Katalysators eine Rolle. Die Wirksamkeit von festen Katalysatoren wird durch große Oberflächen erhöht. In Mehrphasenkatalysatoren ist das Material mit großer Oberfläche nur Träger auf dem der eigentliche Katalysator abgeschieden wird. Geeignete Träger sind  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und Kieselgel. 1 g eines typischen Katalysatorträgers hat eine Oberfläche von der Größe eines Tennisplatzes. Eine hohe katalytische Aktivität besitzen die Metalle der 10. Gruppe, sie werden als fein verteilte Teilchen auf das Trägermaterial aufgebracht. Einphasige Katalysatoren, bei denen das Innere der Substanz eine große Oberfläche mit aktiven Zentren besitzt, bezeichnet man als uniforme Katalysatoren. Dazu gehören Tonminerale und die Zeolithe (vgl. Abschn. 4.7.10.2), in deren Struktur Hohlräume vorhanden sind, die durch Kanäle verbunden sind.

Die Vorteile der festen Katalysatoren sind ihre Beständigkeit bei hohen Temperaturen und die Tatsache, dass das Reaktionsprodukt leicht vom Katalysator abgetrennt werden kann.

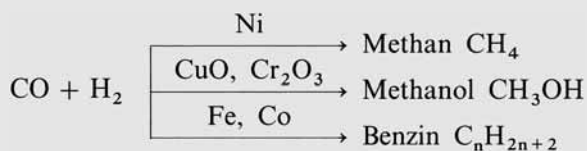
Ein wichtiger fester Katalysator ist fein verteiltes Platin. Platinkatalysatoren beschleunigen die meisten Reaktionen mit Wasserstoff. Ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff, das bei Normaltemperatur nicht reagiert, explodiert in Gegenwart eines Platinkatalysators. Die Wirkung des Katalysators besteht darin, dass bei den an der Katalysatoroberfläche angelagerten Wasserstoffmolekülen die H—H-Bindung gelöst wird. Es erfolgt nicht nur eine physikalische Anlagerung der  $\text{H}_2$ -Moleküle an der Oberfläche (Adsorption), sondern außerdem eine chemische Aktivierung der adsorbierten Teilchen (**Chemisorption**). Für die Reaktion von Sauerstoffmolekülen mit dem am Katalysator chemisorbierten Wasserstoff ist nun die Aktivierungsenergie so weit herabgesetzt, dass eine viel schnellere Reaktion erfolgen kann als mit Wasserstoffmolekülen in der Gasphase. Im Gegensatz zur Adsorption erfolgt die Chemisorption stoffspezifisch und erst bei höherer Temperatur, da zur Chemisorption eine relativ große Aktivierungsenergie benötigt wird. Für jede chemische Reaktion müssen daher spezifische Katalysatoren gefunden werden, die im Allgemeinen erst bei höheren Temperaturen wirksam sind. Die Wirkung eines Kontaktes kann durch Zusätze, **Promotoren**, die allein nicht katalytisch wirksam sind, verbessert werden (Mischkatalysatoren).

Bei der Ammoniaksynthese z. B. (s. unten und Abschn. 4.6.4) wird als fester Katalysator  $\alpha$ -Fe als Vollkontakt verwendet. Bei Vollkontakten besteht der Katalysator vollständig aus katalytisch aktivem Material. Für die katalytische Wirkung ist der entscheidende Schritt die dissoziative Chemisorption von Stickstoff zu einem Oberflächennitrid, das dann schrittweise zu  $\text{NH}_3$  hydriert wird. Die Hydrierung erfolgt durch chemisorbierte Wasserstoffatome. Nach Desorption eines  $\text{NH}_3$ -Moleküls steht das katalytische Zentrum wieder für die Aktivierung eines  $\text{N}_2$ -Moleküls zur Verfügung. Die verschiedenen Flächen der Eisenkriställchen besitzen eine unterschiedliche Aktivität; (111)-Flächen (Oktaederflächen) sind z. B. wirksamer als (100)-Flächen (Würfelflächen). Aktiver als Eisen allein sind Mischkatalysatoren. Kleine Zusätze von Aluminium- und Calciumoxid verhindern das Zusammensintern des feinteiligen Katalysators (Strukturpromotor). Kaliumoxid erhöht die katalytische Aktivität durch Beeinflussung der Reaktion an der Grenzfläche Katalysator-Gas (elektronischer Promotor; vgl. Abschn. 4.6.4).

Häufig können kleine Fremdstoffmengen Katalysatoren unwirksam machen (**Kontakgifte**). Bei der Katalysatorvergiftung werden wahrscheinlich die aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche blockiert. Typische Katalysatorgifte sind  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Hg}$ .

Neben der Katalysatoraktivität ist eine ganz wichtige Eigenschaft der Katalysatoren die **Katalysatorselektivität**. Häufig können gleiche Ausgangsstoffe zu unterschiedlichen Produkten reagieren. Die Selektivität des Reaktionsablaufs wird dadurch erreicht, dass der Katalysator nur die Reaktionsgeschwindigkeit zum gewünschten Produkt erhöht und dadurch die Entstehung der anderen Produkte unterdrückt wird.

Beispiel für die Katalysatorselektivität:



Je nach Katalysator laufen aus kinetischen Gründen unterschiedliche Reaktionen ab.

Das Zusammenspiel zwischen Gleichgewichtslage und Reaktionsgeschwindigkeit ist für die Durchführung von chemischen Reaktionen in der Technik ganz wesentlich. Dabei sind Katalysatoren von größter Bedeutung. Ein wichtiges Beispiel ist die großtechnische **Synthese von Ammoniak**. Sie erfolgt nach der Reaktion



Diese Reaktion ist exotherm, die Stoffmenge verringert sich. Nach dem Prinzip von Le Chatelier verschiebt sich das Gleichgewicht durch Temperaturniedrigung und durch Druckerhöhung in Richtung  $\text{NH}_3$ . Die Gleichgewichtslage in Abhängigkeit



von Druck und Temperatur zeigt Abb. 3.21. Bei 20 °C ist die NH<sub>3</sub>-Ausbeute groß (Ausbeute = Volumenanteil NH<sub>3</sub> in % im Reaktionsraum), die Reaktionsgeschwindigkeit aber ist nahezu null. Eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung wird erst bei Temperaturen erreicht, bei der die NH<sub>3</sub>-Ausbeute fast null ist. Auch Katalysatoren wirken erst ab 400 °C genügend beschleunigend, so dass Synthesetemperaturen von 500 °C notwendig sind. Bei 500 °C und 1 bar beträgt die NH<sub>3</sub>-Ausbeute nur 0,1%. Um eine wirtschaftliche Ausbeute zu erhalten, muss trotz technischer Aufwendigkeit die Synthese bei hohen Drücken durchgeführt werden (Haber-Bosch-Verfahren). Bei Drücken von 200 bar beträgt die NH<sub>3</sub>-Ausbeute 18%, bei 400 bar 32%.

Ein weiteres Beispiel ist die **Synthese von Schwefeltrioxid** nach dem Kontaktverfahren. SO<sub>3</sub> wird als Zwischenprodukt der Schwefelsäuresynthese großtechnisch hergestellt. Die Herstellung erfolgt nach der Reaktion



Da diese Reaktion exotherm ist, verschiebt sich das Gleichgewicht mit fallender Temperatur in Richtung SO<sub>3</sub>. Die SO<sub>3</sub>-Ausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Abb. 3.37. Um hohe Ausbeuten zu erhalten, muss bei möglichst tiefen Temperaturen gearbeitet werden. In Gegenwart von Pt-Katalysatoren ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei 400 °C, bei Verwendung von Vanadiumoxidkatalysatoren bei 400–500 °C ausreichend schnell (vgl. Abschn. 4.5.7).

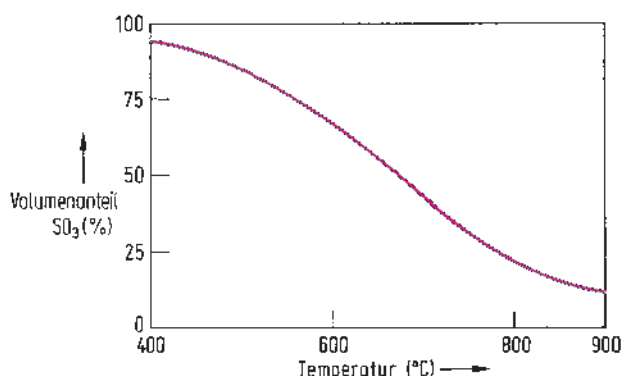


Abbildung 3.37 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtslage der Reaktion  $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ .

Wie diese Beispiele zeigen, muss für die Durchführung von chemischen Reaktionen nicht nur die Gleichgewichtslage günstig sein, sondern diese muss auch ausreichend schnell erreicht werden. Es ist also sehr entscheidend für die Durchführbarkeit einer Reaktion, wenn nötig Katalysatoren zu finden, die eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit bewirken. Noch immer müssen wirksame Katalysatoren experimentell gefunden werden. Für die Ammoniaksynthese wurden z. B. etwa 20 000 Katalysator-

proben untersucht. Obwohl 90% der Produkte der chemischen Industrie unter Verwendung von Katalysatoren hergestellt werden, sind die einzelnen Vorgänge der Katalyse bei vielen Reaktionen noch ungeklärt.

Katalysatoren sind volkswirtschaftlich wichtig. Der Wert der weltweit eingesetzten Katalysatoren liegt bei 10 Milliarden Euro. Neben der Rohstoff- und Energieeinsparung haben sie auch im Umweltschutz Bedeutung. Ihr Einsatz z. B. bei der Autoabgasreinigung wird im Abschn. 4.11 besprochen.

## 3.7 Gleichgewichte von Salzen, Säuren und Basen

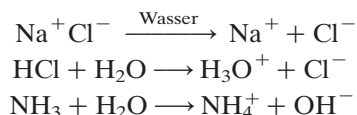
### 3.7.1 Lösungen, Elektrolyte

Lösungen sind homogene Mischungen. Am häufigsten und wichtigsten sind flüssige Lösungen. Feste Lösungen werden im Abschn. 2.4.6 behandelt.

Die im Überschuss vorhandene Hauptkomponente einer Lösung bezeichnet man als **Lösungsmittel**, die Nebenkomponten als **gelöste Stoffe**.

Wir wollen nur solche Lösungen behandeln, bei denen das Lösungsmittel Wasser ist. Diese Lösungen nennt man wässrige Lösungen. Verbindungen wie Zucker oder Alkohol, deren wässrige Lösungen den elektrischen Strom nicht leiten, bezeichnen wir als Nichtelektrolyte. In diesen Lösungen sind die gelösten Teilchen einzelne Moleküle, die von Wassermolekülen umhüllt sind.

**Viele polare Verbindungen lösen sich in Wasser unter Bildung frei beweglicher Ionen.** Dies wird vereinfacht durch die folgenden Reaktionsgleichungen wiedergegeben:



**Diese Stoffe nennt man Elektrolyte, da ihre Lösungen den elektrischen Strom leiten. Träger des elektrischen Stroms sind die Ionen** (im Gegensatz zu metallischen Leitern, wo der Stromtransport durch Elektronen erfolgt). Die positiv geladenen Ionen (Kationen) wandern im elektrischen Feld zur Kathode (negative Elektrode), die negativ geladenen Ionen (Anionen) zur Anode (positive Elektrode) (Abb. 3.38). Eine besonders große Ionenbeweglichkeit haben  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen (vgl. Abschn. 3.7.2).

In Ionenkristallen liegen im festen Zustand bereits Ionen in bestimmten geometrischen Anordnungen vor. Beim Lösungsvorgang geht die geometrische Ordnung des Ionenkristalls verloren, es erfolgt eine Separierung in einzelne Ionen, eine Ionendissoziation. Bei den polaren kovalenten Verbindungen wie HCl und  $\text{NH}_3$  entstehen die Ionen erst durch Reaktion mit dem Lösungsmittel.

In wässriger Lösung sind die Ionen mit einer Hülle von Wassermolekülen umgeben, die Ionen sind hydratisiert, da zwischen den elektrischen Ladungen der Ionen und den Dipolen des Wassers Anziehungskräfte auftreten (vgl. Abb. 3.39).

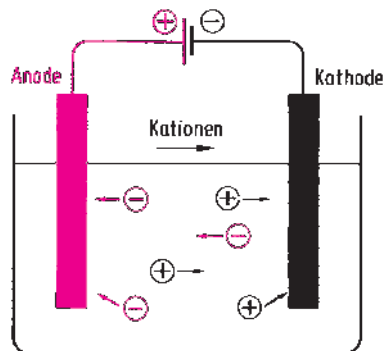


Abbildung 3.38 Polare Verbindungen lösen sich in Wasser unter Bildung beweglicher Ionen. Solche Lösungen leiten den elektrischen Strom. Im elektrischen Feld wandern die positiv geladenen Ionen (Kationen) an die negative Elektrode (Kathode), die negativ geladenen Ionen (Anionen) an die positive Elektrode (Anode).

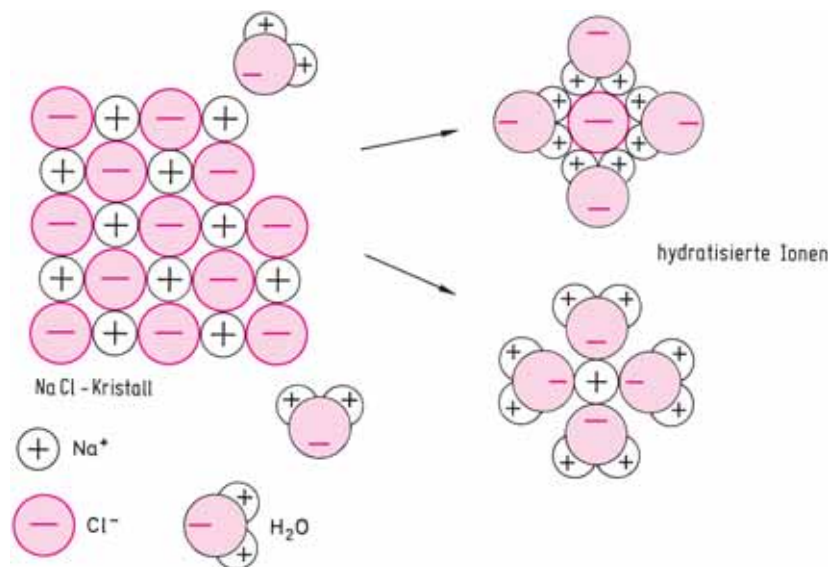


Abbildung 3.39 Zweidimensionale Darstellung der Auflösung eines NaCl-Kristalls in Wasser. Zwischen den Ionen des Kristalls und den Dipolen des Wassers existieren starke Anziehungskräfte. Da die Ionen-Dipol-Anziehung für die Ionen der Kristalloberfläche stärker ist als die Ionen-Ionen-Anziehung, verlassen die Ionen den Kristall und wechseln in die wässrige Phase über. Die in Lösung gegangenen Ionen sind mit einer Hülle von Wassermolekülen umgeben, sie sind hydratisiert.

$\text{Cu}^{2+}$  z. B. liegt in Wasser als  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Ion vor,  $\text{Co}^{2+}$  bildet das Ion  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Bei der **Hydratation** wird Energie frei. Die Hydratationsenergie ist umso größer, je höher die Ladung der Ionen ist und je kleiner die Ionen sind. Beispiele zeigt Tabelle 3.5.

Tabelle 3.5 Hydratationsenthalpie einiger Ionen in kJ/mol  
(Die in der Literatur angegebenen Werte unterscheiden sich z. T. erheblich, einige um ca. 10%)

H <sup>+</sup>	−1091	Be <sup>2+</sup>	−2494	Al <sup>3+</sup>	−4665
Li <sup>+</sup>	−519	Mg <sup>2+</sup>	−1921	Fe <sup>3+</sup>	−4430
Na <sup>+</sup>	−406	Ca <sup>2+</sup>	−1577	F <sup>−</sup>	−515
K <sup>+</sup>	−322	Sr <sup>2+</sup>	−1443	Cl <sup>−</sup>	−381
Rb <sup>+</sup>	−293	Ba <sup>2+</sup>	−1305	Br <sup>−</sup>	−347
Cs <sup>+</sup>	−264	Zn <sup>2+</sup>	−2046	I <sup>−</sup>	−305

Auch in vielen kristallinen Verbindungen sind hydratisierte Ionen vorhanden. Beispiele: [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>, [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>, [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>, [Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub>.

Die Auflösung eines Ionenkristalls ist schematisch in der Abb. 3.39 am Beispiel von NaCl dargestellt. Die dafür benötigte Gitterenergie von 778 kJ/mol wird durch die Hydratationsenthalpie der Na<sup>+</sup>- und Cl<sup>−</sup>-Ionen von 787 kJ/mol geliefert. Wenn die Hydratationsenthalpie größer ist als die Gitterenergie, dann ist der Lösungsvorgang exotherm. Bei vielen löslichen Salzen ist die Gitterenergie größer als die Hydratationsenthalpie, der Lösungsvorgang ist endotherm und erfolgt unter Abkühlung der Lösung.

Beispiel: Beim Lösen von wasserfreiem CaCl<sub>2</sub> in Wasser erwärmt sich die Lösung, beim Lösen des Hexahydrats [Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> kühlt sie sich ab. Beim Hexahydrat sind die Ca<sup>2+</sup>-Ionen schon im Kristall hydratisiert und die Hydratationsenthalpie der Cl<sup>−</sup>-Ionen allein reicht nicht aus, die Gitterenergie zu kompensieren.

### 3.7.2 Leitfähigkeit, Aktivität

Für Elektrolytlösungen gilt das Ohmsche Gesetz  $U = RI$ . Für den elektrischen Widerstand einer Lösung, gemessen zwischen zwei Elektrodenflächen  $A$  mit dem Elektrodenabstand  $d$  gilt

$$R = \varrho \frac{d}{A}$$

$\varrho$  ist der spezifische Widerstand, SI-Einheit  $\Omega\text{m}$  ( $\Omega = \text{Ohm}$ ). Der Reziprokwert des spezifischen Widerstands ist die Leitfähigkeit  $\kappa$ . Die SI-Einheit von  $\kappa$  ist  $\text{S/m}$  bzw.  $\frac{1}{\Omega\text{m}}$ , auch die Einheit  $\text{S/cm}$  ist üblich ( $\text{S} = \text{Siemens}$ ).

Es ist nur sinnvoll, die Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte zu vergleichen, wenn die Lösungen gleiche Stoffmengenkonzentrationen bezogen auf Ionenäquivalente besitzen (vgl. Abschn. 3.1). Man definiert als Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  die Leitfähigkeit einer Lösung bezogen auf die Äquivalentkonzentration  $c \left( \frac{1}{z^*} X \right)$ .

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c \left( \frac{1}{z^*} X \right)} \quad \text{SI-Einheit: } \frac{\text{m}^2}{\Omega \text{ mol}}$$

Starke Elektrolyte sind in wässriger Lösung vollständig dissoziiert. Die Äquivalentleitfähigkeit starker Elektrolyte nimmt mit abnehmender Konzentration zu, für unendliche Verdünnung erhält man als Grenzwert die Grenzleitfähigkeit  $\Lambda_\infty$  (Tabelle 3.6). **Nur sehr verdünnte Lösungen sind ideale Lösungen, in denen die Ionen so weit voneinander entfernt sind, dass keine Wechselwirkungen zwischen ihnen auftreten. In nicht idealen Lösungen sind Wechselwirkungskräfte vorhanden, die die Wanderung der Ionen im elektrischen Feld behindern und zu einer Verringerung der Leitfähigkeit führen.** Je größer die Ionenladung ist, umso stärker ist die interionische Wechselwirkung (Tabelle 3.6).

Tabelle 3.6 Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  bei 25 °C.

	Äquivalentkonzentration in mol/l			
	0,000	0,001	0,010	0,100
	Äquivalentleitfähigkeit in $\text{cm}^2/(\Omega \text{ mol})$			
NaCl	126,5	123,7	118,5	$106,7 \hat{=} 0,84 \Lambda_\infty$
BaCl <sub>2</sub>	140,0	134,3	123,9	$105,2 \hat{=} 0,75 \Lambda_\infty$
CuSO <sub>4</sub>	133,0	115,2	83,3	$50,5 \hat{=} 0,38 \Lambda_\infty$

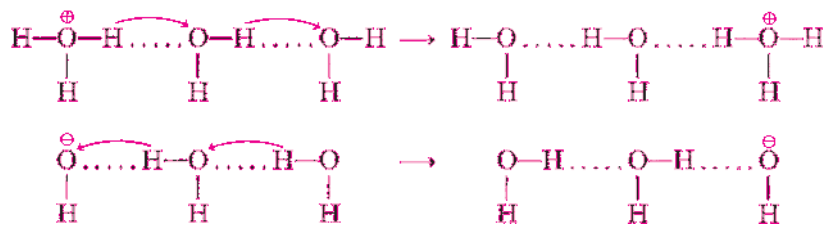
Für ideale Lösungen gilt das Gesetz der unabhängigen Ionenbewegung; jede Ionensorte liefert einen charakteristischen Beitrag zur Leitfähigkeit, die Ionenleitfähigkeit  $\lambda_\pm$ .

$$\Lambda_\infty = \lambda_+ + \lambda_-$$

$\Lambda_\infty$  lässt sich daher für die verschiedenen Salze aus den Ionenleitfähigkeiten (den Äquivalentleitfähigkeiten der Ionen, Tabelle 3.7) berechnen. Die hohe Ionenleitfähigkeit der  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen kommt dadurch zustande, dass nicht die hydratisierten Ionen selbst wandern, sondern dass nur ein Platzwechsel der Protonen in den Wasserstoffbrücken des Wassers erfolgt.

Tabelle 3.7 Ionenleitfähigkeiten  $\lambda_\pm$  einiger Ionen bei 25 °C in  $\text{cm}^2/(\Omega \text{ mol})$ 

$\text{H}_3\text{O}^+$	349,8	$\text{Mg}^{2+}$	53,1	$\text{Br}^-$	78,4
$\text{Li}^+$	38,7	$\text{Ba}^{2+}$	63,6	$\text{I}^-$	76,8
$\text{Na}^+$	50,1	$\text{Fe}^{3+}$	68,0	$\text{NO}_3^-$	71,4
$\text{K}^+$	73,5	$\text{OH}^-$	198	$\text{SO}_4^{2-}$	79,8
$\text{NH}_4^+$	73,4	$\text{Cl}^-$	76,3	$\text{CO}_3^{2-}$	70,0



Schwache Elektrolyte enthalten neben den Ionen undissoziierte Moleküle. Zwischen Ionen und undissoziierten Molekülen liegt ein Gleichgewicht vor. Der Dissoziationsgrad  $\alpha$  gibt den Anteil dissoziierter Moleküle an

$$\alpha = \frac{\text{Anzahl der dissoziierten Moleküle}}{\text{Gesamtzahl der Moleküle}}$$

Mit abnehmender Konzentration nimmt die Dissoziation zu, bei unendlicher Verdünnung beträgt sie 100% und  $\alpha = 1$  (vgl. Abschn. 3.7.7). Bei schwachen Elektrolyten nimmt daher die Äquivalentleitfähigkeit mit abnehmender Konzentration sehr stark zu. Es gilt  $\Lambda = \alpha \Lambda_{\infty}$ . Der Dissoziationsgrad  $\alpha$  schwacher Elektrolyte kann aus der Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  bestimmt werden. Die interionischen Wechselwirkungskräfte können bei schwachen Elektrolyten vernachlässigt werden.

Aufgrund der interionischen Wechselwirkung ist die „wirksame Konzentration“ oder Aktivität der Lösung kleiner als die wirkliche Konzentration. Man erhält die Aktivität  $a$  durch Multiplikation der auf die Standardkonzentration  $c^{\circ} = 1 \text{ mol/l}$  bezogenen Konzentration  $c$  mit dem Aktivitätskoeffizienten  $f$ , durch den die Wechselwirkungskräfte berücksichtigt werden.

$$a = f \cdot \frac{c}{c^{\circ}}$$

Für ideale Lösungen ist  $a = c/c^{\circ}$ , also  $f = 1$ . Die Aktivität einer Ionensorte hängt von der Konzentration aller in der Lösung vorhandenen Ionen ab. Die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten ist daher schwierig, sie können aber empirisch bestimmt werden.

Bei der Anwendung des MWG auf Ionengleichgewichte in wässrigen Lösungen darf nur bei idealen Lösungen die Ionenkonzentration in das MWG eingesetzt werden, bei konzentrierteren Lösungen ist die Aktivität einzusetzen.

In den folgenden Kapiteln werden chemische Gleichgewichte in wässrigen Elektrolytlösungen behandelt. Die in wässrigen Elektrolytlösungen ablaufenden Reaktionen sind Ionenreaktionen. Die Geschwindigkeit, mit der Ionenreaktionen ablaufen, ist so groß, dass die Gleichgewichtseinstellung sofort erfolgt. Zur Formulierung von Ionengleichgewichten werden nur Konzentrationen (nicht Aktivitäten) verwendet. Man muss sich aber darüber klar sein, dass die abgeleiteten Beziehungen dann exakt nur für ideale Lösungen gelten.

## 3.7.3 Löslichkeit, Löslichkeitsprodukt, Nernst'sches Verteilungsgesetz

Die maximale Menge eines Stoffes, die sich bei einer bestimmten Temperatur in einem Lösungsmittel, z. B. Wasser, löst, ist eine charakteristische Eigenschaft dieses Stoffes und wird seine Löslichkeit genannt. Enthält eine Lösung die maximal lösliche Stoffmenge, ist die Lösung gesättigt. Lösungen, bei denen ein Feststoff gelöst ist, sind gesättigt, wenn ein fester Bodenkörper des löslichen Stoffes mit der Lösung im Gleichgewicht ist. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit folgt qualitativ aus dem Le Chatelier-Prinzip. Bei exothermen Lösungsvorgängen nimmt mit steigender Temperatur die Löslichkeit ab, bei endothermen Lösungsvorgängen nimmt sie zu.

Bei Gasen nimmt die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur immer ab, da das Lösen von Gasen in Flüssigkeiten exotherm erfolgt.

Für die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten gilt das **Gesetz von Henry-Dalton**. Die Löslichkeit eines Gases A ist bei gegebener Temperatur proportional zu seinem Druck.

$$c_A = K p_A$$

$K$  wird Löslichkeitskoeffizient genannt. Bei Erhöhung des Druckes um das 5fache nimmt auch die Löslichkeit auf das 5fache zu. Auf Gase, die mit dem Lösungsmittel chemisch reagieren, wie z. B. HCl, ist das Gesetz nicht anwendbar.

Bei einer gesättigten wässrigen Lösung eines Salzes der allgemeinen Zusammensetzung AB ist fester Bodenkörper AB im Gleichgewicht mit den Ionen  $A^+$  und  $B^-$  (vgl. Abb. 3.40).

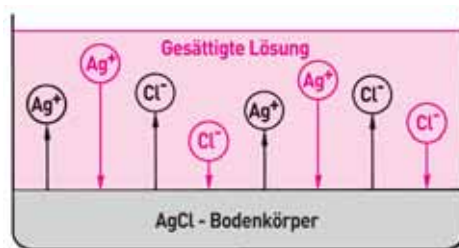
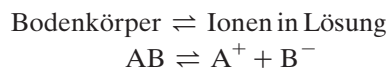


Abbildung 3.40 Schematische Darstellung einer gesättigten AgCl-Lösung. Festes AgCl befindet sich im Gleichgewicht mit der AgCl-Lösung:  $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ . Im Gleichgewichtszustand muss nach dem MWG das Produkt der Ionenkonzentrationen konstant sein.  $c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = L_{\text{AgCl}}$ .

Beim Lösungsvorgang treten die Ionen  $A^+$  und  $B^-$  aus dem Kristall in die Lösung über, dabei werden sie hydratisiert. Da sowohl der Kristall AB als auch die Lösung elektrisch neutral sein müssen, gehen immer eine gleiche Anzahl  $A^+$ - und  $B^-$ -Ionen

in Lösung. Im Gleichgewichtszustand werden pro Zeiteinheit ebenso viel Ionenpaare  $A^+ + B^-$  aus der Lösung im Kristallgitter AB eingebaut, wie aus dem Gitter in Lösung gehen. Durch Anwendung des MWG auf den Lösungsvorgang erhält man:

$$c_{A^+} \cdot c_{B^-} = L_{AB}$$

$c_{A^+}$  und  $c_{B^-}$  sind die Konzentrationen der Ionen  $A^+$  und  $B^-$  in der gesättigten Lösung.

$L_{AB}$  ist eine Konstante, sie wird Löslichkeitsprodukt des Stoffes AB genannt.  $L_{AB}$  ist temperaturabhängig. **Im Gleichgewichtszustand ist also bei gegebener Temperatur das Produkt der Ionenkonzentrationen konstant.** Wie schon bei anderen heterogenen Gleichgewichten erläutert wurde (vgl. Abschn. 3.5.2), treten im MWG die Konzentrationen reiner fester Stoffe nicht auf. Auch bei Lösungsgleichgewichten hat die vorhandene Menge des festen Bodenkörpers keinen Einfluss auf das Gleichgewicht. Es spielt keine Rolle, ob als ungelöster Bodenkörper 20 g oder nur 0,2 g vorhanden ist, wesentlich ist nur, dass er überhaupt zugegen ist.

Für die Lösungen eines schwer löslichen Salzes AB, z.B. AgCl, sind drei Fälle möglich.

#### 1. Gesättigte Lösung

$$\begin{aligned} c_{A^+} \cdot c_{B^-} &= L_{AB} \\ c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} &= L_{AgCl} \end{aligned}$$

Die Lösung ist gesättigt. Bei 25 °C beträgt

$$L_{AgCl} = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

In einer gesättigten Lösung von AgCl in Wasser ist also

$$c_{Ag^+} = c_{Cl^-} = 10^{-5} \text{ mol/l}$$

#### 2. Übersättigte Lösung

$$\begin{aligned} c_{A^+} \cdot c_{B^-} &> L_{AB} \\ c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} &> L_{AgCl} \end{aligned}$$

Bringt man in die gesättigte Lösung von AgCl zusätzlich  $Ag^+$ - oder  $Cl^-$ -Ionen, so ist die Lösung übersättigt. Das Löslichkeitsprodukt ist überschritten, und es bildet sich solange festes AgCl (AgCl fällt als Niederschlag aus), bis die Lösung gerade wieder gesättigt ist, also  $c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  beträgt. Setzt man z.B. der gesättigten Lösung  $Cl^-$ -Ionen zu, bis die Konzentration  $c_{Cl^-} = 10^{-2} \text{ mol/l}$  erreicht wird, dann fällt solange AgCl aus, bis  $c_{Ag^+} = 10^{-8} \text{ mol/l}$  beträgt. In der gesättigten Lösung ist dann  $c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} = 10^{-8} \cdot 10^{-2} = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ . Die gesättigte Lösung von AgCl in Wasser mit  $c_{Ag^+} = c_{Cl^-} = 10^{-5} \text{ mol/l}$  ist also nur ein spezieller Fall einer gesättigten Lösung.

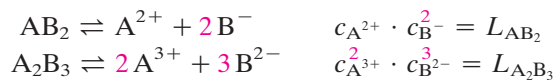
#### 3. Ungesättigte Lösung

$$\begin{aligned} c_{A^+} \cdot c_{B^-} &< L_{AB} \\ c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} &< L_{AgCl} \end{aligned}$$



Das gesamte AgCl ist gelöst, das Produkt der Ionenkonzentrationen ist kleiner als das Löslichkeitsprodukt, die Lösung ist ungesättigt. Eine ungesättigte Lösung erhält man durch Verdünnen einer gesättigten Lösung. Sie entsteht auch dann, wenn man einer gesättigten Lösung Ionen durch Komplexbildung entzieht. So bildet z. B.  $\text{Ag}^+$  mit  $\text{NH}_3$  das komplexe Ion  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , so dass durch Zugabe von  $\text{NH}_3$  einer gesättigten AgCl-Lösung  $\text{Ag}^+$ -Ionen entzogen werden. Als Folge davon geht der im Gleichgewicht befindliche AgCl-Bodenkörper in Lösung. Die Löslichkeit vieler Salze kann durch Zugabe komplexbildender Ionen oder Moleküle sehr wesentlich beeinflusst werden (vgl. Abschn. 5.4).

Für Salze der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{AB}_2$  und  $\text{A}_2\text{B}_3$  erhält man durch Anwendung des MWG die in den folgenden Gleichungen formulierten Löslichkeitsprodukte.



Es ist zu beachten, dass die Koeffizienten der Reaktionsgleichungen im MWG als Exponenten der Konzentrationen auftreten.

Beispiel: Löslichkeit von  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$

$$c_{\text{Ag}^+}^2 \cdot c_{\text{CrO}_4^{2-}} = L_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

$$\text{Aus } c_{\text{Ag}^+} = 2 c_{\text{CrO}_4^{2-}}$$

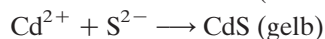
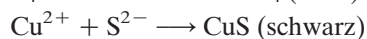
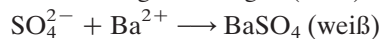
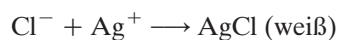
$$\text{folgt } 4 c_{\text{CrO}_4^{2-}}^3 = 4 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

$$\text{und } c_{\text{CrO}_4^{2-}} = 10^{-4} \text{ mol/l}, \quad c_{\text{Ag}^+} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Die Löslichkeit von  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  beträgt  $10^{-4} \text{ mol/l}$ .

Die Löslichkeitsprodukte von einigen schwer löslichen Verbindungen sind in der Tabelle 3.8 angegeben.

Schwerlösliche Salze spielen in der analytischen Chemie eine wichtige Rolle, da viele Ionen durch Bildung schwerlöslicher, oft typisch gefärbter Salze nachgewiesen werden können. Beispiele typischer Fällungsreaktionen zum Nachweis der Ionen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  sind:



Für die Verteilung eines gelösten Stoffes in zwei nichtmischbaren Lösungsmitteln gilt für ideale Lösungen das **Verteilungsgesetz von Nernst**. Bei gegebener Temperatur stellt sich bei der Verteilung eines Stoffes A in zwei nichtmischbaren Flüssigkeiten ein Gleichgewicht ein

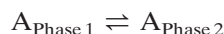


Tabelle 3.8 Löslichkeitsprodukte einiger schwer löslicher Stoffe in Wasser bei 25 °C

Halogenide		Sulfide		Sulfate	
MgF <sub>2</sub>	6 · 10 <sup>-9</sup>	SnS	1 · 10 <sup>-26</sup>	CaSO <sub>4</sub>	2 · 10 <sup>-5</sup>
CaF <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-10</sup>	PbS	3 · 10 <sup>-28</sup>	SrSO <sub>4</sub>	8 · 10 <sup>-7</sup>
BaF <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-6</sup>	MnS	7 · 10 <sup>-16</sup>	BaSO <sub>4</sub>	1 · 10 <sup>-9</sup>
PbF <sub>2</sub>	4 · 10 <sup>-8</sup>	NiS	10 <sup>-21</sup>	PbSO <sub>4</sub>	2 · 10 <sup>-8</sup>
PbCl <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-5</sup>	FeS	4 · 10 <sup>-19</sup>		
PbI <sub>2</sub>	1 · 10 <sup>-8</sup>	CuS	8 · 10 <sup>-45</sup>	Hydroxide	
CuCl	1 · 10 <sup>-6</sup>	Ag <sub>2</sub> S	5 · 10 <sup>-51</sup>	Be(OH) <sub>2</sub>	3 · 10 <sup>-19</sup>
CuBr	4 · 10 <sup>-8</sup>	ZnS	1 · 10 <sup>-24</sup>	Mg(OH) <sub>2</sub>	1 · 10 <sup>-12</sup>
CuI	5 · 10 <sup>-12</sup>	CdS	1 · 10 <sup>-28</sup>	Ca(OH) <sub>2</sub>	4 · 10 <sup>-6</sup>
AgCl	2 · 10 <sup>-10</sup>	HgS	2 · 10 <sup>-54</sup>	Ba(OH) <sub>2</sub>	4 · 10 <sup>-3</sup>
AgBr	5 · 10 <sup>-13</sup>			Al(OH) <sub>3</sub>	2 · 10 <sup>-33</sup>
AgI	8 · 10 <sup>-17</sup>	Carbonate		Pb(OH) <sub>2</sub>	4 · 10 <sup>-15</sup>
AgCN	2 · 10 <sup>-14</sup>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2 · 10 <sup>-3</sup>	Mn(OH) <sub>2</sub>	7 · 10 <sup>-13</sup>
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-18</sup>	MgCO <sub>3</sub>	3 · 10 <sup>-5</sup>	Cr(OH) <sub>3</sub>	7 · 10 <sup>-31</sup>
Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	1 · 10 <sup>-28</sup>	CaCO <sub>3</sub>	5 · 10 <sup>-9</sup>	Ni(OH) <sub>2</sub>	3 · 10 <sup>-17</sup>
		SrCO <sub>3</sub>	2 · 10 <sup>-9</sup>	Fe(OH) <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-15</sup>
Chromate		BaCO <sub>3</sub>	2 · 10 <sup>-9</sup>	Fe(OH) <sub>3</sub>	5 · 10 <sup>-38</sup>
BaCrO <sub>4</sub>	8 · 10 <sup>-11</sup>	PbCO <sub>3</sub>	3 · 10 <sup>-14</sup>	Cu(OH) <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-19</sup>
PbCrO <sub>4</sub>	2 · 10 <sup>-14</sup>	ZnCO <sub>3</sub>	6 · 10 <sup>-11</sup>	Zn(OH) <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-17</sup>
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	4 · 10 <sup>-12</sup>	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6 · 10 <sup>-12</sup>	Cd(OH) <sub>2</sub>	2 · 10 <sup>-14</sup>

Die Löslichkeitsprodukte von Stoffen unterschiedlicher Zusammensetzungen haben auch unterschiedliche Einheiten. Nur Löslichkeitsprodukte gleicher Einheit sind direkt miteinander vergleichbar.

**Das Verhältnis der Konzentration des Stoffes A im Lösungsmittel 1 zur Konzentration von A im Lösungsmittel 2 ist konstant**

$$\frac{c(\text{A in Phase 1})}{c(\text{A in Phase 2})} = K$$

$K$  wird Verteilungskoeffizient genannt. Er ist natürlich gleich dem Verhältnis der Sättigungskonzentrationen des Stoffes A in beiden Phasen.

Beispiel: Extraktion von Iod

Da der Verteilungskoeffizient  $K = \frac{c(\text{I}_2 \text{ in Chloroform})}{c(\text{I}_2 \text{ in Wasser})} = 120$  beträgt, ist die I<sub>2</sub>-

Konzentration in Chloroform 120mal größer als die I<sub>2</sub>-Konzentration in der wässrigen Phase. Es gelingt daher, Iod aus wässriger Lösung mit Chloroform zu extrahieren, d. h. weitgehend in die Chloroform-Phase zu überführen.

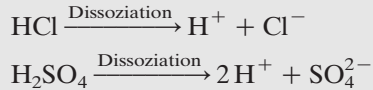
Das Nernst'sche Verteilungsgesetz ist aber nur gültig, wenn in beiden Phasen die gleichen Teilchen, also z. B. I<sub>2</sub>-Moleküle, gelöst sind.

Das Verteilungsgleichgewicht ist die Grundlage für chromatographische Verfahren, bei denen ein Substanzgemisch in seine Komponenten getrennt wird.

## 3.7.4 Säuren und Basen

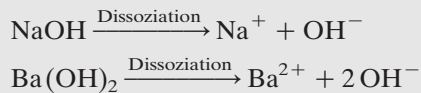
Die erste allgemein gültige Säure-Base-Theorie stammt von Arrhenius (1883). Danach sind Säuren Wasserstoffverbindungen, die in wässriger Lösung durch Dissoziation  $H^+$ -Ionen bilden.

Beispiele:



Basen sind Hydroxide, sie bilden durch Dissoziation in wässriger Lösung  $\text{OH}^-$ -Ionen.

Beispiele:



Arrhenius erkannte, dass die sauren Eigenschaften einer Lösung durch  $H^+$ -Ionen, die basischen Eigenschaften durch  $\text{OH}^-$ -Ionen zustande kommen.

Vereinigt man eine Säure mit einer Base, z.B. 1 mol HCl mit 1 mol NaOH, so entsteht aufgrund der Reaktion



eine Lösung, die weder basisch noch sauer reagiert. Es entsteht eine neutrale Lösung, die sich so verhält wie eine Lösung von Kochsalz NaCl in Wasser.

Die Umsetzung



wird daher als **Neutralisation** bezeichnet. Die eigentliche chemische Reaktion jeder Neutralisation ist die Vereinigung von  $H^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen zu Wassermolekülen. Dabei entsteht eine Neutralisationswärme von 57,4 kJ pro Mol  $\text{H}_2\text{O}$ .



Die Säure-Base-Theorie von Arrhenius wurde 1923 von Brønsted erweitert.

**Nach der Theorie von Brønsted sind Säuren solche Stoffe, die  $H^+$ -Ionen (Protonen) abspalten können, Basen sind Stoffe, die  $H^+$ -Ionen (Protonen) aufnehmen können.**

Die Verbindung HCl z.B. ist eine Säure, da sie Protonen abspalten kann. Das dabei entstehende  $\text{Cl}^-$ -Ion ist eine Base, da es Protonen aufnehmen kann. Die durch Protonenabspaltung aus einer Säure entstehende Base bezeichnet man als konjugierte Base.  $\text{Cl}^-$  ist die konjugierte Base der Säure HCl.



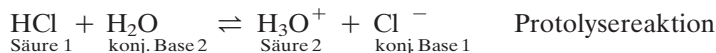
Säure und konjugierte Base bilden zusammen ein **Säure-Base-Paar**.



Die Abspaltung eines Protons kann jedoch nicht als isolierte Reaktion vor sich gehen, sondern sie muss mit einer zweiten Reaktion gekoppelt sein, bei der das Proton verbraucht wird, da in gewöhnlicher Materie freie Protonen nicht existieren können. In wässriger Lösung lagert sich das Proton an ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül an,  $\text{H}_2\text{O}$  wirkt als Base. Durch die Aufnahme eines Protons entsteht dabei die Säure  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

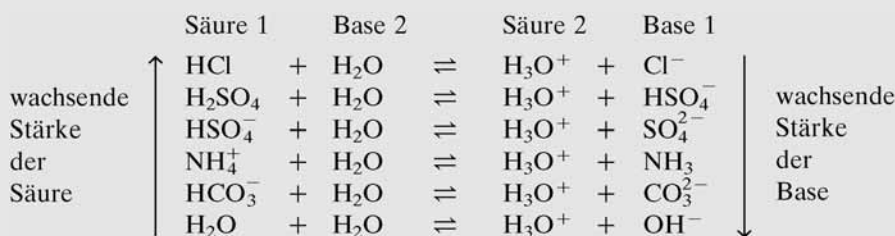


Fasst man die Teilreaktionen (3.35) und (3.36) zusammen, erhält man als Gesamtreaktion:



Bei der Auflösung von HCl in Wasser erfolgt also die Übertragung eines Protons von einem HCl-Molekül auf ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül. Bei der Protonenübertragung von der Säure HCl auf die Base  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus der Säure HCl die Base  $\text{Cl}^-$  und aus der Base  $\text{H}_2\text{O}$  die Säure  $\text{H}_3\text{O}^+$ . **An einer Protonenübertragungsreaktion (Protolysereaktion) sind immer zwei Säure-Base-Paare beteiligt, zwischen denen ein Gleichgewicht existiert.**

Beispiele für Protolysereaktionen:



Wenn nur Wasser als Lösungsmittel berücksichtigt wird, tritt immer das Säure-Base-Paar  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  auf.

Ist die Tendenz zur Abgabe von Protonen groß, wie z. B. bei HCl, sind die Säuren starke Säuren, da viele  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen entstehen, die für die saure Reaktion verantwortlich sind. Die konjugierte Base  $\text{Cl}^-$  ist dann eine schwache Base, die Tendenz zur Protonenaufnahme ist nur gering. Umgekehrt ist bei einer schwachen Säure wie  $\text{HCO}_3^-$  die konjugierte Base  $\text{CO}_3^{2-}$  eine starke Base.

Die Brönsted'sche Säure-Base-Theorie ist in folgenden Punkten allgemeiner als die Theorie von Arrhenius.

**Säuren und Basen sind nicht fixierte Stoffklassen, sondern nach ihrer Funktion definiert.** Der Unterschied zeigt sich deutlich bei Stoffen, die je nach dem Reaktionspart-

ner sowohl als Säure als auch als Base reagieren können. Man bezeichnet sie als **Ampholyte**. Das  $\text{HSO}_4^-$ -Ion kann als Base ein Proton anlagern und in ein  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekül übergehen, oder es kann als Säure ein Proton abspalten und in das Ion  $\text{SO}_4^{2-}$  übergehen. Dasselbe gilt für das Molekül  $\text{H}_2\text{O}$ , das ebenfalls als Säure oder als Base reagieren kann.

Nicht nur neutrale Moleküle, sondern auch Kationen oder Anionen können als Säuren und Basen fungieren. Beispiele:  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{NH}_4^+$  sind Kationensäuren,  $\text{HSO}_4^-$  und  $\text{HCO}_3^-$  sind Anionensäuren,  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{CN}^-$  Anionenbasen.

Basen sind nicht nur die Metallhydroxide (bei ihnen ist die wirksame Base das  $\text{OH}^-$ -Ion), sondern auch Stoffe, die keine Hydroxidionen enthalten, z. B.  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  und  $\text{NH}_3$ .

Die Protolysereaktion eines Ions mit Wasser wird auch als **Hydrolyse** bezeichnet, da man allgemein unter Hydrolyse Umsetzungen mit Wasser versteht (bei denen keine Änderung der Oxidationsstufe erfolgt). Zweckmäßig ist die Verwendung des Begriffs Hydrolyse für die Spaltung kovalenter Bindungen mit Wasser, also z. B. für die Reaktion  $\text{>P-Cl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{>P-OH} + \text{HCl}$ .

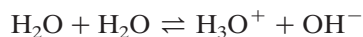
### 3.7.5 pH-Wert, Ionenprodukt des Wassers

Je mehr  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen eine Lösung enthält, umso saurer ist sie. Als Maß des Säuregrades, der Acidität der Lösung, wird aber nicht die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration selbst benutzt, da man dann unpraktische Zahlenwerte erhalten würde, sondern der pH-Wert. **Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwertes der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration** (genauer der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Aktivität).

$$\text{pH} = -\lg\left(\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{1 \text{ mol l}^{-1}}\right)$$

Da Logarithmen nur von reinen Zahlen gebildet werden können, muss die in mol/l angegebene Konzentration durch die Standardkonzentration 1 mol/l dividiert werden. Es ist aber üblich, vereinfachend  $\text{pH} = -\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+}$  zu schreiben. Bei analogen Definitionen (vgl. S. 323) wird ebenso verfahren.

Im Wasser ist das Protolysegleichgewicht



vorhanden. Darauf kann das MWG angewendet werden.

$$\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2} = K_c$$

Da das Gleichgewicht weit auf der linken Seite liegt, reagieren nur so wenige  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle miteinander, dass ihre Konzentration (55,55 mol/l) praktisch konstant bleibt und in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden kann.

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_c c_{\text{H}_2\text{O}}^2 = K_W \quad (3.37)$$

$K_W$  wird Ionenprodukt des Wassers genannt. Bei 25 °C beträgt

$$K_W = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

In wässrigen Lösungen ist also das Produkt der Konzentrationen der  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen konstant. Nach Logarithmieren folgt mit  $\text{pOH} = -\lg c_{\text{OH}^-}$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Für reines Wasser ist

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_W} = 10^{-7} \text{ mol/l}^{-1}$$

Hat eine wässrige Lösung eine  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-2} \text{ mol/l}$  ( $\text{pH} = 2$ ), so ist nach Gl. (3.37) die  $\text{OH}^-$ -Konzentration

$$c_{\text{OH}^-} = \frac{K_W}{c_{\text{H}_3\text{O}^+}} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}}$$

$$c_{\text{OH}^-} = 10^{-12} \text{ mol/l}$$

In dieser Lösung überwiegen die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen gegenüber den  $\text{OH}^-$ -Ionen, sie reagiert sauer. Für wässrige Lösungen verschiedener pH-Werte erhält man das Schema der Abb. 3.41.

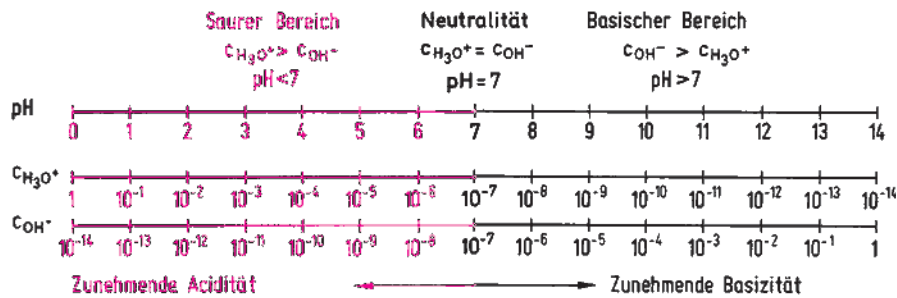
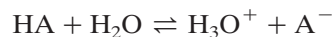


Abbildung 3.41 Acidität wässriger Lösungen. Für wässrige Lösungen gilt das Ionenprodukt des Wassers. Es beträgt bei 25 °C  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{l}^{-2}$ .

### 3.7.6 Säurestärke, $\text{p}K_s$ -Wert, Berechnung des pH-Wertes von Säuren

Liegt bei der Reaktion einer Säure HA mit Wasser das Gleichgewicht



weit auf der rechten Seite, dann ist HA eine starke Säure. Liegt das Gleichgewicht weit auf der linken Seite, ist HA eine schwache Säure. Ein quantitatives Maß für die Stärke einer Säure ist die Massenwirkungskonstante der Protolysereaktion.

$$\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = K_S$$

$K_S$  wird **Säurekonstante** genannt. Da in verdünnten wässrigen Lösungen die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration annähernd konstant ist, kann  $c_{\text{H}_2\text{O}}$  in die Konstante einbezogen werden. Statt des  $K_S$ -Wertes wird meist der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwertes der Säurekonstante  $K_S$  (Säureexponent) benutzt.

$$\text{p}K_S = -\lg K_S$$

Tabelle 3.9 enthält die  $\text{p}K_S$ -Werte einiger Säure-Base-Paare. Zu den starken Säuren gehören  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HClO}_4$ . Da  $K_S > 100$  ist, reagieren fast alle Säuremoleküle mit Wasser.

Bei den schwachen Säuren  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{HCN}$  liegt das Gleichgewicht so weit auf der linken Seite, dass nahezu alle Säuremoleküle unverändert in der wässrigen Lösung vorliegen.

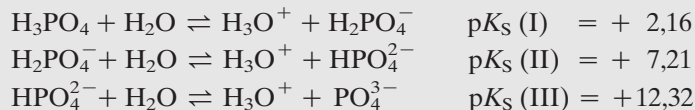
Säuren, die mehrere Protonen abspalten können, nennt man mehrbasige Säuren.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist eine zweibasige,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  eine dreibasige Säure. Für die verschiedenen Pro-

Tabelle 3.9  $\text{p}K_S$ -Werte einiger Säure-Base-Paare bei 25 °C ( $\text{p}K_S = -\lg K_S$ )

	Säure	Base	$\text{p}K_S$	
	$\text{HClO}_4$	$\text{ClO}_4^-$	-10	
	$\text{HCl}$	$\text{Cl}^-$	-7	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HSO}_4^-$	-3,0	
	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	-1,74	
	$\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^-$	-1,37	
Stärke der Säure nimmt zu	$\text{HSO}_4^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	+1,96	↓ Stärke der Base nimmt zu
	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{HSO}_3^-$	+1,90	
	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	+2,16	
	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	+2,46	
	$\text{HF}$	$\text{F}^-$	+3,18	
	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+4,75	
	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	+4,97	
	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{HCO}_3^-$	+6,35	
	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$	+6,74	
	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HS}^-$	+6,99	
	$\text{HSO}_3^-$	$\text{SO}_3^{2-}$	+7,20	
	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	+7,21	
	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$	+8,96	
	$\text{HCN}$	$\text{CN}^-$	+9,21	
	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$	+9,25	
	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	+10,33	
	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{HO}_2^-$	+11,65	
	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	+12,32	
	$\text{HS}^-$	$\text{S}^{2-}$	+12,89	
	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^-$	+15,74	
	$\text{OH}^-$	$\text{O}^{2-}$	+29	

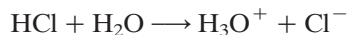
tonen mehrbasiger Säuren ist die Tendenz der Abgabe verschieden groß (vgl. Tabelle 3.9).

Beispiel:  $\text{H}_3\text{PO}_4$



Für die einzelnen Protolyseschritte mehrbasiger Säuren gilt allgemein  $K_S(\text{I}) > K_S(\text{II}) > K_S(\text{III})$ . Aus einem neutralen Molekül ist ein Proton leichter abspaltbar als aus einem einfach negativen Ion und aus diesem leichter als aus einem zweifach negativen Ion.

Das Protolysegleichgewicht einer starken Säure, z. B. von HCl, liegt sehr weit auf der rechten Seite:



Praktisch reagieren alle HCl-Moleküle mit  $\text{H}_2\text{O}$ , so dass pro HCl-Molekül ein  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion entsteht. Die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration in der Lösung ist demnach gleich der Konzentration der Säure HCl, und der pH-Wert kann nach der Beziehung

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{Säure}}$$

berechnet werden.

Beispiele:

Eine HCl-Lösung der Konzentration  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$  hat auch die Konzentration  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-1} \text{ mol/l}$

$$\text{pH} = 1$$

Perchlorsäure  $\text{HClO}_4$  der Konzentration  $c(\text{HClO}_4) = 0,5 \text{ mol/l}$  hat die Konzentration  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$ .

$$\text{pH} = -\lg(5 \cdot 10^{-1}) = -(-1 + 0,7) = 0,3$$

Bei Säuren, die nicht vollständig protolysiert sind, muss zur Berechnung des pH-Wertes das MWG auf das Protolysegleichgewicht angewendet werden (s. Tab. 3.10).

Beispiel: Essigsäure



$$\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = K_S = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Da, wie die Reaktionsgleichung zeigt, aus einem Molekül  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ein  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion und ein  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Ion entstehen, sind die Konzentrationen der beiden Ionsorten in der Lösung gleich groß:

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$



Damit erhält man aus Gl. (3.38)

$$\begin{aligned} c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 &= K_S c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \\ c_{\text{H}_3\text{O}^+} &= \sqrt{K_S c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \end{aligned} \quad (3.39)$$

$c_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  ist die Konzentration der  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Moleküle im Gleichgewicht. Sie ist gleich der Gesamtkonzentration an Essigsäure  $c_{\text{Säure}}$ , vermindert um die Konzentration der durch Reaktion umgesetzten Essigsäuremoleküle:

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = c_{\text{Säure}} - c_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

Da die Protolysekonstante  $K_S$  sehr klein ist, ist  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} \ll c_{\text{Säure}}$  und  $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \approx c_{\text{Säure}}$ . Man erhält aus Gl. (3.39) als Näherungsgleichung

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{K_S c_{\text{Säure}}}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_S - \lg c_{\text{Säure}}}{2}$$

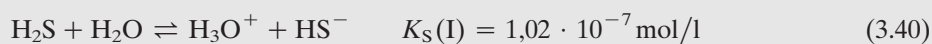
Für eine Essigsäurelösung der Konzentration  $c = 10^{-1}$  mol/l erhält man

$$\text{pH} = \frac{4,75 + 1,0}{2} = 2,87$$

Diese Essigsäurelösung hat, wie zu erwarten ist, einen größeren pH-Wert als eine Lösung der stärkeren Säure HCl gleicher Konzentration.

Beispiel: Schwefelwasserstoff

$\text{H}_2\text{S}$  ist eine zweibasige Säure. In der ersten Stufe erfolgt die Protolyse

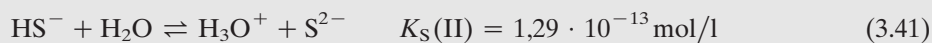


Für eine  $\text{H}_2\text{S}$ -Lösung der Konzentration 0,1 mol/l erhält man

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{\text{p}K_S - \lg c_{\text{Säure}}}{2} \\ \text{pH} &= \frac{6,99 + 1}{2} = 4,00 \end{aligned}$$

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{HS}^-} = 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Für die zweite Protolysestufe gilt



$$\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{S}^{2-}}}{c_{\text{HS}^-}} = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol/l}$$

Die Konzentrationen von  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{HS}^-$  werden im zweiten Protolyseschnitt praktisch nicht geändert. Daraus folgt

$$c_{S^{2-}} = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol/l}$$

Die Konzentration der  $S^{2-}$ -Ionen ist gleich der Säurekonstante  $K_S(\text{II})$ .  
Die Multiplikation der beiden Protolysekonstanten ergibt

$$K_S(\text{I}) \cdot K_S(\text{II}) = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{HS^-} \cdot c_{H_3O^+} \cdot c_{S^{2-}}}{c_{H_2S} \cdot c_{HS^-}} = \frac{c_{H_3O^+}^2 \cdot c_{S^{2-}}}{c_{H_2S}} \quad (3.42)$$

Diese Beziehung täuscht eine Protolyse vor, bei der aus  $H_2S$  zwei  $H_3O^+$ -Ionen und ein  $S^{2-}$ -Ion entstehen. Die Gleichgewichte (3.40) und (3.41) zeigen aber, dass die  $H_3O^+$ -Konzentration sehr viel größer ist als die  $S^{2-}$ -Konzentration, da die  $S^{2-}$ -Ionen erst im zweiten Protolyseschritt entstehen und  $K_S(\text{II}) \ll K_S(\text{I})$  ist. Aus Gl. (3.42) erhält man

$$c_{H_3O^+}^2 \cdot c_{S^{2-}} = 1,3 \cdot 10^{-20} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \cdot c_{H_2S}$$

Damit kann man die  $S^{2-}$ -Konzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert berechnen. Für  $c_{H_2S} = 0,1 \text{ mol/l}$  und  $\text{pH} = 1$  ist

$$c_{S^{2-}} = 1,3 \cdot 10^{-19} \text{ mol/l}$$

Mit dieser  $S^{2-}$ -Konzentration wird das Löslichkeitsprodukt der Sulfide  $HgS$ ,  $CuS$ ,  $PbS$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$  überschritten. Sie lassen sich in stark saurer Lösung ausfällen. Zur Fällung von  $MnS$  ( $L = 7 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ ) muss durch Erhöhung des pH-Wertes die  $S^{2-}$ -Konzentration erhöht werden.

### 3.7.7 Protolysegrad, Ostwald'sches Verdünnungsgesetz

Für die Protolysereaktion



kann definiert werden

$$\begin{aligned} \text{Protolysegrad } \alpha &= \frac{\text{Konzentration protolysierter HA-Moleküle}}{\text{Konzentration der HA-Moleküle vor der Protolyse}} \\ \alpha &= \frac{c - c_{HA}}{c} = \frac{c_{H_3O^+}}{c} = \frac{c_{A^-}}{c} \end{aligned} \quad (3.44)$$

Es bedeuten:  $c$  die Gesamtkonzentration  $HA$ ,  $c_{HA}$  die Konzentration von  $HA$ -Molekülen im Gleichgewicht.

$\alpha$  kann Werte von 0 bis 1 annehmen. Bei starken Säuren ist  $\alpha = 1$  (100%ige Protolyse). Wendet man auf die Reaktion (3.43) das MWG an und substituiert  $c_{H_3O^+}$ ,  $c_{A^-}$  und  $c_{HA}$  durch (3.44), so erhält man

$$K_S = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} = \frac{\alpha^2 c^2}{c - \alpha c} = c \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (3.45)$$

Diese Beziehung heißt Ostwald'sches Verdünnungsgesetz. Für schwache Säuren ist  $\alpha \ll 1$ , und man erhält aus Gl. (3.45) die Näherungsgleichung

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_S}{c}}$$

Diese Beziehung zeigt, dass der Protolysegrad einer schwachen Säure mit abnehmender Konzentration, also wachsender Verdünnung, wächst.

Beträgt die Konzentration der Essigsäure 0,1 mol/l, ist  $\alpha = 0,0134$ ; nimmt die Konzentration auf 0,001 mol/l ab, so ist  $\alpha = 0,125$ , die Protolyse nimmt von 1,34% auf 12,5% zu.

Bei sehr verdünnten schwachen Säuren kann der Protolysegrad so große Werte erreichen, dass die Näherungsgleichung  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_S - \lg c_{\text{Säure}})$  zur pH-Berechnung nicht mehr anwendbar ist. Mit dieser Gleichung kann man rechnen, wenn

$$c_{\text{Säure}} \geq K_S$$

ist. Der Protolysegrad ist in diesem Bereich

$$\alpha \leq 0,62$$

Als größten Fehler erhält man für den Fall  $c_{\text{Säure}} = K_S$  einen um 0,2 pH-Einheiten zu kleinen Wert.

Tabelle 3.10 Formeln zur Berechnung des pH-Wertes

Säuren		$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+}$
exakte Berechnung $\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{c_{\text{Säure}} - c_{\text{H}_3\text{O}^+}} = K_S$	Näherungen $c_{\text{Säure}} \geq K_S$ $\alpha \leq 0,62$ $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_S - \lg c_{\text{Säure}})$ Maximaler Fehler bei $c_{\text{Säure}} = K_S$ : -0,2 pH-Einheiten	$c_{\text{Säure}} \leq K_S$ $\alpha \geq 0,62$ $\text{pH} = -\lg c_{\text{Säure}}$
Basen		$\text{pOH} = -\lg c_{\text{OH}^-}$ $\text{pOH} + \text{pH} = 14$
$\text{p}K_S + \text{p}K_B = 14$	exakte Berechnung $\frac{c_{\text{OH}^-}^2}{c_{\text{Base}} - c_{\text{OH}^-}} = K_B$	Näherungen $c_{\text{Base}} \geq K_B$ $\alpha \leq 0,62$ $\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_B - \lg c_{\text{Base}})$ Maximaler Fehler bei $c_{\text{Base}} = K_B$ : -0,2 pOH-Einheiten
Salze		
Kationensäuren + schwache Anionenbasen Berechnung wie bei Säuren, $c_{\text{Salz}} = c_{\text{Säure}}$	Anionenbasen + schwache Kationensäuren Berechnung wie bei Basen, $c_{\text{Salz}} = c_{\text{Base}}$	

Im Bereich

$$\begin{aligned} c_{\text{Säure}} &\leq K_S \\ \alpha &\geq 0,62 \end{aligned}$$

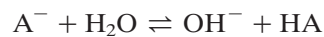
ist die Beziehung

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{Säure}}$$

die geeignete Näherung (vgl. Tabelle 3.10).

### 3.7.8 pH-Wert-Berechnung von Basen

Die Teilchen  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (vgl. Tabelle 3.9) reagieren in wässriger Lösung basisch. Die Reaktion der Base  $\text{A}^-$  mit Wasser führt zum Gleichgewicht



Das MWG lautet

$$\frac{c_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} = K_B$$

$K_B$  bezeichnet man als **Basenkonstante** und den negativen dekadischen Logarithmus als Basenexponent.

$$\text{p}K_B = -\lg K_B$$

Zwischen  $K_S$  und  $K_B$  eines Säure-Base-Paares besteht ein einfacher Zusammenhang.

$$\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = K_S$$

Multipliziert man  $K_S$  mit  $K_B$ , erhält man  $K_W$ , das Ionenprodukt des Wassers.

$$K_S \cdot K_B = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-} \cdot c_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{HA}}}{c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{A}^-}} = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_W$$

Für eine Säure HA und ihre konjugierte Base  $\text{A}^-$  gilt daher immer

$$K_B = \frac{K_W}{K_S}$$

und

$$\text{p}K_S + \text{p}K_B = 14 \quad (3.46)$$

Beispiel:  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

$\text{CH}_3\text{COONa}$  dissoziiert beim Lösen in Wasser vollständig in die Ionen  $\text{Na}^+$  und  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Das Ion  $\text{Na}^+$  reagiert nicht mit Wasser.  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ist die konjugierte Base von  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Es findet daher die Protolysereaktion



statt. Den  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen werden von den  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Ionen Protonen entzogen, dadurch entstehen  $\text{OH}^-$ -Ionen, die Lösung reagiert basisch. Die Anwendung des MWG führt zu

$$K_B = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$$

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = c_{\text{OH}^-}$$

$$c_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_B c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}$$

Wenn das Gleichgewicht der Reaktion (3.47) so weit auf der linken Seite liegt, dass die Gleichgewichtskonzentration von  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  annähernd gleich der Konzentration an gelöstem Salz  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ist, erhält man

$$c_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_B c_{\text{Base}}}$$

$$\text{pOH} = \frac{\text{p}K_B - \lg c_{\text{Base}}}{2}$$

bzw.

$$\text{pOH} = \frac{\text{p}K_B - \lg c_{\text{Salz}}}{2}$$

Aus Gl. (3.46) erhält man für den  $\text{p}K_B$ -Wert von  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

$$\text{p}K_B = 14 - 4,75 = 9,25$$

Das Protolysegleichgewicht (3.47) liegt danach tatsächlich so weit auf der linken Seite, dass näherungsweise  $c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = c_{\text{CH}_3\text{COONa}}$  gilt (vgl. Tabelle 3.10). Für eine Lösung der Konzentration  $c_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0,1 \text{ mol/l}$  erhält man

$$\text{pOH} = \frac{9,2 + 1}{2} = 5,1$$

und

$$\text{pH} = 14 - 5,1 = 8,9$$

Mit der Näherung  $\text{pOH} = -\lg c_{\text{Base}}$  kann man rechnen, wenn  $c_{\text{Base}} \leq K_B$  ist (vgl. Tabelle 3.10). Sie ist aber nur auf verdünnte Lösungen weniger Anionenbasen wie  $\text{S}^{2-}$  und  $\text{PO}_4^{3-}$  anwendbar.

Beispiel:  $\text{S}^{2-}$

Der  $\text{p}K_S$ -Wert von  $\text{HS}^-$  beträgt 12,89. Mit der Beziehung (3.46) erhält man

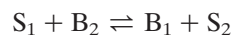
$$K_B(\text{S}^{2-}) = 10^{-1,1} \text{ mol/l}$$

Für eine Lösung der Konzentration  $c_{\text{S}^{2-}} = 10^{-2} \text{ mol/l}$  ist also  $c < K_B$  und folglich die Näherung für starke Basen anwendbar.

pOH = 2  
und  
pH = 12

### 3.7.9 Reaktion von Säuren mit Basen

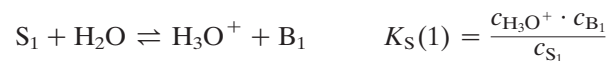
Zwischen zwei Säure-Base-Paaren existiert das Gleichgewicht



Dafür lautet das MWG

$$K = \frac{c_{B_1} \cdot c_{S_2}}{c_{S_1} \cdot c_{B_2}}$$

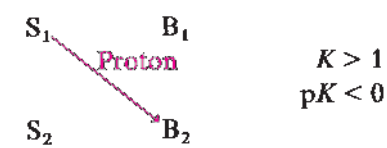
Die Gleichgewichtskonstante  $K$  lässt sich aus den Säurekonstanten der beiden Säure-Base-Paare berechnen.



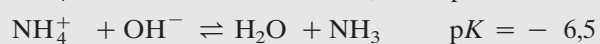
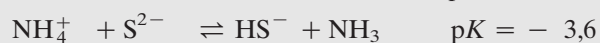
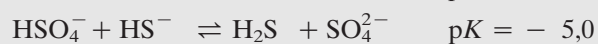
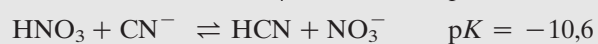
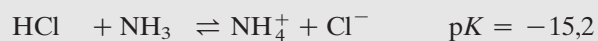
$$K = \frac{K_S(1)}{K_S(2)}$$

$$pK = pK_S(1) - pK_S(2)$$

Ist  $pK < 0$ , liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite. Dies ist der Fall, wenn  $pK_S(1) < pK_S(2)$ , das Säure-Base-Paar 1 also in Tabelle 3.9 oberhalb des Säure-Base-Paares 2 steht.

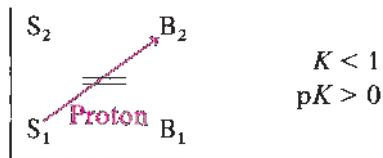


Beispiele:

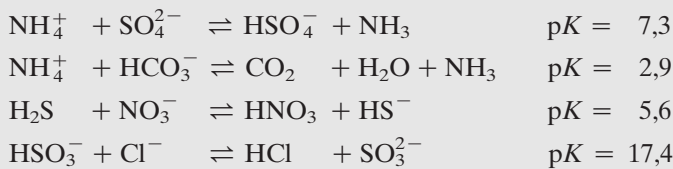


Die Gleichgewichte liegen vollständig auf der rechten Seite, die Protonenübertragung verläuft also vollständig. In sauren Lösungen entstehen aus Cyaniden und Sulfiden die flüchtigen Säuren HCN und H<sub>2</sub>S. In stark basischen Lösungen entwickeln Ammoniumsalze NH<sub>3</sub>. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sind bei Raumtemperatur nicht beständig. Sie wandeln sich unter Abspaltung von NH<sub>3</sub> in NH<sub>4</sub>HS, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> um. Im festen Zustand gibt es kein NH<sub>4</sub>OH, sondern nur das Hydrat NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (Smp. –79 °C).

Ist  $pK > 0$ , liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite, es findet keine Protonenübertragung statt.



Beispiele:



Die Gleichgewichte liegen vollständig auf der linken Seite, die Ausgangsprodukte reagieren nicht miteinander. Die Salze (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>Al z. B. sind beständig.

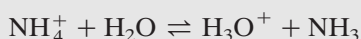
### 3.7.10 pH-Wert-Berechnung von Salzlösungen

Löst man ein Salz in Wasser, so zerfällt es in einzelne Ionen. Außer der Hydratation erfolgt häufig keine weitere Reaktion der Ionen mit den Wassermolekülen. Die Lösung reagiert neutral. In der Lösung sind wie in reinem Wasser je 10<sup>-7</sup> mol/l H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>- und OH<sup>-</sup>-Ionen vorhanden. Dafür ist NaCl ein gutes Beispiel.

Viele Salze jedoch lösen sich unter Änderung des pH-Wertes. Zum Beispiel reagieren wässrige Lösungen von NH<sub>4</sub>Cl und FeCl<sub>3</sub> sauer, Lösungen von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>COONa reagieren basisch.

Beispiel: NH<sub>4</sub>Cl

Beim Lösen dissoziiert NH<sub>4</sub>Cl in die Ionen NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup>. Cl<sup>-</sup> reagiert nicht mit Wasser, es ist eine extrem schwache Brønsted-Base. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ist eine Brønsted-Säure (vgl. Tabelle 3.9), es erfolgt daher die Protolysereaktion



$\text{NH}_4^+$  gibt unter Bildung von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen Protonen an die Wassermoleküle ab. Eine  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung reagiert daher sauer. Der pH-Wert kann in gleicher Weise berechnet werden wie der von Essigsäure (vgl. Abschn. 3.7.6 und Tab. 3.10). Die Anwendung des MWG führt zu

$$\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{NH}_4^+}} = K_S$$

Wegen  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{NH}_3}$  folgt

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{K_S c_{\text{NH}_4^+}}$$

Da  $\text{NH}_4\text{Cl}$  vollständig in Ionen aufgespalten wird und von den entstandenen  $\text{NH}_4^+$ -Ionen nur ein vernachlässigbar kleiner Teil mit Wasser reagiert ( $\text{p}K_S = 9,25$ ), ist die  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration im Gleichgewicht nahezu gleich der Konzentration des gelösten Salzes:

$$c_{\text{NH}_4^+} = c_{\text{NH}_4\text{Cl}}$$

Damit erhält man aus Gl. (3.49)

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{K_S c_{\text{Salz}}}$$

und

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_S - \lg c_{\text{Salz}}}{2}$$

Für eine  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung der Konzentration  $c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,1 \text{ mol/l}$  erhält man daraus  $\text{pH} = 5,1$ .

Beispiel:  $\text{CH}_3\text{COONa}$

Eine  $\text{CH}_3\text{COONa}$ -Lösung der Konzentration  $0,1 \text{ mol/l}$  hat den  $\text{pH} = 8,9$  (vgl. Berechnung Abschn. 3.7.8).

Lösungen von Salzen, deren Anionen starke Anionenbasen und deren Kationen schwache Kationensäuren sind, reagieren basisch. Lösungen von Salzen aus starken

Tabelle 3.11 Protolysereaktionen von Salzen in wässriger Lösung

Salz	Charakter der Ionen in Lösung	Reaktion des Salzes in wässriger Lösung
$\text{AlCl}_3, \text{NH}_4\text{HSO}_4, \text{FeCl}_2, \text{ZnCl}_2$	Kationensäure + sehr schwache Anionenbase	sauer
$\text{NaCl}, \text{KCl}, \text{NaClO}_4, \text{BaCl}_2$	sehr schwache Kationensäure + sehr schwache Anionenbase	neutral
$\text{Na}_2\text{S}, \text{KCN}, \text{Na}_3\text{PO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_3$	Anionenbase + sehr schwache Kationensäure	basisch



Kationensäuren und schwachen Anionenbasen reagieren sauer. Weitere Beispiele enthält Tabelle 3.11.

Salze, deren Anionen Ampholyte sind, wie z. B.  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HS}^-$ , reagieren gleichzeitig als Säuren und als Basen. Der pH-Wert kann näherungsweise mit der Beziehung

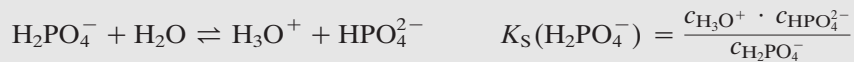
$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_S(1) + \text{p}K_S(2)}{2}$$

berechnet werden. (1) bedeutet Ampholyt, z. B.  $\text{HSO}_3^-$ , (2) bedeutet konjugierte Säure des Ampholyten, also  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

Diese Näherungsformel ist auch auf eine Reihe von Salzen anwendbar, die aus Kationensäuren und Anionenbasen zusammengesetzt sind, z. B.  $\text{NH}_4\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{ZnF}_2$ .

Beispiel:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

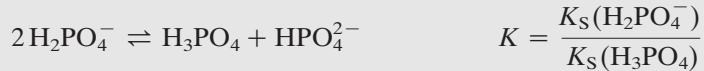
Zur pH-Berechnung sind folgende Gleichgewichte zu berücksichtigen:



$$\text{p}K_S(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,21$$



$$\text{p}K_B(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 11,84$$



$$\text{p}K = 5,05$$

Dividiert man  $K_S(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  durch  $K_B(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  und multipliziert mit  $K_W$ , so erhält man

$$\frac{K_S(\text{H}_2\text{PO}_4^-) K_W}{K_B(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 \cdot c_{\text{HPO}_4^{2-}} \cdot c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot c_{\text{OH}^-}}$$

Da  $K \gg K_S(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  und  $K \gg K_B(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$  ist, sind die Konzentrationen von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{HPO}_4^{2-}$  ganz überwiegend durch die Autoprotolyse von  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  festgelegt und  $c_{\text{H}_3\text{PO}_4} = c_{\text{HPO}_4^{2-}}$ . Daraus folgt

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{K_S(\text{H}_2\text{PO}_4^-) K_S(\text{H}_3\text{PO}_4)}$$

und

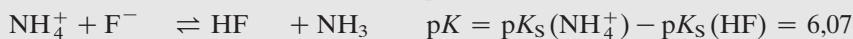
$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_S(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + \text{p}K_S(\text{H}_3\text{PO}_4)}{2}$$

Unabhängig von der Konzentration der  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Lösung erhält man für den pH-Wert

$$\text{pH} = \frac{7,21 + 2,16}{2} = 4,68$$

Beispiel:  $\text{NH}_4\text{F}$

Protolysegleichgewichte:



(vgl. Gl. 3.48)

Man erhält für

$$\frac{K_{\text{S}}(\text{NH}_4^+) K_{\text{W}}}{K_{\text{B}}(\text{F}^-)} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 \cdot c_{\text{NH}_3} \cdot c_{\text{F}^-} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{NH}_4^+} \cdot c_{\text{HF}} \cdot c_{\text{OH}^-}}$$

Wegen  $K \gg K_{\text{S}}(\text{NH}_4^+)$  und  $K \gg K_{\text{B}}(\text{F}^-)$  ist  $c_{\text{NH}_3} = c_{\text{HF}}$ .

Da  $K \ll 1$ , erfolgt nahezu keine Protolysereaktion der  $\text{NH}_4^+$ - mit den  $\text{F}^-$ -Ionen und

$$c_{\text{NH}_4^+} = c_{\text{F}^-}$$

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{K_{\text{S}}(\text{NH}_4^+) K_{\text{S}}(\text{HF})}$$

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{S}}(\text{NH}_4^+) + \text{p}K_{\text{S}}(\text{HF})}{2}$$

$$\text{pH} = \frac{9,21 + 3,18}{2} = 6,19$$

Die Näherungsformel ist nur anwendbar, wenn für die Protolysereaktion der Kationensäure mit der Anionenbase  $K \ll 1$  ist, also für Salze mit einer Kombination Kationensäure-Anionenbase „links unten – rechts oben“, aber nicht für Salze mit der Kombination „links oben – rechts unten“.

### 3.7.11 Pufferlösungen

**Pufferlösungen sind Lösungen, die auch bei Zugabe erheblicher Mengen Säure oder Base ihren pH-Wert nur wenig ändern. Sie bestehen aus einer schwachen Säure (Base) und einem Salz dieser schwachen Säure (Base).**

Beispiele:

Der Acetatpuffer enthält  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (Pufferbereich bei  $\text{pH} = 5$ ). Der Ammoniakpuffer enthält  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Pufferbereich bei  $\text{pH} = 9$ ).

Wie eine Pufferlösung funktioniert, kann durch Anwendung des MWG auf die Protolysereaktion



erklärt werden.

$$K_S = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \quad (3.51)$$

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = K_S \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \quad (3.52)$$

In der Abb. 3.42 ist die Beziehung (3.52) für den Acetatpuffer graphisch dargestellt. Ist das Verhältnis  $c_{\text{A}^-}/c_{\text{HA}} = 1$  (äquimolare Mischung), dann gilt  $\text{pH} = \text{p}K_S$ . Ändert sich das Verhältnis  $c_{\text{A}^-}/c_{\text{HA}}$  auf 10, wächst der pH-Wert nur um eine Einheit, ändert es sich auf 0,1, dann sinkt der pH-Wert um eins. Erst wenn  $c_{\text{A}^-}/c_{\text{HA}}$  größer als 10 oder kleiner als 0,1 ist, ändert sich der pH-Wert drastisch.

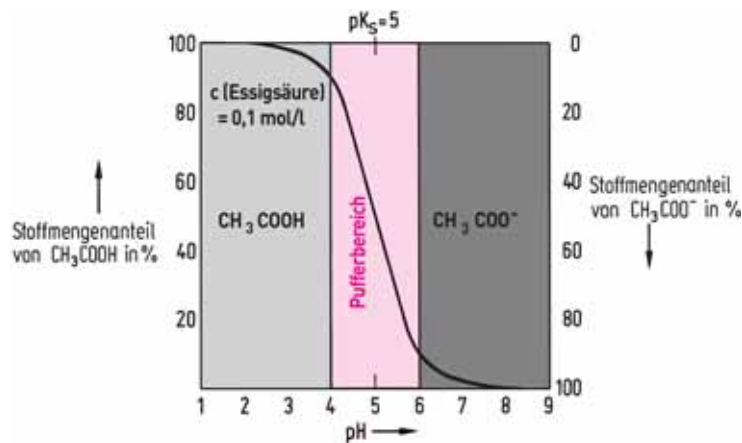
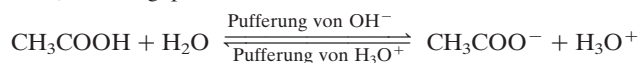


Abbildung 3.42 Pufferungskurve einer Essigsäure-Acetat-Pufferlösung. Die beste Pufferwirkung hat eine 1:1-Mischung ( $\text{pH} = 4,75$ ).  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen werden von  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Ionen,  $\text{OH}^-$ -Ionen von  $\text{CH}_3\text{COOH}$  gepuffert:



Solange dabei das Verhältnis  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  im Bereich 0,1 bis 10 bleibt, ändert sich der pH-Wert nur wenig.

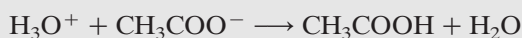
Versetzt man eine Pufferlösung mit  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen, dann müssen, damit die Konstante in Gl. (3.51) erhalten bleibt, die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen mit den  $\text{A}^-$ -Ionen zu HA reagieren. Das Protolysegleichgewicht (3.50) verschiebt sich nach links, die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen werden durch die  $\text{A}^-$ -Ionen gepuffert, und der pH-Wert nimmt nur geringfügig ab. Die Lösung puffert solange, bis das Verhältnis  $c_{\text{A}^-}/c_{\text{HA}} \approx 0,1$  erreicht ist. Erst dann erfolgt bei weiterer Zugabe von  $\text{H}_3\text{O}^+$  eine starke Abnahme des Verhältnisses  $c_{\text{A}^-}/c_{\text{HA}}$  und entsprechend eine starke Abnahme des pH-Wertes. Fügt man der Pufferlösung  $\text{OH}^-$ -Ionen zu, so reagieren diese mit HA zu  $\text{A}^-$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , das Gleichgewicht

(3.50) verschiebt sich nach rechts. Erst wenn das Verhältnis  $c_{A^-}/c_{HA} \approx 10$  erreicht ist, wächst bei weiterer Zugabe von  $\text{OH}^-$ -Ionen der pH-Wert rasch an.

Die beste Pufferwirkung haben äquimolare Mischungen, ihr Pufferbereich liegt bei  $\text{pH} = \text{p}K_S$ . Je konzentrierter eine Pufferlösung ist, desto wirksamer puffert sie.

Beispiel:

Ein Liter eines Acetatpuffers, der 1 mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und 1 mol  $\text{CH}_3\text{COONa}$  enthält, hat nach Gl. 3.52 einen pH-Wert von 4,75. Wie ändert sich der pH-Wert der Pufferlösung, wenn außerdem noch 0,1 mol HCl zugefügt werden? Die durch Protolyse des HCl entstandenen 0,1 mol  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen reagieren praktisch vollständig mit den  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Ionen zu  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ .



Die Konzentration der  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Ionen wird damit  $(1 - 0,1)$  mol/l, die Konzentration der  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Moleküle  $(1 + 0,1)$  mol/l. Nach Gl. (3.52) erhält man

$$\text{pH} = \text{p}K(\text{CH}_3\text{COOH}) + \lg \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 4,75 + \lg \frac{1 - 0,1}{1 + 0,1} = 4,66$$

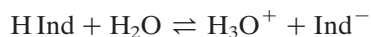
Der HCl-Zusatz senkt den pH-Wert des Puffers also nur um etwa 0,1.

Ein Liter einer Lösung, die nur 1 mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und außerdem 0,1 mol HCl enthält, hat dagegen einen pH von ungefähr 1. Das Gleichgewicht (3.50) liegt bei der Essigsäure so weit auf der linken Seite, dass nahezu keine  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Ionen zur Reaktion mit den  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen der HCl zur Verfügung stehen. Reine Essigsäure puffert daher nicht.

### 3.7.12 Säure-Base-Indikatoren

Säure-Base-Indikatoren sind organische Farbstoffe, deren Lösungen bei Änderung des pH-Wertes ihre Farbe wechseln. Die Farbänderung erfolgt für einen bestimmten Indikator in einem für ihn charakteristischen pH-Bereich, daher werden diese Indikatoren zur pH-Wert-Anzeige verwendet.

Säure-Base-Indikatoren sind Säure-Base-Paare, bei denen die Indikatorsäure eine andere Farbe hat als die konjugierte Base. In wässriger Lösung existiert das pH-abhängige Gleichgewicht



Beispiel: Phenolphthalein

Indikatorsäure H Ind

farblos

liegt vor in saurem Milieu

konjugierte Indikatorbase  $\text{Ind}^-$

rot

liegt vor in stark basischem Milieu

Die Anwendung des MWG ergibt

$$K_S(\text{HInd}) = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{Ind}^-}}{c_{\text{HInd}}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_S(\text{HInd}) + \lg \frac{c_{\text{Ind}^-}}{c_{\text{HInd}}}$$

Ist das Verhältnis  $c_{\text{Ind}^-}/c_{\text{HInd}} = 10$ , ist für das Auge meistens nur noch die Farbe von  $\text{Ind}^-$  wahrnehmbar. Ist das Verhältnis  $c_{\text{Ind}^-}/c_{\text{HInd}} = 0,1$ , so zeigt die Lösung nur die Farbe von H Ind. Bei dazwischen liegenden Verhältnissen treten Mischfarben auf. Den pH-Bereich, in dem Mischfarben auftreten, nennt man Umschlagbereich des Indikators. Der Umschlagbereich liegt also ungefähr bei

$$\text{pH} = \text{p}K_S(\text{HInd}) \pm 1$$

Bei größeren oder kleineren pH-Werten tritt nur die Farbe von  $\text{Ind}^-$  bzw. H Ind auf, der Indikator ist umgeschlagen. Der Umschlag erfolgt also wie erwünscht in einem kleinen pH-Intervall (Abb. 3.43).

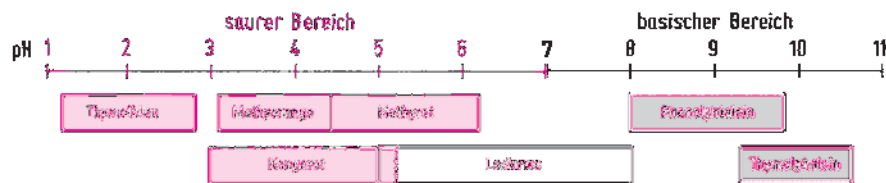


Abbildung 3.43 Umschlagbereiche einiger Indikatoren. Im Umschlagbereich ändert der Indikator seine Farbe. Indikatoren sind daher zur pH-Anzeige geeignet.

In der Tabelle 3.12 sind Farben und Umschlagbereiche einiger Indikatoren angegeben.

Tabelle 3.12 Farben und Umschlagbereiche einiger Indikatoren

Indikator	Umschlagbereich pH	Farbe der Indikatorsäure	Farbe der Indikatorbase
Thymolblau	1,2–2,8	rot	gelb
Methylorange	3,1–4,4	rot	gelb-orange
Kongorot	3,0–5,2	blau	rot
Methylrot	4,4–6,2	rot	gelb
Lackmus	5,0–8,0	rot	blau
Phenolphthalein	8,0–9,8	farblos	rot-violett
Thymolphthalein	9,3–10,6	farblos	blau

Der ungefähre pH-Wert einer Lösung kann mit einem **Universalindikatorpapier** bestimmt werden. Es ist ein mit mehreren Indikatoren imprägniertes Filterpapier,

das je nach pH-Wert der Lösung eine bestimmte Farbe annimmt, wenn man etwas Lösung auf das Papier bringt.

Indikatoren werden bei Säure-Base-Titrationen verwendet. Dabei wird eine unbekannte Stoffmenge Säure (Base) durch Zugabe von Base (Säure) bekannter Konzentration bestimmt. Der Äquivalenzpunkt, bei dem gerade die zur Neutralisation erforderliche Äquivalent-Stoffmenge zugesetzt ist, wird am Farbumschlag des Indikators erkannt (Abb. 3.44).

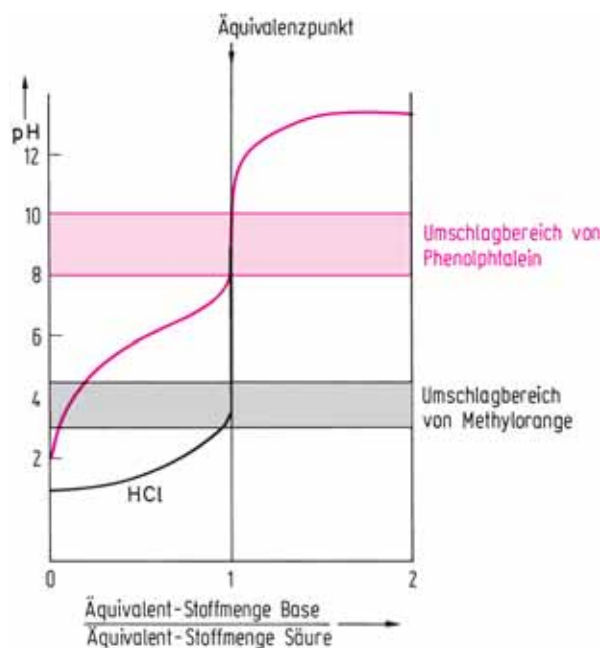
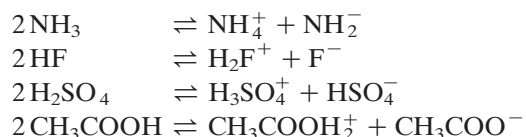


Abbildung 3.44 Titrationskurven von Salzsäure und Essigsäure bei der Titration mit einer starken Base. Am Äquivalenzpunkt erfolgt ein pH-Sprung. Für die HCl-Titration ist sowohl Methylorange als auch Phenolphthalein als Indikator geeignet (ebenso alle Indikatoren, deren Umschlagbereiche dazwischen liegen). Zur Titration von  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ist Phenolphthalein als Indikator geeignet. Am Äquivalenzpunkt ist eine  $\text{CH}_3\text{COONa}$ -Lösung vorhanden, die ja basisch reagiert (vgl. Abschn. 3.7.10), und der pH-Sprung erfolgt im basischen Bereich.

### 3.7.13 Säure-Base-Reaktionen in nichtwässrigen Lösungsmitteln

Protonenübertragungsreaktionen sind auch in nichtwässrigen Lösungsmitteln möglich, in denen wie bei  $\text{H}_2\text{O}$  Autoprotolyse auftritt.



Beispiel:  $\text{NH}_3$

Die Autoprotolyse im wasserähnlichen Lösungsmittel  $\text{NH}_3$  ist geringer als in  $\text{H}_2\text{O}$ . Das Ionenprodukt beträgt

$$c_{\text{NH}_4^+} \cdot c_{\text{NH}_2^-} = 10^{-29} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

Einige typische Protonenübertragungsreaktionen in flüssigem Ammoniak sind:



Reaktion eines unedlen Metalls mit der Säure  $\text{NH}_4^+$

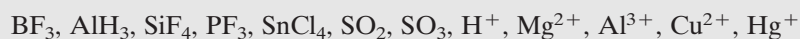


### 3.7.14 Der Säure-Base-Begriff von Lewis

Säure-Base-Reaktionen nach Brönsted sind Protonenübertragungsreaktionen. Brönsted-Säuren müssen Wasserstoffverbindungen sein und der Brönsted'sche Säurebegriff ist nur auf wasserstoffhaltige (prototrope) Lösungsmittel wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HF}$  anwendbar.

Das bereits 1923 von Lewis entwickelte Säure-Base-Konzept ist allgemeiner. **Lewis-Säuren sind Teilchen mit unbesetzten Orbitalen in der Valenzelektronenschale, die unter Bildung einer kovalenten Bindung ein Elektronenpaar aufnehmen können (Elektronenpaarakzeptoren). Lewis-Basen sind Teilchen, die ein freies Elektronenpaar besitzen, das zur Ausbildung einer kovalenten Bindung geeignet ist (Elektronenpaardonatoren).**

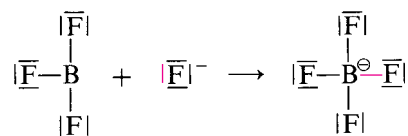
Beispiele für Lewis-Säuren:



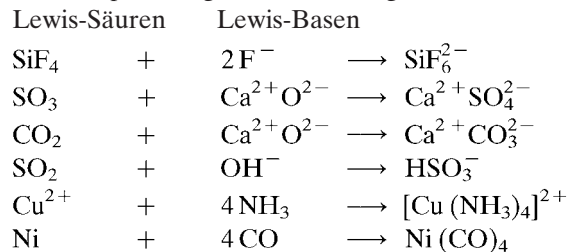
Beispiele für Lewis-Basen:



Bei der Reaktion einer Säure mit einer Base entsteht eine Atombindung



Die weiteren Beispiele zeigen, wie vielfältig Säure-Base-Reaktionen nach Lewis sind.



Die Stärke einer Brönsted-Säure bzw. -Base kann durch die Säurekonstante bzw. Basenkonstante quantitativ erfasst werden. Für Lewis-Säuren und Lewis-Basen erfolgte zunächst nur eine qualitative Klassifizierung (Pearson 1963). Es wird zwischen „harten“ und „weichen“ Säuren und Basen unterschieden.

Die Härte einer Säure nimmt mit abnehmender Größe, kleinerer Polarisierbarkeit und zunehmender Ladung der Säureteilchen zu

Hart	Grenzbereich	Weich
H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Be <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup>
Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , SO <sub>2</sub>	Au <sup>+</sup> , Hg <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Tl <sup>+</sup>
Cr <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , SO <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub>		Cd <sup>2+</sup> , BH <sub>3</sub>

Basen sind umso härter, je kleiner, weniger polarisierbar und schwerer oxidierbar die Basenteilchen sind.

Hart	Grenzbereich	Weich
F <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , N <sub>2</sub>	H <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CO, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub>		

Reaktionen von „harten“ Säuren mit „harten“ Basen und von „weichen“ Säuren mit „weichen“ Basen führen zu stabileren Verbindungen als die Kombinationen „weich“ – „hart“.

Beispiele:

Der Komplex [AlF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> ist stabiler als der Komplex [AlI<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, aber [HgI<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ist stabiler als [HgF<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.

[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> ist stabiler als [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>. NH<sub>3</sub> ist eine weichere Base als H<sub>2</sub>O. Es findet die Ligandenaustauschreaktion

[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> + 4 NH<sub>3</sub> → [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> + 4 H<sub>2</sub>O statt. Die auch in der Natur vorkommenden stabilen Verbindungen von Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> sind Sulfate, Carbonate, Phosphate und Oxide. Die stabilen natürlichen Vorkommen von Cu<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> sind Sulfide.

Das HSAB-(hard-soft acid-base)Prinzip wurde von Pearson und Parr (1983) erweitert. Lewis-Säuren und Lewis-Basen werden nach ihrer Härte quantitativ geordnet.



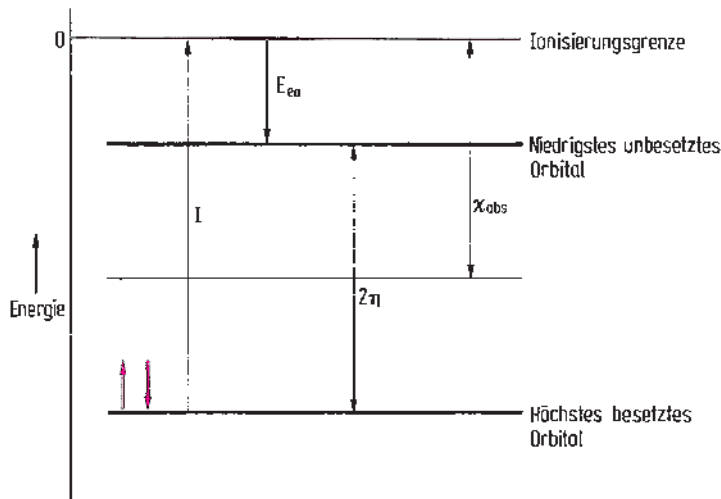
Die **chemische Härte**  $\eta$  gibt an, wie leicht oder wie schwer die Anzahl der Elektronen eines Teilchens S verändert werden kann. Ein Maß für die Härte ist danach die halbe Energieänderung des Elektronenübergangs  $S + S \rightarrow S^+ + S^-$

$$\eta = \frac{I + E_{\text{ea}}}{2}$$

$I$  Ionisierungsenergie,  $E_{\text{ea}}$  Elektronenaffinität (Definition des Vorzeichens s. Tab. 1.12)

Harte Atome und Ionen sind die mit großer Ionisierungsenergie und kleiner Elektronenaffinität, weiche solche mit kleiner Ionisierungsenergie und großer Elektronenaffinität. Für das weichste Teilchen mit der Härte null gilt  $I = -E_{\text{ea}}$ . Die leichten Atome einer Gruppe sind daher im Allgemeinen hart, die schweren Atome weich.

Die Beziehung zwischen chemischer Härte und absoluter Elektronegativität  $x_{\text{abs}}$  (vgl. Abschn. 2.2.9) ist aus dem folgenden Schema ersichtlich.



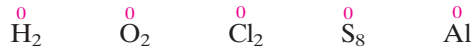
Auch für Moleküle gilt, dass der Abstand zwischen dem niedrigsten unbesetzten Orbital (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) und dem höchsten besetzten Orbital (HOMO, highest occupied molecular orbital) bei harten Molekülen groß und bei weichen Molekülen klein ist.

## 3.8 Redoxvorgänge

### 3.8.1 Oxidationszahl

Statt der mehrdeutigen Begriffe „Wertigkeit“ oder „Valenz“ eines Elements wird der Begriff Oxidationszahl oder Oxidationsstufe verwendet.

1. Die Oxidationszahl eines Atoms im elementaren Zustand ist null.



2. In Ionenverbindungen ist die Oxidationszahl eines Elements identisch mit der Ionenladung.

Verbindung	Auftretende Ionen	Oxidationszahlen
NaCl	Na <sup>1+</sup> , Cl <sup>1-</sup>	<sup>+1 -1</sup> Na Cl
LiF	Li <sup>1+</sup> , F <sup>1-</sup>	<sup>+1 -1</sup> Li F
CaO	Ca <sup>2+</sup> , O <sup>2-</sup>	<sup>+2 -2</sup> Ca O
LiH	Li <sup>1+</sup> , H <sup>1-</sup>	<sup>+1 -1</sup> Li H
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2Fe <sup>3+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , 4O <sup>2-</sup>	<sup>+8/3 -2</sup> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

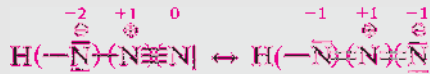
Treten bei einem Element gebrochene Oxidationszahlen auf, sind die Atome dieses Elements in verschiedenen Oxidationszahlen vorhanden.

3. Bei kovalenten Verbindungen wird die Verbindung gedanklich in Ionen aufgeteilt. Die Aufteilung erfolgt so, dass die Bindungselektronen dem elektronegativeren Partner zugeteilt werden. Bei gleichen Bindungspartnern erhalten beide die Hälfte der Bindungselektronen. Die Oxidationszahl ist dann identisch mit der erhaltenen Ionenladung.

Verbindung	Lewisformel	fiktive Ionen	Oxidationszahlen
HCl	$\text{H}(\overline{\text{Cl}})$	H <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>	<sup>+1 -1</sup> H Cl
H <sub>2</sub> O	$\text{H}(\overline{\text{O}})\text{H}$	H <sup>+</sup> , O <sup>2-</sup> , H <sup>+</sup>	<sup>+1 -2</sup> H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$\text{H}(\overline{\text{O}})(\overline{\text{O}})\text{H}$	2H <sup>+</sup> , 2O <sup>-</sup>	<sup>+1 -1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
SF <sub>6</sub>		6F <sup>-</sup> , S <sup>6+</sup>	<sup>+6 -1</sup> S F <sub>6</sub>
HNO <sub>3</sub>		H <sup>+</sup> , N <sup>5+</sup> , 3O <sup>2-</sup>	<sup>+1 +5 -2</sup> H N O <sub>3</sub>
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		2K <sup>+</sup> , S <sup>6+</sup> , 4O <sup>2-</sup>	<sup>+1 +6 -2</sup> K <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>

Bei Verbindungen mit gleichen Bindungspartnern ist für das Redoxverhalten nur die mittlere Oxidationszahl sinnvoll.

Beispiel: Stickstoffwasserstoffsäure  $\text{HN}_3$



Nach den in 3 angegebenen Regeln erhält man für die einzelnen Stickstoffatome unterschiedliche Oxidationszahlen, die mittlere Oxidationszahl beträgt  $-\frac{1}{3}$ . Dies gilt für beide Grenzstrukturen.

Die Oxidationszahlen der Elemente hängen von ihrer Stellung im PSE ab. Für die Hauptgruppen gilt:

Die positive Oxidationszahl eines Elements der Gruppen 1 und 2 kann nicht größer sein als die Gruppennummer dieses Elements. Für die Elemente der Gruppen 13–17 ist die maximale Oxidationszahl Gruppennummer  $-10$ .

Beispiele:

Alkalimetalle +1; Erdalkalimetalle +2; C +4; N +5; Cl +7.

Die maximale negative Oxidationszahl beträgt Gruppennummer  $-18$ .

Beispiele:

Halogene  $-1$ ; Chalkogene  $-2$ ; N, P  $-3$ .

Aufgrund seiner besonderen Stellung im PSE kann Wasserstoff mit den Oxidationszahlen +1, 0,  $-1$  auftreten. Als elektronegativstes Element kann Fluor keine positiven Oxidationszahlen haben.

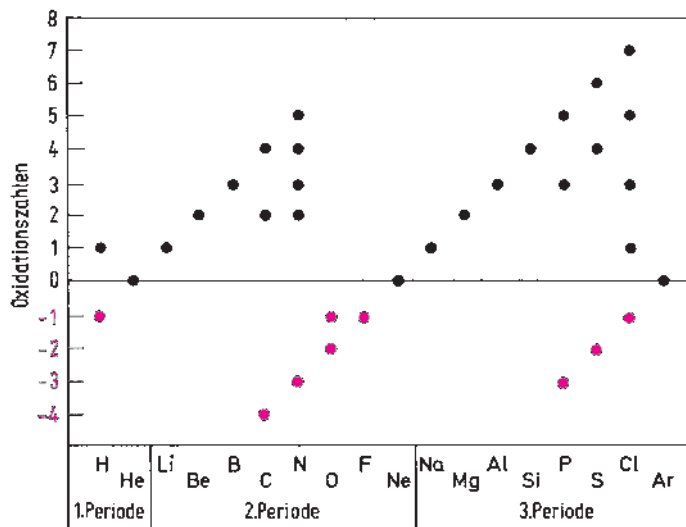


Abbildung 3.45 Wichtige Oxidationszahlen der Elemente der ersten drei Perioden.

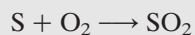
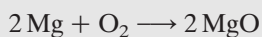
**Die meisten Elemente treten in mehreren Oxidationszahlen auf.** Der Bereich der Oxidationszahlen kann für ein Element maximal acht Einheiten betragen (vgl. Abb. 3.45). Die Oxidationsstufen des Elements Stickstoff z. B. reichen von  $-3$  in  $\text{NH}_3$  bis  $+5$  in  $\text{HNO}_3$ . Bei den Metallen kommen besonders die Übergangsmetalle in sehr unterschiedlichen Oxidationszahlen vor. Mn z. B. hat in  $\text{MnO}$  die Oxidationszahl  $+2$ , in  $\text{KMnO}_4$   $+7$  (vgl. Abb. 2.81).

Die wichtigsten Oxidationszahlen der Elemente der ersten drei Perioden des PSE sind in der Abb. 3.45 zusammengestellt.

### 3.8.2 Oxidation, Reduktion

Lavoisier erkannte, dass bei allen Verbrennungen Sauerstoff verbraucht wird. Er führte für Vorgänge, bei denen sich eine Substanz mit Sauerstoff verbindet, den Begriff Oxidation ein.

Beispiele:



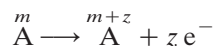
Der Begriff Reduktion wurde für den Entzug von Sauerstoff verwendet.

Beispiel:

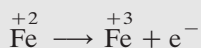
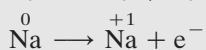
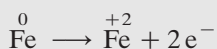


Man verwendet diese Begriffe jetzt viel allgemeiner und versteht unter Oxidation und Reduktion eine Änderung der Oxidationszahl (vgl. Abschn. 3.8.1) eines Teilchens. Die Oxidationszahl ändert sich, wenn man dem Teilchen – Atom, Ion, Molekül – Elektronen zuführt oder Elektronen entzieht.

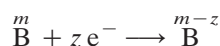
**Bei einer Oxidation werden Elektronen abgegeben, die Oxidationszahl erhöht sich:**



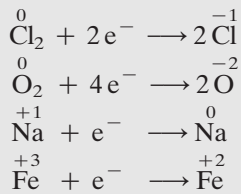
Beispiele:



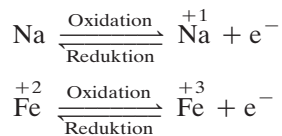
**Bei einer Reduktion werden Elektronen aufgenommen, die Oxidationszahl erniedrigt sich:**



Beispiele:



Schreibt man diese Reaktionen als Gleichgewichtsreaktionen, dann erfolgt je nach der Richtung, in der die Reaktion abläuft, eine Oxidation oder eine Reduktion.

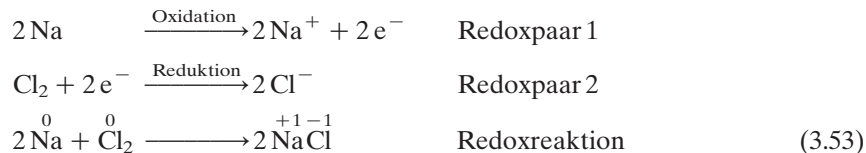


Allgemein kann man schreiben



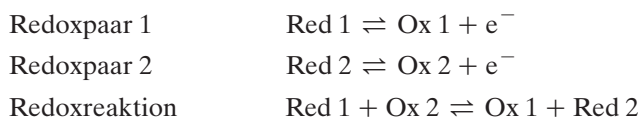
Die oxidierte Form und die reduzierte Form bilden zusammen ein korrespondierendes **Redoxpaar**.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ ,  $2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$  sind solche Redoxpaare.

Da bei chemischen Reaktionen keine freien Elektronen auftreten können, kann eine Oxidation oder eine Reduktion nicht isoliert vorkommen. Eine Oxidation, z. B.  $\text{Na} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$ , bei der Elektronen entstehen, muss stets mit einer Reduktion gekoppelt sein, bei der diese Elektronen aufgenommen werden, z. B. mit  $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-$ .



Reaktionen mit gekoppelter Oxidation und Reduktion nennt man Redoxreaktionen. Bei Redoxreaktionen erfolgt eine Elektronenübertragung. Bei der Redoxreaktion (3.53) werden Elektronen von Natriumatomen auf Chloratome übertragen.

**An einer Redoxreaktion sind immer zwei Redoxpaare beteiligt.**



Je stärker bei einem Redoxpaar die Tendenz der reduzierten Form ist, Elektronen abzugeben, umso schwächer ist die Tendenz der korrespondierenden oxidierten Form, Elektronen aufzunehmen. Man kann die Redoxpaare nach dieser Tendenz in einer Redoxreihe anordnen.

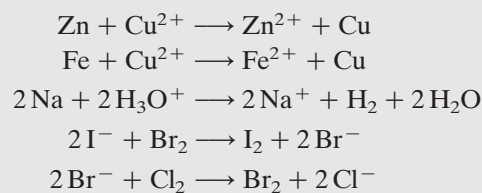
Je höher in der Redoxreihe ein Redoxpaar steht, umso stärker ist die reduzierende Wirkung der reduzierten Form. Man bezeichnet daher Na, Zn, Fe als Reduktionsmittel. Je tiefer ein Redoxpaar steht, umso stärker ist die oxidierende Wirkung der oxidierten Form. Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> bezeichnet man entsprechend als Oxidationsmittel. **Freiwillig laufen nur Redoxprozesse zwischen einer reduzierten Form mit einer in der Redoxreihe darunter stehenden oxidierten Form ab.**

#### Redoxreihe

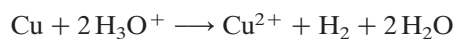
	Reduzierte Form	⇌	Oxidierte Form	+ Elektronen	
	Na	⇌	Na <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup>	
	Zn	⇌	Zn <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	
	Fe	⇌	Fe <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	
	H <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	⇌	2 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	
	2 I <sup>-</sup>	⇌	I <sub>2</sub>	+ 2 e <sup>-</sup>	
	Cu	⇌	Cu <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	
	Fe <sup>2+</sup>	⇌	Fe <sup>3+</sup>	+ e <sup>-</sup>	
	2 Br <sup>-</sup>	⇌	Br <sub>2</sub>	+ 2 e <sup>-</sup>	
	2 Cl <sup>-</sup>	⇌	Cl <sub>2</sub>	+ 2 e <sup>-</sup>	

↑  
Zunehmende  
Tendenz der  
Elektronen-  
abgabe;  
zunehmende  
reduzierende  
Wirkung
Zunehmende  
Tendenz der  
Elektronen-  
aufnahme;  
zunehmende  
oxidierende  
Wirkung  
↓

Beispiele für in wässriger Lösung ablaufende Redoxreaktionen:



Bei allen Beispielen können die Redoxreaktionen nur von links nach rechts verlaufen, nicht umgekehrt. Nicht möglich ist auch die Reaktion



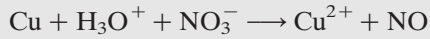
Man kann demnach Cu nicht in HCl lösen.

#### 3.8.3 Aufstellen von Redoxgleichungen

Das Aufstellen einer Redoxgleichung bezieht sich nur auf das Auffinden der stöchiometrischen Zahlen einer Redoxreaktion. Die Ausgangs- und Endstoffe der Reaktion müssen bekannt sein.

Beispiel:

Bei der Auflösung von Kupfer in Salpetersäure entstehen Cu<sup>2+</sup>-Ionen und Stickstoffmonoxid NO.

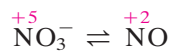


Wie lautet die Redoxgleichung? Bei komplizierteren Redoxvorgängen ist es zweckmäßig, zunächst die beiden beteiligten Redoxsysteme getrennt zu formulieren.

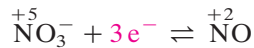


Wie man etwas unübersichtlichere Redoxsysteme aufstellen kann, sei am Beispiel des Redoxsystems 2 erläutert.

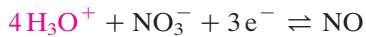
1. Auffinden der Oxidationszahlen der oxidierten und reduzierten Form.



2. Aus der Differenz der Oxidationszahlen erhält man die Anzahl auftretender Elektronen.

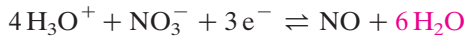


3. Prüfung der Elektroneutralität. Auf beiden Seiten muss die Summe der elektrischen Ladungen gleich groß sein. Die Differenz wird bei Reaktionen in saurer Lösung durch  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen ausgeglichen.

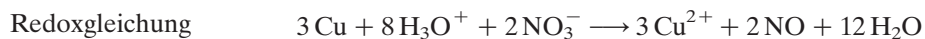
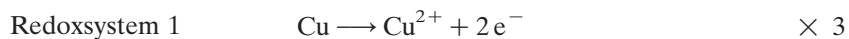


In basischen Lösungen erfolgt der Ladungsausgleich durch  $\text{OH}^-$ -Ionen.

4. Stoffbilanz. Auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung muss die Anzahl der Atome jeder Atomsorte gleich groß sein. Der Ausgleich erfolgt durch  $\text{H}_2\text{O}$ .

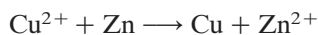


Die Redoxgleichung erhält man durch Kombination der beiden Redoxsysteme.



### 3.8.4 Galvanische Elemente

Taucht man einen Zinkstab in eine Lösung, die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen enthält, findet die Redoxreaktion



statt. Auf dem Zinkstab scheidet sich metallisches Kupfer ab, Zn löst sich unter Bildung von  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen (Abb. 3.46).

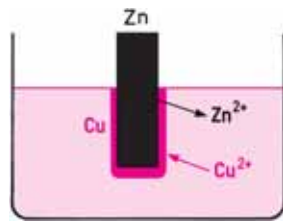


Abbildung 3.46 Auf einem Zinkstab, der in eine CuSO<sub>4</sub>-Lösung taucht, scheidet sich Cu ab, aus Zn bilden sich Zn<sup>2+</sup>-Ionen. Es findet die Redoxreaktion Cu<sup>2+</sup> + Zn → Cu + Zn<sup>2+</sup> statt.

Diese Redoxreaktion kann man in einer Anordnung ablaufen lassen, die galvanisches Element genannt wird (Abb. 3.47).

Ein metallischer Stab aus Zink taucht in eine Lösung, die Zn<sup>2+</sup>- und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen enthält. Dadurch wird im Reaktionsraum 1 das Redoxpaar Zn/Zn<sup>2+</sup> gebildet. Im Reaktionsraum 2 taucht ein Kupferstab in eine Lösung, in der Cu<sup>2+</sup>- und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-

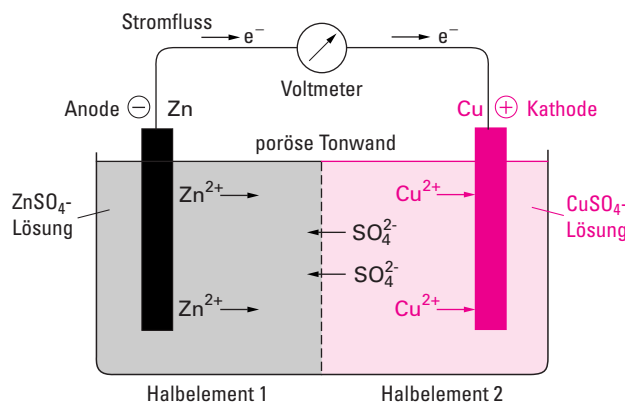
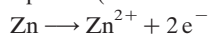


Abbildung 3.47 Daniell-Element. In diesem galvanischen Element sind die Redoxpaare Zn/Zn<sup>2+</sup> und Cu/Cu<sup>2+</sup> gekoppelt. Da Zn leichter Elektronen abgibt als Cu, fließen Elektronen von Zn zu Cu. Zn wird oxidiert, Cu<sup>2+</sup> reduziert.

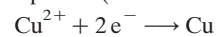
Redoxpaar 1 (Halbelement 1)



Redoxpotential 1

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg c_{\text{Zn}^{2+}}$$

Redoxpaar 2 (Halbelement 2)



Redoxpotential 2

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg c_{\text{Cu}^{2+}}$$

Gesamtreaktion

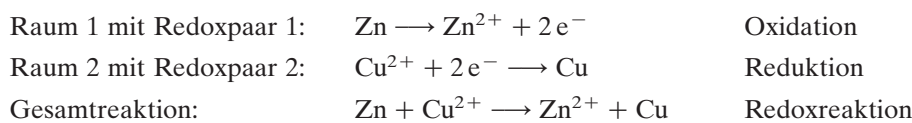


Gesamtpotential

$$\Delta E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{c_{\text{Zn}^{2+}}}$$



Ionen vorhanden sind. Es entsteht das Redoxpaar  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ . Die beiden Reaktionsräume sind durch ein Diaphragma, das aus porösem durchlässigem Material besteht, voneinander getrennt. Verbindet man den Zn- und den Cu-Stab durch einen elektrischen Leiter, so fließen Elektronen vom Zn-Stab zum Cu-Stab. Zn wird in der gegebenen Anordnung zu einer negativen Elektrode, Cu zu einer positiven Elektrode. Zwischen den beiden Elektroden tritt eine Potentialdifferenz auf. Die Spannung des galvanischen Elements wird **EMK, elektromotorische Kraft**, genannt. **Aufgrund der auftretenden EMK kann das galvanische Element elektrische Arbeit leisten** (vgl. Abschn. 3.5.4). Dabei laufen in den beiden Reaktionsräumen folgende Reaktionen ab:



Zn-Atome der Zinkelektrode gehen als  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen in Lösung, die dadurch im Zn-Stab zurückbleibenden Elektronen fließen zur Kupferelektrode und reagieren dort mit den  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen der Lösung, die sich als neutrale Cu-Atome am Cu-Stab abscheiden. Durch diese Vorgänge entstehen in der Lösung des Reaktionsraums 1 überschüssige positive Ladungen, im Raum 2 entsteht ein Defizit an positiven Ladungen. Durch Wanderung von negativen  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen aus dem Raum 2 in den Raum 1 durch das Diaphragma erfolgt Ladungsausgleich.

Zn steht in der Redoxreihe oberhalb von Cu. **Das größere Bestreben von Zn, Elektronen abzugeben, bestimmt die Richtung des Elektronenflusses im galvanischen Element und damit die Reaktionsrichtung.**

### 3.8.5 Berechnung von Redoxpotentialen: Nernst'sche Gleichung

Die verschiedenen Redoxsysteme  $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + z\text{e}^-$  zeigen ein unterschiedlich starkes Reduktions- bzw. Oxidationsvermögen. Ein Maß dafür ist das **Redoxpotential**  $E$  eines Redoxsystems. Es wird durch die Nernst'sche Gleichung

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} \quad (3.54)$$

beschrieben. Es bedeuten:  $R$  Gaskonstante;  $T$  Temperatur;  $F$  Faraday-Konstante, sie beträgt  $96\,487 \text{ A s mol}^{-1}$  (vgl. S. 367);  $z$  Zahl der bei einem Redoxsystem auftretenden Elektronen;  $c_{\text{Red}}$ ,  $c_{\text{Ox}}$  sind die auf die Standardkonzentration  $1 \text{ mol/l}$  bezogenen Konzentrationen der reduzierten Form bzw. der oxidierten Form. In die Nernst'sche Gleichung sind also nur die Zahlenwerte der Konzentrationen einzusetzen. Bei nicht-idealen Lösungen muss statt der Konzentration die Aktivität eingesetzt werden (vgl. Abschn. 3.7.2).

Für  $T = 298 \text{ K}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) erhält man aus Gl. (3.54) durch Einsetzen der Zahlenwerte für die Konstanten und Berücksichtigung des Umwandlungsfaktors von  $\ln$  in  $\lg$

$$E = E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \lg \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} \quad (3.55)$$

Beträgt  $c_{\text{Ox}} = 1$  und  $c_{\text{Red}} = 1$ , folgt aus Gl. (3.55)

$$E = E^\circ$$

$E^\circ$  wird **Normalpotential** oder **Standardpotential** genannt, die Einheit ist V. Die **Standardpotentiale haben für die verschiedenen Redoxsysteme charakteristische Werte. Sie sind ein Maß für die Stärke der reduzierenden bzw. oxidierenden Wirkung eines Redoxsystems** (vgl. Tabelle 3.13).

Während das erste Glied der Nernst'schen Gleichung  $E^\circ$  eine für jedes Redoxsystem charakteristische Konstante ist, wird durch das zweite Glied die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials eines Redoxsystems beschrieben.

Mit der Nernst'schen Gleichung kann die EMK eines galvanischen Elements berechnet werden.

Beispiel: Daniell-Element

Redoxpaar	Redoxpotential bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$	Standardpotential
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg c_{\text{Zn}^{2+}}$	$E_{\text{Zn}}^\circ = -0,76 \text{ V}$
$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$	$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg c_{\text{Cu}^{2+}}$	$E_{\text{Cu}}^\circ = +0,34 \text{ V}$

Wie im MWG treten auch in der Nernst'schen Gleichung die Konzentrationen reiner fester Phasen nicht auf. Die EMK des galvanischen Elements erhält man aus der Differenz der Redoxpotentiale der Halbelemente.

$$\Delta E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = E_{\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}}^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{c_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (3.56)$$

Für  $c_{\text{Cu}^{2+}} = c_{\text{Zn}^{2+}}$  erhält man aus Gl. (3.56)

$$\Delta E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = E_{\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}}^\circ = 1,10 \text{ V}$$

Die Spannung des Elements ist dann gleich der Differenz der Standardpotentiale. Während des Betriebs wächst die  $\text{Zn}^{2+}$ -Konzentration, die  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration sinkt, die Spannung des Elements muss daher, wie Gl. (3.56) zeigt, abnehmen.

Bei einer isothermen und isobaren Reaktion ist die elektromotorische Kraft (EMK) mit der maximalen Arbeit durch die Beziehung

$$\Delta G = -z F \Delta E$$

verknüpft (vgl. Abschn. 3.5.4, Gl. 3.14). Für Standardbedingungen gilt

$$\Delta G^\circ = -z F \Delta E^\circ$$

## 3.8.6 Konzentrationsketten, Elektroden zweiter Art

Da das Elektrodenpotential von der Ionenkonzentration abhängt, kann ein galvanisches Element aufgebaut werden, dessen Elektroden aus dem gleichen Material bestehen und die in Lösungen unterschiedlicher Ionenkonzentrationen eintauchen. Eine solche Anordnung nennt man Konzentrationskette. Abb. 3.48 zeigt schematisch eine Silberkonzentrationskette. Sowohl im Reaktionsraum 1 als auch im Reaktionsraum 2 taucht eine Silberelektrode in eine Lösung mit  $\text{Ag}^+$ -Ionen. Im Reaktionsraum 1 ist jedoch die  $\text{Ag}^+$ -Konzentration größer als im Reaktionsraum 2. Das Potential des Halbelements 2 ist daher negativer als das des Halbelements 1. Im Reaktionsraum 2 gehen Ag-Atome als  $\text{Ag}^+$ -Ionen in Lösung, die dabei frei werdenden Elektronen fließen zum Halbelement 1 und entladen dort  $\text{Ag}^+$ -Ionen der Lösung. Der Ladungsausgleich durch die Anionen erfolgt über eine Salzbrücke, die z. B.  $\text{KNO}_3$ -Lösung enthalten kann.

Die EMK der Kette ist gleich der Differenz der Potentiale der beiden Halbelemente

$$\Delta E = E_{\text{Ag}}(1) - E_{\text{Ag}}(2) = 0,059 \text{ V} \lg \frac{c_{\text{Ag}^+}(1)}{c_{\text{Ag}^+}(2)}$$

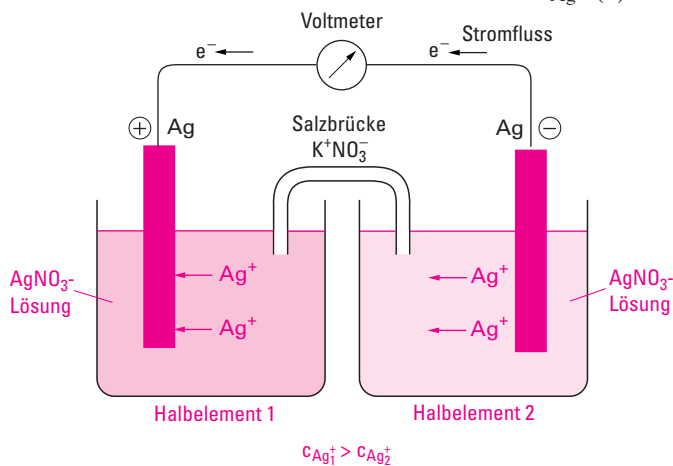
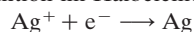


Abbildung 3.48 Konzentrationskette. Ag-Elektroden tauchen in Lösungen mit unterschiedlicher  $\text{Ag}^+$ -Konzentration. Lösungen verschiedener Konzentration haben das Bestreben, ihre Konzentrationen auszugleichen. Im Halbelement 2 gehen daher  $\text{Ag}^+$ -Ionen in Lösung, im Halbelement 1 werden  $\text{Ag}^+$ -Ionen abgeschieden, Elektronen fließen vom Halbelement 2 zum Halbelement 1.

Reaktion im Halbelement 1



Redoxpotential 1

$$E_{\text{Ag}}(1) = E_{\text{Ag}}^\circ + 0,059 \text{ V} \lg c_{\text{Ag}^+}(1)$$

Reaktion im Halbelement 2



Redoxpotential 2

$$E_{\text{Ag}}(2) = E_{\text{Ag}}^\circ + 0,059 \text{ V} \lg c_{\text{Ag}^+}(2)$$

$$\Delta E = E_{\text{Ag}}(1) - E_{\text{Ag}}(2) = 0,059 \text{ V} \lg \frac{c_{\text{Ag}^+}(1)}{c_{\text{Ag}^+}(2)}$$

Die EMK der Kette kommt also nur durch die Konzentrationsunterschiede in den beiden Halbelementen zustande und ist eine Folge des Bestrebens verschieden konzentrierter Lösungen, ihre Konzentrationen auszugleichen. Leistet das Element Arbeit, wird der Konzentrationsunterschied kleiner, die EMK nimmt ab.

Setzt man einem  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -Halbelement Anionen zu, die mit  $\text{Ag}^+$ -Ionen ein schwerlösliches Salz bilden, z. B.  $\text{Cl}^-$ -Ionen, dann wird das Potential nicht mehr durch die  $\text{Ag}^+$ -Konzentration, sondern durch die  $\text{Cl}^-$ -Konzentration bestimmt. Solche Elektroden nennt man Elektroden zweiter Art.

Das Potential einer solchen Elektrode erhält man durch Kombination der Gleichung

$$E = E_{\text{Ag}}^{\circ} + 0,059 \text{ V} \lg c_{\text{Ag}^+}$$

mit dem Löslichkeitsprodukt

$$c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = L$$

$$E = E_{\text{Ag}}^{\circ} + 0,059 \text{ V} \lg \frac{L}{c_{\text{Cl}^-}}$$

Elektroden zweiter Art eignen sich als **Vergleichselektroden** (Referenzelektroden), da sie sich leicht herstellen lassen und deren Potential gut reproduzierbar ist. Eine Vergleichselektrode ist die Kalomel-Elektrode. Sie besteht aus Quecksilber, das mit festem  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Kalomel) bedeckt ist. Als Elektrolyt dient eine KCl-Lösung bekannter Konzentration, die mit  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  gesättigt ist. In das Quecksilber taucht ein Platindraht, der als elektrische Zuleitung dient. Jetzt werden meistens  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Referenzelektroden benutzt. Ein Ag-Draht ist mit festem AgCl beschichtet oder taucht in festes AgCl ein. Als Elektrolyt benutzt man eine KCl-Lösung bekannter Konzentration, die mit AgCl gesättigt ist.

Mit Konzentrationsketten lassen sich sehr kleine Ionenkonzentrationen messen und z. B. Löslichkeitsprodukte bestimmen.

Beispiel: Löslichkeitsprodukt von AgI

Versetzt man eine  $\text{AgNO}_3$ -Lösung mit  $\text{I}^-$ -Ionen, fällt AgI aus. Es gilt das Löslichkeitsprodukt

$$c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{I}^-} = L_{\text{AgI}}$$

Verwendet man eine  $\text{I}^-$ -Lösung der Konzentration  $10^{-1} \text{ mol/l}$ , so kann durch Messung der  $\text{Ag}^+$ -Konzentration das Löslichkeitsprodukt bestimmt werden.

Man erhält die  $\text{Ag}^+$ -Konzentration durch Messung der EMK einer Konzentrationskette, die aus dem Halbelement  $\text{Ag}|\text{AgI}|\text{Ag}^+$  und dem Referenzhalbelement  $\text{Ag}|\text{Ag}^+$  besteht

$$\Delta E = 0,059 \text{ V} \lg c_{\text{Ag}^+}(\text{R}) - 0,059 \text{ V} \lg c_{\text{Ag}^+}$$

$$\lg c_{\text{Ag}^+} = -\frac{\Delta E}{0,059 \text{ V}} + \lg c_{\text{Ag}^+}(\text{R})$$

Beträgt die  $\text{Ag}^+$ -Konzentration der Referenzelektrode  $c_{\text{Ag}^+}(\text{R}) = 10^{-1} \text{ mol/l}$  und  $\Delta E = 0,832 \text{ V}$  ist  $c_{\text{Ag}^+} = 8 \cdot 10^{-16} \text{ mol/l}$  und  $L_{\text{AgI}} = 8 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ .

## 3.8.7 Die Standardwasserstoffelektrode

Das Potential eines einzelnen Redoxpaares kann experimentell nicht bestimmt werden. Exakt messbar ist nur die Gesamtspannung eines galvanischen Elementes, also die Potentialdifferenz zweier Redoxpaare. Man misst daher die Potentialdifferenz der verschiedenen Redoxsysteme gegen ein Bezugsredoxsystem und setzt das Potential dieses Bezugssystems willkürlich null. Dieses Bezugssystem ist die Standardwasserstoffelektrode.

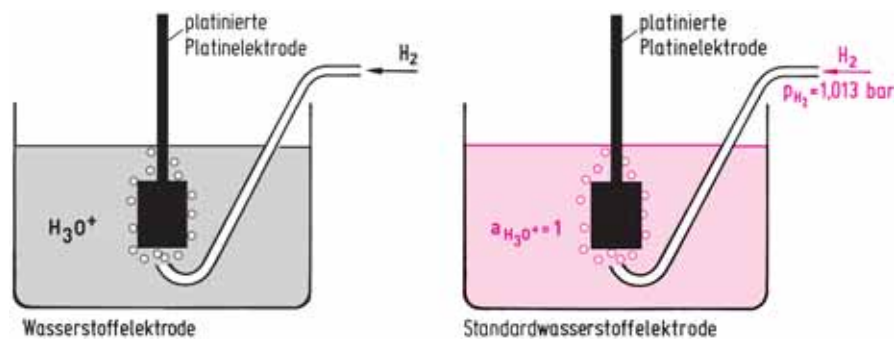
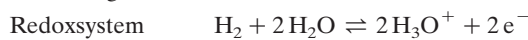


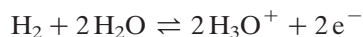
Abbildung 3.49 Schematischer Aufbau einer Wasserstoffelektrode.



Redoxpotential  $E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}$

Das Standardpotential einer Wasserstoffelektrode wird willkürlich null gesetzt. Für die Standardwasserstoffelektrode ist daher  $E_{\text{H}} = 0$ .

Abb. 3.49 zeigt den Aufbau einer Wasserstoffelektrode. Eine platinierte – mit elektrolytisch abgeschiedenem, fein verteiltem Platin überzogene – Platinelektrode taucht in eine Lösung, die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen enthält und wird von Wasserstoffgas umspült. Wasserstoff löst sich in Platin unter Bildung einer festen Lösung (vgl. Tabelle 2.30). An der Pt-Elektrode stellt sich das Potential des Redoxsystems



ein. Bei  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  beträgt das Potential

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}$$

Treten in einem Redoxsystem Gase auf, so ist in der Nernst'schen Gleichung der Partialdruck der Gase einzusetzen. Da das Standardpotential für den Standarddruck 1 atm festgelegt ist, muss in die Nernst'sche Gleichung der auf 1 atm bezogene Partialdruck eingesetzt werden. Im SI wird der Druck in bar angegeben. Der Standarddruck

beträgt 1,013 bar, in die Nernst'sche Gleichung wird der auf 1,013 bar bezogene Partialdruck eingesetzt:

$$\frac{p_{\text{H}_2}(\text{atm})}{1(\text{atm})} = \frac{p_{\text{H}_2}(\text{bar})}{1,013(\text{bar})}$$

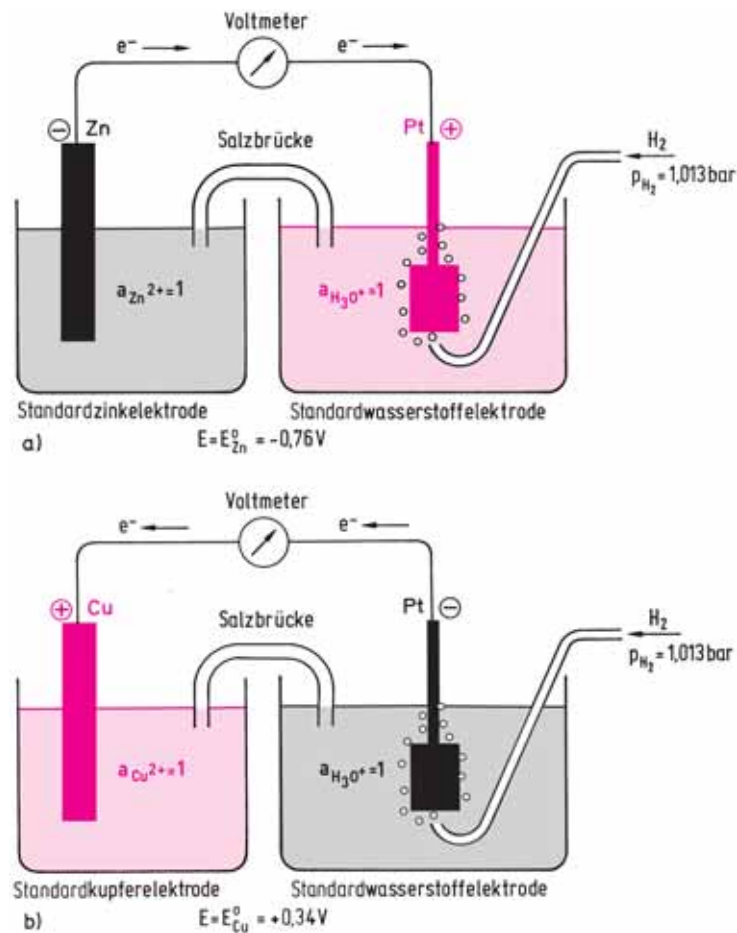


Abbildung 3.50 Bestimmung von Standardpotentialen. Als Bezugelektrode dient eine Standardwasserstoffelektrode. Die Standardwasserstoffelektrode hat das Potential null, da ihr Standardpotential willkürlich mit null festgesetzt wird. Die gesamte EMK der Anordnung a) ist also gleich dem Elektrodenpotential der Zn-Elektrode:

$$\Delta E = E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}. \text{ Beträgt die Aktivität von } \text{Zn}^{2+} \text{ eins } (a_{\text{Zn}^{2+}} = 1), \text{ so ist die}$$

EMK gleich dem Standardpotential von Zink. Entsprechend ist die EMK des in b) dargestellten Elements gleich dem Standardpotential von Cu. Standardpotentiale sind Relativwerte bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode.

In wässrigen Lösungen bleibt die Konzentration von  $\text{H}_2\text{O}$  nahezu konstant, sie wird in das Standardpotential einbezogen.

Bei einer Standardwasserstoffelektrode beträgt  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$  und  $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$ . Man erhält daher

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ}$$

Das Standardpotential der Wasserstoffelektrode  $E_{\text{H}}^{\circ}$  wird willkürlich null gesetzt, das Potential einer Standardwasserstoffelektrode ist also ebenfalls null (vgl. Abb. 3.49).

Die Standardpotentiale von Redoxsystemen erhält man durch Messung der EMK eines galvanischen Elements, bei dem ein Standardhalbelement gegen eine Standardwasserstoffelektrode geschaltet ist. **Standardpotentiale sind also Relativwerte bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode, deren Standardpotential willkürlich null gesetzt wurde.**

Der Aufbau von galvanischen Elementen, mit denen die Standardpotentiale von Zink und Kupfer bestimmt werden können, ist in der Abb. 3.50 dargestellt.

### 3.8.8 Die elektrochemische Spannungsreihe

Die Standardpotentiale sind ein Maß für das Redoxverhalten eines Redoxsystems in wässriger Lösung. Man ordnet daher die Redoxsysteme nach der Größe ihrer Standardpotentiale und erhält eine Redoxreihe, die als Spannungsreihe bezeichnet wird (Tab. 3.13). **Mit Hilfe der Spannungsreihe lässt sich voraussagen, welche Redoxreaktionen möglich sind. Die reduzierte Form eines Redoxsystems gibt Elektronen nur an die oxidierte Form von solchen Redoxsystemen ab, die in der Spannungsreihe darunter stehen.** Einfacher ausgedrückt: Es reagieren Stoffe links oben mit Stoffen rechts unten (Abb. 3.51).

Es ist natürlich zu beachten, dass diese Voraussage nur aufgrund der Standardpotentiale geschieht und nur für solche Konzentrationsverhältnisse richtig ist, bei denen das Gesamtpotential nur wenig vom Standardpotential verschieden ist. Beispiele dafür sind die Reaktionen von Metallen

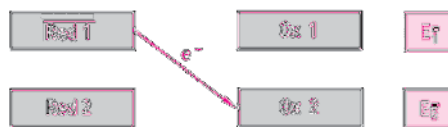


Abbildung 3.51 Das Potential  $E_1$  des Redoxsystems 1 ist negativer als das Potential  $E_2$  des Redoxsystems 2. Die reduzierte Form 1 kann Elektronen an die oxidierte Form 2 abgeben, nicht aber die reduzierte Form 2 an die oxidierte Form 1. Es läuft die Reaktion  $\text{Red 1} + \text{Ox 2} \rightarrow \text{Ox 1} + \text{Red 2}$  ab.

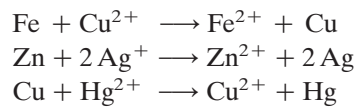
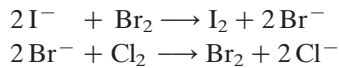


Tabelle 3.13 Spannungsreihe

Reduzierte Form	$\rightleftharpoons$ Oxidierte Form	$+z e^-$	Standardpotential $E^\circ$ in V
Li	$\rightleftharpoons \text{Li}^+$	$+ e^-$	-3,04
K	$\rightleftharpoons \text{K}^+$	$+ e^-$	-2,92
Ba	$\rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}$	$+2 e^-$	-2,90
Ca	$\rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$	$+2 e^-$	-2,87
Na	$\rightleftharpoons \text{Na}^+$	$+ e^-$	-2,71
Mg	$\rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}$	$+2 e^-$	-2,36
Al	$\rightleftharpoons \text{Al}^{3+}$	$+3 e^-$	-1,68
Mn	$\rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	$+2 e^-$	-1,19
Zn	$\rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$	$+2 e^-$	-0,76
Cr	$\rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}$	$+3 e^-$	-0,74
$\text{S}^{2-}$	$\rightleftharpoons \text{S}$	$+2 e^-$	-0,48
Fe	$\rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	$+2 e^-$	-0,41
Cd	$\rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}$	$+2 e^-$	-0,40
Co	$\rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	$+2 e^-$	-0,28
Sn	$\rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	$+2 e^-$	-0,14
Pb	$\rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	$+2 e^-$	-0,13
Fe	$\rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$	$+3 e^-$	-0,036
$\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons 2 \text{H}_3\text{O}^+$	$+2 e^-$	0
$\text{Sn}^{2+}$	$\rightleftharpoons \text{Sn}^{4+}$	$+2 e^-$	+0,15
$\text{Cu}^+$	$\rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$	$+ e^-$	+0,15
$\text{SO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}_3\text{O}^+$	$+2 e^-$	+0,17
Cu	$\rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$	$+2 e^-$	+0,34
Cu	$\rightleftharpoons \text{Cu}^+$	$+ e^-$	+0,52
$2 \text{I}^-$	$\rightleftharpoons \text{I}_2$	$+2 e^-$	+0,54
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{H}_3\text{O}^+$	$+2 e^-$	+0,68
$\text{Fe}^{2+}$	$\rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$	$+ e^-$	+0,77
Ag	$\rightleftharpoons \text{Ag}^+$	$+ e^-$	+0,80
Hg	$\rightleftharpoons \text{Hg}^{2+}$	$+2 e^-$	+0,85
$\text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 4 \text{H}_3\text{O}^+$	$+3 e^-$	+0,96
$2 \text{Br}^-$	$\rightleftharpoons \text{Br}_2$	$+2 e^-$	+1,07
$6 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+$	$+4 e^-$	+1,23
$2 \text{Cr}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}_3\text{O}^+$	$+6 e^-$	+1,33
$2 \text{Cl}^-$	$\rightleftharpoons \text{Cl}_2$	$+2 e^-$	+1,36
$\text{Pb}^{2+} + 6 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{PbO}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+$	$+2 e^-$	+1,46
Au	$\rightleftharpoons \text{Au}^{3+}$	$+3 e^-$	+1,50
$\text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+$	$+5 e^-$	+1,51
$3 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$\rightleftharpoons \text{O}_3 + 2 \text{H}_3\text{O}^+$	$+2 e^-$	+2,07
$2 \text{F}^-$	$\rightleftharpoons \text{F}_2$	$+2 e^-$	+2,87



und die Reaktionen von Nichtmetallen

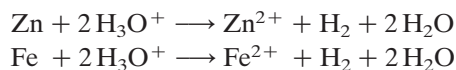


Bei vielen Redoxreaktionen hängt das Redoxpotential vom pH-Wert ab. Beispiele dafür sind Reaktionen von Metallen mit Säuren und Wasser.

In starken Säuren ist nach

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} + \frac{0,059\text{ V}}{2} \lg \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} \quad (3.57)$$

das Redoxpotential  $\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$  ungefähr null. Alle Metalle mit negativem Potential, also alle Metalle, die in der Spannungsreihe oberhalb von Wasserstoff stehen, können daher Elektronen an die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen abgeben und Wasserstoff entwickeln. Beispiele:



Man bezeichnet diese Metalle als **unedle Metalle**. Metalle mit positivem Potential, die in der Spannungsreihe unterhalb von Wasserstoff stehen, wie Cu, Ag, Au, können sich nicht in Säuren unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung lösen und sind z. B. in HCl unlöslich. Man bezeichnet sie daher als **edle Metalle**.

Für neutrales Wasser mit  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-7} \text{ mol/l}$  erhält man aus Gl. (3.57)

$$E_{\text{H}} = 0\text{ V} + 0,03\text{ V} \lg 10^{-14} = -0,41\text{ V}$$

Mit Wasser sollten daher alle Metalle unter Wasserstoffentwicklung reagieren können, deren Potential negativer als  $-0,41\text{ V}$  ist (Abb. 3.52). Beispiele:

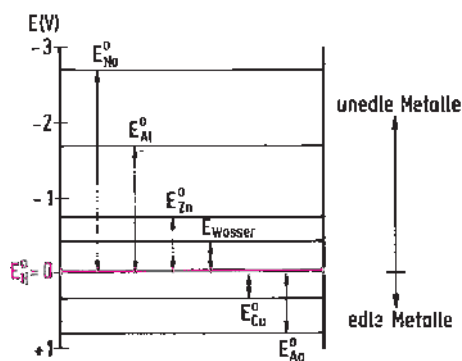
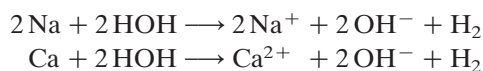
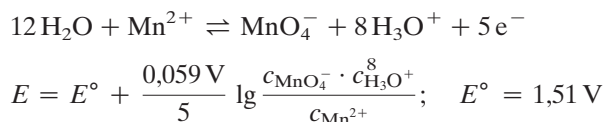


Abbildung 3.52 Unedle Metalle besitzen ein negatives, edle Metalle ein positives Standardpotential. Nur unedle Metalle lösen sich daher in Säuren unter Wasserstoffentwicklung.

Einige Metalle verhalten sich gegenüber Wasser und Säuren anders als nach der Spannungsreihe zu erwarten wäre. Obwohl z. B. das Standardpotential von Aluminium  $E_{\text{Al}}^{\circ} = -1,7 \text{ V}$  beträgt, wird Al von Wasser nicht gelöst. Man bezeichnet diese Erscheinung als **Passivität**. Die Ursache der Passivität ist die Bildung einer festen unlöslichen, oxidischen Schutzschicht. In stark basischen Lösungen löst sich diese Schutzschicht unter Komplexbildung auf. Das Potential des Redoxsystems  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$  in einer Lösung mit  $\text{pH} = 13$  beträgt  $E_{\text{H}} = -0,77 \text{ V}$ . Aluminium wird daher von Laugen unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung gelöst. Zn und Cr lösen sich ebenfalls nicht in Wasser, da sie passiviert werden.

Auch bei einer Reihe anderer Redoxsysteme, bei denen  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen auftreten, sind die Potentiale sehr stark vom pH-Wert abhängig, und das Redoxverhalten solcher Systeme kann nicht mehr aus den Standardpotentialen allein vorausgesagt werden. Beispiel:



Im Zähler des konzentrationsabhängigen Teils der Nernst'schen Gleichung stehen die Produkte der Konzentrationen der Teilchen der oxidierenden, im Nenner die Produkte der Konzentrationen der Teilchen der reduzierenden Seite des Redoxsystems. Wie beim MWG treten die stöchiometrischen Zahlen als Exponenten der Konzentrationen auf. Bei Reaktionen in wässrigen Lösungen werden im Vergleich zu der Gesamtzahl der  $\text{H}_2\text{O}$ -Teilchen so wenig  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle verbraucht oder gebildet, dass die Konzentration von  $\text{H}_2\text{O}$  annähernd konstant bleibt. Die Konzentration von  $\text{H}_2\text{O}$  wird daher in die Konstante  $E^{\circ}$  einbezogen und erscheint nicht im Konzentrationsglied der Nernst'schen Gleichung.

Berechnet man  $E$  unter Annahme der Konzentrationen  $c_{\text{MnO}_4^-} = 0,1 \text{ mol/l}$  und  $c_{\text{Mn}^{2+}} = 0,1 \text{ mol/l}$ , so erhält man für verschieden saure Lösungen:

pH	$c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ in mol/l	$E$ in V
0	1	1,51
5	$10^{-5}$	1,04
7	$10^{-7}$	0,85

Die Oxidationskraft von  $\text{MnO}_4^-$  verringert sich also stark mit wachsendem pH.

Ein weiteres Beispiel ist das Redoxsystem



Die Nernst'sche Gleichung dafür lautet

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059 \text{ V}}{3} \lg \frac{c_{\text{NO}_3^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}^4}{p_{\text{NO}}}; \quad E^{\circ} = 0,96 \text{ V}$$

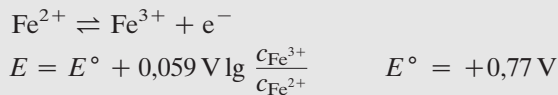
Berechnet man  $E$  unter der Annahme  $p_{\text{NO}} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$  und  $c_{\text{NO}_3^-} = 1 \text{ mol/l}$  für  $\text{pH} = 0$  und  $\text{pH} = 7$ , so erhält man:

pH	$c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ in mol/l	$E$ in V
0	1	+0,96
7	$10^{-7}$	+0,41

Für das Redoxsystem  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  beträgt  $E^\circ = +0,80 \text{ V}$ , für  $\text{Hg}/\text{Hg}^{2+}$  ist  $E^\circ = +0,85 \text{ V}$ . Man kann daher mit Salpetersäure  $\text{Ag}$  und  $\text{Hg}$  in Lösung bringen, nicht aber mit einer neutralen  $\text{NO}_3^-$ -Lösung.

Das Redoxpotential kann auch durch Komplexbildung wesentlich beeinflusst werden.

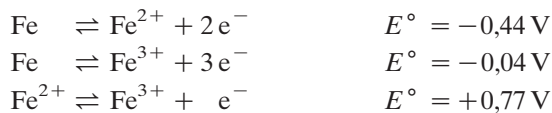
Beispiel:



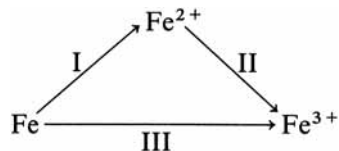
Betragen die Konzentrationen  $c_{\text{Fe}^{2+}} = c_{\text{Fe}^{3+}} = 0,1 \text{ mol/l}$ , so erhält man für das Redoxpotential  $E = +0,77 \text{ V}$ . Setzt man der Lösung  $\text{NaF}$  zu, so bildet sich der stabile Komplex  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  und die Konzentration der nicht komplex gebundenen  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen beträgt nur noch etwa  $10^{-12} \text{ mol/l}$ . Das Redoxpotential nimmt dadurch auf  $E = +0,12 \text{ V}$  ab, die Lösung wirkt jetzt stärker reduzierend. Nur eine  $\text{NaF}$ -haltige  $\text{FeSO}_4$ -Lösung kann z. B.  $\text{Cu}^{2+}$  zu  $\text{Cu}^+$  reduzieren ( $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}}^\circ = +0,15 \text{ V}$ ).

Ein anderes Beispiel ist die Löslichkeit von Gold. Gold löst sich nicht in Salpetersäure, ist aber in Königswasser, einem Gemisch aus Salzsäure und Salpetersäure, löslich. In Gegenwart von  $\text{Cl}^-$ -Ionen bilden die  $\text{Au}^{3+}$ -Ionen die Komplexe  $[\text{AuCl}_4]^-$ . Durch die Komplexbildung wird die Konzentration von  $\text{Au}^{3+}$  und damit das Redoxpotential  $\text{Au}/\text{Au}^{3+}$  so stark erniedrigt, dass eine Oxidation von Gold möglich wird.

Gibt es von einem Element Ionen mit verschiedenen Ladungen, so sind mehrere Redoxprozesse zu berücksichtigen. Beispiel Standardpotentiale des Eisens und seiner Ionen:



Aus dem Kreisprozess



erhält man für die freien Enthalpien  $\Delta G^\circ$  der Redoxvorgänge relativ zu einer Standardwasserstoffelektrode

$$\Delta G_I^\circ + \Delta G_{II}^\circ = \Delta G_{III}^\circ$$

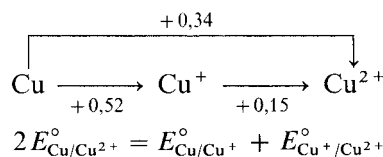
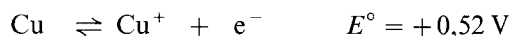
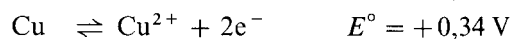
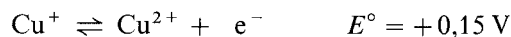
Da  $\Delta G^\circ = -z F \Delta E^\circ$  (vgl. Gl. 3.15)

folgt  $2 E_I^\circ + E_{II}^\circ = 3 E_{III}^\circ$

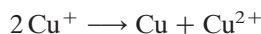
$$-0,88 \text{ V} + 0,77 \text{ V} = -0,11 \text{ V}$$

Beim Lösen von Eisen in Säure unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung bilden sich  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen und nicht  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen. **Der Redoxprozess mit dem negativeren Potential ist energetisch bevorzugt.**

Besitzt ein Element mehrere Oxidationsstufen, kann das Redoxverhalten übersichtlich in einem **Potentialdiagramm** dargestellt werden. Beispiel Standardpotential des Kupfers und seiner Ionen:



$\text{Cu}^+$  ist nicht stabil. Für die Disproportionierungsreaktion

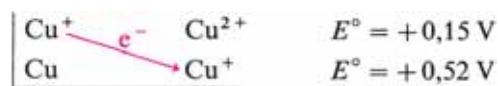


ist  $\Delta G^\circ$  negativ, man erhält eine Spannung von

$$\Delta E^\circ = (0,52 - 0,15) \text{ V} = 0,37 \text{ V}$$

Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion beträgt  $K = 10^6$  (vgl. Abschn. 3.8.9),  $\text{Cu}^+$  disproportioniert nahezu vollständig.

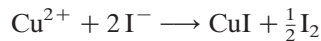
**Eine Disproportionierung von Teilchen erfolgt, wenn das Redoxpotential für die Reduktion zum nächstniedrigeren Oxidationszustand positiver ist als das Redoxpotential für die Oxidation zum nächsthöheren Oxidationszustand.**



Aus den Standardpotentialen wird klar, dass z.B.  $\text{Fe}^{2+}$  nicht disproportionieren kann.

$\text{Cu(I)}$ -Verbindungen sind Beispiele für den **Einfluss der Löslichkeit auf das Redoxpotential.**

Die schwer löslichen Verbindungen CuI, CuCN, Cu<sub>2</sub>S sind in wässriger Lösung beständig und disproportionieren nicht. Versetzt man eine Lösung, die Cu<sup>2+</sup>-Ionen enthält, mit I<sup>-</sup>-Ionen, so entsteht durch Redoxreaktion schwer lösliches CuI.



Die Oxidation von I<sup>-</sup>-Ionen ( $E_{2\text{I}^{-}/\text{I}_2}^{\circ} = +0,54\text{V}$ ) erfolgt, weil wegen der Schwerlöslichkeit von CuI ( $L_{\text{CuI}} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ ) die Konzentration der Cu<sup>+</sup>-Ionen so stark erniedrigt ist, dass das Redoxpotential

$$E_{\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{2+}} = E_{\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{2+}}^{\circ} + 0,059 \text{ V} \lg \frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{c_{\text{Cu}^{+}}}$$

positiver ist als +0,54 V. Dieses Potential ist auch positiver als das Redoxpotential

$$E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{+}} = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{+}}^{\circ} + 0,059 \text{ V} \lg c_{\text{Cu}^{+}}$$

und es erfolgt daher keine Disproportionierung.

Eine Reihe von Redoxprozessen laufen nicht ab, obwohl sie aufgrund der Redoxpotentiale möglich sind. Bei diesen Reaktionen ist die Aktivierungsenergie so groß, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nahezu null ist, sie sind kinetisch gehemmt. Die wichtigsten Beispiele dafür sind Redoxreaktionen, bei denen sich Wasserstoff oder Sauerstoff bilden. So sollte sich metallisches Zn ( $E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ V}$ ) unter Entwicklung von H<sub>2</sub> in Säuren lösen. Reines Zn löst sich jedoch nicht. MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> oxidiert H<sub>2</sub>O nicht zu O<sub>2</sub>, obwohl es auf Grund der Redoxpotentiale zu erwarten wäre (vgl. Tabelle 3.13 und S. 366).

Die Redoxpotentiale erlauben nur die Voraussage, ob ein Redoxprozess überhaupt möglich ist, nicht aber, ob er auch wirklich abläuft.

### 3.8.9 Gleichgewichtslage bei Redoxprozessen

Auch Redoxreaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen. Bei einem Redoxprozess Red 1 + Ox 2 ⇌ Ox 1 + Red 2 liegt Gleichgewicht vor, wenn die Potentiale der beiden Redoxpaare gleich groß sind.

$$E_1^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Ox1}}}{c_{\text{Red1}}} = E_2^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Ox2}}}{c_{\text{Red2}}}$$

$$E_2^{\circ} - E_1^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{Ox1}} \cdot c_{\text{Red2}}}{c_{\text{Red1}} \cdot c_{\text{Ox2}}}$$

$$E_2^{\circ} - E_1^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K$$

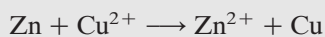
Diese Beziehung erhält man auch durch Kombination der Gl. (3.15) und (3.16).

Bei 25 °C erhält man daraus

$$(E_1^\circ - E_2^\circ) \frac{z}{0,059 \text{ V}} = \lg K \quad (3.58)$$

Je größer die Differenz der Standardpotentiale ist, umso weiter liegt das Gleichgewicht auf einer Seite.

Beispiele:



$$(0,34 \text{ V} + 0,76 \text{ V}) \frac{2}{0,059 \text{ V}} = \lg \frac{c_{\text{Zn}^{2+}}}{c_{\text{Cu}^{2+}}}$$

Gleichgewicht liegt vor, wenn die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{c_{\text{Zn}^{2+}}}{c_{\text{Cu}^{2+}}} = 10^{37}$$

beträgt. Die Reaktion läuft also vollständig nach rechts ab.



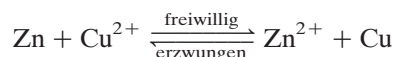
$$\frac{2(1,36 \text{ V} - 1,07 \text{ V})}{0,059 \text{ V}} = \lg K$$

Obwohl die Differenz der Standardpotentiale nur 0,3 V beträgt, erhält man für  $K = 10^{10}$ , das Gleichgewicht liegt sehr weit auf der rechten Seite.

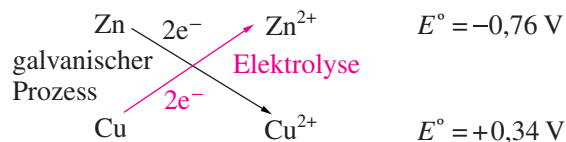
### 3.8.10 Die Elektrolyse

In galvanischen Elementen laufen Redoxprozesse freiwillig ab, galvanische Elemente können daher elektrische Arbeit leisten. **Redoxvorgänge, die nicht freiwillig ablaufen, können durch Zuführung einer elektrischen Arbeit erzwungen werden. Dies geschieht bei der Elektrolyse.**

Als Beispiel betrachten wir den Redoxprozess



Im Daniell-Element läuft die Reaktion freiwillig nach rechts ab. Durch Elektrolyse kann der Ablauf der Reaktion von rechts nach links erzwungen werden (Abb. 3.53).



Dazu wird an die beiden Elektroden eine Gleichspannung gelegt. Der negative Pol liegt an der Zn-Elektrode. Elektronen fließen von der Stromquelle zur Zn-Elektrode

und entladen dort  $Zn^{2+}$ -Ionen. An der Cu-Elektrode gehen  $Cu^{2+}$ -Ionen in Lösung, die frei werdenden Elektronen fließen zum positiven Pol der Stromquelle. Die Richtung des Elektronenflusses und damit die Reaktionsrichtung wird durch die Richtung des angelegten elektrischen Feldes bestimmt.

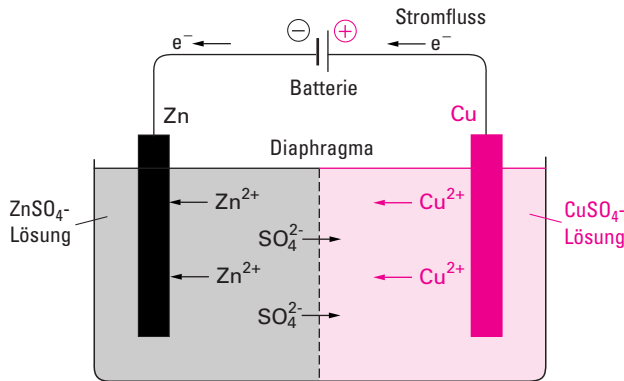


Abbildung 3.53 Elektrolyse. Durch Anlegen einer Gleichspannung wird die Umkehrung der im Daniell-Element freiwillig ablaufenden Reaktion  $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$  erzwungen.  $Zn^{2+}$  wird reduziert, Cu oxidiert.

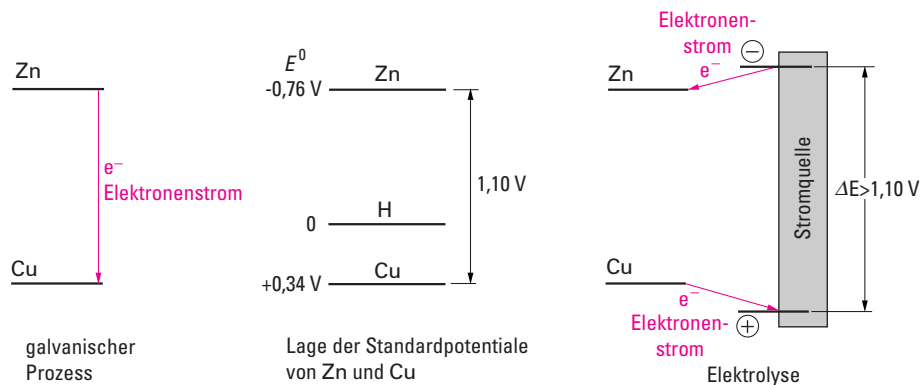
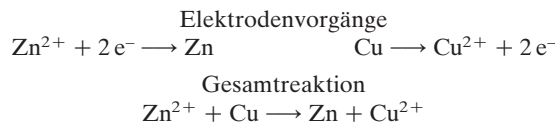


Abbildung 3.54 Galvanischer Prozess: Elektronen fließen freiwillig von der negativen Zn-Elektrode zur positiven Cu-Elektrode (Daniell-Element). Da sie von einem Niveau höherer Energie auf ein Niveau niedrigerer Energie übergehen, können sie elektrische Arbeit leisten. Elektrolyse: Der negative Pol der Stromquelle muss negativer sein als die Zn-Elektrode, damit Elektronen zum Zn hinfließen können. Von der Cu-Elektrode fließen Elektronen zum positiven Pol der Stromquelle. Bei der Elektrolyse werden Elektronen auf ein Niveau höherer Energie gepumpt. Dazu ist eine Spannung erforderlich, die größer sein muss als die EMK der freiwillig ablaufenden Redoxreaktion.

Damit eine Elektrolyse stattfinden kann, muss die angelegte Gleichspannung mindestens so groß sein wie die Spannung, die das galvanische Element liefert. Diese für eine Elektrolyse notwendige **Zersetzungsspannung** kann aus der Differenz der Redoxpotentiale berechnet werden. Sind die Aktivitäten der  $\text{Zn}^{2+}$ - und  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen gerade eins, dann ist die Zersetzungsspannung der beschriebenen Elektrolysezelle 1,10 V (vgl. Abb. 3.54).

In der Praxis zeigt sich jedoch, dass zur Elektrolyse eine höhere Spannung als die berechnete angelegt werden muss. Eine der Ursachen dafür ist, dass zur Überwindung des elektrischen Widerstandes der Zelle eine zusätzliche Spannung benötigt wird. Ein anderer Effekt, der zur Erhöhung der Elektrolysespannung führen kann, wird später besprochen. Zunächst soll ein weiteres Beispiel, die Elektrolyse einer HCl-Lösung, behandelt werden (Abb. 3.55).

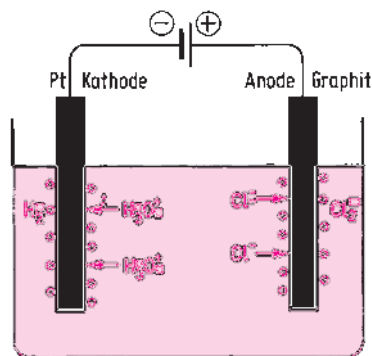
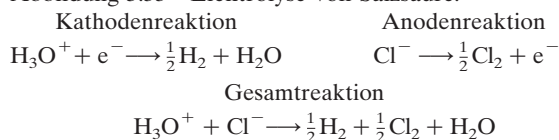


Abbildung 3.55 Elektrolyse von Salzsäure.



In eine HCl-Lösung tauchen eine Platinelektrode und eine Graphitelektrode. Wenn man die an die Elektroden angelegte Spannung allmählich steigert, tritt erst oberhalb einer bestimmten Spannung, der Zersetzungsspannung, ein merklicher Stromfluss auf, und erst dann setzt eine sichtbare Entwicklung von  $\text{H}_2$  an der Kathode und von  $\text{Cl}_2$  an der Anode ein (Abb. 3.56). Die Elektrodenreaktionen und die Gesamtreaktion der Elektrolyse sind in der Abb. 3.55 formuliert.

Ist die angelegte Spannung kleiner als die Zersetzungsspannung, scheiden sich an den Elektroden kleine Mengen  $\text{H}_2$  und  $\text{Cl}_2$  ab. Dadurch wird die Kathode zu einer Wasserstoffelektrode, die Anode zu einer Chlorelektrode. Es entsteht also ein galvanisches Element mit einer der angelegten Spannung entgegengerichteten, gleich großen Spannung. Die EMK des Elements ist gleich der Differenz der Elektrodenpotentiale.



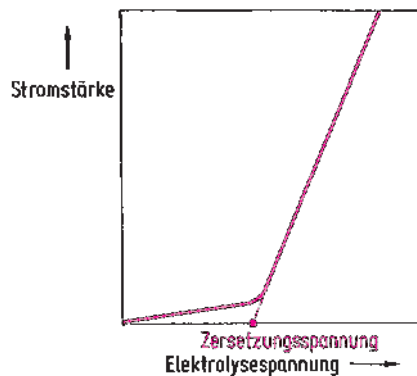


Abbildung 3.56 Stromstärke-Spannungs-Kurve bei einer Elektrolyse. Die Elektrolyse beginnt erst oberhalb der Zersetzungsspannung. Die Zersetzungsspannung von Salzsäure der Konzentration 1 mol/l (vgl. Abbildung 3.55) ist gleich dem Standardpotential des Redoxpaares  $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$ . Sie beträgt 1,36 V.

$$\begin{array}{ll} \text{Kathode} & E_{\text{H}} = 0,059 \text{ V} \lg \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{p_{\text{H}_2}^{1/2}} \\ \text{Anode} & E_{\text{Cl}} = E_{\text{Cl}}^\circ + 0,059 \text{ V} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}^{1/2}}{c_{\text{Cl}^-}} \\ \text{EMK} & E_{\text{Cl}} - E_{\text{H}} = E_{\text{Cl}}^\circ + 0,059 \text{ V} \lg \frac{p_{\text{Cl}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{1/2}}{c_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}} \end{array}$$

Mit wachsendem Druck von  $\text{H}_2$  und  $\text{Cl}_2$  steigt die Spannung des galvanischen Elements. Der Druck von  $\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2$  kann maximal den Wert des Außendruckes von 1,013 bar = 1 atm erreichen, dann können die Gase unter Blasenbildung entweichen. Bei  $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$  und  $p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$  ist also die maximale EMK erreicht. Erhöht man nun die äußere Spannung etwas über diesen Wert, so kann die Gegenspannung nicht mehr mitwachsen, und die Elektrolyse setzt ein. Mit steigender äußerer Spannung wächst dann die Stromstärke linear an.

Die Zersetzungsspannung ist also gleich der Differenz der Redoxpotentiale beim Standarddruck  $p = 1,013 \text{ bar}$ .

$$E_{\text{Cl}} - E_{\text{H}} = E_{\text{Cl}}^\circ + 0,059 \text{ V} \lg \frac{1}{c_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}}$$

Für die Elektrolyse von Salzsäure mit der Konzentration  $c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol/l}$  erhält man daraus die Zersetzungsspannung

$$E_{\text{Cl}} - E_{\text{H}} = (1,36 + 0,12) \text{ V} = 1,48 \text{ V}$$

In vielen Fällen, besonders wenn bei der Elektrolyse Gase entstehen, ist die gemessene Zersetzungsspannung größer als die Differenz der Elektrodenpotentiale. Man bezeichnet diese Spannungserhöhung als **Überspannung**.

**Zersetzungsspannung = Differenz der Redoxpotentiale + Überspannung.**

Die Überspannung wird durch eine kinetische Hemmung der Elektrodenreaktionen hervorgerufen. Damit die Reaktion mit ausreichender Geschwindigkeit abläuft, ist eine zusätzliche Spannung erforderlich. Die Größe der Überspannung hängt vom Elektrodenmaterial, der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode und der Stromdichte an der Elektrodenfläche ab. Die Überspannung ist für Wasserstoff besonders an Zink-, Blei- und Quecksilberelektroden groß. Zum Beispiel ist zur Abscheidung von  $\text{H}_3\text{O}^+$  an einer Hg-Elektrode bei einer Stromdichte von  $10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$  eine Überspannung von 1,12 V erforderlich. An platinieren Platinelektroden ist die Überspannung von Wasserstoff null. Die Überspannung von Sauerstoff ist besonders an Platinelektroden groß. Bei der Elektrolyse einer HCl-Lösung müsste sich aufgrund der Redoxpotentiale an der Anode eigentlich Sauerstoff bilden und nicht Chlor. Aufgrund der Überspannung entsteht jedoch an der Anode  $\text{Cl}_2$ .

Elektrolysiert man eine wässrige Lösung, die verschiedene Ionensorten enthält, so scheiden sich mit wachsender Spannung die einzelnen Ionensorten nacheinander ab. An der Kathode wird zuerst die Kationensorte mit dem positivsten Potential entladen. Je edler ein Metall ist, um so leichter sind seine Ionen reduzierbar. An der Anode werden zuerst diejenigen Ionen oxidiert, die die negativsten Redoxpotentiale haben.

In wässrigen Lösungen mit  $\text{pH} = 7$  beträgt das Redoxpotential von  $\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$   $-0,41 \text{ V}$ . Kationen, deren Redoxpotentiale negativer als  $-0,41 \text{ V}$  sind ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ), können daher normalerweise nicht aus wässrigen Lösungen elektrolytisch abgeschieden werden, da  $\text{H}_3\text{O}^+$  zu  $\text{H}_2$  reduziert wird. Aufgrund der hohen Überspannung von Wasserstoff gelingt es jedoch, in einigen Fällen an der Kathode Metalle abzuscheiden, deren Potentiale negativer als  $-0,41 \text{ V}$  sind. So kann z. B.  $\text{Zn}^{2+}$  an einer Zn-Elektrode sogar aus sauren Lösungen abgeschieden werden. Ohne die Überspannung wäre die Umkehrung der im Daniell-Element ablaufenden Reaktion nicht möglich. Bei der Elektrolyse würden statt der  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen entladen. Die Abscheidung von  $\text{Na}^+$ -Ionen aus wässrigen Lösungen ist möglich, wenn man eine Quecksilberelektrode verwendet. Durch die Wasserstoffüberspannung am Quecksilber wird das Wasserstoffpotential so weit nach der negativen Seite, durch die Bildung von Natriumamalgam (Amalgame sind Quecksilberlegierungen) das Natriumpotential so weit nach der positiven Seite hin verschoben, dass Natrium und Wasserstoff in der Redoxreihe ihre Plätze tauschen.

**Lokalelemente.** An einer Zinkoberfläche ist die Reaktion  $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  kinetisch gehemmt, da eine hohe Überspannung auftritt. An einer Kupferoberfläche ist dies nicht der Fall. Sorgt man für eine Verunreinigung der Zinkoberfläche mit Kupfer (oder anderen edleren Metallen, bei denen keine Wasserüberspannung auftritt), so bildet sich ein Lokalelement. Die bei der Auflösung von Zink gebildeten Elektronen fließen zum Kupfer und können dort rasch mit  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen zu  $\text{H}_2$  reagieren (Abb. 3.57a). Man kann Lokalelemente durch Zusatz von  $\text{Cu}^{2+}$ - oder  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen zum Lösungsmittel erzeugen, da sich dann auf der Zn-Oberfläche Cu bzw. Ni abscheidet.

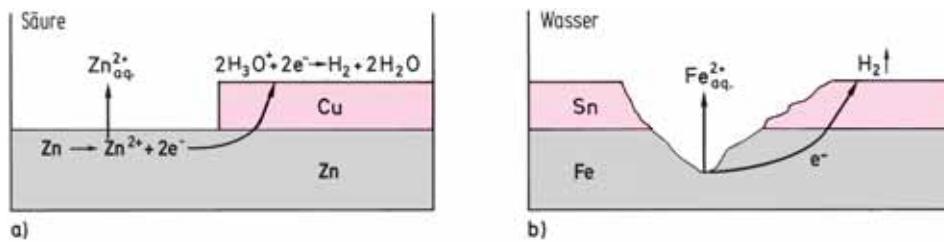
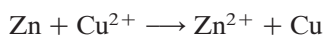


Abbildung 3.57 Entstehung von Lokalelementen.



Berührt man Zn mit einem Pt-Draht, entsteht ebenfalls ein Lokalelement. Die bei der Reaktion  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$  entstehenden Elektronen fließen zum Pt-Draht. Sie reagieren dort mit  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen und an der Oberfläche des Pt-Drahtes entwickelt sich  $\text{H}_2$ .

Lokalelemente sind wichtig bei der **Korrosion**.

**Korrosion.** Bei der Oxidation von Aluminium und Chrom bilden sich dicht haftende Oxidschichten, die vor weiterer Oxidation schützen (vgl. S. 358). Beim Eisen entsteht eine schützende Schutzschicht nur in trockener Luft. Bei Gegenwart von Luft und Wasser rostet Eisen. Rost ist keine einheitliche Verbindung, sondern abhängig von den Oxidationsbedingungen entstehen unterschiedliche Eisenoxide, vorwiegend Eisen(III)-oxidhydrat und Eisen(II)-Eisen(III)-oxidhydrat.

Schutzschichten auf Eisen aus Metallen, die edler als Eisen sind (Cr, Sn, Ni), beschleunigen bei ihrer Verletzung die Korrosion von Eisen durch Bildung eines Lokalelements (Abb. 3.57b). Schutzschichten aus einem unedleren Metall, z. B. Zn, fördern bei ihrer Beschädigung die Korrosion des Eisens nicht.

Bei rostfreiem Stahl (Edelstahl, s. Abschn. 5.16.4.1) wird die Korrosion durch Bildung einer chromreichen Oxidschicht verhindert.

Der technische Korrosionsschutz von Stahl (z. B. Autoblech) erfolgt durch Phosphatierung (s. Abschn. 4.6.11).

**Gesetz von Faraday.** Die Faraday-Konstante  $F$  ist gerade die Elektrizitätsmenge von 1 mol Elektronen (vgl. Gl. 3.54).

Das Faraday'sche Gesetz sagt aus, dass durch die Ladungsmenge von einem Faraday 1 mol Ionenäquivalente (vgl. Abschn. 3.1) abgeschieden werden. Bei einer Elektrolyse werden also durch die Ladungsmenge  $1F$  gerade 1 mol  $\text{Me}^{1+}$ -Ionen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ),  $\frac{1}{2}$  mol  $\text{Me}^{2+}$ -Ionen ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) und  $\frac{1}{3}$  mol  $\text{Me}^{3+}$ -Ionen ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) abgeschieden.

Die Elektrolyse ist eine wichtige Methode zur qualitativen und quantitativen Analyse von Metallen. **Elektrogravimetrie:** Aus Lösungen können durch kathodische Reduktion Metallkationen als Metalle abgeschieden werden und die abgeschiedenen Mengen durch Wägung bestimmt werden. **Polarographie:** Durch Bestimmung der Abscheidungspotentiale an einer Quecksilberkathode können die Metallkationen

von Lösungen – wegen der Überspannung auch unedle Kationen – identifiziert werden. Die Stromstärke der Stromstärke-Spannungs-Kurve ist proportional der Ionenkonzentration.

**Elektrolytische Verfahren** sind von großer technischer Bedeutung. Die Gewinnung von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Aluminium, Fluor, Zink und die Raffination von Kupfer erfolgen durch Elektrolyse, ebenso die Oberflächenveredelung von Metallen, z. B. das Verchromen und die anodische Oxidation von Aluminium (Eloxal-Verfahren). An dieser Stelle soll die Elektrolyse wässriger NaCl-Lösungen besprochen werden. Die anderen elektrolytischen Verfahren werden bei den Elementen behandelt.

### Chloralkali-Elektrolyse

Diaphragmaverfahren (Abb. 3.58). Bei der Elektrolyse einer NaCl-Lösung mit einer Eisenkathode und einer Titananode (früher Graphit) laufen folgende Reaktionen an den Elektroden ab:

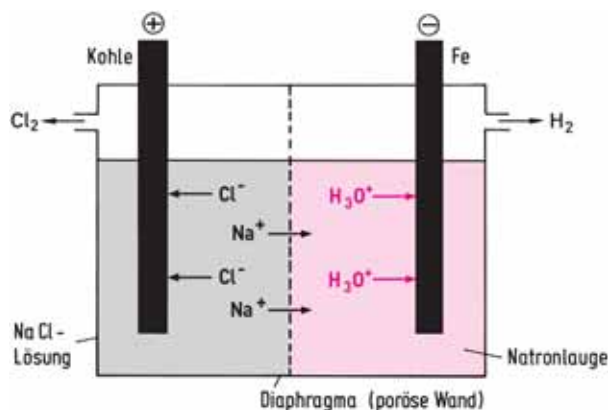
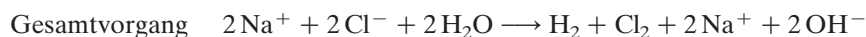
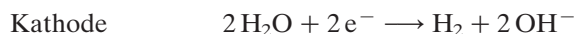


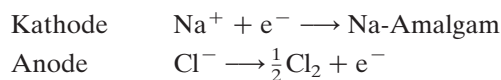
Abbildung 3.58 Elektrolyse einer NaCl-Lösung nach dem Diaphragmaverfahren.

Bei der Chloralkali-Elektrolyse entstehen also Natronlauge, Chlor und Wasserstoff. Um eine möglichst  $\text{Cl}^-$ -freie NaOH-Lösung zu erhalten, wird der Anodenraum vom Kathodenraum durch ein Diaphragma getrennt.

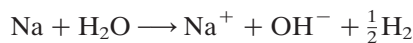
Da das Diaphragma für Ionen durchlässig ist, wandern auch  $\text{Cl}^-$ -Ionen in den Kathodenraum und  $\text{OH}^-$ -Ionen in den Anodenraum. Da bei zu hoher  $\text{OH}^-$ -Konzentration auch eine unerwünschte  $\text{OH}^-$ -Abscheidung erfolgt, wird der  $\text{OH}^-$ -Wanderung dadurch entgegengewirkt, dass nur eine verdünnte Lauge (bis 15%) erzeugt

wird. Beim Eindampfen der verdünnten Lauge fällt das unerwünschte NaCl fast vollständig aus und wird erneut elektrolysiert.

Quecksilberverfahren. Die Anode besteht aus Graphit oder bevorzugt aus mit Edelmetallverbindungen beschichtetem Titan. Als Kathode wird statt Eisen Quecksilber verwendet. Wegen der hohen Wasserstoffüberspannung bildet sich an der Kathode kein Wasserstoffgas, sondern es werden  $\text{Na}^+$ -Ionen zu Na-Metall reduziert, das sich als Natriumamalgam (Amalgame sind Quecksilberlegierungen) in der Kathode löst.



Das Amalgam wird mit Wasser unter Bildung von Natronlauge und Wasserstoff an Graphitkontakten zersetzt.



Mit dem Quecksilberverfahren erhält man eine chloridfreie Natronlauge und reines Chlorgas. Der Nachteil des Verfahrens ist die Emission von toxischem Quecksilber. Ein neues drittes Verfahren, das Membranverfahren, gewinnt zunehmend technische Bedeutung.

Membranverfahren. An der Anode und der Kathode laufen die gleichen Prozesse ab wie beim Diaphragmaverfahren. Kathoden- und Anodenraum sind durch eine ionenselektive Membran getrennt. Sie soll eine hohe Durchlässigkeit für  $\text{Na}^+$ -Ionen und keine Durchlässigkeit für  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen besitzen. Die Membranen bestehen aus polymeren fluorierten Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten, die Sulfonsäure- bzw. Carboxylgruppen enthalten (Nafion-Membran). Die  $\text{Na}^+$ -Ionen treten vom Anodenraum durch die Membran in den Kathodenraum. Bei zu hoher Konzentration an  $\text{OH}^-$ -Ionen erfolgt auch eine Diffusion von  $\text{OH}^-$ -Ionen vom Kathodenraum in den Anodenraum, dadurch sinkt die Stromausbeute. Das Membranverfahren liefert eine chloridfreie Natronlauge mit einem Massenanteil von maximal 35% und die Umweltbelastung durch Hg entfällt. Nachteile sind die hohen Reinheitsanforderungen an die NaCl-Lösung (wegen der Empfindlichkeit der Membranen) und hohe Kosten der Membranen.

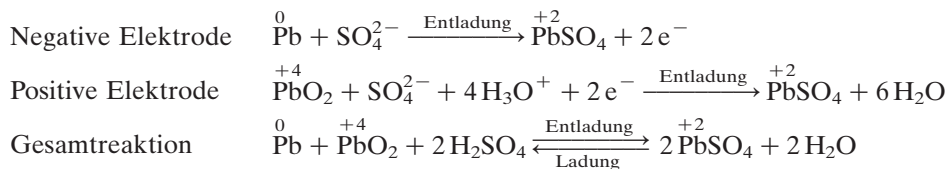
Weltweit wurden 2005 50% des Chlors mit dem Quecksilberverfahren hergestellt. Obwohl die Quecksilberemission von 26 g Hg/t Chlor auf 1 g Hg/t Chlor gesenkt wurde, sollen bis 2020 alle Hg-Anlagen stillgelegt werden. Für sämtliche Neuanlagen wird die Membrantechnik verwendet. In Europa betrug 2005 der Anteil am Membranverfahren etwa ein Drittel.

Die Auslastung der Elektrolysezellen wird zur Zeit durch die Chlornachfrage bestimmt. 97% des Chlors (Weltproduktion 2005  $46 \cdot 10^6$  t) wird durch Elektrolyse erzeugt, NaOH und  $\text{H}_2$  sind Koppelprodukte. In einer Anlage mit 100 Zellen werden täglich 800 t Chlor erzeugt. In Deutschland wurden 2005  $5,1 \cdot 10^6$  t Chlor hergestellt und  $4,2 \cdot 10^6$  t Natronlauge.

## 3.8.11 Elektrochemische Stromquellen

Galvanische Elemente sind Energieumwandler, in denen chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt wird. Man unterscheidet Primärelemente, Sekundärelemente und Brennstoffzellen. Bei Primärelementen und Sekundärelementen ist die Energie in den Elektrodensubstanzen gespeichert, durch ihre Beteiligung an Redoxreaktionen wird Strom erzeugt. Sekundärelemente (Akkumulatoren) sind galvanische Elemente, bei denen sich die bei der Stromentnahme (Entladen) ablaufenden chemischen Vorgänge durch Zufuhr elektrischer Energie (Laden) umkehren lassen. Bei einer Brennstoffzelle wird der Brennstoff den Elektroden kontinuierlich zugeführt.

Der **Bleiakkumulator** besteht aus einer Bleielektrode und einer Bleidioxidelektrode. Als Elektrolyt wird 20%ige Schwefelsäure verwendet. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden beträgt 2,04 V. Wird elektrische Energie entnommen (Entladung), laufen an den Elektroden die folgenden Reaktionen ab:



Bei der Stromentnahme wird  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verbraucht und  $\text{H}_2\text{O}$  gebildet, die Schwefelsäure wird verdünnt. Der Ladungszustand des Akkumulators kann daher durch Messung der Dichte der Schwefelsäure kontrolliert werden. Durch Zufuhr elektrischer Energie (Laden) lässt sich die chemische Energie des Akkumulators wieder erhöhen. Der Ladungsvorgang ist eine Elektrolyse. Dabei erfolgt wegen der Überspannung von Wasserstoff an Blei am negativen Pol keine Wasserstoffentwicklung. Bei Verunreinigung des Elektrolyten wird die Überspannung aufgehoben, und der Akku kann nicht mehr aufgeladen werden.

Der **Natrium-Schwefel-Akkumulator** besteht aus einer Natrium- und einer Schwefelelektrode, die bei der Betriebstemperatur von 300–350 °C flüssig sind. Sie sind durch einen Festelektrolyten voneinander getrennt, der für  $\text{Na}^+$ -Ionen durchlässig ist. Dafür verwendet man den  $\text{Na}^+$ -Ionenleiter  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (vgl. Abschn. 4.8.5.2 und 5.7.5.1). Beim Stromfluss wandern  $\text{Na}^+$ -Ionen durch den Festelektrolyten und reagieren dann mit Schwefel unter Elektronenaufnahme zu Natriumpolysulfid (vgl. Abschn. 4.5.5).



Der Na/S-Akkumulator liefert eine Spannung von 2,08 V, pro Masse fünfmal soviel Energie wie ein Bleiakkumulator und er ist längerlebig als dieser. Vorwiegend verwendet für stationäre Anwendungen als ununterbrochene Stromversorgungsanlage.

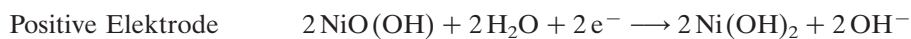
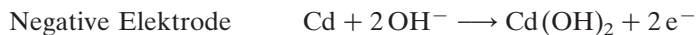
Beim **Natrium-Nickelchlorid-Akkumulator** wird die negative Natriumelektrode und der  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Festelektrolyt beibehalten. Als positive Elektrode wird  $\text{NiCl}_2$  dis-

pergiert in einer NaAlCl<sub>4</sub>-Schmelze verwendet, die als Na<sup>+</sup>-Ionenleiter zwischen β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und NiCl<sub>2</sub> fungiert. Die Betriebstemperatur beträgt 325 °C ± 50 °C, die Spannung 2,6 V.

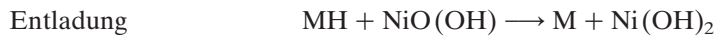


Im Unterschied zur Na—S-Zelle schadet auch mehrfaches Abkühlen der Batterie nicht. Vorwiegend in Elektrostraßenfahrzeugen verwendet.

Der **Nickel-Cadmium-Akkumulator** liefert eine EMK von etwa 1,3 V. Beim Entladen laufen folgende Elektrodenreaktionen ab:



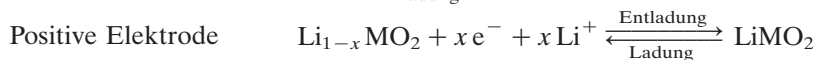
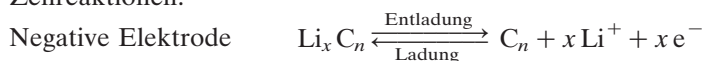
Der **Nickel-Metallhydrid-Akkumulator** basiert auf dem gleichen Prinzip wie die Ni—Cd-Zelle. Das toxische Cd wird durch Metallhydrid, z. B. LaNi<sub>5</sub>H<sub>6-x</sub> ersetzt. Als Elektrolyt wird konz. KOH-Lösung verwendet.



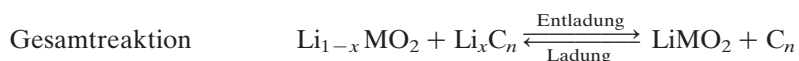
Längere Lebenszeiten erhält man mit Hydriden der Legierungen LaNi<sub>5-x</sub>M<sub>x</sub> (M = Co, Al, Mn, Si). Die EMK beträgt 1,3 V.

**Lithium-Ionen-Akkumulatoren.** Negative Elektroden sind graphitische Wirtsgitter, die reversibel Li<sup>+</sup>-Ionen einlagern können. Durch Elektronenaufnahme aus dem Wirtsgitter werden die Li<sup>+</sup>-Ionen neutralisiert. In den Schichtlücken des Graphitgitters wird maximal 1 Li pro 6 C-Atome eingelagert (LiC<sub>6</sub>). Positive Elektroden sind Schichtstrukturen vom Typ LiMO<sub>2</sub> (M = Co, Ni, Mn), die reversibel Li<sup>+</sup>-Ionen aufnehmen können. Derzeit wird vorwiegend LiCoO<sub>2</sub> verwendet, der Trend geht zu Manganoxiden. Für den Li<sup>+</sup>-Transfer zwischen den Elektroden sorgen organische Elektrolyte.

Zellreaktionen:

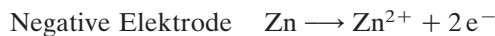


Die Li-Ionen-Zelle basiert also auf einem reversiblen Li<sup>+</sup>-Austausch, die Wirtstrukturen (nicht die Li<sup>+</sup>-Ionen) sind die redoxaktiven Komponenten und bestimmen das Potential der Zelle. Die Entladespannung beträgt 4–5 V. Lithiumbatterien sind mittlerweile die meist verwendeten Batterien für portable Elektronik (Handy, Laptop) und verdrängen auf Grund ihrer hohen spezifischen Energie die Ni—Cd- und Ni-Metallhydrid-Akkus (Spezifische Energie in Wh/kg: Li-Ionen 120–130, Ni—Cd 50, Ni—Hydrid 80).





Das **Leclanché-Element** ist das bekannteste Primärelement. Es besteht aus einer Zinkanode, einer mit  $\text{MnO}_2$  umgebenen Kohlekathode und einer mit Stärke bzw. Methylcellulose verdickten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung als Elektrolyt. Es liefert eine EMK von 1,5 V. Schematisch lassen sich die Vorgänge bei der Stromentnahme durch die folgenden Reaktionen beschreiben.

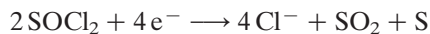


**Lithiumbatterien** sind Primärzellen mit hoher Energiedichte, niedriger Selbstentladungsrate und langer Lebensdauer.

Bei der Lithium-Thionylchlorid-Zelle erfolgt eine Oxidation der negativen Lithiumelektrode



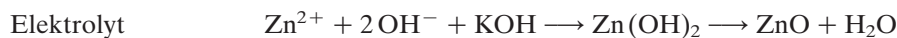
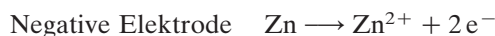
und eine Reduktion des Elektrolyten Thionylchlorid an einer positiven Kohlelektrode mit großer Oberfläche



Die Li-Ionen wandern durch den Elektrolyten zur Kohlelektrode, bilden dort mit  $\text{Cl}^-$ -Ionen  $\text{LiCl}$ , das sich an der Elektrode ablagert. Die Kohlelektrode hat also keinen Anteil an der Zellreaktion. Die Spannung beträgt 3,6 V, die Lebensdauer bis zu 10 Jahre, der Temperaturbereich  $-50^\circ\text{C}$  bis über  $100^\circ\text{C}$ . Die Verwendung erfolgt zur langlebigen Energieversorgung zahlreicher elektronischer Geräte, z. B. Personal Computer.

Als Elektrolyt wird auch Sulfurylchlorid,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und ein Gemisch aus  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{BrCl}$  eingesetzt.

In der **Alkali-Mangan-Zelle**, die überwiegend als Primärzelle benutzt wird, wird Kalilauge als Elektrolyt verwendet. Sie arbeitet bis  $-35^\circ\text{C}$ . Reaktionen bei der Stromentnahme:



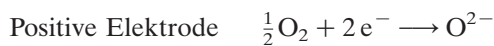
Die  $\text{Zn}-\text{MnO}_2$ -Zelle ersetzt als Primärzelle in zunehmendem Maße das Leclanché-Element. Vorwiegend in den USA hat sie sich als wiederaufladbare Zelle, bezeichnet als RAM-Zelle (Rechargeable Alkaline Manganese) durchgesetzt.

**Brennstoffzellen.** Auch Brennstoffzellen sollen die zukünftige Energieversorgung verbessern. Die Automobilindustrie entwickelt sie für schadstofffreie Motoren. Sie sind aber auch für die dezentrale umweltfreundliche Energieversorgung von Gebäuden und Industrieanlagen verwendbar.



Brennstoffzellen sind gasgetriebene Batterien, die durch kalte elektrochemische Verbrennung eines gasförmigen Brennstoffs (Wasserstoff, Erdgas, Biogas) Gleichspannungsenergie erzeugen. Das Prinzip einer mit Wasserstoff betriebenen Brennstoffzelle ist in der Abb. 3.59 dargestellt. An der einen Elektrode wird Wasserstoff zu Protonen oxidiert, an der anderen Sauerstoff zu Oxidionen reduziert.

Schematische Elektrodenreaktionen:



Die Gasdiffusionselektroden sind durchlässig für die reagierenden Gase und durch einen protonenleitenden Elektrolyten voneinander getrennt, so dass die Gase sich nicht mischen können. Die Sauerstoffionen reagieren mit den  $\text{H}^+$ -Ionen, die durch den Elektrolyten wandern zu  $\text{H}_2\text{O}$ . Es wird also elektrochemisch  $\text{H}_2$  mit  $\text{O}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt. Die abgreifbare Zellspannung unter Betriebsbedingungen beträgt für eine Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle 0,5–0,7 V.

Man unterscheidet Brennstoffzellentypen nach ihren Elektrolyten, aber auch nach der Betriebstemperatur (Hoch- und Niedrigtemperaturzellen). Die meisten Brennstoffzellen enthalten Festelektrolyte, die protonen-, hydroxidionen- oder sauerstoff-

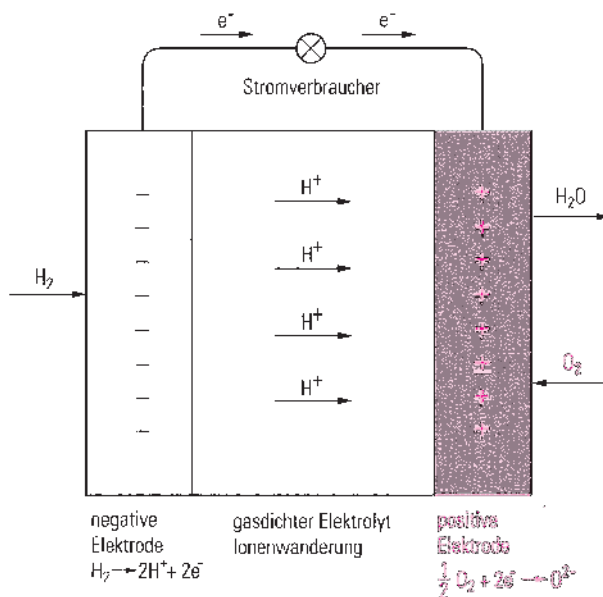


Abb. 3.59 Schematischer Aufbau einer Brennstoffzelle mit Protonenaustauschmembran (PEM). In Brennstoffzellen wird elektrochemisch gasförmiger Brennstoff ( $\text{H}_2$ , Erdgas) mit Sauerstoff (Luft) zu Wasser umgesetzt und damit Gleichspannungsenergie erzeugt. Der Wirkungsgrad beträgt ca. 60%. Mit Brennstoffzellen betriebene Automobile haben höhere Wirkungsgrade als mit Verbrennungsmotoren und sind abgasfrei oder zumindest abgasärmer.

Tabelle 3.14 Überblick über die fünf Typen von Brennstoffzellen (englisch fuel cell, FC)

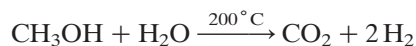
Typ	Alkalische BZ (AFC)	Polymer-elektrolyt-membran BZ (PEMFC)	Phosphor-saure BZ (PAFC)	Carbonat-schmelzen BZ (MCFC)	Oxidkerami-sche BZ (SOFC)
Elektrolyt	KOH-Lösung	Protonenlei-tende Polymer-elektrolyt-membran (Nafion)	Konz. $H_3PO_4$ in poröser Matrix	$Li_2CO_3/K_2CO_3$ -Schmelze in $LiAlO_2$ -Matrix	Keramischer Festelektro-lyt $ZrO_2(Y_2O_3)$
Arbeitstem-peratur in °C	< 100	60–120	160–220	600–660	800–1000
Brennstoff	$H_2$ (hochrein)	$H_2$ rein und aus Reformierung (Methanol, Erdgas)	$H_2$ aus Reformierung (Erdgas, Kohlegas, Biogas)	$H_2$ aus Reformierung (Erdgas, Kohlegas, Biogas) und direkte Verstromung von Erdgas	$H_2$ aus Reformierung (Erdgas, Kohlegas, Biogas) und direkte Verstromung von Erdgas
Oxidations-mittel	Sauerstoff (hochrein)	Luftsauerstoff	Luftsauerstoff	Luftsauerstoff	Luftsauerstoff
Wirkungs-grad in %	60	50–70	55	65	60–65
Anwendung	Raumfahrt, U-Boote	Stationäre und portable Stromversor-gung, Klein-anlagen, (Elektrofahr-zeuge, Klein-kraftwerke)	Stationäre Stromversor-gung, Klein-anlagen bis Kraftwerke, Kraft-Wärme-kopplung	Stationäre Stromversorgung, Kraft-Wärme-Kopplung, Schiffe, Schienenfahrzeuge, Kraftwerke	
Leistung	5–150 kW	5–250 kW	50 kW – 11 MW	100 kW – MW	

ionenleitend sind (vgl. Abschn. 5.7.5.1) Die Tabelle 3.14 gibt einen Überblick. Brennstoffzellen haben Wirkungsgrade von etwa 60%. Konventionelle Systeme wie Dieselmotoren und Gasturbinen ähnlicher Leistungsbereiche (250 kW bis 10 MW) erreichen nur Wirkungsgrade bis 45%. Gasturbinenanlagen, die Wirkungsgrade von 60 % erreichen, sind aber ökonomisch nur im Leistungsbereich einiger hundert MW sinnvoll. Es gibt keine Brennstoffzelle, die sich für alle Anwendungen eignen würde. Alkalische Brennstoffzellen finden in der Raumfahrt Verwendung. Für alle anderen Typen gibt es unterschiedliche technische Anwendungen (Tabelle 3.14). Einen

großen Anwendungsbereich haben Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMFC). Für die Elektroden wird als Elektrokatalysator Platin verwendet, das in nanodisperser Form auf die innere Oberfläche von Aktivkohle aufgebracht wird. Die Membran besteht aus Nafion, das für die Chloralkalielektrolyse entwickelt wurde (Zusammensetzung siehe dort).

**Für alle großen Automobilhersteller ist die Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (PEMFC) eine alternative Technik zum Verbrennungsmotor.** Der Gesamtwirkungsgrad dieser Zelle ist ca. 10% höher als der des Verbrennungsmotors und mit Wasserstoff betriebene Fahrzeuge sind abgasfrei.

Die Probleme bei wasserstoffbetriebenen Fahrzeugen sind die Wasserstoffspeicherung und die nötige Wasserstoffinfrastruktur. Mit Brennstoffzellen ausgerüstete Fahrzeuge wurden von Daimler Chrysler, Toyota, Honda und General Motors entwickelt. Einfacher zu handhaben ist als Treibstoff Methanol, das aber durch Methanolreformierung in Wasserstoff umgewandelt werden muss. Dabei entstehen auch Kohlenstoffdioxid und etwas Kohlenstoffmonooxid.



Versuchsfahrzeuge gibt es von Daimler Chrysler und Toyota. Die PEMFC verlangt eine hohe Reinheit des Wasserstoffs. Daher muss bei der Reformierung von Methanol und Erdgas der CO-Gehalt (Katalysatorgift) auf 10 ppm gesenkt werden.

PEM-Brennstoffzellen wurden auch für die Hausversorgung entwickelt und weltweit installiert. Brennstoffzellenakkus zur Stromversorgung für Laptops und Handys sind schnell aufladbar und haben eine lange Lebensdauer.

Die phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC) ist ebenfalls kommerziell verfügbar. Bei Blockheizkraftwerken (BHKWs) mit Wärme-Kraft-Kopplung (Hotels, Fabriken, Büroräume) kann der Wirkungsgrad auf 80 % gesteigert werden. Weltweit wurden bereits einige hundert BHKWs mit 200 kW installiert. Bei Stromausfällen können sie die Stromversorgung sichern, und in Einzelfällen sind sie ökonomischer als ein konventioneller elektrischer Anschluss.

Oxidkeramische Brennstoffzellen (SOFC), bei denen keine Reformierung von Erdgas erforderlich ist, werden im Bereich der Hausenergieversorgung und zur Bordstromversorgung in Kraftfahrzeugen verwendet.

Die wenigen Beispiele zeigen wie vielfältig die Nutzung von Brennstoffzellen ist.